

次世代産業基盤技術研究開発

「導電性高分子材料」

第二期研究開発評価

昭和63年3月

NEID 図書・資料室



010018021-5

次世代産業基盤技術研究開発

「導電性高分子材料」

第二期研究開発評価

昭和63年3月

I. 総 論

〔1〕第二期研究開発の評価

(1) 本研究テーマは「軽量，耐食性，易加工性を特徴とする新規導電材並びに金属とは異なる導電機構に基づいた新しい機能を持つ電気材料及び電子材料の実現を図るため，一般的には絶縁材料である高分子材料に金属電導性をもたせた導電性高分子材料にかかる基盤技術を確立することを目的とする」ものであり，

基本計画に掲げられている目標は「高い導電性（室温で 10^5 S/cm以上）を持ち，安定かつ加工の容易な実用形態の高分子材料を開発するとともに，電気材料及び電子材料として金属にはない新機能を有する導電材料の開発を行う」ことである。

近年，電気，電子機器の高性能化，高集積化が進むのに従い，軽量・易加工性の導電材料及び超電導特性等，金属，半導体には実現できない特性，機能を有する材料に対する要請が強まっており，本テーマの有する意義は益々増大している。

(2) 第二期は，基本計画及び上記位置付けに沿って，研究項目ごとに目標設定を行い，素材の開発，導電メカニズムの解明，導電性，安定性向上のための手法の開発，新しい加工法の開発を行った結果，第2期の目標を達成したものと評価できる。

具体的には，

①電荷移動錯体の結晶の合成，電子物性と構造の解明を行い，超電導等新規な機能の発現のために有益な知見を集積したことは評価できる。今後は，有機超電導体の設計も含め，高性能電子材料の開発基盤を固めていくことが望まれる。

②共役系高分子については，高次構造制御，ドーパント選択等により，導電性，安定性，賦形性の向上を可能にし，特に最終目標である金属並の電導度まであと一桁と迫ったことは評価できる。今後は，高導電化，安定性の向上のための要因を明確にしつつ，導電性，安定性，賦形性のより一層の向上を図り，金属並の電導度を実現することが期待される。また，ポリチオフェン誘導体等のヘテロ導電性高分子において，有機溶媒に可溶な素材を見いだしたことは，溶液中での特性の把握や易形成素材の開発の観点からも注目される。

③グラファイト系素材については，既に金属並の電導度を有する素材が第一期において合成されていたが，第二期においては安定性の向上を図るとともに，高

かにした。

⑦プラズマCVD法、イオンビーム法等の気相成長法により、グラファイト系素材の薄膜や長繊維の合成を可能にした。また、グラファイト長繊維の繊維表面からのイターカレーションの可能性を明らかにした。

⑧LB法により、導電性高分子・ドーパント錯体やポリアセン前駆体の導電性超薄膜を作成した。

(4) 本研究開発制度内、各研究開発機関相互の情報交換並びに協力体制、及び大学との協力は研究の推進に有益であった。特に、高次構造制御による導電性の向上、高導電性グラファイト系素材の開発等、各研究機関に共通した研究課題については、得られた知見を交換し合うことができたことは、有効であった。

〔2〕今後の研究開発の方向

(1) 第二期の研究開発成果を踏まえ、第三期は素材の改良、加工・成形技術の高度化により、導電性、安定性、賦形性のより一層の向上を図り、高機能性材料としての可能性を明確にするとともに、導電機構の解明及びそれに基づいた新規導電性素材の創出を図る。

なお、海外で高導電性ポリアセチレンが開発され、また予備的実験によりポリアセチレンの欠点であった安定性の問題についても改善の見通しがついたため、第三期よりポリアセチレンの導電性、安定性の向上並びに、高導電性発現のための要因の把握についても研究を進めていく。

(2) 以上を念頭において、具体的には以下の点を中心に研究を進める。

①電荷移動錯体の分子構造・結晶構造と電子物性との関係を解明し、有機超電導体等の高性能電子機能材料の開発基盤を固める。

②ポリフェニレンビニレン系、ポリピロール系、及びポリアセチレン系の導電性高分子を中心に、導電性、安定性に及ぼす要因を明らかにするとともに、一次構造、高次構造の制御、ドーパントの選択等により、導電性、安定性のより一層の向上を図る。

③ポリチオフェン系を中心に可溶性の導電性高分子材料の開発を進め、溶液中でドーピング状態が一層安定な系を見だし、特性の解明を進める。

④グラファイト系素材の薄膜や長繊維の開発については、低エネルギー合成法や

連続合成法を確立する。また、長繊維へのインターカレーション技術を確立する。

- ⑤LB法により導電性，安定性，賦形性に優れた共役系高分子・ドーバント錯体系及びポリアセン系の超薄膜を開発する。

II. 各 論

1. 有機合成金属に関する研究（電総研）

[1] 第二期研究開発の評価

(1) 推進目標に照らしての評価

- ① BEDT-TTFドナーと直線状アニオンから成る電荷移動錯体の結晶育成法を開発した。また、広範な組成域にわたる混晶の育成に成功した。
- ② $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ の圧力効果、重水素置換効果、放射線照射効果、混晶化効果、強磁場効果を明らかにし、金属導電性、超電導特性の支配因子を明らかにした。
- ③ TTF 類縁ドナーより成る電荷移動塩の超電導機構について理論モデルを構築した。
- ④ 超電導以外の物性についても解明を行い、BEDT-TTF塩が示す半導体特性は電子相関（モット・ハバード型半導体）に基づくものであることを明らかにした。
- ⑤ ESR 及び分子軌道計算により、電子分布、スピン分布を明らかにした。
- ⑥ $\beta - (\text{BEDT-TTF})_2$ トリハライド系二元合金の超電導転移温度 (T_c) と残留電導度との相関関係を見だし、この系の T_c がアンダーソン局在に基づく理論的予測と良い一致を示すことを明らかにした。

以上により、第2期の目標を達成した。

(2) 手法等の技術的意義、今後の進展の期待

- ① 良質の結晶及び混晶の育成法の開発により、多様な化学組成、結晶構造の結晶が得られた。
- ② 系統的な研究を通じて結晶構造と電子物性との関係を総合的に把握し、設計指針が確立されることが期待される。
- ③ 有機合成金属についての理論モデルの構築により、超電導特性の解明が進展し、新しい合成金属及び新しい有機超電導体の構築のための指針が得られることが期待される。
- ④ 金属導電性、超電導特性の支配因子を明らかにするために開発された、異方性の高い導電特性を精密に評価する技術は、他分野への応用が期待され、酸化

物超電導体の特性評価等にも適用された。

(3) 研究開発の内容、期間、体制等の評価

- ① 電荷移動錯体の電子物性と構造の解明は超電導等、新しい機能の発現や、新規有機合成金属の設計のために有益な研究である。
- ② 電荷移動錯体はその構成組成を変化させることにより新しい特性を有する素材が創出される可能性があり、新規素材開発を進めることも、重要である。
- ③ 素材開発、特性評価、理論の各グループが協力しあい、三者の間の連携により研究内容を高めていったことは評価できる。
- ④ 最近1年間で多数の電荷移動錯体が次々合成されているが、電荷移動錯体の開発は、内外で活発に進められている。物性評価を通じてこの分野の研究に貢献してきたことは評価できる。

[2] 今後の研究開発の方向

- ① 電荷移動錯体を中心とする有機合成金属について分子構造・結晶構造と電子物性の関係の総合的な解明を目指し、これにより、高性能材料の開発基盤を固める。
- ② 最近の内外の研究開発成果を含めて、有機超電導体の設計指針の確立を目指す。

2. 高分子合成金属に関する研究（織高研）

[1] 第二期研究開発の評価

(1) 推進目標に照らしての評価

- ① 電解結晶化法により安定な μ -配位メタロフタロシアニンの非ドーブ導電性結晶を創出し、同導電性結晶は π 電子が三次元に重なるという導電構造であることを明らかにした。
- ② 新規導電性高分子としては、可溶性導電性高分子、ポリ-3-ドデシルチオフェンを世界に先駆けて創出した。さらに、ドーピング状態の溶液が安定な新規可溶性導電性高分子、ポリ-3-メトキシチオフェンを合成し、特性を明らかにした。また、500 S/cmの電導度を有するポリ-3-メチルチオフェンフィルムを作製するとともに、化学酸化重合により、ポリ-3-メチルチオフェンを合成できることを見いだした。

③ ポリパラフェニレンスルフィドの分子内導電機構についてはバイポーラロン構造は存在せず、硫黄原子上のラジカルカチオン形成で説明できることを示した。

④ ポリ-3-メチルチオフェンの交流導電率を測定し、ドーピングのレベルにより異なった分子間導電機構が存在することを示した。

以上のように、ポリチオフェン系を中心に導電性高分子の開発、特性解明を行い、第2期の目標を達成した。

(2) 手法等の技術的意義、今後の進展の期待

① 可溶性導電性高分子は、溶液中の吸収スペクトルの測定が可能になるため、導電特性の解明のために有用な知見が得られる。また、一般に導電性高分子は成形性に乏しいが、可溶性導電性高分子の開発により、成形加工が容易になる。

② 多くの置換ポリチオフェン誘導体を合成し、ポリチオフェン系では置換基の導入により電導度が低下しないことを明らかにした。また、ポリ-3-フェニルチオフェンがカチオンドーピングとアニオンドーピングの両方が可能であることを明らかにした。

③ 分子内導電機構の解明は、吸収スペクトルだけから判断することは危険であり、ESR等の結果と一緒に考慮する必要があることを示した。

(3) 研究開発の内容、期間、体制等の評価

① ポリチオフェン系を中心に、可溶性等の新しい機能を持つ導電性高分子を創出し、開発した材料の特性解明を進めてきたことは評価できる。

② 電気化学的なドーピング過程での分光測定、電解重合、サイクリックボルタメトリー等の電気化学的手法は、材料の合成及び特性解明に極めて有用であり、これらの手法を用いたことは適切であった。

③ 導電性高分子の導電機構については、分子内導電と分子間導電の両面から、研究を進めたことは適切であった。特に分子間導電機構は、高分子材料の高導電化に最も重要と考えられるので、今後も積極的に進めるべきである。

[2] 今後の研究開発の方向

① 溶液中のドーピング状態が一層安定な系を見だし、ポリマー/ドーパント/溶媒系の創製を試み、精密な物性測定を行う。

② 交流導電率の測定により、種々のドーピングレベルにおける分子間導電機構

の解明を行う。

- ③ ポリチオフェン系を中心に、新規な導電性高分子の創出を図る。

3. 導電性高分子の分子構造制御に関する研究（旭化成）

[1] 第二期研究開発の評価

(1) 推進目標に照らしての評価

- ① ジエチルベンゼンを分子末端に持つ長鎖カルボン酸の合成に成功し、このLB膜を光照射で重合し、 SO_3^- ドーピングにより、電導度 $2.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の導電性超薄膜を得た。
- ② ポリビニルスルフィド（PVS）にピリジン環を導入することにより、電導度（ $\sigma = 0.18 \text{ S/cm}$ ）、熱安定性、賦形性が向上することを明らかにした。
- ③ 高重合度化したPVS フィルムのヨウ素ドーピングにより、従来よりも一桁高い電導度が得られた。
- ④ ポリアセンの合成へのアプローチとして、一置換ジアセチレンのLB重合により、共役連鎖長約20程度のポリアセン前駆体を得た。（ $\sigma = 5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）構造制御による導電性の向上については未だ不十分であるが、第2期の目標の一つである分子修飾による安定性の向上に関しては成果が得られ、また新規性の高い課題にチャレンジしたことは評価できる。

(2) 手法等の技術的意義、今後の進展の期待

- ① ヘテロLB法はポリマー・ドーバント錯体を規則配列させるために有効な手法である。現段階では、開発された超薄膜の電導度はかなり低いですが、分子配列の高度化により、電導度の向上が期待される。
- ② PVS、ジエチルベンゼン、一置換ジアセチレンLB膜は、光パターンニング機能を有しており、導電性レジストとしての可能性を持っている。
- ③ 分子軌道計算によると、ポリアセンは超電導体になる可能性があるが、導電性高分子薄膜としてのポリアセンの合成の報告はない。LB重合によりポリアセン前駆体の合成に成功したが、今後重合度の増加を図ることにより、ドーピング不要な導電性材料や超電導材料への進展が期待される。

- ④ 二種類の交互積層膜，（ ω -PDV/アラキジン酸），（ ω -ペンタコサジイン酸/ ω -トリコシン酸）を作製した。これにより，ポリアセン合成における分子層間のモノマー同志の反応が抑えられ，ポリアセン前駆体の高重合度化が期待される。
- ⑤ 水面上単分子膜の反射スペクトルの測定は，UV光照射によるLB膜の構造変化を調べるのに有効な手法となった。

(3) 研究開発の内容、期間、体制等の評価

- ① 導電性超薄膜及びポリアセン前駆体の電導度は現段階では低い。高い電導度を有する共役系高分子の超薄膜やポリアセンの創出は，リスクの極めて高い問題であるが，超電導，非ドーブ導電性，光バタニング可能等の新規な高機能性電子材料の開発に結び付く可能性があり，今後ともこの課題を推進する必要がある。
- ② ポリビニレンスルフィドは他の素材に比べ電導度の向上が期待されないため，第2期で終了することが適当である。

[2] 今後の研究開発の方向

- ① 共役系高分子・ドーバント錯体系，ポリアセン系薄膜素材を対象に，LB法等により，分子配列制御の高度化，精密化を図り，導電性，賦形性，安定性に優れた超薄膜を創出する。

4. 炭化水素系導電性高分子に関する研究（住友化学）

[1] 第二期研究開発の評価

(1) 推進目標に照らしての評価

- ① 可溶性中間体を経由して得られるポリ-p-フェニレンビニレン（PPV）系高分子の高次構造制御により導電性を 2.8×10^3 S/cm から下記の値まで高めた。
 - ・PPV で $\sigma = 1.1 \times 10^4$ S/cm (H_2SO_4 ドープ)
 - ・ポリ-2,5-チエニレンビニレン(PTV) で $\sigma = 5.9 \times 10^3$ S/cm (I_2 ドープ)
- ② FeCl_3 ドープしたPTV は 10^3 S/cm を窒素中で165 日保持した。また，PPV 系

高分子の安定性に対する置換基効果を見だし、安定性の向上に寄与した。

- ③ PPV 骨格にヘテロ環や長鎖アルコキシ基を導入することにより、中間体や最終生成ポリマーが有機溶媒に可溶な素材、安定性に優れた素材を合成した。
- ④ 3000℃でPPV フィルムを焼成することにより、 4.5×10^5 S/cm (AsF₅ドープ)の電導度を達成した。更に、HNO₃ドープしたグラファイトフィルムは3年以上、 10^5 S/cm以上の電導度を保持した。

以上のように、炭化水素系高分子を中心に、導電性、安定性、賦形性の向上を可能にし、第2期の目標を達成した。

(2) 手法等の技術的意義、今後の進展の期待

- ① 可溶性反応中間体を成形し延伸するという手法により、PPV , PTV の電導度の向上を可能にした。このような手法は、賦形性に乏しい導電性高分子材料の成形並びに高次構造制御の手法として意義がある。
- ② 上記手法は、剛直ポリマーの高配向化手法としても有効であり、高強度、高弾性率材料の創出へも適用可能である。
- ③ レーザ加熱やほう素添加により、グラファイト化温度を低温化できる可能性が示された。

(3) 研究開発の内容、期間、体制等の評価

- ① 可溶性反応中間体の成形、延伸という新しい手法により、導電性、安定性、賦形性に優れた炭化水素系導電性高分子材料の創出を進めたことは評価できる。
- ② 最近のポリアセチレンに関する研究開発動向を踏まえ、一次構造制御による導電性向上についても、より重視していく必要がある。
- ③ 成形した高分子フィルムの焼成による薄膜形成は、グラファイト類縁材料の賦形性の向上のための手法として適切であった。

[2] 今後の研究開発の方向

- ① ポリ-p- フェニレンビニレン系を中心に、一次構造の高純度化、高次構造の精密制御により、電導度、安定性、賦形性のより一層の向上を図る。
- ② 連続焼成によるグラファイトフィルムの高品質化、比較的低温でのグラファイト化を図る。

5. グラファイトに関する研究（住友電工）

[1] 第二期研究開発の評価

(1) 推進目標に照らしての評価

- ① 膜状または繊維状の放電積層重合グラファイトに各種ドーピングを行うことにより、 10^5 S/cm以上の電導度が得られた。特に、放電積層重合グラファイト膜に AsF_5 をドーピングすることにより、世界最高の電導度 9×10^5 S/cmを達成した
- ② AsF_5 をドーピングした気相成長グラファイト繊維は2年間、 10^5 S/cm以上の電導度を保持した。また、 CuCl_2 ドーピングした放電積層重合グラファイトは室温、空气中で420日間93%以上の電導度を保持した。また、これをシールすることにより、350日間98%以上の電導度を保持した。
- ③ 従来、グラファイトは、賦形化が困難であったが、プラズマCVD、イオンビーム蒸着法等の各種気相薄膜形成技術により、グラファイト系素材の繊維、薄膜状の形態付与が可能になった。
- ④ 格子特性解析等によって、ドーピング機構の解明を行い、導電性向上のために有効な知見を得た。

以上のように、グラファイト系素材の導電性、安定性、賦形性の向上を可能にし、第2期の目標を達成した。

(2) 手法等の技術的意義、今後の進展の期待

- ① ベンゼンのプラズマCVDにより各種基材上に極めてグラファイト化性の良い炭素が合成出来ることを初めて明らかにし、種々の形態の高導電性グラファイト素材が得られる道ができた意義は大きい。
- ② イオンビーム法により、 400°C 以下の温度の基材上に導電性薄膜が合成できることは、デバイス化への応用の可能性を拓くものとして重要である。
- ③ 放電積層重合グラファイトでは、従来の素材よりも低温でグラファイト化が進むことが示され、エレクトロニクス素材、電線等各種導電材料への適用の可能性が高められた。

(3) 研究開発の内容、期間、体制等の評価

- ① 各種気相成長技術の適用により、グラファイト系導電性素材の最大の難点であった形態付与の問題を解決し、さらにドーピング、シール等に関する基本技術を開発することにより、銅、銀を上回る電導度を有する素材や長期安定性に優れた素材を創出したことは評価できる。

[2] 今後の研究開発の方向

- ① プラズマCVD法におけるプロセスの高精度制御技術、レーザアシスト技術等の開発により、グラファイト系素材の低エネルギー合成法を確立する。
- ② 分子線エピタキシャル成長法を基本とするヘテログラファイト合成技術を開発し、インターカレーションを用いずに、高い導電性を有するグラファイト系素材の創出を図る。

6. 全芳香族共役系高分子に関する研究（帝人）

[1] 第二期研究開発の評価

(1) 推進目標に照らしての評価

- ① 低温（-40℃）、1.0Vで定電位電解重合したポリピロールを2.7倍に延伸し PF_6^- ドーピングすることにより、ポリピロール系ポリマーの電導度を $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ から $3.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$ まで高めた。また、超音波照射下で電解酸化重合したポリピロールを2.8倍に延伸し、 PF_6^- ドーピングすることにより $2.8 \times 10^3 \text{ S/cm}$ の電導度のフィルムを得た。
- ② ClO_4^- ドーピングしたポリピロールは室温、窒素中で400日間、電導度85%を保持し、安定性が高いことを確認した。また、電解酸化重合により合成したポリアニリンが極めて化学的、熱的安定性に優れていることを見いだした。
- ③ 3,4-ジメトキシチオフェンを電解酸化重合することにより、電導度、120 S/cmの新規ポリチオフェンを合成した。

加工性については、問題が残ったが、複素環共役系高分子の導電性、安定性の向上を可能にし、第2期の目標をほぼ達成した。

(2) 手法等の技術的意義、今後の進展の期待

- ① ドーバントサイズによるポリピロールの鎖間距離の制御、延伸による高配向化等の高次構造制御は導電性向上のために有効な手法となった。
- ② 二軸延伸は、一軸延伸とは異なり、ピロール面がフィルム表面に平行に面配向することを見いだした。二軸延伸は導電性向上のための、高次構造制御手法の一つとして期待される。
- ③ 各種芳香族アミンからポリアニリンを合成する新規ルートを見いだした。また、ポリアニリンの構造解析を行いセミキノン単位からなる新しいラジカル構造を提案した。さらにポリアニリンの生成機構、導電機構について新しい機構を提案した。
- ④ ポリアニリンの劣化には、酸素が関与し、酸素遮断下ではポリアニリンが極めて安定であることを見いだした。また、酸化劣化に伴う新しい劣化機構を提案した。

(3) 研究開発の内容、期間、体制等の評価

- ① ポリピロールについては高次構造制御、ポリチオフェンについては置換基効果、ポリアニリンについては合成方法と構造解析と言うようにそれぞれの化合物の特性に合った研究課題を選んだことは適切であったが、第三期に向けて重点化していく必要がある。
- ② 最近のポリアセチレンに関する研究開発動向を踏まえ、一次構造制御による導電性向上についても、重視していく必要がある。

[2] 今後の研究開発の方向

- ① 高配向化とドーバント制御についての知見を生かし、ポリピロールを中心に、副反応の防止による一次構造の高純度化、対イオンの配位構造の制御、一軸延伸及び二軸延伸による高次構造の制御を行い電導度の一層の向上を図る。

7. ヘテロ導電性高分子に関する研究（東レ）

[1] 第二期研究開発の評価

(1) 推進目標に照らしての評価

- ① 10^4 S/cm以上の電導度を有し、かつ可撓性を備えたグラファイト長繊維（3 m以上）の作成に成功した。
- ② グラファイト化度の高い繊維では表面からのインターカレーションが可能であることを見出し、高導電性長繊維グラファイトの作製の見通しが得られた。
- ③ シアノアセチレンをモノマーとしたCVDグラファイト繊維は一般のグラファイト繊維とは異なり、 HNO_3 インターカラントが安定な状態で存在できることを明らかにした。
- ④ 硫黄及び窒素を含む種々の新規ポリマーを合成し、ドーピングにより、最高25S/cmの電導度（o-ジアミノピリジン重合体）を得た。

グラファイト長繊維の高導電化、安定性の向上については第2期の目標を達成したが、新規ヘテロ導電性高分子の導電性、安定性の向上については不十分である。

(2) 手法等の技術的意義、今後の進展の期待

- ① 赤外線加熱法により合成したグラファイトは、従来法によるものと同程度の電導度を示し、しかもCVD、及び熱処理プロセスの連続化が可能であり、これによりプロセスの効率化が期待される。この技術は、グラファイトのみならず、広く繊維状材料の作成技術として利用できる。
- ② KHg インターカレーションしたCVDグラファイト長繊維が2 K以下の温度で超電導体になることを見出したのは注目に値する。
- ③ 従来、1万気圧下、200℃で合成されていた二硫化炭素重合体をナトリウム触媒を用いることにより、室温、常圧下で合成することができた。これは、二硫化炭素重合体の新規合成法として注目される。
- ④ 二硫化炭素重合体の電導度が加圧によって、2桁以上増加することを見いだした。これは、ヘテロ原子の導入に由来する特性として注目される。
- ⑤ ポリフェニレンスルフィドが AlCl_3 の溶液にドーピングされた状態で溶解す

ることを見出し、この状態で電導度、ESR、IR等を測定し、導電機構の解明に寄与した。

(3) 研究開発の内容、期間、体制等の評価

- ① 可撓性を有するグラファイト長繊維の合成、繊維表面からのインターカレーション、合成プロセスの連続化等とは新規な研究課題である。これらの技術開発により、高導電性等優れた特性を有する長繊維状グラファイト素材の合成の可能性を明らかにしたことは評価できる。
- ② ヘテロ導電性高分子については、当初の目的であった、非ドーブ導電性を有する素材を開発することはできなかったが、合成方法、電導度の圧力効果、可溶化の可能性等について基礎的知見が得られた。

[2] 今後の研究開発の方向

- ① CVDグラファイト長繊維の合成技術及びインターカレーション技術の確立により、導電性、安定性、賦形性に優れたグラファイト長繊維を創出し、得られた繊維の電気特性を評価する。
- ② ヘテロ導電性高分子の導電性の向上、可溶化の検討を行い、導電性高分子におけるヘテロ原子の役割を明確化する。
- ③ グラファイト素材としてのポリアセチレン誘導体の開発で培った知見を基に、世界水準を抜く高い電導度を有するポリアセチレンを開発し、高導電性発現のための構造制御の要因を把握する。従って、合成法の改良により、ポリアセチレンの導電性、安定性の向上を図るとともに、合成条件や一次構造及び高次構造が導電性、安定性に及ぼす影響を明確にする。これにより、一般の導電性高分子の高導電性の発現のための指針を得る。

導電性高分子材料研究開発成果の一覧表

材料系	導電性	安定性	賦形性	備考
ポリフェニレンビニレン系	硫酸ドープしたポリフェニレンビニレンで $\sigma = 1.1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ よう素ドープしたポリチエニレンビニレンで $\sigma = 5.9 \times 10^3 \text{ S/cm}$	塩化第二鉄ドープしたポリチエニレンビニレンで 10^3 S/cm を 165 日保持	反応中間体が可溶性であるため賦形性は良好	住友化学工業㈱
ポリピロール系	PF_6^- ドープしたポリピロールで $\sigma = 3.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$	ClO_4^- ドープしたポリピロールで 85 % の電導度を 400 日間保持	延伸は可能であるが、成形性は良くない	帝人㈱ (織高研)
ポリチオフェン系	ポリ-3-メチルチオフェンの電解酸化重合で $\sigma = 500 \text{ S/cm}$		ポリ-3-ドデシルチオフェン等是有機溶媒に可溶性であり、成形性は良好	織高研 (帝人㈱)
高分子焼成グラファイト薄膜	ポリフェニレンビニレンの焼成グラファイトに AsF_5 ドープすることにより $\sigma = 4.5 \times 10^5 \text{ S/cm}$	硝酸ドープしたグラファイトフィルムで 3 年以上、 10^5 S/cm を保持	高分子フィルムの段階で成形が可能	住友化学工業㈱

材料系	導電性	安定性	賦形性	備考
気相成長グラファイト 薄膜	AsF ₅ ドーブした放電積層重合グラ ファイトで $\sigma = 9 \times 10^5$ S/cm	塩化第一銅ドーブした放電積層重 合グラファイトをシールすること により350 日間, 98 %の電導度を 保持	ブラズマCVD 法, イオンビーム蒸 着法により形態付与が可能	住友電気工業(株)
可撓性グラファイト長 繊維	CVD グラファイト長繊維 (3 m) で $\sigma = 10^4$ S/cm以上 さらに, インターカレーションに より, 電導度の向上が可能	シアノセチレンをモノマーとす るCVD グラファイト長繊維は, 硝 酸インターカルラントが安定に存在	CVD 法により, 3 m以上のグラフ ァイト長繊維を合成	東レ(株)

導電性高分子材料の研究開発

第二期評価関連資料総括表

昭和63年3月

中項目名	第 2 期 目 標	第 2 期 研 究 開 発 成 果 の ポ イ ン ト	国 内 外 の 同 種 技 術 の 開 発 動 向	備 考
有機合成金属に関する研究。	高性能、新機能を有する有機合成金属の開発基盤確立を目指して、分子構造、結晶構造と電子物性との関係を総合的に把握する。	(1) 電荷移動錯体の素材開発 ①BEDT-TTFドナーと直線状アニオンから成る電荷移動錯体の結晶育成技術を確立した。 ②陰極でのアクセプターの電解還元による錯体開発について予備的実験を行った。 (2) 有機金属の特性解明と評価 ①BEDT-TTF塩の超電導特性、特に二つのTc状態の関係を実験的に明らかにした。 ②BEDT-TTF塩、THTSF 塩のいずれにおいても超電導臨界磁場がパウリ限界を越えないことを明らかにした。 ③BEDT-TTF塩について導電性と超電導性に対するアニオン置換効果を明らかにした。 ④BEDT-TTF塩の結晶においては、β型の結晶構造を有するものは全て金属的性質を示し、非対称なアニオンを持つ I_2, Br塩以外は超電導となるが、本研究で得たそれ以外の結晶構造を持つ電荷移動塩 (α型, α'型, β型, δ型) は全て半導体的な電気特性を示すという構造と電気的特性の相関を得た。 ⑤BEDT-TTF塩が示す半導体性の多くは、いわゆるモット・ハバード型半導体となっていると考えられる。 ⑥ESR実験と分子軌道計算結果の対比によって電荷移動塩を形成する分子上の電子分布、スピン分布を明らかにした。 ⑦有機金属 β-(BEDT-TTF) トリハライド系二元合金の超電導転移温度Tcと残留導電率との間の相関関係を見出し、この系のTcが、アンダーソン局在によって支配されているとして統一的理解できることを明らかにした。 (3) 有機金属電子系の理論的検討 ①TTF 類縁分子より成る有機超電導体の超電導を良く説明できる新理論を提案した。 ② (THTSF)$_2$ X 塩の磁場誘起 SDW状態における磁化等の理論を提出した。 ③ (THTSF)$_2$ X 塩における小周期の磁気抵抗の振動についてほぼ満足できる説明を与え、磁場誘起 SDWについての解釈の混乱を解消した。	(1) 電荷移動錯体の素材開発 ①電荷移動錯体の開発は、国内・外で活発に行われつつある。国内では、東大物性研、東大、東邦大、都立大、大阪大分子研等が挙げられ、新しい分子およびそれを基にした結晶育成が意欲的に行われている。当所は良質の結晶育成に重点を置いて研究を進めてきた。 海外では、ハイデルベルク大(西独)、エルステッド研(デンマーク)、アルゴンヌ国立研(米)、ソ連科学アカデミー物理化学研究所等が活発なグループとして挙げられる。 ②国内外の大学を中心に新しい電荷移動錯体が次々と開発されつつある。 (2) 有機金属の特性解明と評価 ①BEDT-TTF塩の超電導性を解明するための物性研究が物性研、東大、東邦大、分子研、海外ではサンディア国立研(米)、パリ南大(仏)、ワルサー・マイスナー研(西独)、科学アカデミー物理化学研(ソ連)で進められている。 ②BEDT-TTF塩で超電導を示す新しいタイプの結晶、κ型、θ型が東邦大学グループにより得られ、新しい超電導体BEDT塩が都立大で合成された。 ③欧州共同体内で有機分子結晶の研究グループが構成されている。 (3) 有機金属電子系の理論的検討 ①有機超電導体の理論については、磁氣的ゆらぎにより電子間引力が媒介されるとする説が国内外に現れつつあり、当分これと競い合うこととなろう。 ②SDW の理論については、当所の成果がきっかけとなり、米国、仏で展開されつつある。	60.4~62.9 研究発表 180件 特許出願 0件

研究項目名	第2期目標	第2期研究開発成果のポイント	国内外の同種技術の開発動向	備考
2. 高分子合成金属に関する研究	導電性高分子材料の導電構造の発現に関する諸因子を解明し、新規導電性高分子の創出に資する。	(1) 多重共役系高分子 ①電解結晶化法により非ドーブで安定なμ-配位メタフロタロシニン系導電性結晶を創出し、π電子が三次元的に重なる導電構造を持つことを示した。 (2) 複素環共役高分子 ① 500S/cmの導電率を有するポリ-3-メチルチオオフェニルフィルムを合成し、置換基の効果を明らかにした。 ②有機溶媒に溶解し、易加工性の導電性高分子ポリ-3-ドデシルチオオフェニルを創出した。また、ポリマーがドーピング状態で溶解している系を見出した。 ③電気化学的にカチオンドーピングとアニオンドーピングの両方が可能なポリ-3-フェニルチオオフェニルフィルムを創出した。 ④ドーピング状態が安定な可溶性高分子、ポリ-3-メチルチオオフェニル、ポリ-3-メチルチオオフェニルを創出した。化学酸化重合によりポリ-3-メチルチオオフェニルを合成できることを見出した。 ⑤ポリチオオフェニル系に対応して、3-アルキル置換ポリピロールフィルムを合成し、両者を比較検討した。	①化学反応法によるμ-配位メタフロタロシニン系導電体の合成は、西独にて研究されているが、生成物は微粉末で、導電率も低い (CoPoCN) xの場合、$2 \times 10^{-2} \text{S/cm}$。また化合物によっては化学反応法では導電体が得られないこともあり、現在メタフロタロシニンについて共同研究を実施している。 ②フタロシニンの一次元スタック構造にドーピングして高導電化する試みは、米、西独、日本で行われているが、生成物の安定性に欠ける。 ①当所の研究以前では、チオフェン系ポリマーの最高の導電率は120S/cmであった。置換基を比較検討した例はない。 ②当所の発表以後、可溶性導電性高分子の研究が発表になった。カリフォルニア大学で全く同じ溶媒/ドーパント系でドーピング状態のポリマー溶液の研究を行った。 ③ポリチオオフェニルでもカチオンドーピングは可能であるが、アニオンドーピングに比べて電荷移動量が著しく小さい。チオフェン系ポリマーの吸収スペクトルではポーラロンは観測されていない。 ④ポリ-3-メチルチオオフェニルは当所とミネソタ大学がほぼ同時に発表した。ポリ-3-メチルチオオフェニルは全く発表例がない。また、化学酸化重合の研究報告はない。 ⑤3-アルキル置換ポリピロールのまとまった研究は例がない。	60.4 ~ 63.3 研究発表 110件 特許出願 5件

研究項目名	第2期目標	第2期研究開発成果のポイント	国内外の同種技術の開発動向	備考
		(3) 特性評価 ①PPSの分子内導電機構についてはバイポーロン構造は存在せず硫黄原子上のラジカルカチオン形成で説明できるとを示した。 ②ポリ-3-メチルチオフェンの分子間導電機構について、ドーピングの度合によって異なった機構が存在することを示した。	①分子間導電機構については、ポリアセチレンに関して米国・西独で精力的に研究が行われているが、ポリチオフェン類等の導電性高分子については殆ど行われていない。わが国でも東京大学及び長岡技術科学大学で行われているのみである。	

研究項目名	第2期目標	第2期研究開発成果のポイント	国内外の同種技術の開発動向	備 考
3. 導電性高分子の分子構造制御に関する研究	導電性高分子の分子設計と高次構造制御を題材に、 (1) 構造制御による高導電化 (2) 分子修飾等によるヘテロ導電性高分子の安定性向上、 (3) 低次元賦形性グラファイト素材の開発、 を図り、実用形態に接近した導電性高分子材料を開発する。	(1) 共役系高分子の高次構造制御による導電性向上 1) 延伸ポリエチレンフィルム基板を用いて、大面積化可能な配向(CH)xを得た。 2) 新しい配向手法として、LB法の検討を開始した。LB分子としてジエチルベンゼンの長鎖誘導体を用い、Y膜、ヘテロY膜を作製した($\sigma_{303} = 2.8 \times 10^{-3}$ S/cm)。 (2) ヘテロ導電性高分子の安定性(高導電化) 1) ビリジン環導入PVSは、フィルム成形能、電導度(0.18 S/cm)、熱安定性(熱分解温度225℃)の向上が見られた。 2) 高重合度化を図るべく、Pd(0)触媒を用いた結果、より高重合度のフリースタANDINGフィルムを得た。このフィルムはヨウ素ドーピングにより、従来よりも一桁高い電導度を示した。 (3) 低次元賦形性グラファイト 1) 一置換ジアセチレンモノマーを対象に、触媒重合、LB重合を検討した結果、後者の方法で共役連鎖が約20程度のポリアセン前駆体を得た($\sigma_{12} = 5 \times 10^{-4}$ S/cm)。また、分子層間におけるモノマーどうしの反応を抑えるために、交互累積膜を作製した(ω-ベンタコサジイン酸/アラキジン酸)。その結果、ジアセチレン基の重合様式に関する知見を得た。また、ω-ベンタコサジイン酸とω-トリコシン酸の混合LB膜、ヘテロLB膜の重合挙動、電導度を調べた。 2) 有機分子の低温(500° C) CVD法により、$\sigma = 28$ S/cmの炭素薄膜を得た。	(1) ポリアセチレン 1) ポリアセチレンの液晶配向面を利用した重合により、白川らは $\sigma(l_2) = 12,000$ S/cm $\sigma(l_2) = 4,800$ S/cm 2) sp^3炭素のない高純度ポリアセチレンを作製し、それを6倍延伸することにより、Naarmanらは $\sigma(l_2) \geq 1.5 \times 10^5$ S/cmを得た。 ただし、いずれも空気中の安定性には問題がある。 (2) スルフィド系ポリマー 1) Frommer らは不溶不融PPSを溶解させる溶媒としてAsF₅/AsF₃を見つけた。 2) Heegerらはポリチオフェンを可溶性にするため、長鎖アルキル基を有するポリ(3-ヘキシル)チオフェンを合成した($\sigma = 50$ S/cm)。 以上のように導電性高分子の可溶化の研究も進んできた。 (3) ポリアセン及び導電性LB膜 1) Kivelsonは tight-binding近似のバンド計算から、ポリアセンが高温超電導体の可能性を示した。 2) ポリアセン類似化合物の合成検討の発表が増えている(ICS⁸⁶)。 3) LB膜に導電性を付与させるための研究報告も近年活発である(Barraud、川端ら)。しかし、導電性高分子薄膜としてのLB膜やポリアセンの合成報告はまだない。	60.4~ 63.3 研究発表 6 件 特許出願 14 件

研究項目名	第2期目録	第2期研究開発成果のポイント	国内外の同種技術の開発動向	備考
4. 炭化水素系導電性高分子に関する研究	炭化水素系高分子を対象に (1)一次構造及び高次構造制御処理による導電性の向上	1.炭化水素系高分子の導電性向上 (1)高次構造制御: ポリ-p-フェニレンビニル(PPV)で延伸法の最適化により最高 $1.1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ に到達(H_2SO_4 処理)。 ポリ-2,5-フェニレンビニル(PTV)で $5.9 \times 10^3 \text{ S/cm}$ に到達(I_2 処理)。 (2)新規素材の開発: PTVで新しい構造を有する中間体の発見と延伸の成功。 PPV系高分子で長鎖アルキル基置換PPVへ展開し、有機溶媒可溶な導電性高分子の合成に成功しPTVと類似の新しい中間体を発見。 2.炭化水素系高分子の安定性 高分子自体の安定性に与える置換基効果の発見。 FeCl_3 処理したPTVは 10^3 S/cm を室温で165日、空气中で50日維持。 3.賦形性グラファイト類縁材料 (1)高分子の焼成: 3000℃焼成物は最高 $4.5 \times 10^5 \text{ S/cm}$ (AsF_5 処理)。さらに、3200℃焼成により高品質化 B添加によるグラファイト化の低温化の可能性の発見 (2)グラファイト薄膜: 基板の低温化によりグラファイト蒸着膜の均質化 YAGレーザー照射は2000℃の加熱に相当、低温グラファイト化の可能性の発見。	I ポリ-p-フェニレンビニレン (PPV) ・マチューズ大 Karasz教授 (1985年) ポリ塩分解法によるPPVフィルムの合成と延伸に成功。 AsF_5 処理で最高 $2.5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ に到達。 ・慶応大 荒巻教授 (1987年) 電解還元重合によりPPVフィルムの合成に成功したが、 10^{-1} S/cm (SO_3) に留まる。 II ポリ-2,5-フェニレンビニレン (PTV) フィルム ・フレイジャー大 1974社 (1984年) ポリ塩分解法によりPTVフィルムの合成に成功したが、中間体の不安定性の為、延伸には成功しておらず、電導度は 15 S/cm (FeCl_3) の低いレベルに留まる。 ・フレイジャー大 1974社 (1987年) ポリ塩分解法によりPTVフィルムの合成。 しかし、延伸には成功せず、電導度は 62 S/cm (I_2) に留まる ・九州大 斎藤教授 (1987年) ポリ塩分解法によりPTVフィルムの合成。 I_2 処理で 60 S/cm に到達。 (注) ポリアセチレン ・Naarmannらは高純度ポリアセチレンの合成に成功し、高延伸フィルムで $1.5 \times 10^5 \text{ S/cm}$ (I_2) に到達、しかし、電導度は4週間後60%の値に低下し、安定性は低いレベルに留まる。 III グラファイトフィルム 新技術開発事業団 昭和56年～昭和61年 ポリ塩分解法によるPTVフィルムの3000℃焼成でグラファイトフィルムの製造に成功、しかし、当組合の発表が先行。 SbF_5 処理で $3.9 \times 10^5 \text{ S/cm}$ を達成。	60.4～63.3 研究発表 36件 特許出願 24件

研究項目名	第2期目標	第2期研究成果のポイント	国内外の同種技術の開発動向	備考
5. グラフアイトに関する研究	グラフアイトを題材に (1)新規グラフアイト系素材の合成とドーピングにより、高導電性、高安定性、高機械強度の向上をはかり、 (2)あわせて、ドーピング機構と格子特性の解明を行い、グラフアイト層間化合物の安定性向上をめざす。 (3)更に超格子グラフアイト合成技術の確立をはかり、賦形性グラフアイト素材の開発をめざす。	(1)グラフアイト層間化合物の導電性向上 膜状、或いは繊維状の放電積層重合グラフアイトに各種ドーピングを行うことにより、10^5 S/cm以上の導電度を再現性よく得ることができ、特にAsF_5をドーピングすることによって前者で銅・銀を凌駕する世界最高レベルの導電度$9 \times 10^5 \text{ S/cm}$、後者で銅・銀に匹敵する$6.1 \times 10^5 \text{ S/cm}$を達成した。 又、より一層の高導電性化の可能性を探るため、新たにイオン注入、或いは薄膜化の検討を行い、基本技術の目処ができた。 更には、格子特性解析等によってドーピング機構の解明を行い、導電性向上のための有効な知見を得た。 (2)グラフアイト層間化合物の安定性向上 AsF_5をドーピングした気相成長グラフアイト繊維、及び放電積層重合グラフアイトは空気中での安定性が良好であり、前者では2年間、後者では1年間10^5 S/cm以上の導電度を保持することができた。 CuCl_2をドーピングした放電積層重合グラフアイト膜を用い、空気中で420日間(10^4時間)93%以上の導電度を保持することができた。 CuCl_2をドーピングした放電積層重合グラフアイト膜にアモルファスダイヤモンドコーティングによるシールを行うことにより、更に安定性の向上が可能であることを明らかにした。 (350日後、98%以上) (3)賦形性超格子グラフアイトの開発 従来、賦形化の困難であったグラフアイトにおいて、各種気相合成技術を駆使することにより薄膜状、繊維状等種々の形態付与に成功した。 又、放電積層重合グラフアイトでは、従来の素材よりも低温でグラフアイト化が進んでドーピング後、10^5 S/cmの導電度が得られ、グラフアイトの低温合成の目処ができた。	(1)導電性 イ) AsF_5 ドープ気相成長グラフアイト繊維 $\sigma = 5 \times 10^5 \text{ S/cm}$ (信州大 遠藤 1982) ロ) SbF_5 ドープ高分子焼成グラフアイト膜 $\sigma = 3 \times 10^5 \text{ S/cm}$ (新技術開発事業団 村上 1985) ハ) OsF_6 ドープ高配向パイログラフアイト (HOPG) $\sigma = 5 \times 10^5 \text{ S/cm}$ (イスラエル Hebreu D.Vakin 1986) 報告されている値はすべて銅 ($\sigma = 5.8 \times 10^5 \text{ S/cm}$) のレベルを下回っている。 (2)安定性 イ) F_2 ドープ気相成長グラフアイト繊維 約1ヶ月で未ドーピングの導電度の値に低下する。 (京大 中島 1986) ロ) VF_6 ドープHOPG (第2ステージ以上) 大気中で1年間、ステージ構造に変化が認められない。 (京大 中島 1987) AsF_5 も含め、長期間の導電度及び構造の安定性を検討した例は極めて少ない。 (3)賦形性 アセチレンのECR型プラズマCVD法による炭素膜作成、レジストへの応用の提案がある。 (NTT 玉村 1986) 低温でグラフアイト合成に成功した例はない。	60.4~63.3 (1)研究発表 17件 内 訳 イ) 国際会議 5件 ロ) 論文誌 海外 3件 国内 3件 ハ) 学会等発表 6件 (2)特許 7件 (海外2件)

研究項目名	第2期目標	第2期研究開発成果のポイント	国内外の同種技術の開発動向	備考
6. 全芳香族共役系高分子に関する研究	1. 分子設計、電解酸化、化学酸化、重合などによる重合体に重なる高導電性、高熱安定性、加工が容易で且つ、性の優れた高分子材料を開発し、併せて安定性の向上を図る。	1. 分子設計と高次構造制御により導電性の向上 1-1. ポリピロール (電解酸化重合体) 1) 対イオン効果 イ) 対イオンサイズとポリマー鎖間距離との間に直線関係を確認した (X線解析)。 ロ) 電導度は対イオンサイズ (ポリマー鎖間距離) に依存し、サイズが小さいほど高い電導度を与え、延伸によりこの傾向は一層大きくなった。 ハ) 小さい対イオン PF_6^- を用いることにより、$\sigma_0 = 1.6 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (2.5倍延伸) のフィルムを得た。 2) 超音波照射下にて電導度 $\sigma_0 = 2.8 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (対イオン PF_6^-, 2.8倍延伸) のフィルムを得た。 3) 低温 (-40°C)、1.0V (vs. Ag/AgCl) で定電位電解重合することにより、最高電導度 $\sigma_0 = 3.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (対イオン PF_6^-, 2.7倍延伸) のフィルムを得た。 4) サイズの小さい $\text{Q}^{\cdot+}$ を電位走査法で PF_6^- とイオン交換することにより、電導度 $\sigma_0 = 6.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ (未延伸) の $\text{PPy} \cdot \text{Q}^{\cdot+}$ フィルムを得た。 4) 二軸延伸フィルムは、一軸延伸フィルムとは異なり、面配向構造をとっていることを認めた。 1-2. ポリチオフェン系 (電解酸化重合体) 3,4-ジメチルチオフェンを電解酸化重合することにより高電導性 ($\sigma_0 = 1.2 \times 10^3 \text{ S/cm}$, 1.2倍延伸) で丈夫な新規ポリチオフェンフィルムを得た。 1-3. ポリアニリン系 (化学酸化重合体) 1) 各種芳香族アミンからポリアニリンへの新規ルートを見いだした。 2) モデル化合物を用いて構造解析を行い、セミノン単位からなる新しいラジカル構造を提案した。 3) ポリアニリンの生成機構、導電機構に関する新しい考え方を提案した。 2. 複素環共役系高分子の安定性向上 ポリピロールは窒素雰囲気中室温で400日で電導度保持率 $\sim 85\%$ の高い安定性を確認した。 ポリアニリンの高い熱安定性を確認し、酸化劣化に伴う新しい熱劣化機構を提案した。	1. ポリピロール系 (電解酸化重合体) 1) ポリピロール (対イオン TsO^-) $\sigma_0 = 5.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ (阪大, 吉野, 1986) 2) ポリ (3-ラウロイルピロール) (対イオン PF_6^-) $\sigma_0 = 3.6 \times 10^2 \text{ S/cm}$ (英国ダーハム大, 1987) ・高い安定性に注目して、ポリチオフェン、ポリアニリンと共に応用研究に集中している。 (例; 電池、センサなど) 2. ポリチオフェン系 (電解酸化重合体) 1) ポリ (3-長鎖アルキルエーテル置換チオフェン) $\sigma_0 = 1.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (対イオン PF_6^-) (英国ダーハム大, 1987) 2) ポリメチルチオフェン $\sigma_0 = 5.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ (対イオン AsF_6^-) (織高研, 岡山他, 1986) ・置換基導入による可溶化などが応用研究と共に行われている。 3. ポリアニリン系 電導度はいずれも $\sim 10 \text{ S/cm}$ オーダーであり、構造解析を中心とした基礎的研究が中心である。また溶解性向上の研究が報告された。 Li/ポリアニリンボタン電池をセイコーエプソン/プリアジストンが発売すると発表された。	60.4~63.2 研究発表 15件 特許出願 9件

研究項目名	第2期目標	第2期研究開発成果のポイント	国内外の同種技術の開発動向	備 考
7. ヘテロ導電性高分子に関する研究	ヘテロ導電性高分子を対象に、 (1) 新規素材の合成による導電性の向上、 (2) ドーピングの方法、及びドーピング剤の劣化機構の解明による安定性の向上、 (3) 可撓性グラファイトの長繊維化、高導電化、を行う。	1. CVDグラファイト繊維 (1) 可撓性を有する2〜3m長のCVDグラファイト繊維(>10⁻³S/cm)の作製に成功した。 (2) 赤外線加熱法を用いることにより、連続的にCVDグラファイト繊維を作製することができることを明らかにした。 (3) シアノアセチレンをCVDグラファイト繊維の原料とするグラファイトに残存する窒素がインターカラーの安定性を高めることを見出した。 (4) グラファイト繊維表面からのインターカラーレーションが可能であることを見出した。この結果、10⁻³S/cm以上の導電性をもつグラファイト長繊維が作製できる見通しを得られた。 (5) KHg をインターカラーションしたCVDグラファイト繊維が2K以下で超電導に転移することを見出した。 2. ヘテロ高分子 (1) 二硫化炭素(CS₂)重合体を、触媒を用いることにより1気圧下で合成するのに成功した。この重合体にドーピングすることによって10⁻²S/cmまで電導度が向上することを見出した。 (2) ポリフエニレンスルフィド(PPS)がAlCl₃の溶液にドーピングされた状態で溶解することを見出した。この溶液のESR、IR等の測定により導電性発現機構を明らかにした。 (3) オアジアゾールスルフィド重合体、チオカルボニル重合体、シアノゲン重合体等の新規導電性高分子を重合し、ドーピングにより最高25S/cmの導電性が得られることを見出した。 (4) CS₂重合体の電導度が加圧によって2桁以上増加することを見出した。これは硫黄(ヘテロ原子)によるものと推測される。	1. CVDグラファイト繊維 (1) 高導電性を有する長繊維状グラファイトの作製、及びその特性に関する研究例は見当たらない。 (2) 信州大の遠藤教授らは鉄触媒を用いて気相成長法により繊維状グラファイトを合成しているが、この方法では10cm長程度の繊維しか得られない。 (3) 可撓性を有する長尺のグラファイト繊維は本研究によって初めて実現できたものである。 2. ヘテロ高分子 ヘテロ原子を骨格に含む新規導電性高分子の探索研究は、炭素-炭素共役系からなる導電性高分子の研究と比べると格段に少ない。 (1) CS₂重合体(Univ. London, 1969) 3万気圧、250℃で合成、10⁻³S/cm (2) CS₂重合体(Polytech. Univ., 1983) 5000気圧、100℃で合成、20S/cm (3) PPSの溶解(Allied. signal, 1983) AsF₅/AsF₅で溶解 (4) 0-フェニレンジアミンの電解重合(農工大, 1987) 10⁻⁴S/cm	60.4〜63.3 研究発表 14件 特許出願 16件

取扱注意

導電性高分子材料の研究開発

第二期実績報告書

昭和63年3月

目次

1. 有機合成金属に関する研究（電総研）	1-1～22
2. 高分子合成金属に関する研究（織高研）	2-1～27
3. 導電性高分子の分子構造制御に関する研究（旭化成）	3-1～19
4. 炭化水素系導電性高分子に関する研究（住友化学）	4-1～17
5. グラファイトに関する研究（住友電工）	5-1～20
6. 全芳香族共役系高分子に関する研究（帝人）	6-1～18
7. ヘテロ導電性高分子に関する研究（東レ）	7-1～19

研究項目名 1. 有機合成金属に関する研究

研究開発実施機関名 電子技術総合研究所

研究開発期間

第1期 昭和56-59年度

第2期 昭和60-62年度

1. 第2期研究開発の要旨

1.1 第2期研究開発の目標

高機能、新機能を有する有機合成金属の開発基盤確立を目指して、分子構造、結晶構造と電子物性との関係を総合的に把握する。

1.2 第2期各年度の実施計画のポイント

60年度

1. (BEDT-TTF) $_n$ Xのポリハライド錯体を中心に素材開発、結晶育成を行なう。
2. ポリハライド系錯体を中心に、導電特性を明らかにするための物性測定（圧力効果等）を行なう。
3. 金属導電性につき静帯磁率等の測定から評価し、新機能性探索の基礎づくりを行なう。
4. 有機超電導体の示す特異な物性を理論的に解明する。

61年度

1. BEDT-TTF及びその誘導体をベースに新しい錯体結晶を育成する。
2. BEDT-TTF超電導の圧力相図を明らかにすると共にアニオン置換効果を明らかにする。
3. 新素材の特性解明及び評価実験を行なう。
4. S D W理論の定量的発展及びBEDT-TTF塩の超電導の電子論的研究を行なう。

62年度

1. 期の目標達成に必要とされる新しい錯体を開発する。
2. 有機電荷移動塩を主たる対象とし、電気的・磁気的性質のほか光学的性質などを測定し、伝導電子の諸特性など基礎的な物性データを整備補完する。

3. 有機超電導の微視的機構の確立をはかり、これをもとに新超電導体開発の構想を展開する。

1. 3 第2期研究開発の実績のポイント

(1) 電荷移動錯体の素材開発

1. BEDT-TTFドナーと直線状アニオンから成る電荷移動錯体の結晶育成を行なった。この結晶は、化学量論的組成、結晶構造の両面で多様性を持つが、各々の成長条件について検討し、その概要を明らかにした。国内の大学では、新しい分子の合成開発が積極的に進められつつある。当所は結晶育成に重点をおいて研究を進めて来ている。
2. BEDT-TTFをドナーとし二種以上の直線状アニオンを広範な組成域で組合わせた混晶の育成に成功した。
3. 陰極でのアクセプターの電解還元による錯体開発について予備的実験を行った。

(2) 有機金属の特性解明と評価

1. BEDT-TTF塩の超伝導特性、特に高 T_c 、低 T_c 、二つの T_c 状態の関係を解明すべく、圧力効果、重水素置換効果、放射線照射効果、混晶化効果を実験的に明らかにした。
2. BEDT-TTF塩、TMTSF塩のいずれにおいても超伝導臨界磁場がパウリ限界を越えないことを明らかにし、これらが一重項超伝導状態にあることを示した。
3. BEDT-TTF塩について導電性と超伝導性に対するアニオン置換効果を明らかにした。これに基づいて“高い T_c の状態”を実現するための“格子圧モデル”を提案した。
4. BEDT-TTF塩の結晶においては、 β 型の結晶構造を有するものは全て低温まで金属的性質を示し、非対称なアニオンを持つ I_2Br 塩以外は超伝導となる。 α 型は室温で金属的性質を示し、低温で半導体に転移する。本研究で得たそれ以外の結晶構造を持つ電荷移動塩(α^- 型、 β^- 型、 δ 型)は全て半導体的な電気特性を示すという構造と電気的特性の相関を得た。
5. BEDT-TTF塩が示す半導体性の多くはいわゆるモット・ハバード型半導体となっていると考えられる。
6. ESR実験と分子軌道計算結果の対比によって電荷移動塩を形成するTMTSF分子上の電荷分布、スピン分布を明らかにした。BEDT-TTF分子についても同

様の研究を進めている。

7. 有機金属 β -(BEDT-TTF)₂トリハライド系二元合金の超伝導転移温度T_cと残留導電率との間の相関関係を見出し、この系のT_cがアンダーソン局在によって支配されているとして統一的に理解できることを明らかにした。
8. (DMET)₂X型の電荷移動塩について、超電導の探索を行なった。DMETとはTMTSFの半分とBEDT-TTFの半分が組み合わせられた形をしたカチオンで、XはPF₆, ClO₄, Au(CN)₂, AuI₂, AuCl₂, I₃, IBr₂, I₂Br, SCN, AuBr₂等である。そのうち下線をひいたものをアニオンに持つ結晶で超電導が発見された。尚、このDMET塩研究は都立大との共同研究による。

(3) 有機金属電子系の理論的検討

1. 有機超電導体の超電導が、主としてTTF類縁分子内の全対称的振動と電子との相互作用に媒介された引力によるとする理論を提出した。有機超電導体の理論については、磁氣的ゆらぎにより電子間引力が媒介されるとする説が国内外に現れつつあり、当分これと競い合うこととなろう。
2. (TMTSF)₂X塩の磁場誘起SDW状態における磁化等を計算して実験値の特徴を再現し、同状態について当グループの理論の正しさを立証した。
3. (TMTSF)₂X塩における小周期の磁気抵抗の振動についてほぼ満足できる説明を与え、磁場誘起SDWについての解釈の混乱を解消した。SDWの理論については当所の成果がきっかけとなり、米国、仏で展開されつつある。

1. 4 未到達事項の問題点と解決の見通し

1. 本研究においては電荷移動錯体について、分子構造・結晶構造と電子物性の関係を把握し、高性能新素材の開発基盤を固めることを目標の一つにしているが、これを十分系統的、換言すれば教科書的、に示すには至っていない。むしろ、系の構造、特性が予想以上に多彩であることがわかって来た。しかし、基本的な視点、概要については依り所となるところは明らかとなった。今後はまだ十分手にかかっていないアクセプター分子を中心とする電荷移動錯体についても研究を進めて行きたい。
2. 有機超電導体の機構解明に向けての、実験・理論両面からの研究を進展させて来た。これは関連分野への大きな寄与と評されることになると思われるが、T_cを高めるための具体的方策に近づくことは、今後に残された課題となっている。

3. これまで特性解明と評価は超電導性を中心として行なってきた。これは半導体をはじめとする他の諸物性を無視した訳ではなく、超電導一つをとってもやるべきことの多さに手がまわらなかったからに他ならない。今後は、超電導以外についても特性解明と評価の手をのばしていくべきであろう。

2. 第2期研究開発の実績

2. 1 素材開発

2. 1. 1 緒言

異方性が大きく、特異な性質を持った金属的な電荷移動錯体の結晶をモデルとしてそれらの電導機構を解明し、その結果が導電性高分子材料の開発研究の支援の一環となることを目的として研究が進められた。

上記の目的を達成するために第1期においては有機金属の精密な物性評価が可能な良質な結晶を得る為の結晶育成法確立を目的とし、拡散法及び電解法で十分に物性評価に耐え得る結晶を育成する方法を確立した。その方法は宇宙での結晶育成にも利用されようとしている。

これらの成果を十分に活用して第2期では電荷移動錯体を構成するドナー、アクセプターの分子構造及び各種イオンの構造とそれらが構成する結晶構造、その結晶構造と電子物性との関係などを総合的に把握し、高機能性および新機能性を有する有機金属を合成するための指導原理を構築することを目指して研究を進めてきた。その結果、第2期目標の達成可能な絶縁体から超電導体まで様々な結晶を得ることが出来た。

2. 1. 2 研究開発の方法

研究開発の考え方

第2期の目標を達成する為には化学量論的に組成が等しくて、構造が異なる結晶の得られる可能性を有するドナーと化学的性質と構造が非常に良く似ているアニオンとをモデルに選び、それらの組み合わせによって得られる結晶の構造と物性の関係を明らかにすることにした。また超電導体 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の T_c と構造との関係を解明する為と結晶構造の連続的な変化に対する物性変化の研究も重要と考え混晶の育成、及びBEDT-TTFの水素をすべて重水素化したBEDT-TTF-d $_8$ とトリハライドの結晶育成も検討した。

ドナーとしては最初HMTTFを候補に研究した結果、アニオンを球形のPF $_6$ から直線状のI $_3$ 迄変えても得られた結晶はすべて絶縁体だったので、様々な結晶形の存在することがすでに知られているBEDT-TTFとその誘導体をモデルに選び、アニオンとしては化学的に良く似ている直線状のトリハライド(I $_3$ 、I $_2$ Br、IBr $_2$ 、IBrCl、ICl $_2$ 、Br $_3$)とその他のアニオン{AuI $_2$ 、AuBr $_2$ 、AuCl $_2$ 、Au(CN) $_2$ 、Ag(CN) $_2$ 、SCN}を選んだ。さらにこの研究では多種類の結晶を必要とするのでそれぞれ条件を変えて同時に30種の結

晶育成が可能な有機金属結晶育成装置を完成した。

実験方法

a、試薬の合成と精製

支持電解質としてはテトラブチルアンモニウム塩を使用した。これらは次の反応により合成した。



ここで $\text{X}_1 = \text{I}, \text{Br}$ または Cl 、 $\text{X}_2\text{X}_3 = \text{I}_2, \text{Br}_2, \text{IBr}$ または ICl 。得られた $\text{Bu}_4\text{NX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ ($\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3 = \text{I}_3, \text{I}_2\text{Br}, \text{IBr}_2, \text{IBrCl}, \text{ICl}_2, \text{Br}_3$)。

金および銀を含む支持電解質は HAuCl_4 と Bu_4N 塩との反応や、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ および $\text{KAg}(\text{CN})_2$ と Bu_4N 塩との複分解・還元により $\text{Bu}_4\text{NX}\{\text{X} = \text{AuI}_2, \text{AuBr}_2, \text{AuCl}_2, \text{Au}(\text{CN})_2, \text{Ag}(\text{CN})_2\}$ をそれぞれ合成した。 Bu_4NSCN は市販の試薬を精製して使用した。

ドナーとその誘導体は東京化成工業の試薬を精製して使用した。有機溶媒は市販試薬を精製して使用した。

b、結晶成長法

ドナー(0.13mmol)、支持電解質(0.52mmol)を有機溶媒(60ml)に溶解し、定電流(1~5 μA)、定温(-5~20℃)、窒素ガス雰囲気中で結晶を育成した。育成期間は約1.5ヶ月である。

得られた結晶はX線による構造解析、放射化分析、元素分析などにより組成及び結晶構造を決定した。

2. 1. 3 研究開発の結果及び考察

得られた結晶 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ は $\text{X} = \text{I}_3, \text{I}_2\text{Br}, \text{IBr}_2, \text{IBrCl}, \text{ICl}_2, \text{Br}_3, \text{AuI}_2, \text{AuBr}_2, \text{AuCl}_2, \text{Au}(\text{CN})_2, \text{Ag}(\text{CN})_2$ の結晶が得られ、しかも $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ 型も得られている。

混晶ではアニオンとして $\text{I}_3, \text{I}_2\text{Br}, \text{IBr}_2$ を選び、 $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{X}_1)_n(\text{X}_2)_{1-n}$ 型の混晶の育成を行った。ただし $0 < n < 1$ である。その結果、 $\text{X}_1 = \text{I}_2\text{Br}, \text{X}_2 = \text{I}_3$ と $\text{X}_1 = \text{IBr}_2, \text{X}_2 = \text{I}_3$ 及び $\text{X}_1 = \text{I}_2\text{Br}, \text{X}_2 = \text{IBr}_2$ との混晶が得られ、しかも $0 \leq n < 0.01$ から $0.99 \leq n < 1$ の非常に広い範囲の組成の混晶育成が可能なことを明らかにした。

超電導体 $\beta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の T_c と構造との関係を解明する為に BEDT-TTF の水素をすべて重水素に置き換えた BEDT-TTF-d_3 の $(\text{BEDT-TTF-d}_3)_2\text{X}$ の $\text{X} = \text{I}_3, \text{I}_2\text{Br}, \text{IBr}_2$ の結晶

も得られ、 β -(BEDT-TTF-d₈)₂I₃は超電導を示すことが明らかにされている。

BEDT-TTFの誘導体TMT-TTFとICl₂とから1 : 1の錯体結晶を得た。その他の錯体については現在研究中である。

その他、新しい電荷移動錯体開発のため、これ迄のドナーの電解酸化による電荷移動錯体の結晶育成に対して、アクセプターの電解還元による結晶育成法を研究した。その結果Et₄N-TCNQ等の結晶が得られることを明らかにした。

有機電荷移動錯体の結晶構造とそれらの物性との関係を明らかにするためにはすでに直線状アニオンとBEDT-TTFとから十分な様々な結晶を得ているが、さらにBEDT-TTFの誘導体と直線状アニオンとから変化に富んだ結晶を育成することが今後の課題である。

2.2 特性解明と評価

2.2.1 緒言

a (BEDT-TTF)₂I₃の超電導と金属導電性

1980年に(TMTSF)₂PF₆で超伝導が発見されて以来、4年の間、有機超伝導体はTMTSF塩に限られてきた。TMTSF塩においては、超電導以外にもアニオンの配向秩序化やSDW(スピン密度波)、更には磁場によって誘起されるSDWなど、他の物質群には見られなかった多様な相が存在することが明らかになっていた。このように多様な相の出現という意味では複雑であったが、一つ化学組成を持つ結晶では、一つの結晶形があるという単純さがあった。また、超電導の転移温度T_cは、FSO₃塩を除いて1 Kに留まっていた。

有機超電導の研究がこのような背景の時、1984年に現われたのが β -(BEDT-TTF)₂I₃で、常圧でT_c約1.5 Kの超電導を示すことがソ連で発表された。BEDT-TTF塩は、一つの化学組成を持つ結晶でも多くの結晶形を持つ。ということが明らかになり、研究が極めて複雑な方向に進む様相があった。このうちの結晶形の一つである β 型の結晶についての米国における研究によると、1 kbar付近から高圧側に、磁性が絡んだ相がありそうであるという報告があった。

そこで、 β -(BEDT-TTF)₂I₃における超電導性の発現の確認と、次元性を求めるような研究を目指し、次いで磁性が絡んだ相について、電気伝導にどのように現われそうであるかを調べてみることを研究の当初の目的とした。

b (BEDT-TTF)₂Xの超電導と金属導電性

β -(BEDT-TTF)₂I₃に1~2 kbarの圧力を加えることにより超電導転移温度T_cが加圧前の1.1 Kから7.4 Kまで飛躍的に上昇する事を見出した第1期の成果に基づき、まずこの物質のアニオン(I₃⁻)を他の小さいトリハライドアニオン(I₂Br, IBr₂, Br₃, IBrCl, ICl₂...)で置換することにより、I₃塩の圧力下の状態に近い、すなわちT_cの高い超電導物質を作れるという予想にたち、 β -(BEDT-TTF)₂X (X=I₃, I₂Br, IBr₂, AuI₂)の導電性と超電導に対するアニオン置換効果を調べた。

次に、 β -(BEDT-TTF)₂X塩の高T_c超伝導状態の性質を明らかにし高いT_cの起因を探ることを目的として、 β -(BEDT-TTF)₂トリハライドの合金(混晶)化の実験を行なった。

また、結晶構造と物性(特に導電性)の関係を調べ、有機合成金属の設計指針を得る研究の一貫として、(BEDT-TTF)₂I₃のアニオン(I₃⁻)を他の類似なアニオンで置換した際生じた β 型でない種々の多形について結晶構造と導電特性の評価を行った。

c カチオンの電子状態

有機導電体の電気伝導は、カチオン上にある不対電子が担っている。従って、カチオンの電子状態即ちカチオン上の電荷分布やスピン分布を調べることは、これら有機導電体の物性を解明するのに有益であり、しいては材料設計に貢献しうるものである。我々は超電導転移を示す(TMTSF)₂ClO₄、及び、 β -(BEDT-TTF)₂Xのカチオンである(TMTSF)₂⁺、及び、(BEDT-TTF)₂⁺の分子軌道を計算し、それぞれのカチオン上でのスピン分布を求めた。このスピン分布は電気伝導に直接係わる最高被占準位にある不対電子の分布を表わすものである。

d DMET塩での超伝導の探索

有機超伝導の歴史はTMTSF塩からBEDT-TTF塩と続いてきた。両者は同じTTF類縁型といえどもその性質には大きな開きがあるように思える。即ち前者は一次元的性質を強く持っており、SDWと超伝導が競合している。後者は一見金属相と超伝導相しかみられず一次元性をあらわに反映したような相はみられていない。この両者の中間的な形を持つカチオンを有したDMET塩では低温相としてもこの両者を結びつけるような性質を示すものか、あるいは全く異なった第三の性質を示すものなのかTTF類縁型の物性を考える上で意義がある。又、この塩はカチオンが中心対称を持たない系として、又、同一カチオン内にSとSeが共存している特異な系としてもみることができる。

2. 2. 2 研究開発の方法

a β -(BEDT-TTF)₂I₃の超電導と金属導電性

この物質の超電導の T_c の圧力依存性を調べると、図 1 に示すように常圧で 1.1 ~ 1.5 K であったが、1.3 kbar では約 8 K にまで上昇し、更に圧力を加えると T_c が再び下降し、7 kbar では 1 K にまで減少することが明らかになった。有機物では T_c が 1 K 程度のものばかりであったところに、高々 1 kbar の圧力で 8 K 付近から超電導が現われること、また、その後の T_c の大きな圧力依存性を説明することが、この超電導の機構を説明することにつながると考えた。

1) まず、低い T_c と高い T_c の間、即ち 1 kbar 以下で、少なくとも常温で構造的な変化があるかどうかを確かめるため、圧縮率を調べた。次いで超電導の H_{c2} や、常電導の伝導度からみた異方性の圧力依存性を調べた。圧力依存性が次元性の変化である可能性が考えられたからである。

2) T_c が 6 K 以下の時は、 H_{c2} の温度依存性が直線的であり、そのまま絶対零度になっても Pauli limit を越えることはなさそうであったが、 T_c がそれ以上の時は直線的な温度依存性が続いたら、Pauli limit を越えそうであった。そのような場合、singlet 超電導ではない可能性が高まる。それを確かめることを目的とし、高圧セルを用いて東北大学の強磁場施設で測定した。

3) 超電導がどのような因子で破壊されるかを調べることも、一つのアプローチの方法である。そのため、proton を照射した場合の T_c の変化や、その圧力依存性を調べた。

4) 同じ目的で、アニオン I₃ の一部を IBr₂ や I₂Br で置き換えた場合の超電導の変化を調べた。

5) BEDT-TTF を構成している水素を重水素に置換して、BEDT-TTF の両端にあるエチレンの運動と超電導のかかわりあい調べた。

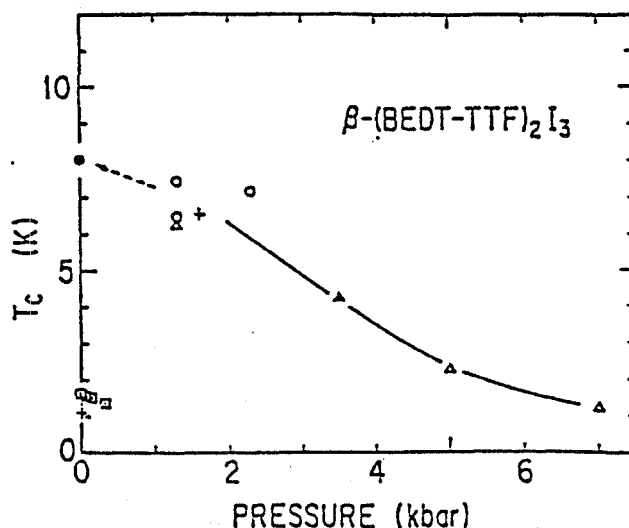


図 1 β -(BEDT-TTF)₂I₃ の超電導の圧力依存性

b (BEDT-TTF)₂Xの超電導と金属導電性

(BEDT-TTF)₂I₃に着目し、そのアニオン(I₃⁻)を他の類似な(直線状の)アニオンI₂Br, IBr₂, Br₃, IBrCl, ICl₂・・・で置換した物質の結晶構造と物性(超電導や金属導電性)の関係を調べた。BEDT-TTF系の電荷移動錯体は豊富な多形を生じるという特徴をもつが、現状では結晶構造を制御あるいは選択できるような結晶育成法は確立されていないので、個々の単結晶について物性と結晶構造の対応関係を確認することが必須である。実際の手順としては超電導にたいする影響を考慮し、X線による構造決定は物性測定後に行なった。

まず、(BEDT-TTF)₂XのうちX=I₂Brについて結晶構造を決定し、β-I₃塩と同型であることを明らかにした。その他のアニオンについても、結晶構造の同定を行なうとともに電気的及び磁氣的性質を測定した。またX=ICl₂についてはβ型に良く似た構造(β'型)であるにも拘らずバンド構造は擬一次元金属的であることや、実際の電気的特性は半導体的であることを電気伝導度や熱電能の測定から明らかにした。

β型の結晶構造を持つ(BEDT-TTF)₂X塩(X=I₂Br, IBr₂, AuI₂)については、それらの超電導と金属導電性を測定しβ-I₃塩の圧力下の状態と比較することにより超電導特性を支配する要因を検討した。

β-(BEDT-TTF)₂X型の構造を持つトリハライド塩(X=I₃, I₂Br, IBr₂)のうち二種類を組合せた二元合金(混晶)について、超電導と金属導電性を測定した。

c カチオンの電子状態

分子軌道計算は、半経験的方法であるIntermediate Neglect of Differential Overlap method (INDO法)を用いてSelf Consistent Field (SCF)近似で行なった。半経験的方法とは、原子積分の一部を(実験結果から)経験的に決めるもので、我々の場合セレン及び硫黄原子のイオン化ポテンシャル及びクーロン反発積分の値を決めるのに電子スピン共鳴のgシフト値Δgを用いた。即ち、得られた分子軌道を使って計算されたΔg(計算)がΔg(実験)に出来るだけ近い値になるように、イオン化ポテンシャル及びクーロン反発積分を決め、これをもとに分子上のスピン分布を求めた。

d DMET塩の超伝導

DMET塩はアニオンとの組み合わせにより第1群から第5群に分類できる。

第1群はPF₆, AsF₆, 第2群はClO₄, BF₄, 第3群はAu(CN)₂, AuCl₂, AuI₂, 第4群は

SCN, I₃, IBr₂, I₂Br, 第5群はAuBr₂** (*, ** AuBr₂塩では多型がある)

であり、第1群から第4群に向けて概略としては次元性が上昇している。

当所では3群から5群について電気伝導の面で探索的研究を行なった。3群では0~5kbar領域の圧力域で超伝導やSDWがみられた。

2. 2. 3 研究開発の結果及び考察

a (BEDT-TTF)₂I₃の超伝導と金属導電性

1) β -(BEDT-TTF)₂I₃の電気伝導度は圧力によって急増し、その変化は他の有機導電体より一桁大きい。(図2)しかし常温では、少なくとも1 kbar付近に不連続的な異常はなく、圧縮率の測定からも格子定数に不連続的な異常は見出せなかった。結局1 kbar以下の時には175 Kで格子変態があり、それ以上では変態が起こらないことが明らかになって来た。

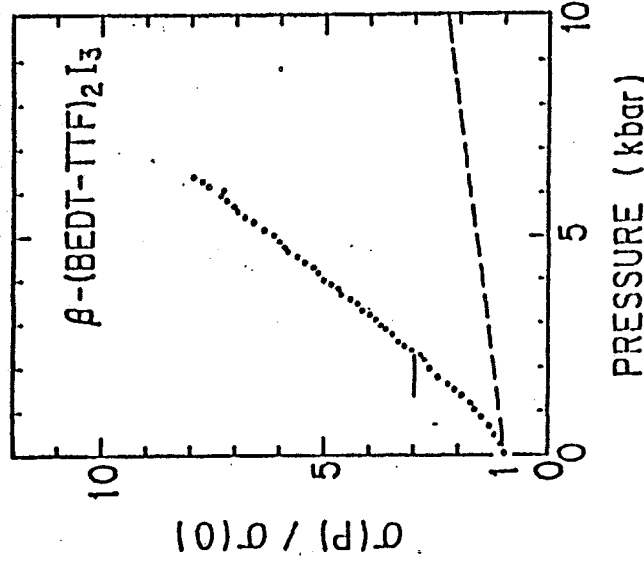


図2 β -(BEDT-TTF)₂I₃の導電率の圧力依存性、比較のため(TMTSF)₂ClO₄の導電率を破線で示した。

また、圧力による次元性の変化は、H₂O₂の立場からも電気伝導度の立場からも少ないことが明らかになった。

2) 圧力はT_cを変える手段として有効であり、絶対零度でのH_{c2}をT_cの関数として整理することが可能となった。その結果、T_cが6 Kより高いか低いかに係わりなく、H₂O₂(0 K)はT_cの1.84倍に近づくことが分かり、singlet超伝導であるとしたほうが自然な解釈が出来ることが明らかになった。

3) protonの照射量が10ppm、100ppm、800ppmのときまでは、低いT_cの状態が現われ

ていたが、4800ppmでは消滅した。しかし、いずれの場合も175Kで起こる超格子発生が起きていることが、 dR/dT の温度依存性から分かった。4800ppmの試料の圧力依存性を調べると、図3のように T_c に係わらず、およそ一様に T_c が減少することが明らかになった。この T_c の減少は散乱体の増大に因を発しているが、それを見積もるために T_c 直上での電気抵抗の増大を調べた。その結果、いずれの T_c の場合も、およそ1.3倍の抵抗の増大があることがわかった。これらの結果と理論との比較を試みたいが、理論はdirtyな場合に限られており、我々の結果は H_{c2} の温度依存性や、電気抵抗の絶対値からむしろcleanな超伝導体を考えており、現在は結論が出ていない。

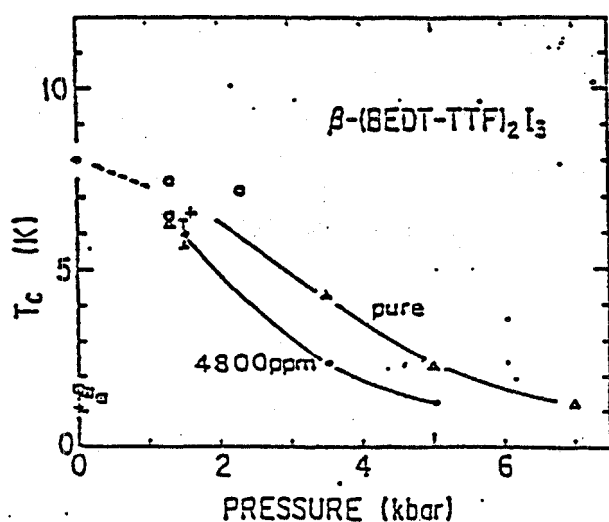


図3 $\beta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の T_c の圧力依存性をproton照射により4800ppmの欠陥があると推定される試料と、照射しない試料について比較。

b $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ の超伝導と金属導電性

$\beta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ 型の構造を持つ結晶が得られたトリハライド塩($\text{X}=\text{I}_3, \text{I}_2\text{Br}, \text{IBr}_2$)の電気抵抗の温度依存性を図4に示す。アニオンを置換した結果、 $\beta-\text{IBr}_2$ 塩においては期待通り2~3 Kの T_c が観測され、 $\beta-\text{I}_3$ 塩($T_c=1.1\sim 1.5\text{ K}$)より向上したが、 $\beta-\text{I}_2\text{Br}$ 塩は超電導を示さないことが判った。 $\beta-\text{I}_2\text{Br}$ 塩と $\beta-\text{IBr}_2$ 塩の格子定数を $\beta-\text{I}_3$ 塩の圧力下の格子定数と比較した結果、b軸とc軸の格子定数の変化に着目すれば、 I_2Br 塩と IBr_2 塩はそれぞれ I_3 塩の2kbarと4kbarの“高い T_c の状態”に相当するという結果を得、それに基づいて“格子圧モデル”を提案した。 IBr_2 塩については、常圧の T_c だけでなく、その圧力依存性も I_3 塩の4kbar以上の振舞いと一致することを見出した。 I_2Br 塩については、X線構造解析の結果アニオンの非対称性に起因する無秩序な配向が存在することを確認し、これが超伝導の出現を阻んでいると結論した。さらに、 $T_c=3\sim 5\text{ K}$ の $\beta-\text{AuI}_2$ 塩も含めて“格子圧モデル”の適用可能性を検討した結果、b軸あるいはBEDT-TTF分子の二次元配列を考慮に入ればドナー分子の積層方向($a-b$ [1, -1, 0] 方向)の格子パラメーターの変化がこの系列の超電導

体のTcの変化を支配しているという構造と物性との密接な相関を見出した。

有機金属 β -(BEDT-TTF)₂トリハライド系の二元合金 β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_x, β -(BEDT-TTF)₂(IBr₂)_{1-x}(I₂Br)_x, β -(BEDT-TTF)₂(I₂Br)_{1-x}(I₃)_xの広い組成範囲の混晶塩について、それらの超伝導および常伝導特性がアニオンの組成によりどのように変化するかを系統的に調べた。アニオンの組成を変えることにより期待される第一の効果は格子定数の連続的な制御である。図5はどちらも単独で超伝導を示すI₃塩とIBr₂塩の混晶でアニオンの割合を変えて得られた β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_x単結晶の格子定数の組成依存性を示す。図から、意図した通り、同一結晶構造を保ち、格子定数が連続的に変化する単結晶(混晶)が得られていることがわかる。

図6は β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_xの代表的な組成の単結晶について電気抵抗の温度依存性と超伝導転移を示す。X=0.01と0.75の試料は超伝導を示すが、X=0.05, 0.25及び0.5の試料は超伝導を示さない。即ちI₃塩にIBr₂を少しずつ混ぜていくと5%で超伝導が消失する(Tc<0.5 K)が、逆にIBr₂塩の側から出発してI₃を増やした場合25%でもまだ超伝導がTc=1 K付近で観測される。このように二元合金系 β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_xにおいてI₃塩にIBr₂アニオンを導入した場合と、IBr₂塩にI₃アニオンを導入した場合とでは、超伝導転移温度Tcに対する合金化の効果が大きく異なる。

合金化の影響はI₃塩における高Tc相から低Tc相への構造相転移にも現われる。図7は β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_xの電気抵抗(R)の温度微分(dR/dT)を示す。I₃塩で175 K付近に見られる不整合格子変調の発生を伴う高Tc状態から低Tc状態への相転移はX=0.05以下の組成でのみ観測され、X=0.25およびそれよりIBr₂アニオンを多く含む混晶においては観測されない。従ってX=0.25以上の混晶においては構造上は高Tc状態が実現していると思倣うことができる。但し、I₃塩を母体とする混晶では後述するように合金化によるTcの低下が激しいために、そのような高濃度の混晶における超伝導転移は観測されていない。また、図5からX=0.25の組成の結晶の格子定数はI₃塩の1 kbarの値にほぼ相当することがわかるので、このようなI₃-IBr₂混晶における格子変調の抑制は一種の「格子圧」効果と解釈することも出来る。

アニオンの組成を変えることに付随して発生する第二の効果はアニオン位にたいする乱雑なポテンシャルの導入である。図6から判るようにこの系の β 型の混晶は100 K以上では組成によらずほぼ同様な金属的温度依存性を示し、室温付近においてはフォノンによる散乱が支配的である。不純物あるいは乱雑なアニオンポテンシャルによる散乱は低温における残留抵抗の違いとして現われ、一般に不純物濃度の高いほど残留抵抗は大きい。図8は β -(BEDT-TTF)₂トリハライドの合金(混晶)系の、測定したす

すべての結晶の残留抵抗比 (RRR) と T_c の組成 (X) 依存性を示す。図に破線で示した $RRR = 300$ を境にして、RRR がそれより大きい場合に限り超伝導が観測されていることがわかった。このような電気抵抗と T_c との間の相関はこの合金系における超伝導が全体として伝導電子の局在化の影響を受けていると考ええると統一的に理解できる。実際この $RRR = 300$ という値は残留導電率 ($= RRR \cdot 20 \text{ S/cm}$) に換算して 6000 S/cm に相当し、アンダーソン局在に基づく理論的予測とよい一致を示す。

このように局在化を考慮すると前述の I_3 塩に $I\text{Br}_2$ アニオンを導入した場合と、 $I\text{Br}_2$ 塩に I_3 アニオンを導入した場合とで、 T_c に対する合金化の効果が大きく異なることも理解できる。図9は二元合金系 $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2(I_3)_{1-x}(I\text{Br}_2)_x$ の残留抵抗比 (RRR) と T_c の組成 (X) 依存性を示す。 I_3 塩 ($X=0$) から出発しても $I\text{Br}_2$ 塩 ($X=1$) から出発しても、RRR が臨界値 (300) を切る、 $X=0.15$ および $X=0.7$ に相当する組成付近で超伝導が消失することがわかる。即ち、 I_3 塩よりも $I\text{Br}_2$ 塩のほうが残留導電率が高く局在化の臨界値から離れていて影響を受けにくいために、もともとの T_c が低いにもかかわらず合金化による T_c の低下が小さく25%以上の高濃度の不純物を導入しても超伝導状態が保持されていると考えられる。

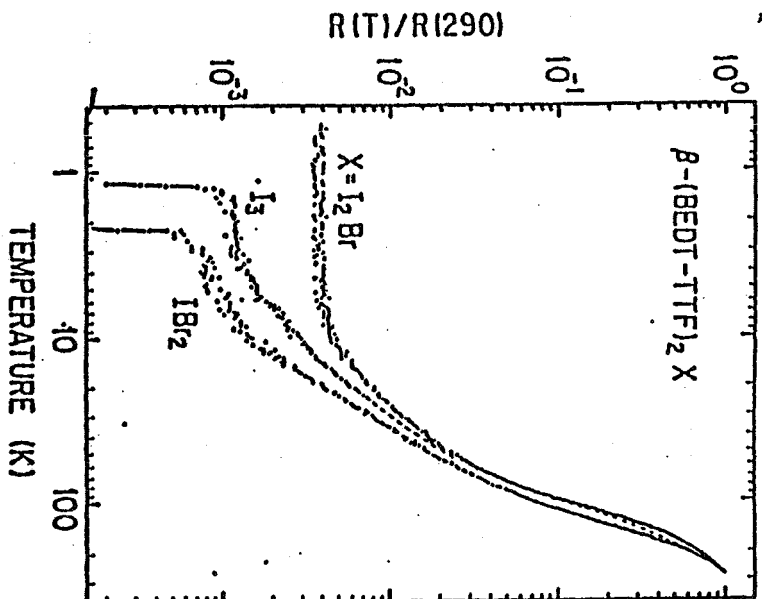


図4 β -(BEDT-TTF)₂X (X=I₃, I₂Br, IBr₂) の電気抵抗の温度依存性

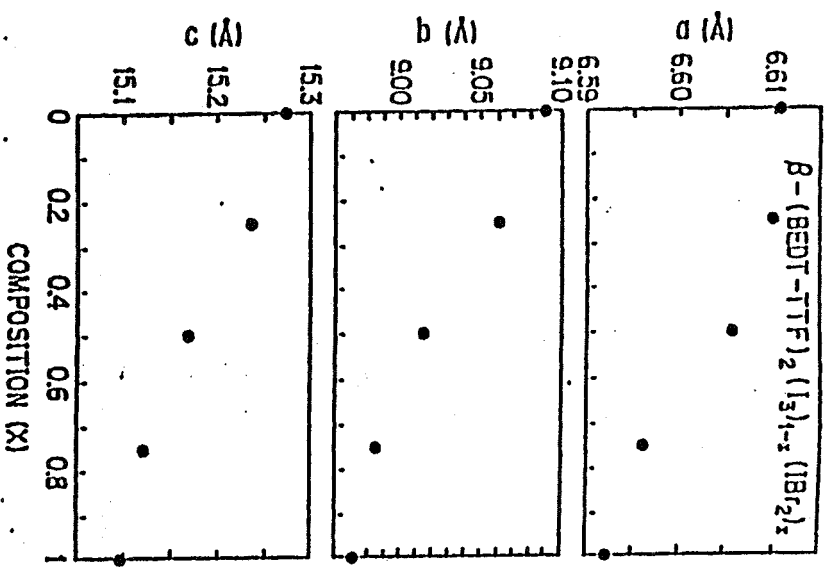


図5 β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_x 単結晶の格子定数の組成依存性

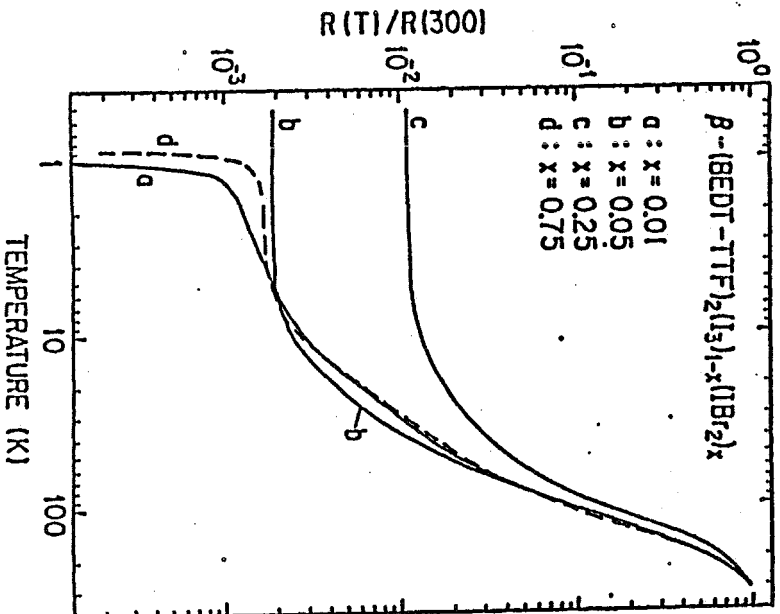


図6 β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_x の電気抵抗の温度依存性

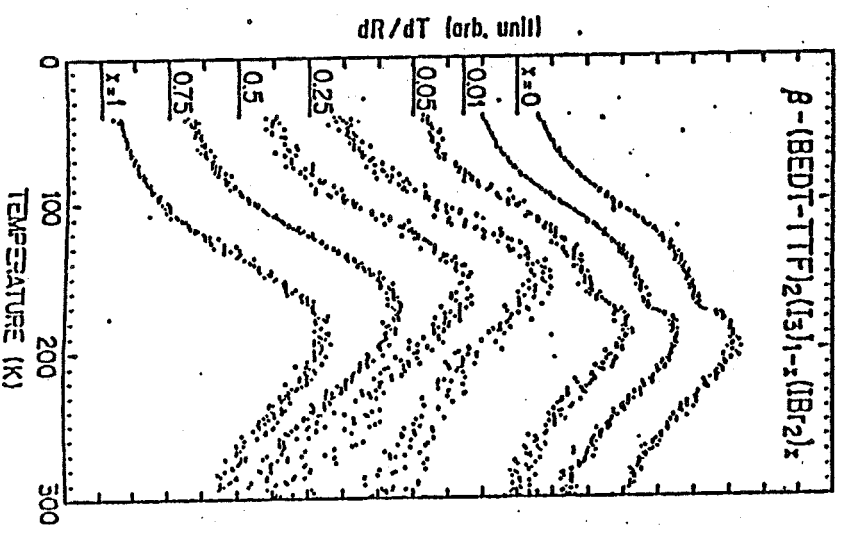


図7 β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_x の電気抵抗の温度微分

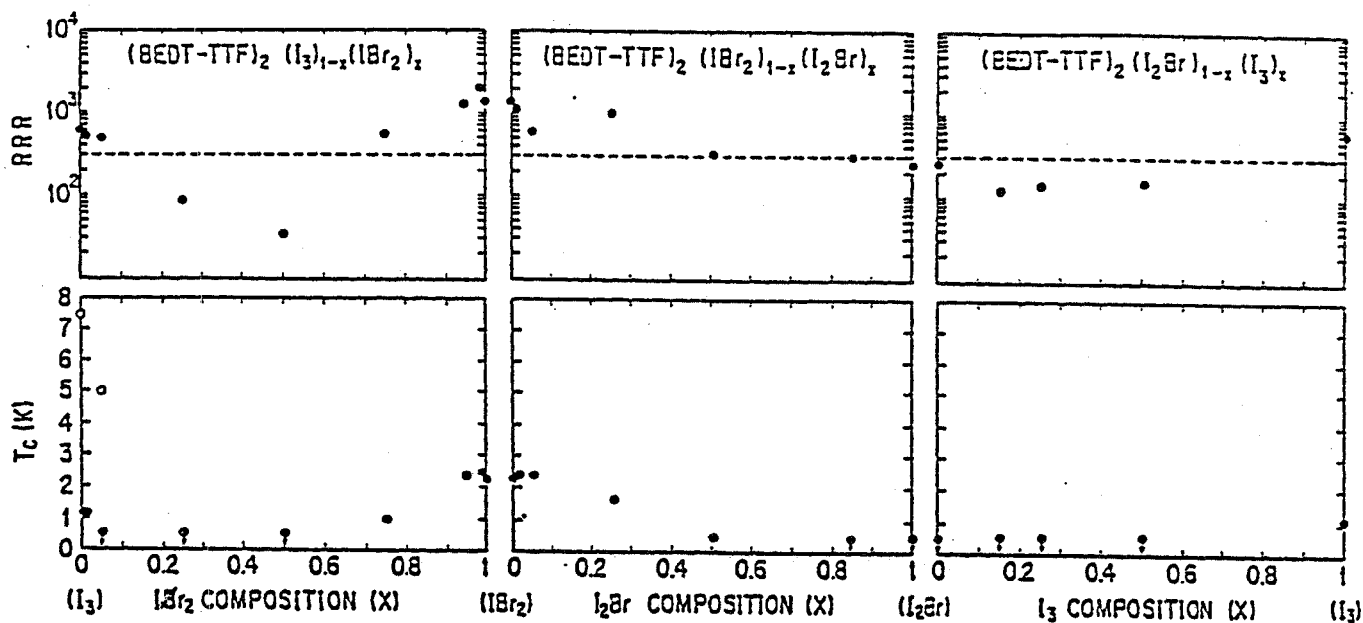
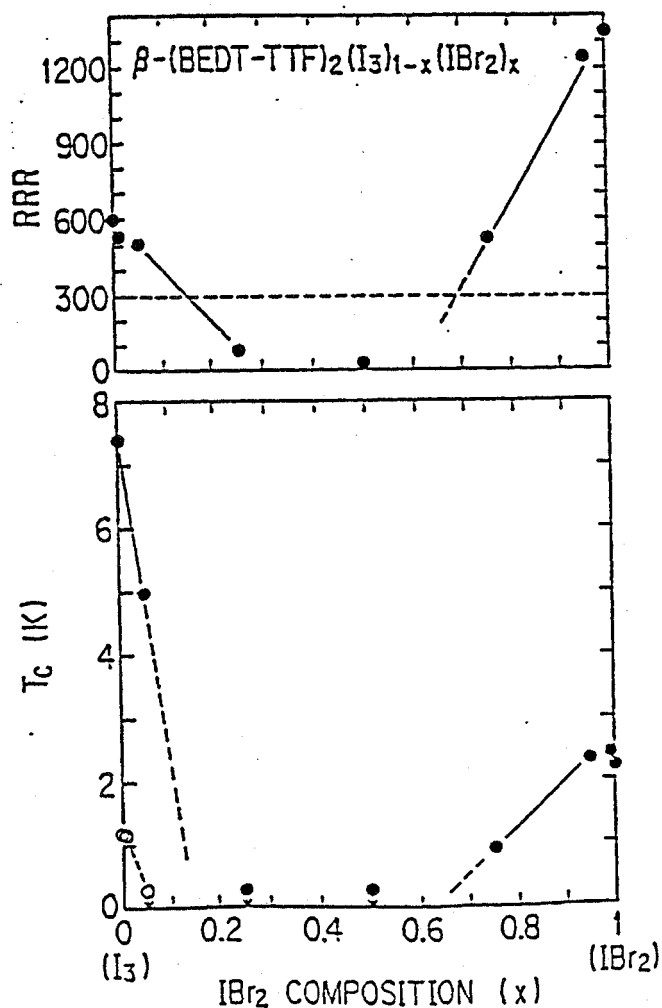


図 8 β -(BEDT-TTF)₂トリハライドの合金(混晶)の残留抵抗比(RRR)とT_cの組成(X)依存性。矢印は超電導を示さない(T_c<0.5 K)試料。

図 9 二元合金系 β -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_xの残留抵抗比(RRR)とT_cの組成(X)依存性。矢印は超電導を示さない(T_c<0.5 K)試料。



c カチオンの電子状態

図10に(TMTSF)₂⁺のスピ分布を示す。2個の分子の配置は、実際の(TMTSF)₂C10結晶中での最近接の分子配置と類似して取られている。図の中央部にタイマーの模
型図が書かれているが、点線が上下の分子間の相互作用を示している。それぞれの分
子を直上から見た図が矢印の先に示されており、数値はスピ分布、即ち最高被占準
位の各原子への電子の分布の様子を示している。特徴的な事はスピの位置で電子の
分布が大きいことであるが、一部の炭素位置でも同程度の分布が見られている。

図11に(BEDT-TTF)₂⁺のスピ分布のうち一個の分子上での分布を示してある。他
の分子上でのスピ分布は(TMTSF)₂⁺の場合と同様に反転対称の位置で、同じ分布に
なっている。分子相互の配置はβ-(BEDT-TTF)₂結晶の最近接位置に即して取られて
おり、図10と同様な配置になっている。この図で言えることは、真中寄りの硫黄原
子の位置でスピ分布が非常に大きくなっていること、端側では分布が無いことなど
である。(水素位置でも分布はゼロであるため図から省略した)

分子軌道計算の結果からは(TMTSF)₂⁺と比較して(BEDT-TTF)₂⁺の方がカルコゲン原
子位置での不對電子分布が大きいと言える。このことは、分子の長さがより長い
方がカルコゲン位置での不對電子分布を高めるのに有利であること、即ち電気伝導に
有利であると言えるのだろうか。更に進んだ研究が必要である。

d DME T塩の超伝導

Au(CN)₂, AuCl₂, AuI₂, AuBr₂をアニオンとして持つ塩では超伝導とSDWが圧力-温度
相図上にあらわれる。またSCN, I₃, IBr₂, I₂Br, I₂Br₂をアニオンとして持つ塩では対称なア
ニオンを持つ塩だけが超伝導を示すことが明らかにされた。AuBr₂塩については、TMTSF
塩やBEDT-TTF塩にもみられなかった性質がみられた。即ち常温から180K付近まで半導
体的でそれ以下金属的になり、1.9Kで超伝導になる。結晶構造との対応は今後の課題
である。

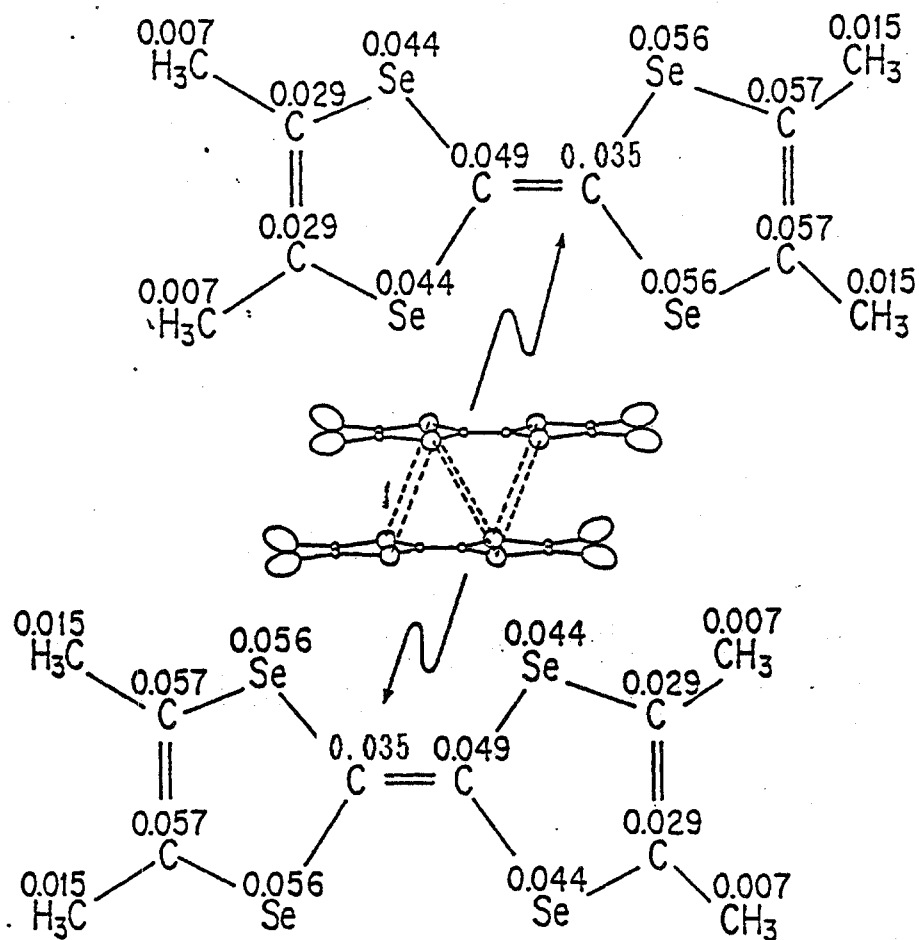
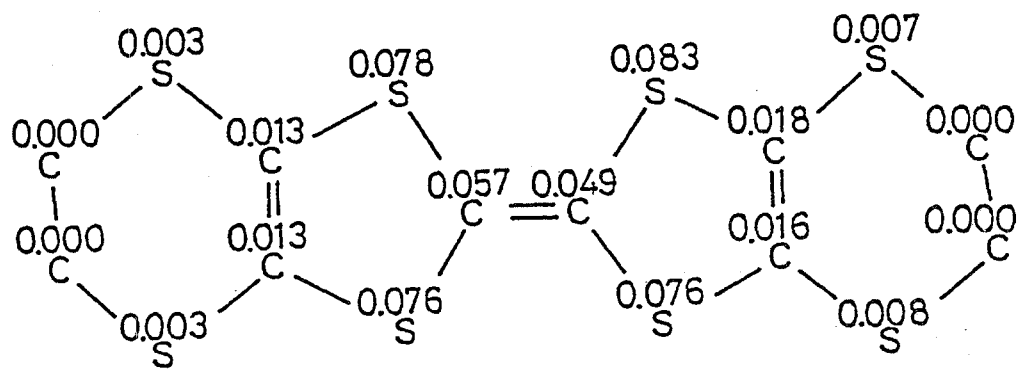


図 10 (TMTSF) $_2^+$
カチオンのスピン
分布。点線は考慮
された分子間の相
互作用を示す。

図 11 (BEDT-TTF) $_2^+$ カチオンのスピン分布。
(1 分子上の分布のみを示す。)



2.3 理論

2.3.1 緒言

有機合成金属は、その構成要素が通常の金属に比べて多く、しかもそのパラメーターの微小な変化によりその性質を劇的に変える。そのため適切な構成により、思いもかけない機能を実現させる可能性を秘めているが、同時にその示す現象を支配する結晶学的及び電子的構造、そのパラメーター等を一つ一つ突き止めつつ研究を進める必要がある。このためには合成、特性評価及び理論のグループが協力しあい、三者の間でのフィードバックにより研究内容を螺旋的に高めていく必要がある。理論は、構成分子の集合した系に対する固体物理学的理論と構成分子についての量子化学的理論をカバーすることが要請されているが、担当者のバックグラウンドから前者の側面を主として研究してきた。特に金属性を極低温まで保たせるための条件や合成金属が低温で取り得る各種秩序相の可能性の研究、現実の物質の示す秩序相の実現の機構及びその特性の解明等を行なってきた。これによって特性解明グループを支援すると共に、新しい合成金属及び新しい有機超電導体の構想のための指針を提供することが期待されている。

2.3.2 研究の手法

固体物理的及び量子化学的理論をつくることが目的で、これらの分野の様々な手法、例えばCPKモデル作製、大規模数値計算等を用いる。研究は概して新しく合成された系の新しい特性の解明に向かうが、まずその特性を担う実体的構造、つまり結晶構造及び電子構造等から基本的なものを抽出して系のモデルを作り、これから実験的に得られた新しい特性を解明することを目差す。この時基本的なものを洞察するセンスが重要である。物理的性質を導く方法は適切でありさえすればよく、使い古された初学的方法をもいとわない。定量的精度を必ずしも厳しく要求しない。しかしまた現象およびモデルが新奇であるため、新しい手法を要することも多い。しばしば大規模な数値計算が有効である。得られた結果と実験結果との比較によりモデルの妥当性を判断し、妥当なモデルを得るまでモデルを探索し、あるいは改良する。そしてそれがどのように現象を支配しているかを明らかにする。

2.3.3 研究の結果及び考察

- a 有機超電導体の超電導の理論を提出した。TTF分子では最高被占分子軌道(HOMO)の準位が全対称的分子内振動の規準座標と非常に強い一次の結合を持つ。

BEDT-TTF分子のHOMO軌道の特徴及びHOMOの原子軌道の係数が大きいためHOMOと強く相互作用する中心部のC-S及びC=C伸縮分子内振動の特徴はTTFのものと非常に似通っている(図12参照)。そこで β -(BEDT-TTF)₂X塩に対して全対称的分子内振動に媒介されたBCS的な電子間引力と、更にクーロン斥力とを取り入れた理論モデルを考え、臨界温度 T_c の理論式を導いた。TTF分子のHOMO準位と全対称モードとの結合定数等を借用すると、実験で見出されている $T_c = 1 \sim 8 \text{ K}$ が得られることが分かった。これにより少なくとも全対称的分子内振動が超電導のための電子間引力に主要な寄与を与えらる。と考えられる。

この機構は(TMTSF)₂Xにおいても、また最近その超電導性が発見された(DMET)₂Xにおいても働いていると考えられる。TTF類縁体ではないNi(dmit)₂分子からなる有機超電導体が2種発見されているが、この分子においても関係する分子軌道準位と全対称的分子内振動との相互作用が超電導形成に主要に寄与している可能性がある。

この結果は低温で金属性を持つ合成金属及び有機超電導体を構想する上で多くの重要な示唆を与える。より優れた有機超電導体を得るにはより強くHOMOと相互作用する全対称的分子内振動を持つ分子が必要である、そのフォノンのエネルギーはクーロンの斥力の効果を小さくする関係から小さい方がよい、等々である。

(TMTSF)₂Xの超電導がギャップレスである事を示唆するNMRの緩和率の実験データがあり、フェルミ面のネスティングによりクーロン相互作用の効き方が増大し、d波の電子対の超電導が実現している可能性を調べた。分子内振動との相互作用はS波の超電導だけを促進する。上記のNMRのデータが系の層状構造に由来する可能性をも調べる必要がある。また、 T_c の強い圧力依存性が有機超電導体の特徴であり、これを定量的に説明する必要がある。更にBEDT-TTF及びTMTSF分子でも結合定数を計算する課題が残っている。TTFにおける結合定数の理論値と実験値の差をうめる事も残された課題である。

b (TMTSF)₂X塩におけるSDW相転移の圧力及び陰イオン依存性のより精密な説明に成功した。これまで使ってきた簡単な二次元強結合電子帯にb方向の二次の高調波を導入してモデルを精密化し、SDWの存続条件を決めた所、 $\cos 2bky$ の係数である $\tau \cos$ がこの条件に $|\epsilon_0 - 2\tau \cos| < M_0$ (M_0 は絶対零度のSDWギャップ・パラメーター)という形で入り、既知の項 $\epsilon_0 = t_0^2 \cos^2 ak_F / 2ta(\sin ak_F)^2$ と同じ重要さをもつことがわかった。(TMTSF)₂Xの低温及び圧力下の構造に対してボルドー・グループによる電子帯パラメーターを使って $\tau \cos$ 及び ϵ_0 を計算して検討した所、 $X = \text{PF}_6$ の塩で

は隣合うTMTSF分子間のSe-Se接触が短縮するために $\tau_{\cos}$ は低温で大きくなり、圧力下で更に増大して上のSDW存続条件が破れ、その結果圧力下でSDWが消えることが分かった。 $X=ClO_4$ では常圧下で $\tau_{\cos}$ が大き過ぎてSDWが現われないことが明らかになった。以上からSDW消滅がフェルミ面のネスティングの悪化によることが確立された。

磁場誘起SDWにおける磁化を計算し、これが測定で見られるように激しい振動的振舞を示し、定量的にもおよそその一致する結果を得て（第13図参照）、磁場誘起SDWの機構についての筆者の理論を裏付けた。また、二次の高調波成分を取り入れて精密化した電子帯モデルを使って磁場誘起SDW相を研究して、まずSDW形成によるエネルギー利得や振動周期等について、定量的に改善し得ることが分かった。次にSDW相における電流担体の型を正しく与えるのに成功した。また、SDWサブフェイス間の相転移に多様な可能性があることを示した。これらの結果により物理現象として全く新しいこの現象の基本的性質が解明された。まだ磁場誘起SDW相内においてホール電圧の符号を逆転する異常、25テスラ以上での異常等の問題があるが、徐々に解決を計ればよい問題と考えられる。

c 第一期の末頃に提出したアイデアを発展させて(TMTSF)₂X塩における小周期の磁気抵抗の振動について定性的にほぼ満足できる説明を与えた。二次元導電面に垂直な方向の磁場下の一電子非摂動固有関数により、SDWが作る周期ポテンシャルの行列要素を計算すると、通常の行列要素の外に、TMTSFコラムの二量体化の結果、反転過程の行列要素が生じる。前者からSDWギャップのできるエネルギー域にランダウ電子帯と比較的大きいランダウ・ギャップができるが、後者から小さいギャップがランダウ電子帯中にでき、これが小周期の側定値に近い磁場周期でゼロになることが分かった。このギャップを熱励起された電流担体がZener tunnelingする機構により現象の重要な特徴があらかた説明できた。これにより、磁場誘起SDW相において大きい電流担体ポケットができるという解釈を排除した。但しホール係数や磁化におけるこの種の振動の有無、あるいはこの振動にSDWの存在が不可欠や否やといった問題点があり、引き続き研究する必要がある。

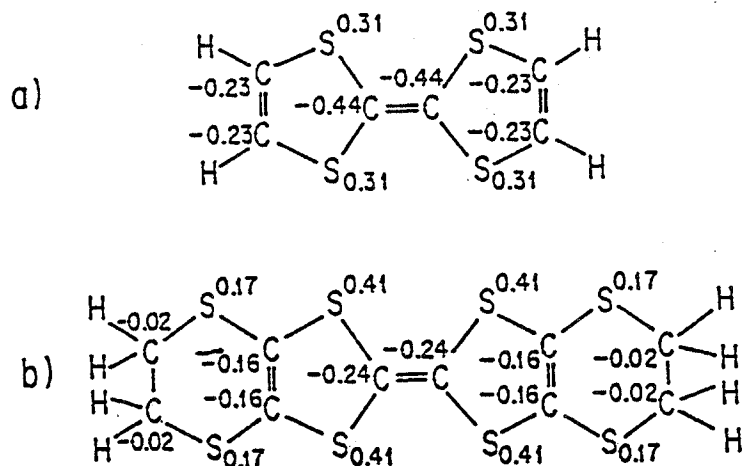


図 1 2 (a) TTFと (b) BEDT-TTFの化学構造。各原子につけた数値は各分子のHOMOを構成する P_z 原子軌道の係数である。

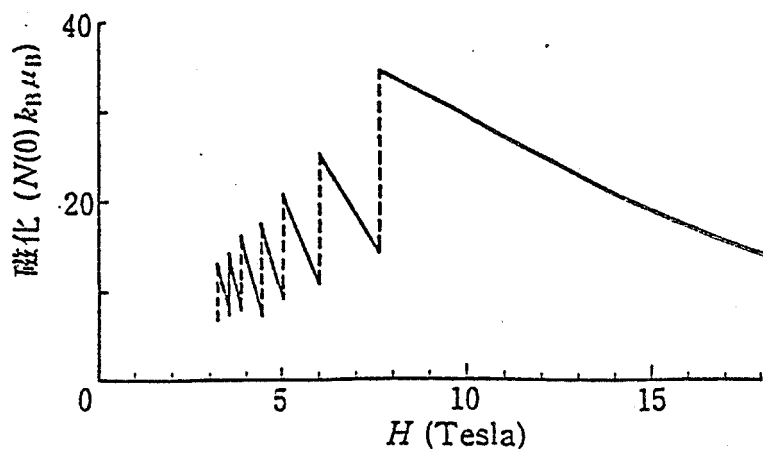


図 1 3 磁化の計算結果の例。

研究項目名	2	高分子合成金属に関する研究
研究実施機関名	繊維高分子材料研究所	
研究開発期間	第1期	昭和57年度 — 昭和59年度
	第2期	昭和60年度 — 昭和62年度

1. 第2期研究開発の要旨

1.1 第2期研究開発の目標

導電性高分子材料の導電構造の発現に関与する諸因子を解明し、新規導電性高分子の創出に資する。

1.2 第2期各年度の実施計画のポイント

昭和60年度

(1)多重共役系高分子

安定性の高い導電材料への基礎研究として無ドープ導電体を探索する。

①メタロフタロシアニン系では、電解反応による構造制御結晶化の可能性を追求する。

②ジアセチレンからのラダーポリマー合成では、触媒重合による中間体経由法を見極める。

(2)複素環共役高分子

ポリチオフェン及びその誘導体について系統的に合成化学的研究を進め、新規導電性高分子材料の創出を図る。

(3)特性評価

上記研究で得られたポリチエニレン等の導電性高分子材料の導電機構をポリフェニレンスルフィド (PPS) 等と対比しつつ解明する。

昭和61年度

(1)多重共役系高分子

①無ドープ導電体としての $[\text{CoPcCN}]_x$ 結晶の導電機構の解析及び合成面での拡充を図る。

②無置換ジアセチレンの基板上的 CVD による立体制御縮環反応の可能性を追求する。

(2)複素環共役高分子

易加工性導電性高分子を目指して、可溶性ポリチオフェンの研究を進める。固体及び溶液中における分光特性を比較検討するとともに、キャスト膜の特性を解明する。新規 3-置換チオフェンポリマーを合成し性質を調べる。

(3)特性評価

ポリチオフェン等の共役導電性高分子材料について電子構造の検討及び導電機構の解明を行う。

昭和62年度

(1)多重共役系高分子

- ①無ドーブ導電体としての μ -配位メタロフタロシアニン結晶系での化学構造－結晶構造－導電率の相関の解析と、より完全度の高い結晶化条件を探索する。
- ②フタロシアニン骨格の高分子化の可能性を追求する。

(2)複素環共役高分子

電解重合により新規複素環ポリマーを合成して導電性を調べるとともに、電気化学的並びに分光学的特性を調べる。また、電解重合以外の方法により新規な共役高分子を合成し、導電特性と材料特性を調べる。

(3)特性評価

ポリ(3-メチルチオフェン)等の交流導電率を測定し、分子間導電機構を検討する。

1.3 第2期研究開発の実績のポイント

(1)多重共役系高分子

- ①電解結晶化法により無ドーブで安定な μ -配位メタロフタロシアニン系導電性結晶を創出した。[CoPcCN]_xの場合、 $\sim 60\text{S/cm}$ で空气中放置2年後も導電率の変化が認められない。
- ②同結晶は、 π 電子が三次元的に重なるという従来知られていなかった導電構造を持つことを示した。

(2)複素環共役高分子

- ①有機溶媒に溶解し、易加工性の導電性高分子、ポリ-3-ドデシルチオフェンを世界に先駆けて創出した。さらに、ドーピング状態でポリマーが溶解しているドーバント/溶媒系を見出した。これらの系における基本的特性を明らかにした。
- ②ドーピング状態が安定な可溶性導電性高分子、ポリ-3-メトキシチオフェンとポリ-3-メチルチオチオフェンを創出し、その特性を明らかにした。また、化学酸化重合によりポリ-3-メトキシチオフェンを合成した。
- ③カチオンドーピングとアニオンドーピングの両方が可能な導電性高分子ポリ-3-フェニルチオフェンを創出した。吸収スペクトルよりポーラロンとバイポーラロンの生成を確認した。
- ④ 500S/cm の導電率を有するポリ-3-メチルチオフェンフィルムを合成した。種々の置換基を有するポリマーフィルムのスペクトル、サイクリックボルタモグラム(CV)を比較検討し、置換基の効果を明らかにした。
- ⑤ポリチオフェン系に対応して、アルキル置換ポリピロールを合成し、両者を比較検討した。

(3)特性評価

PPSの分子内導電機構については、バイポーラロン構造は存在せず、硫黄原子上のラジカルカチオン形成で説明できる。特に可視・近赤外域の光吸収挙動は直接バイポーラロン構造と結びつかず、ESR及び光照射下のESR測定等からラジカルの生成に関係していると思われるべきである。

ポリチオフェン及び脱ドーブの程度を変えたポリ-3-メチルチオフェンについて交流導電率を測定し、試料の不均一性に基づく緩和が観測されること、ドーピング

レベルによりMottの variable range hopping 機構と別の hopping 機構が存在することが明らかとなった。

1.4 未到達事項の問題点と解決の見通し

(1)多重共役系高分子

①結晶の完全度が低いために、X線結晶構造解析による一義的な座標決定が出来ず、新規導電機構が推論の域を出ていない。化合物拡充後、系を絞り込んで電解結晶化条件の詳細な検討を行えば、解決できよう。このことは、導電率を高めることにもつながるものと期待される。 $[\text{CoPcCN}]_x$ 系で、最高で200S/cmをマークしているので、高導電性結晶が得られる可能性は大きいと考えられる。

(2)複素環共役高分子

①溶液中のドーピング状態が一層安定な系を見出し、精密な物性測定を行う必要がある。現在までの経験を活かせば、このようなポリマー／ドーパント／溶媒系を創成することは可能と考えている。

②ポリチオフェン系を中心に新規有用な導電性高分子の創出を図る必要がある。

(3)特性評価

ドーピングレベルの高い状態（導電率の高い状態）では交流導電率の測定をマイクロ波やミリ波の領域まで拡張する必要があり、今後装置の導入が必要である。

2. 第2期研究開発の実績

(1) 多重共役系高分子

2. 1 緒言

多くの導電性高分子材料の不安定さは、ドーピングにより強制的にキャリアを発生させていることによる。そこで、安定な導電性高分子材料開発への手掛りを得るために、無ドーブで導電性が期待される μ -配位金属フタロシアニン及びポリアセンの合成を、前者では単結晶化に、また後者では正確な化学構造の実現に重点を置いて検討した。

2. 2 実験及び解析の手法

種々のフタロシアニン誘導体は、図1-1のルートで合成し、エタノール中で K^+ と反応させることにより $K^+ [M-nRPcX_2]$ 塩 ($M=Co, Fe; n=4, 8; R=H, NO_2, COOH, NH_2, CN, OCH_3, CH_3, X=CN, SCN$) とした。電解結晶化は、図1-2に示すセルを用いて、アセトニトリル溶液中支持電解質を添加せずに行った。

ポリアセン系ラダーポリマーの合成は、一置換ブタジインの触媒重合法と無置換ブタジインの基板上へのCVD法の2種を検討した。

2. 3 研究開発の結果及び考察

金属フタロシアニン等大環状共役化合物の高分子化による非ドーブ導電体の合成では、 $10^{-2} S/cm$ の固有電導度を持つ1次元高分子を生じると報告されている。 $K^+ [CoPc(CN)_2]^-$ からの脱CNについて、先ず検討した。この化合物が有機溶媒に可溶であることに着目し、結晶成長条件を制御しやすい電解結晶化を試みた。電位、電極面積、温度、濃度等の諸条件を検討した結果、文献値の数千倍の電導度 ($58 S/cm$) を持つ、長さ $\sim 1 cm$ の $[CoPcCN]_x$ の単結晶を得た (図1-3)。この単結晶の完全度については、X線回折で低角の反射しか認められなかったことから、かなり完全度が低く短周期秩序に欠けると考えられたが、微小領域の電子線回折では通常の完全結晶と同様にほとんどの回折を与えるため、極度にモザイク性の強い単結晶成長をしたと考えられる。X線回折の低角の反射強度から推定した分子配列では環状の π 電子が3次元的重なりを持つという興味深い導電構造 (図1-3) が示唆された。本結晶の電導度は極めて安定であり、空气中放置2年後も全く変化していない。また、本結晶は、原料中のカリウム等の不純物は全く含んでいないことがオ

ージェ分光により明らかにされ、更に、通常の1次元スタックを形成しているフタロシアニンとは異なり、後ドーピング不能であった。

電解結晶化条件の検討から同結晶の成長にはフタロシアニン環の酸化電位が必要なことを見出した。熱起電力、ESR等の検討から、ホール電導であること、1.2分子に1個という高濃度の導電スピンの($g=2.008$)が存在すること、温度依存性を含めて電導度は $\text{Ar}, \text{N}_2, \text{O}_2$ 等の雰囲気にはほとんど影響されないことを明らかにした。

次に合成面での拡充を図るために、種々の置換フタロシアニン(図1-1)を合成しそれらの酸化、還元電位を調べた(表1-1, 図1-4)。これらの置換フタロシアニン(nRPc)の $\text{K}^+ [\text{ConRPc}(\text{CN})_2]^-$ 塩について電解結晶化を試みた結果、 $\text{R}=8\text{-CH}_3\text{-}$ 及び $8\text{-CH}_3\text{O-}$ からは菱形の単結晶が得られた。また、従来の $\text{K}^+ [(\text{CoPc}(\text{CN})_2)]^-$ のみならず、 $\text{K}^+ [\text{CoPc}(\text{SCN})_2]^-$ からも針状の単結晶を育成できた。 $[\text{FePcCN}]_x$ の場合には微結晶であった。これら数種の試料について、分子構造—分子配列—導電率の関係を検討した結果、置換基が無く、面間垂直距離の小さいものが導電率が大きくなる傾向が認められた(表1-2)。

ポリアセン系ラダーポリマーの合成では、第I期最終年度に確立した合成法により得た中間体ポリマー、ポリエチニルアセチレンの閉環ラダー化反応を検討し、 800°C の熱処理で電導度 $7.8 \times 10^{-1} \text{S/cm}$, $E_a=0.005\text{eV}$ の黒色粉末を得た(表1-3)。また中間体ポリマーの合成条件、構造等の検討を行う中で、触媒重合法では中間体の立体構造制御は難しく、規則的な環化は困難であることが判明したので、次に、自己重合性ブタジインガスのエピタキシャル重合を検討した。ガラス、アルミ、グラファイト、いずれの基板上にも干渉色を示す(図1-5)程の均一な厚さの膜が得られたが、これらは二重結合のみから成り(図1-6)、特に、グラファイト基板上の薄膜は電子線解析から、グラファイト類似の配向を有することが判明した。脱水素することなく、二重結合のみからなるシート状配向膜になっており、且つ可視域吸収が弱いことから生成物はポリアセンオリゴマーと推定された。グラファイト基板上の薄膜については導電率の測定が困難であったが、ガラス基板上の薄膜は $\sim 10^{-7} \text{S/cm}$ の半導体的材料であった(表1-4)。

(2) 複素環共役高分子

2.1 緒言

導電性高分子は、高分子構造の化学的修飾により導電率が著しく低下し導電性高分子としての特性を失う。この点ではポリチオフエンは例外的であって、チオフェン環に置換基を導入しても導電率の大きな低下はみられない。高分子の一次構造と導電性の関係或いは置換基の導入による新機能性の賦与は導電性高分子の化学において興味尽きない問題であり、導電性高分子研究発展の基礎となるものである。そこで、当所ではポリチオフエン誘導体をいくつか合成し、特性を調べた。今期は特に可溶性導電性高分子とカチオンドーピング性の高分子について発展を図ることができた。

2.2 実験及び解析の手法

3-アルキルチオフエン及び3-フェニルチオフエンはアルキルマグネシウムブロミド及びフェニルマグネシウムブロミドと3-ブロモチオフエンとのニッケル触媒存在下におけるカップリングにより合成した。

電解重合は一室セルにおいて2極法により定電流下で行った。サイクリックボルタモグラムは Ag/Ag^+ を参照電極としてアセトニトリル中で測定した。ドーピング過程におけるスペクトル変化は 0.01mol/l の AgPF_6 と 0.1mol/l の Et_4NPF_6 を含むアセトニトリル中で銀線を対極として測定した。

2.3 研究開発の結果及び考察

第一期においては、3-メチルチオフエンを中心に電解重合条件の最適化を図り、 500 S/cm のフィルムを得たが、今期は得られたポリチオフエン、ポリ-3-メチルチオフエン及びポリ-3-エチルチオフエンについてFT-IR, SEM, サイクリックボルタンメトリ (図2-1), 可視-近赤外スペクトル (図2-2) で比較検討し、置換基の効果を調べた。ポリチオフエンでは2,5-ジチエニレン以外の不規則な結合様式が含まれていたが、アルキル置換体では不規則な結合様式は認められなかった。中性状態では置換基の立体効果と電子効果が重要であるが、酸化状態では電子効果が支配的になる。

炭素数 6~20 のアルキル基を3位に有するポリチオフエンを合成し、有機溶媒に対する溶解性について調べたところ、炭素数12のものが最も溶解性が大きかった。そこでポリ(3-ドデシルチオフエン)について詳しく調べた。重合度は90、導電率は 67 S/cm であった。サイクリックボルタモグラム (CV) についてみると (図2-3), as-grown フィルムと脱ドーピングした後に溶解、キャストしたフィルムではピークが二つあり、ドーピングポリマー溶液からキャストしたフィルムではピークが一本であった。後者を電解脱ドーピングした後CVを測定してもピークは一本のままであったことから、ピークが二本現れるのは高分子鎖の折り畳みが二通りあり、それが共役系の長さに影響しているためと推測される。as-grown フィルムはクロロ

ホルムに一部可溶であり、溶液のスペクトルを調べるとバイポーラロン状態で溶解していることがわかった (図2-4)。固体フィルムのスペクトルと比較すると $\pi-\pi^*$ 吸収が高エネルギー側に大きくシフトし、バイポーラロンによる吸収のシフトは小さいことから、フレキシブルな脱ドーピングした部分と剛直なドーピングした部分が共存しているものと考えられる。このスペクトルの濃度依存性から、高分子は単分子分散しているものと推測される (図2-5)。

ドーピング状態が安定な可溶性高分子として、ポリ(3-メトキシチオフェン) (PMOT) とポリ(3-メチルチオチオフェン) (PMTT) を電解重合により合成した。これらのポリマーは、ドーピング状態でジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンのような極性溶媒に可溶である。再沈澱したポリマー溶液のスペクトルはバイポーラロン状態に特徴的な形を示した。吸収ピークの吸光度はポリマー濃度に比例し、溶液中で単分子分散していることを示している。空気中における色の変化は極めて緩やかであり、2ヶ月後でも青色を保持し、5ヶ月後に紫色となった。また、キャスト膜の電位印加時のスペクトルは溶液中のものとやや異なった形を示した。しかし、バンド間遷移の吸収位置は溶液とフィルムで同じであった (図2-6, 7, 8)。この点ではポリ(3-ドデシルチオフェン)とは異なっている。サイクリックボルタモグラムによる酸化電位は、ポリチオフェン(PT)の0.7~0.74Vに対してPMOTは-0.20~-0.18V, PMTTは0.24~0.27Vであり、メトキシ基による大きな安定化効果が明らかになった (図2-9)。なお、PMOTとPMTTの重合度はそれぞれ79と7.4であった (表2-1)。

メトキシチオフェンの塩化第二鉄による酸化重合でポリ-3-メトキシチオフェンを合成した。このポリマーも有機溶媒に可溶であり、導電率は 10^{-2}S/cm であった。現在、特性の解明と導電率向上の研究を進めている。

共役置換基を有するポリチオフェンの例としてポリ(3-フェニルチオフェン) (PPT) を合成した。電解重合条件を検討したところ、 140S/cm の導電率を有するフィルムを得ることができた。ドーパント含有量はモノマー単位当たり0.19個であった。PPTはアニオンドーピングのみならずカチオンドーピングも可能であった (図2-10)。中性フィルムの吸収スペクトルではピークが2.25eVにあり、ポリチオフェン (PT) 及びポリ(3-メチルチオフェン) (P3MT) より0.2eV 低エネルギー側にシフトした。また、低いアニオンドーピングのレベルではポリチオフェン系では初めてポーラロンに相当するスペクトルを認めた (図2-11)。

ペンダント型のチオフェンを有する共役型高分子としてポリエチニルチオフェンの研究を行った。3-エチニルチオフェンを合成し、触媒重合によりポリマーを得た。ヨウ素ドーピング後の電導度は 10^{-3}S/cm であり、置換アセチレンとしては高い電導度を得られた (図2-12)。電解重合及び電解ドーピングでは導電性が発現しなかった。

ポリチオフェンに対応したポリピロール誘導体を合成し、置換基の効果を調べた。ポリメチルチオフェンはポリチオフェンより高い電導度を示したが、ポリ(3-メチルピロール) フィルムの電導度は $20 \sim 40 \text{ S/cm}$ であり、ポリピロールよりかなり低い。しかし、ポリアセチレンと置換ポリアセチレンのような大きな差はなく、ポリアルキルピロールが興味深い導電性高分子であることが分かった(表2-2)。

(3) 特性評価

2.1 緒言

導電性高分子の導電機構については、ソリトン、ポーラロン、バイポーラロン等が提唱され、個々の物質についてはその存在が証明されてきている。PPSについてもポーラロン・バイポーラロンの存在を光吸収から提唱したグループもあるが、他の測定で確かめられただけではなく不明な点が多い。

分子間の導電機構についてはポリアセチレンについていくつかの研究があるが他は殆ど不明といってよく、導電性高分子材料の発展のためには今後この分野の研究の展開が必要である。

2.2 実験及び解析の手法

光照射ESRについては、 1 kW キセノンランプからの光を紫外透過及び近赤外透過フィルタを通して照射し、その後のESR信号の変化を観測した。

交流導電率の測定については図3-1のような装置を試作し、周波数 $DC \sim 100 \text{ kHz}$ 、温度 -196°C ～室温の範囲で測定した。測定に供した試料を表3-1に示す。

2.3 研究開発の結果及び考察

(1) PPSの電子構造

SO_3 をドーブしたPPSの光吸収スペクトルは図3-2に示したように、 1.0 eV と 3.1 eV 付近に2つのピークが現れ、ドーブ量の増加と共にその強度は増える。一方スピン密度はドーピングと共に単調に増大するのみで、バイポーラロンの出現によるスピン密度の減少を示さない(図3-3)。このため、光照射下でのESRの変化を調べたところ図3-4のように光照射により同一信号が変化することが分かった。これから光吸収スペクトルとESR信号とは同一の電子構造を反映していることが確かめられた。またPPSのモノマーと同様の電子構造を持つと考えられるdi-p-tolyl sulfide は図3-2と同様のスペクトルを示すことから、この光吸収スペクトルはS原子上のラジカルチオンの存在により現れるものと考えられる。光吸収スペクトルのみではバイポーラロンの存在を特定できないことを示している。

なおS原子上のラジカルチオンがどのようなようにして導電率に寄与しているかその機構は現在のところはっきりしていない。他の材料で存在するといわれているポーロン・バイポーラロンについても(ソリトンを除き)その運動の機構は実験的に把握されていない。可視・赤外・遠赤外・マイクロ波等の広い範囲にわたるスペクトルの測定が必要である。

(2) PT類の交流導電率

S1, S3の交流導電率 σ_{TOT} の測定結果を図3-5, 図3-6に示す。測定された σ_{TOT} は緩和による成分 σ_{REL} と直流成分 σ_{DCO} 及び交流成分 σ_{AC} (周波数と共に単調に増加する成分)に分けられる。

緩和による σ_{REL} は試料内でのキャリア分布の不均一性に基づくMaxwell-Wagner効果で説明できる。図3-7に試料S4についての ϵ^* ($\sigma^*_{TOT} = \sigma_{DCO} + i\omega\epsilon_0\epsilon^*$, σ_{AC} は無視できる領域)の測定結果を示す。ここで $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ である。分散媒及び分散質の導電率 σ_1 及び σ_2 , 分散質の割合 q を求めた結果を表3-2に示す。 q がほぼ一定であることからMaxwell-Wagner効果であることが支持されよう。

σ_{TOT} から σ_{REL} 及び σ_{DCO} を除いた交流成分 σ_{AC} について週波数(f)依存性をみるとS1については $\sigma_{AC} \propto f^{0.72}$ となり, またほぼ温度 T に比例して変化することからMottのvariable range hoppingによるものと考えられる。(図3-8)。一方S2, S3, S4については $\sigma_{AC} \propto f^s$ とした時, $s=0.56-0.62$ であり(例として図3-9), 温度依存性は図3-10に示す如くArrhenius型になる。また σ_{DC} と σ_{AC} の活性化エネルギーは異なる。

PT(S5)の試料についても $s=0.43$ と小さいが他の結果はS2~S4と同様である。表3-3にまとめて示す。ドーピングレベルのある程度高い試料については, σ_{DC} が T^n に比例しないためKivelsonのintersoliton hopping modelとも合わない。そこで刺激を電気変位に, 応答を電場にとった時の緩和函数に分数指数型の $\phi(t) = \exp[-(t/\tau_p)^{1-s}]$ を仮定すると $\sigma_{DC} \propto \exp(-E/k_B T)$, 及び $\sigma_{AC} \propto f^s \exp(-E(1-s)/k_B T)$, で与えられる。 E は活性化エネルギーである。表3-3に示すように E_{AC} と $E_{DC}(1-s)$ はよく一致しており, S2~S5の試料はこのモデルでよく説明できる。

(3) 可溶導電性高分子の溶液状態での交流導電率

溶液状態で交流導電率を測定するセルを試作し, 測定を開始した。

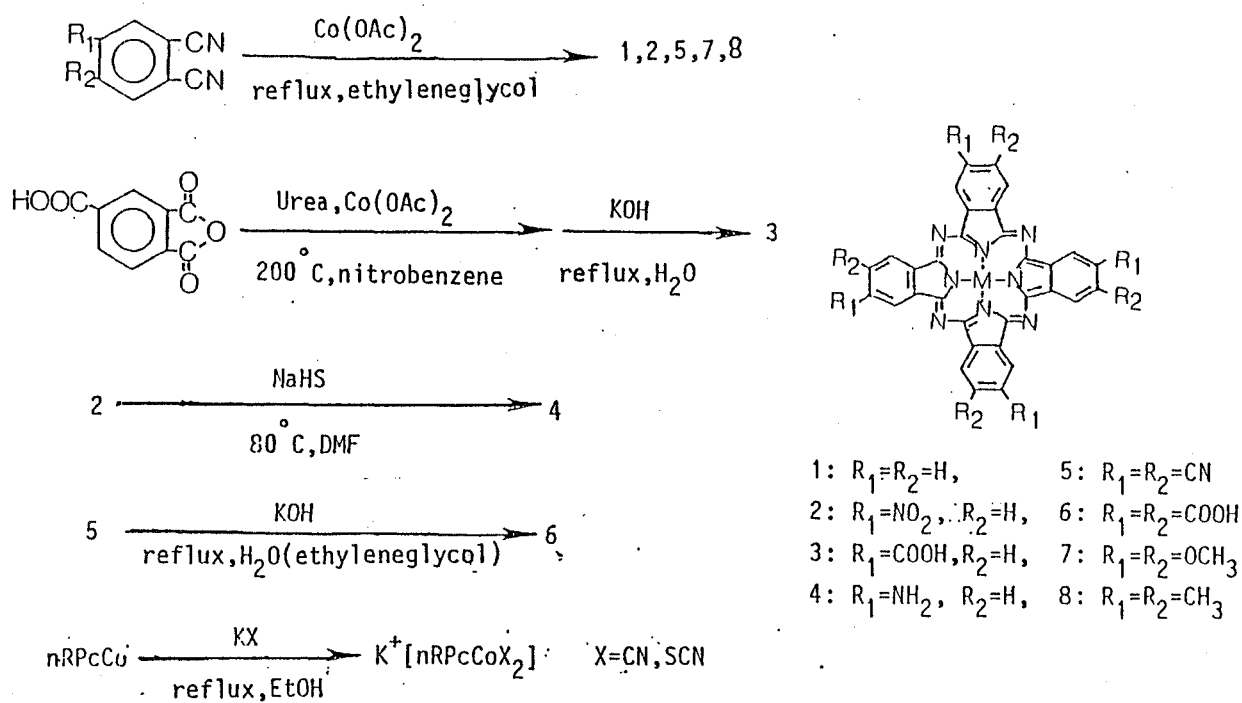


図 1 - 1 . フタロシアニンの合成スキーム

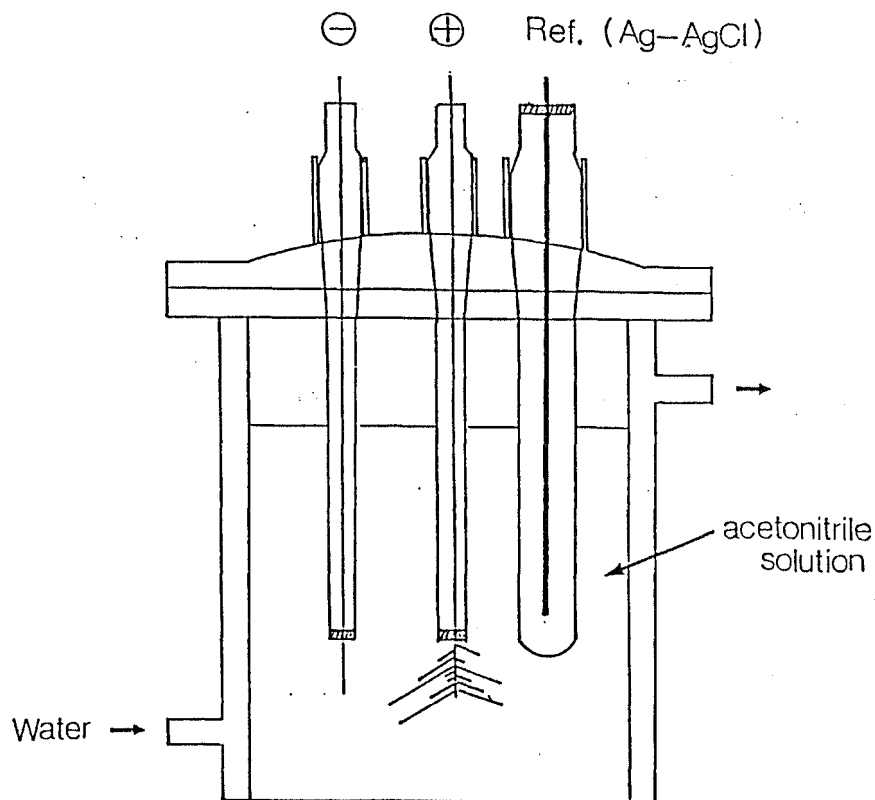


図 1 - 2 . 電解結晶化装置の模式図

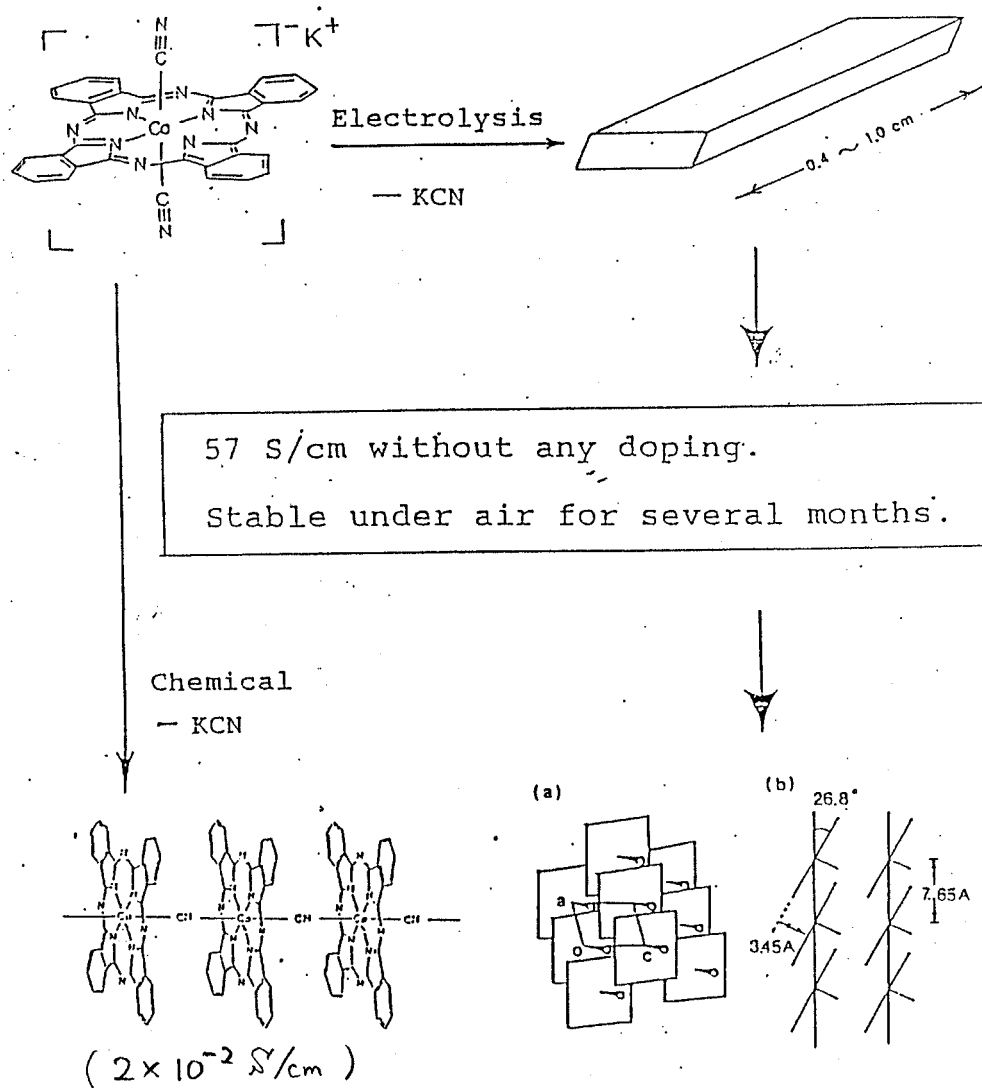


図 1 - 3. 電解結晶化法と化学的脱 KCN法の比較

表 1 - 1. 種々のコバルトフタロシアニン KCN塩の
アセトニトリル溶液中での酸化還元電位

compound	P^+/P (V vs. Ag-AgCl)
$K^+[PcCo(CN)_2]$	1.10
$K^+[8CH_3OPcCo(CN)_2]$	0.65
$K^+[8CH_3PcCo(CN)_2]$	0.63
$K^+[4NH_2PcCo(CN)_2]$	0.59
$K^+[PcCo(SCN)_2]$	0.98

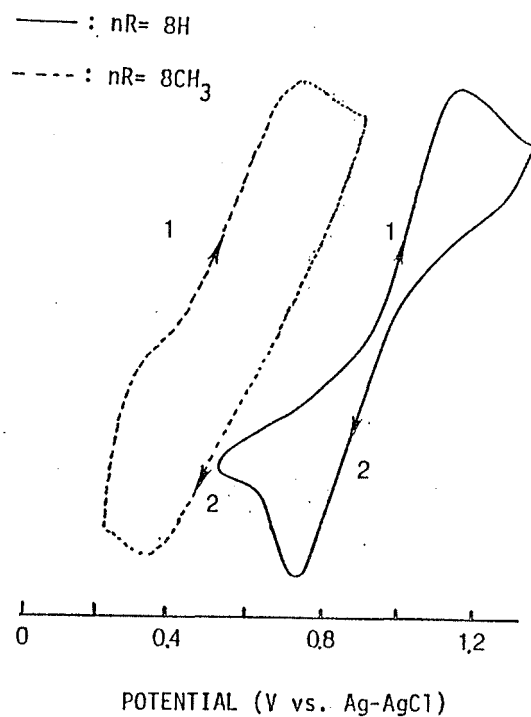


図 1 - 4 . アセトニトリル中でのCV曲線

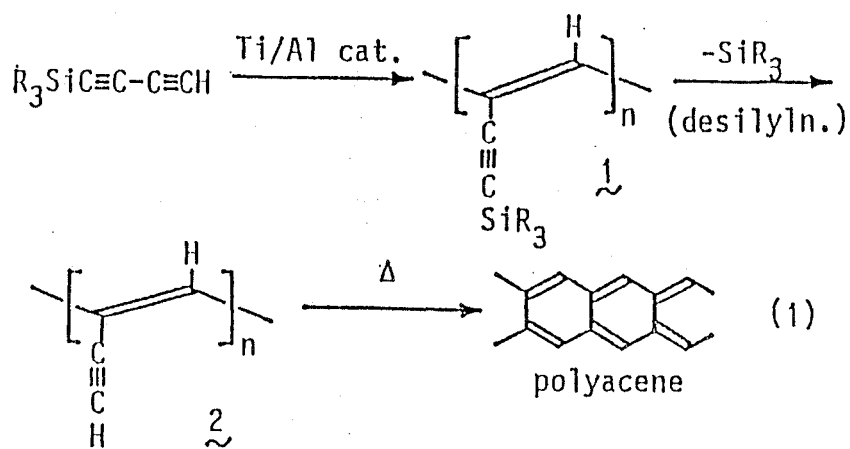
表 1 - 2 . μ - 配位金属フタロシアニンの導電率

Compound	σ_{RT} (S/cm)	E_a (eV)	sample form
PcCoCN	5.7×10^{-1}	0.04	single crystal a)
	6.0×10^{-1}	0.02	pressed disk b)
PcFeCN	4.0×10^{-1}	0.20	pressed disk b)
$8CH_3PcCoCN$	7.0×10^{-8}		pressed disk c)
PcCoSCN	2.3×10^{-3}		pressed disk b)

a) along the longer direction of the crystal growth
measured by four probe method

b) measured by Van der Pauw four probe method

c) measured by two probe method



Synthetic route of polyacene

Samples	Heat temp.* (°C)	Conductivity (S/cm at 25°C)	Activation Energy Ea (eV)
PTEBS	—	3.2×10^{-11}	—
desilylated PTEBS (2)	—	6.4×10^{-8}	—
	300	6.6×10^{-8}	—
	500	1.3×10^{-7}	—
	600	6.3×10^{-2}	2.5×10^{-2}
	700	1.1×10^{-1}	1.8×10^{-2}
	800	7.8×10^{-1}	5.1×10^{-3}

*) for two hours

表 1 - 3.

触媒重合法で
得られたラダ
ーポリマーの
導電率

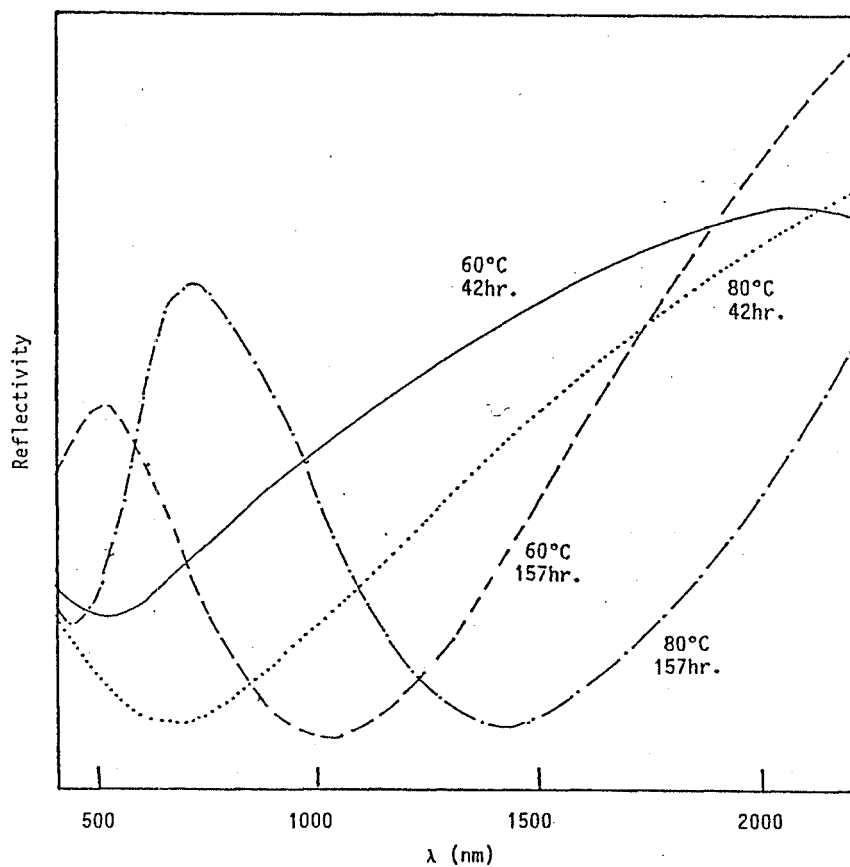


図 1 - 5.

ブダジインの
CVDにより得
られた薄膜の
反射スペクト
ル

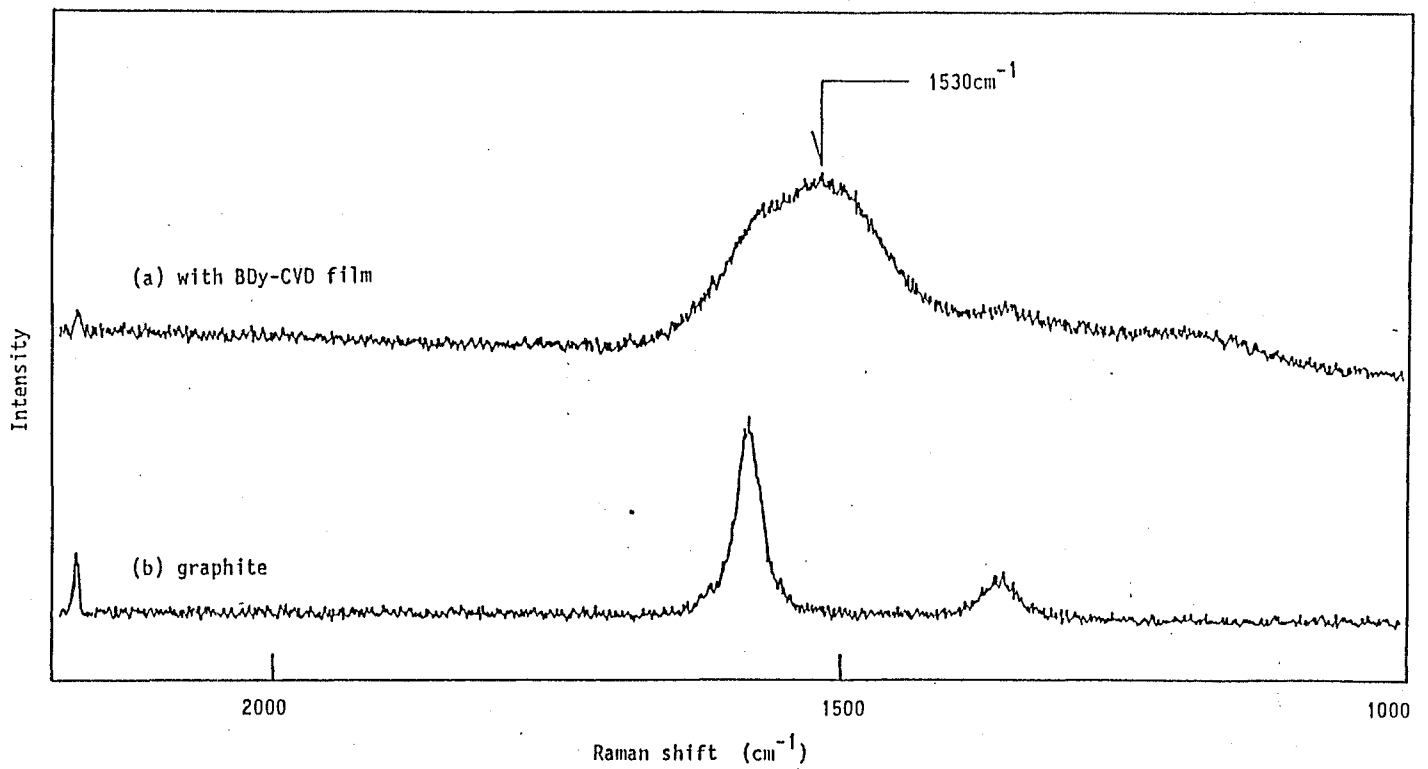


図 1 - 6 . プタジンの CVDフィルムのラマンスペクトル

表 1 - 4 . プタジン CVDフィルムの導電率

Surface conductivity σ_s	$< 10^{-13} \text{ S}$
Volume conductivity σ_v	$\sim 10^{-7} \text{ S/cm}$

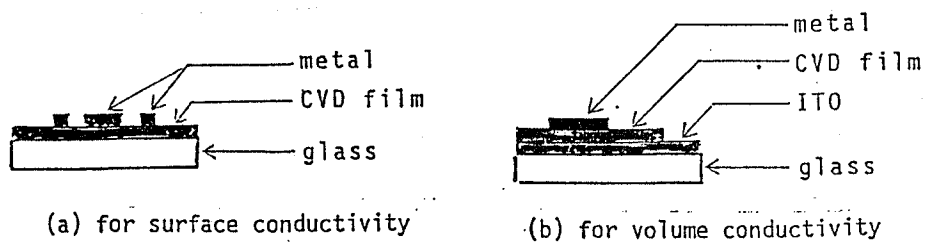
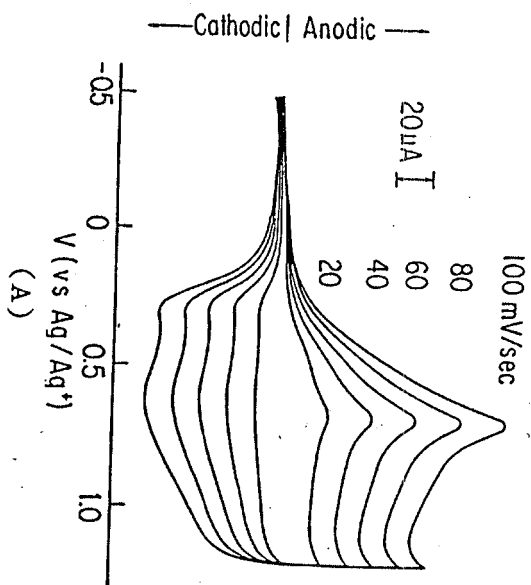


表2-1 PMOT, PMTTとPTの比較

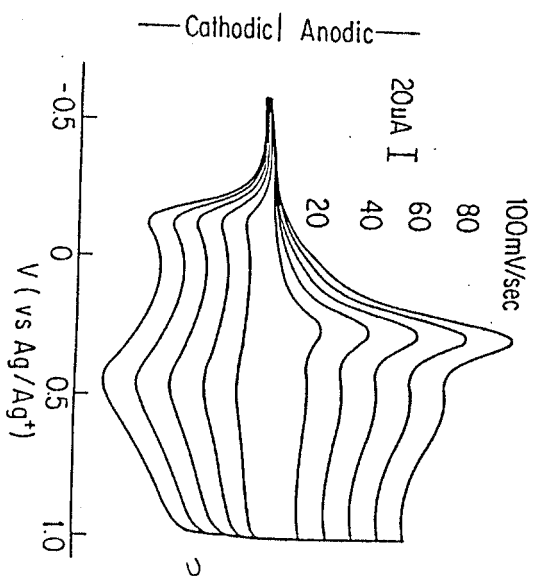
	PMOT	PMTT	PT
酸化電位 (V)	-0.20--0.18	0.24-0.27	0.70-0.74
重合度 (P n)	79	7.4	—

表2-2 3-メチルピロールの電解重合

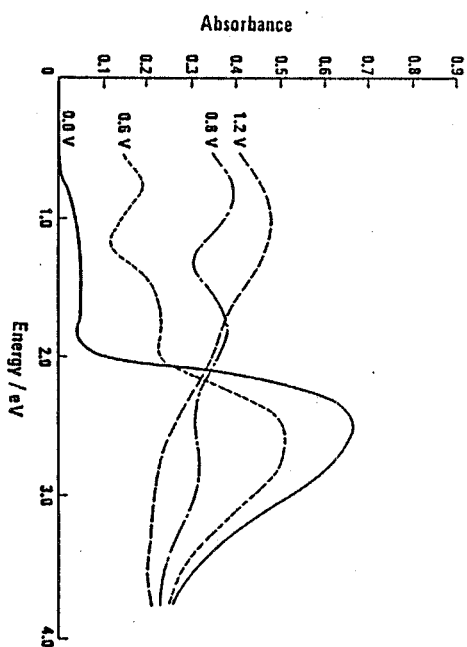
溶 媒	電解質	電導度 (S cm^{-1})
ニトロベンゼン	Bu ₄ NBF ₄	21
"	Et ₄ NC10 ₄	44
"	Bu ₄ NPF ₆	(粉末)
プロピレンカー ボネイト	Et ₄ NBF ₄	22
"	Et ₄ NC10 ₄	24
ベンゾニトリル	Et ₄ NC10 ₄	13
アセトニトリル	Et ₄ NBF ₄	3



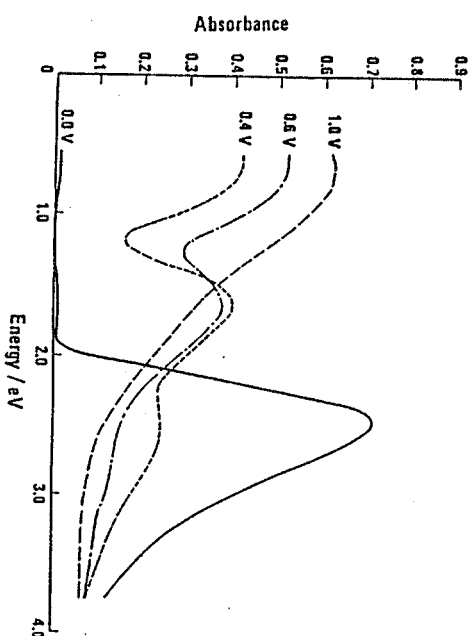
(A): 30 nmの厚みをもったPMTフィルム



(B): 40 nmの厚みをもったPMTフィルム



(A): PMTフィルム



(B): PMTフィルム

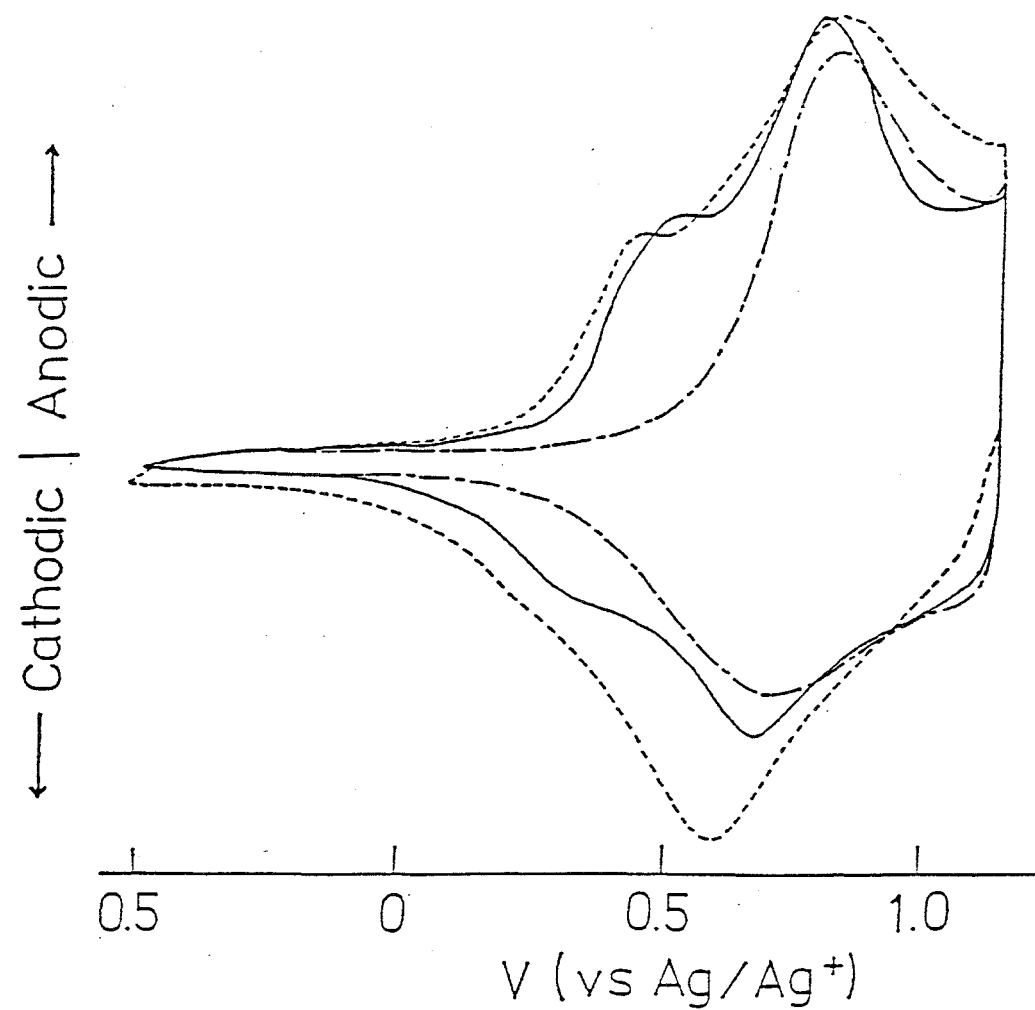


図 2-3 ポリ(3-ドデシルチオフェン)のサイクリックボルタモグラム

—— as-grown, ——— cast from oxidized-polymer solution,
 ----- cast from neutral-polymer solution.

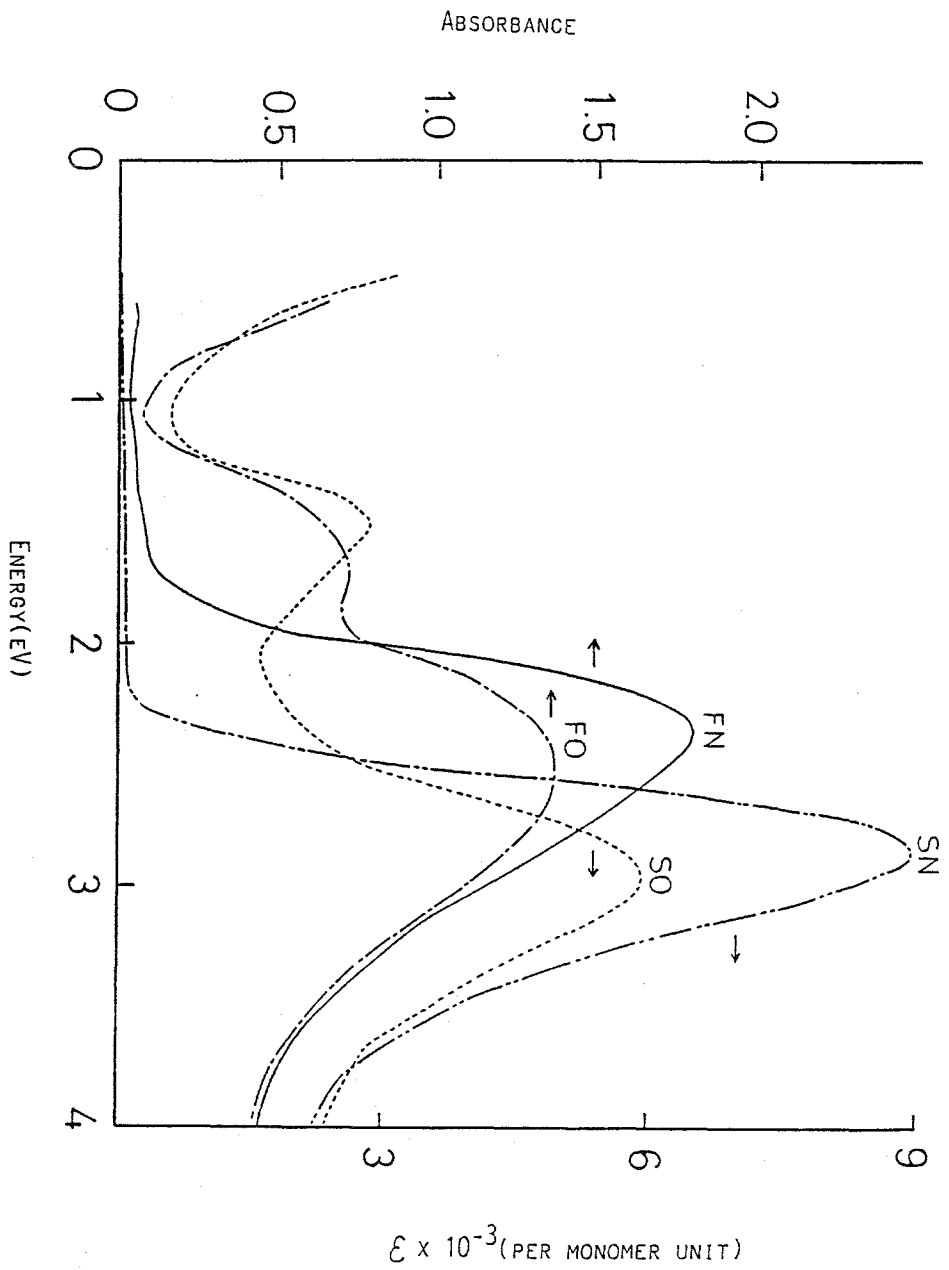


図 2-4 ポリ(3-ドデシルチオフェン)のサイクリックボルタモグラム

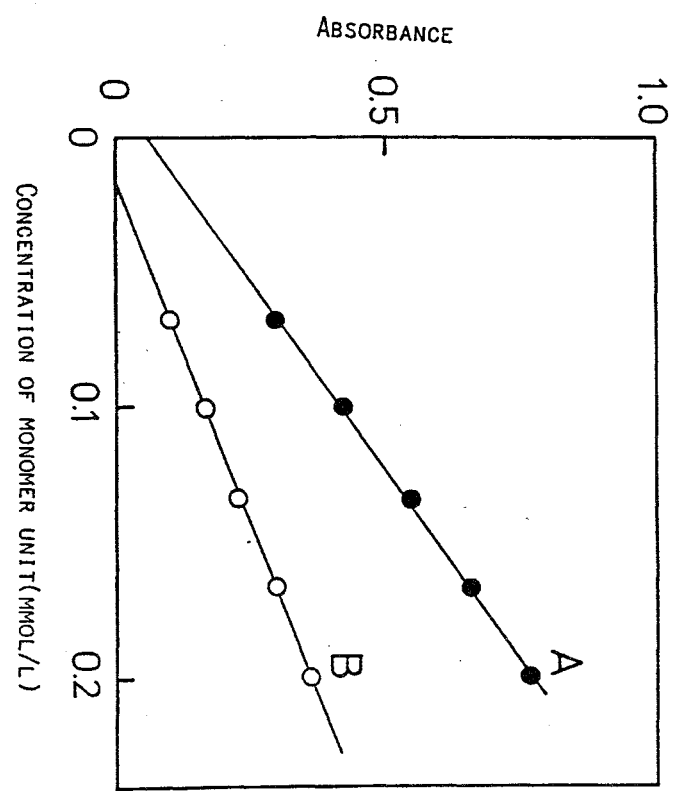


図 2-5 吸光度の濃度依存性

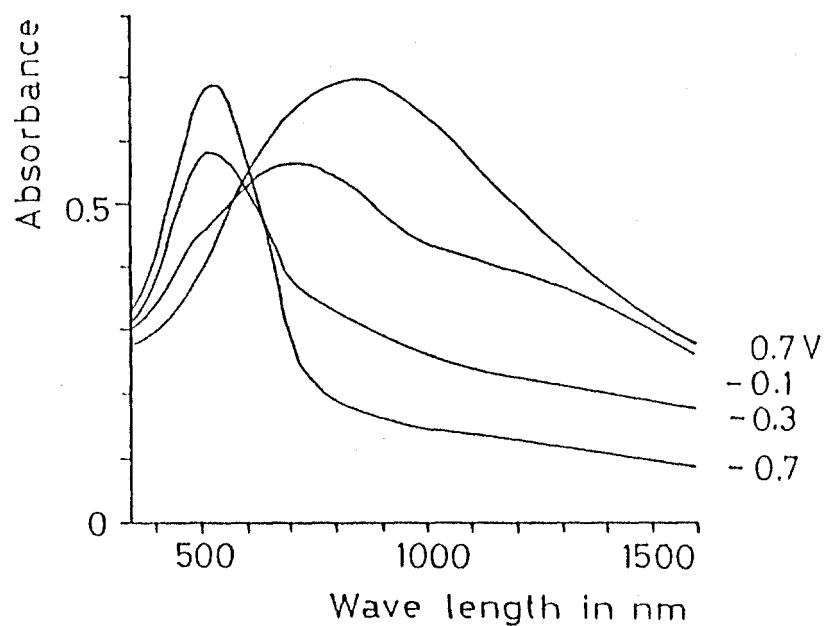


Fig. 2-6 Absorption spectra of PMOT film at various voltage

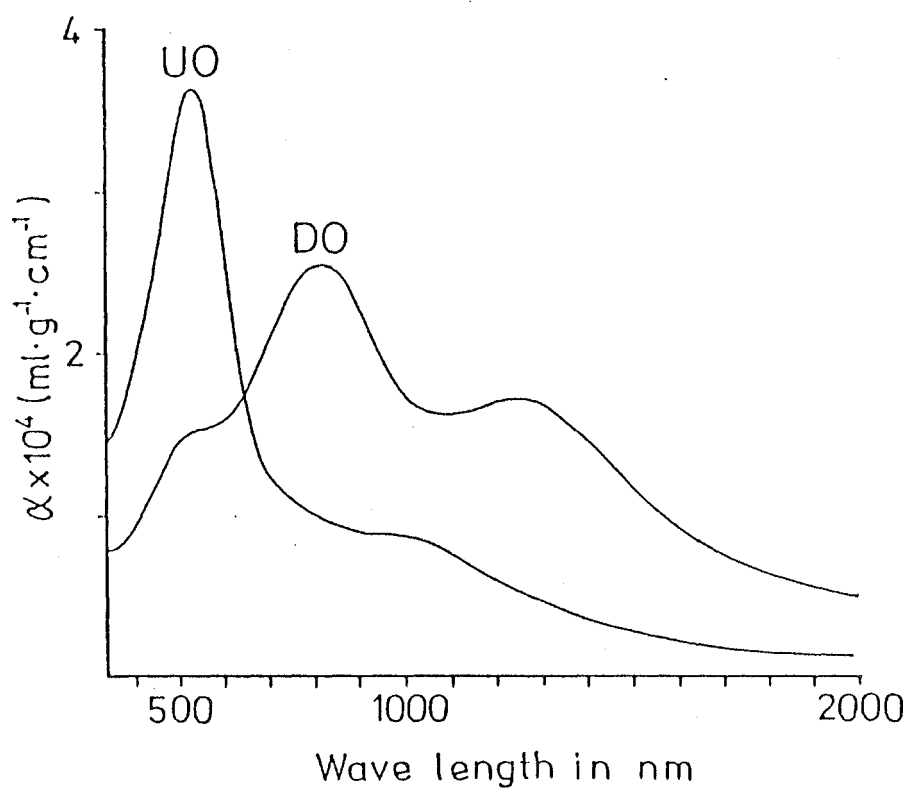


Fig. 2-7 Absorption spectra of doped and undoped PMOT solutions

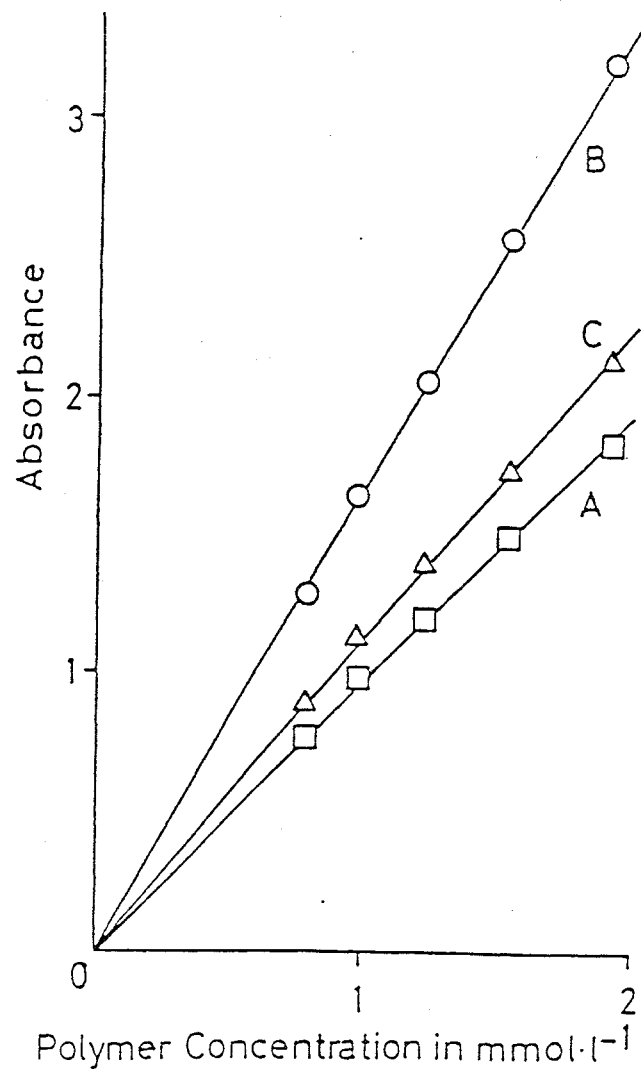


Fig. 2-8 Concentration dependence of absorbance for doped PMOT solution

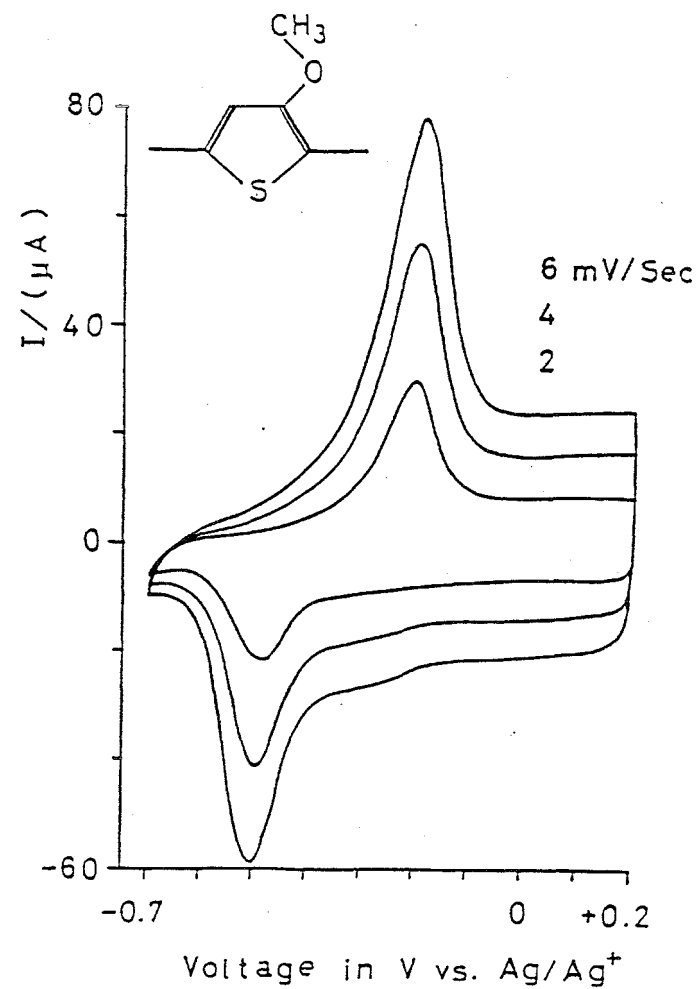


図 2-9 ポリ(3-メトキシチオフェン)のサイクリックボルタモグラム

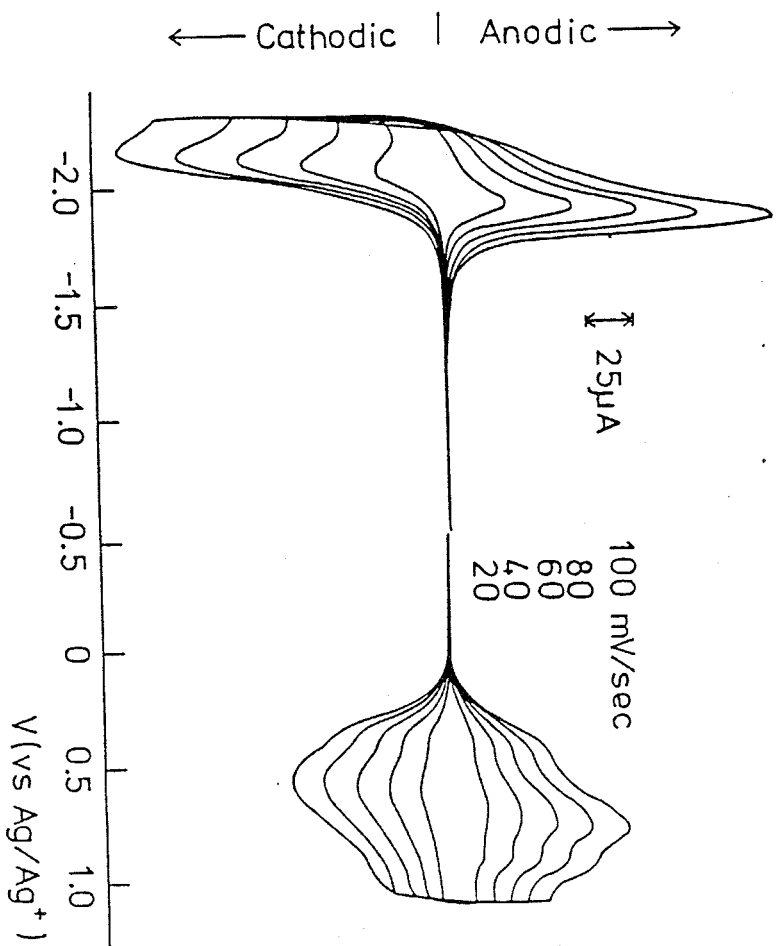


図 2-10 ポリ(3-フェニルチオフェン)のサイクリックボルタモグラム

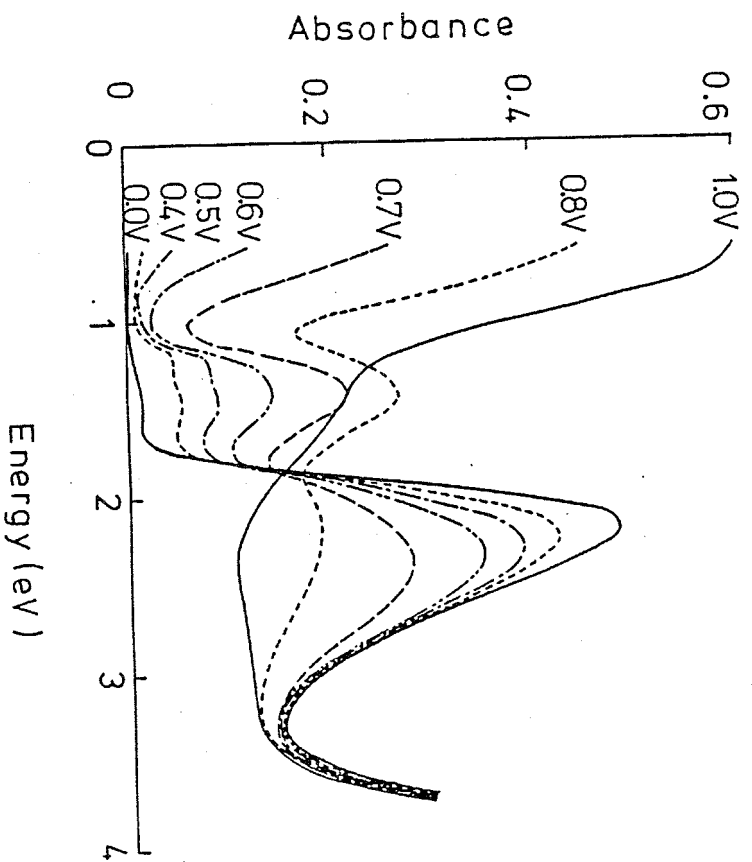


図 2-11 ポリ(3-フェニルチオフェン)のスペクトル変化

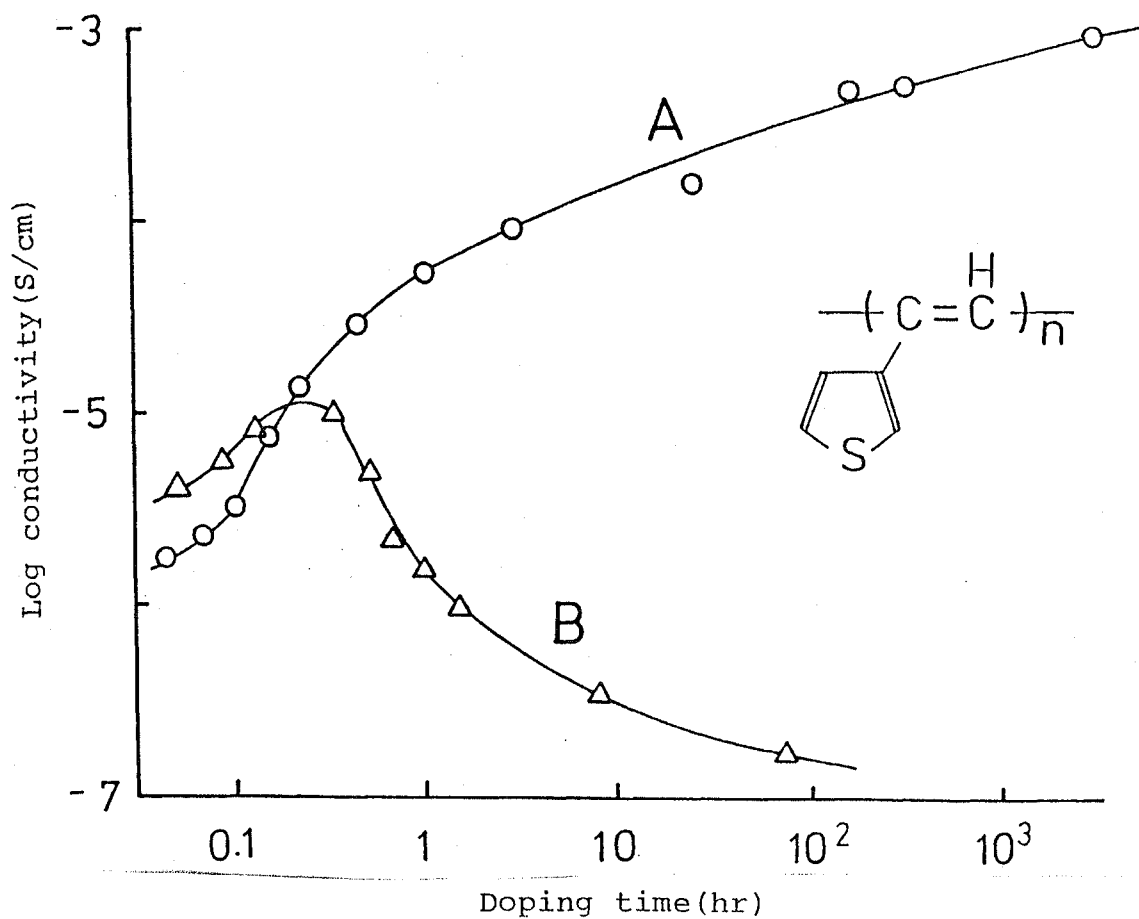
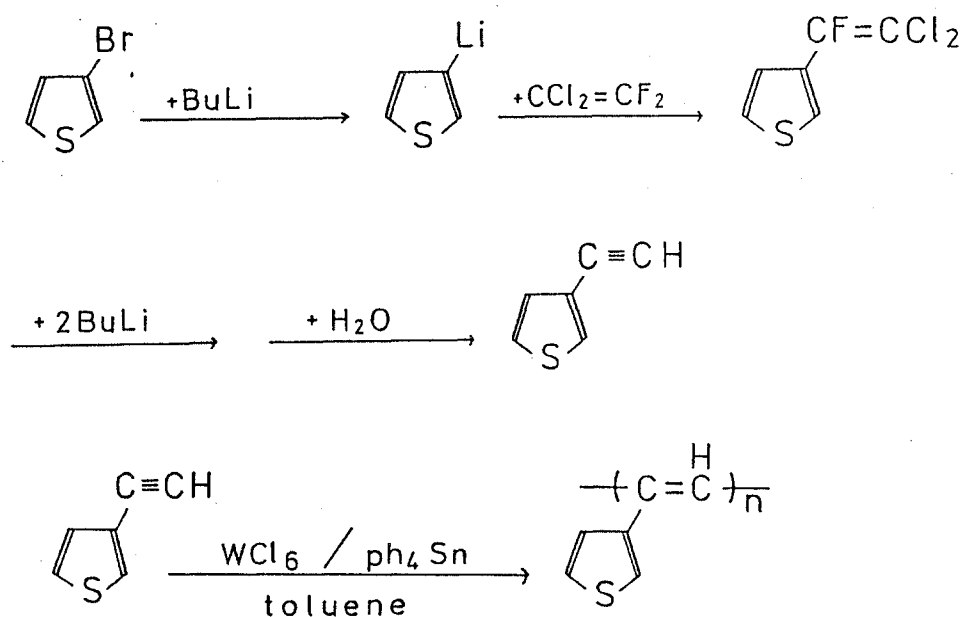


図 2-2 ポリ(3-エチニルチオフェン)のドーピングによる導電率変化

A: I₂-doping, B: SbF₅-doping

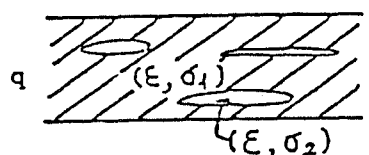
表 3-1. P3MT 及び PT の膜厚と
室温における直流導電率。

	物質	膜厚	直流電気伝導度 (室温)
S1	P3MT	1.9 μm	$3.3 \times 10^{-9} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$
S2	P3MT	4.1 μm	$9.7 \times 10^{-9} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$
S3	P3MT	2.2 μm	$1.3 \times 10^{-8} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$
S4	P3MT	3.8 μm	$8.9 \times 10^{-8} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$
S5	PT	2.0 μm	$6.0 \times 10^{-8} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$

表 3-2. Maxwell-Wagner 効果を仮定して求めた分散媒及び
分散質の直流導電率 σ_1 及び σ_2 と分散質の体積分率 q 。

$$\epsilon_0 \Delta \epsilon = q \epsilon (\sigma_1 - \sigma_2)^2 / \sigma_2^2$$

$$\tau = \epsilon / \sigma_2$$

$$\sigma_{\text{DCO}} = \sigma_1 [1 - q(\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_2]$$


T(K)	$\sigma_1 (\text{s cm}^{-1})$	$\sigma_2 (\text{s cm}^{-1})$	q
291.9	4.8×10^{-7}	5.5×10^{-9}	3.8×10^{-3}
269.9	1.6×10^{-7}	2.7×10^{-9}	5.9×10^{-3}
249.9	4.8×10^{-8}	9.7×10^{-10}	5.9×10^{-3}
229.9	1.1×10^{-8}	2.0×10^{-10}	3.8×10^{-3}

表 3-3. S2-S5 の試料についての s と活性化エネルギー E_{DC} 及び E_{AC} 。

	$E_{\text{DC}} (\text{eV})$	$E_{\text{AC}} (\text{eV})$	s	$E_{\text{DC}}(1-s) (\text{eV})$
S2	0.40	0.17	0.62	0.15
S3	0.40	0.13	0.56	0.18
S4	0.35	0.19	0.58	0.15
S5	0.36	0.19	0.43	0.21

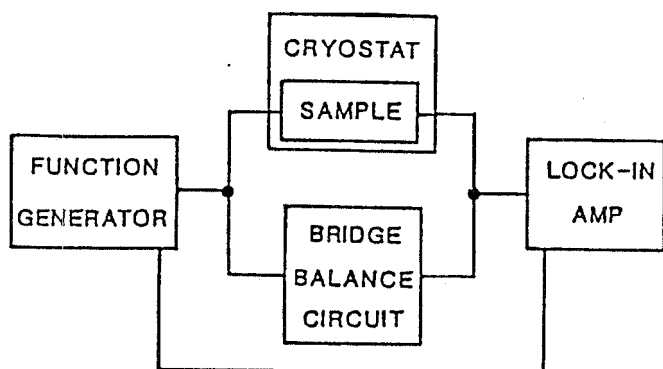


図 3-1. 交流導電率 (DC~100 kHz) 測定のプロック図。

Block diagram of the measurement system for a.c. conductivity

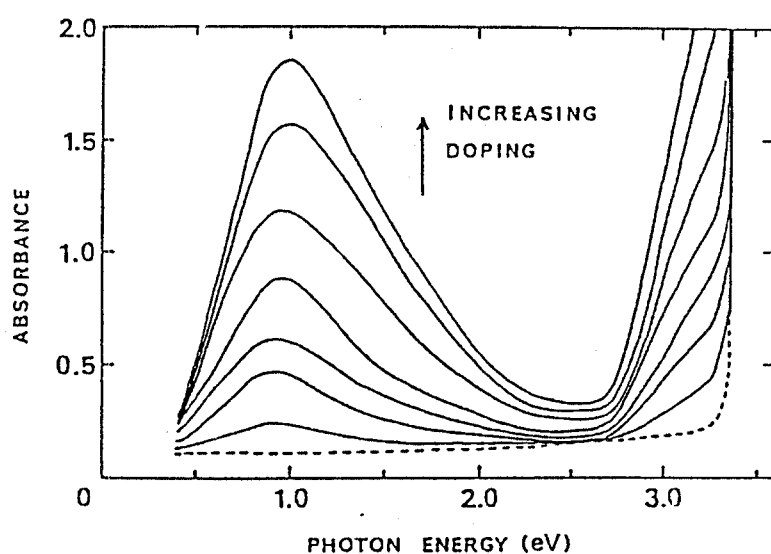


図 3-2. PPS フィルムの SO_3 ドーピングによる光吸収スペクトルの変化。1.0eV と 3.1eV 付近に 2 つのピークが現れる。

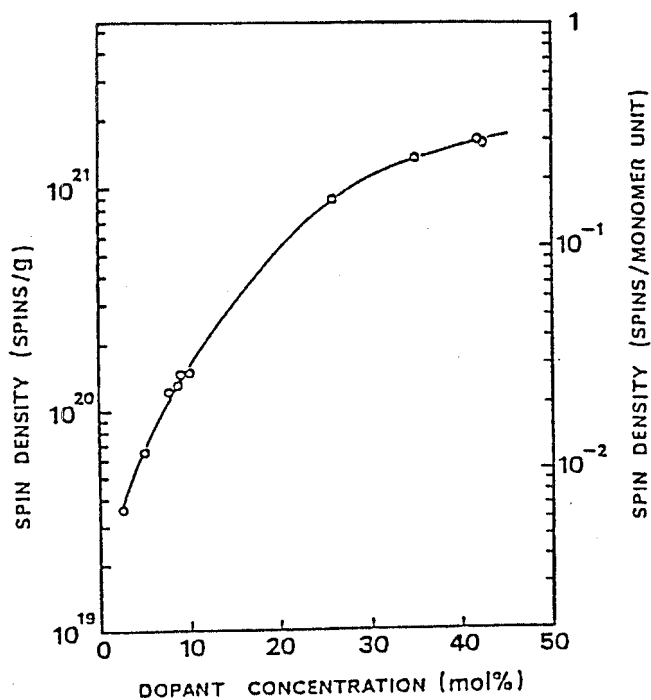


図 3-3. PPS- SO_3 系のスピン密度のドーパント濃度依存性。

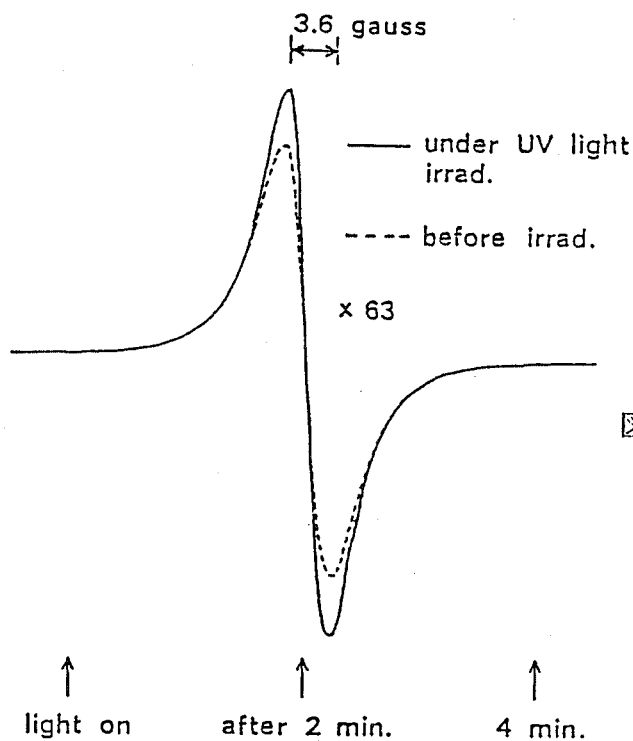


図 3-4. 紫外光照射による ESR スペクトルの変化。

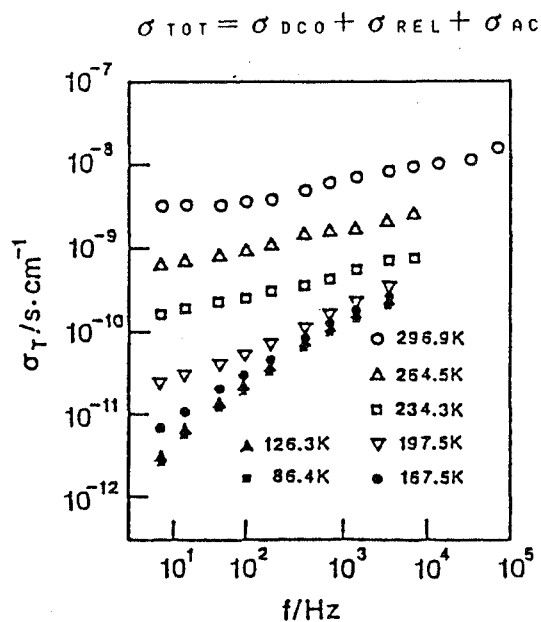
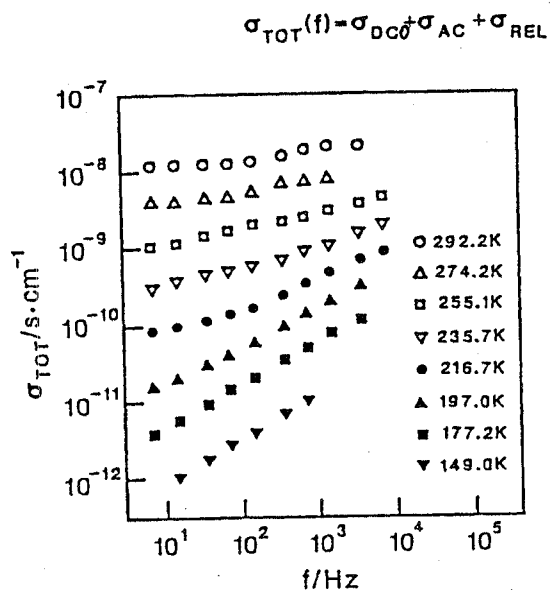


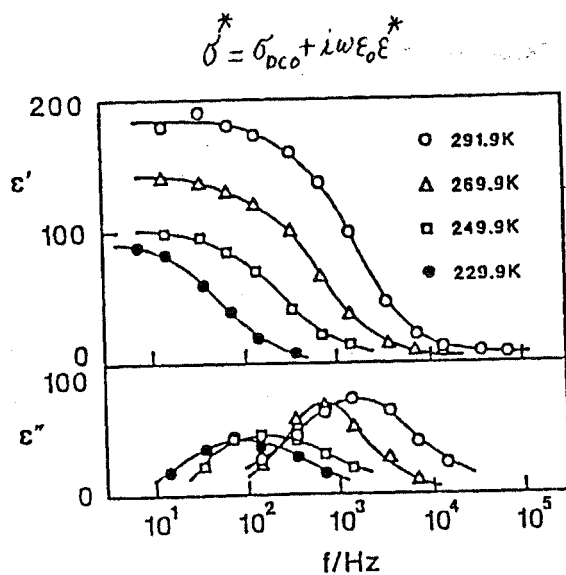
図 3-5. P3MT (1.9 μm) の交流導電率 σ_T の周波数依存性。

Plot of $\log \sigma_T$ versus $\log f$ for S1.



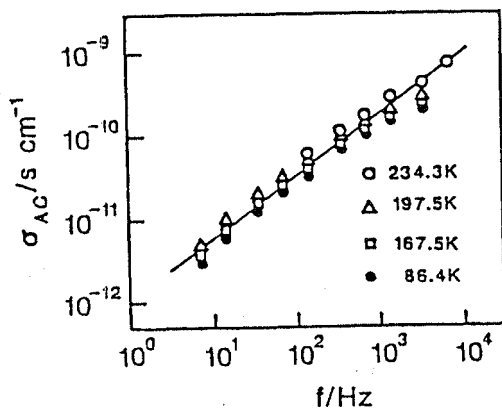
Plot of $\log \sigma_{TOT}$ versus $\log f$ for S3

図 3-6. P3MT (2.2 μm) の交流導電率 σ_{TOT} の周波数依存性。



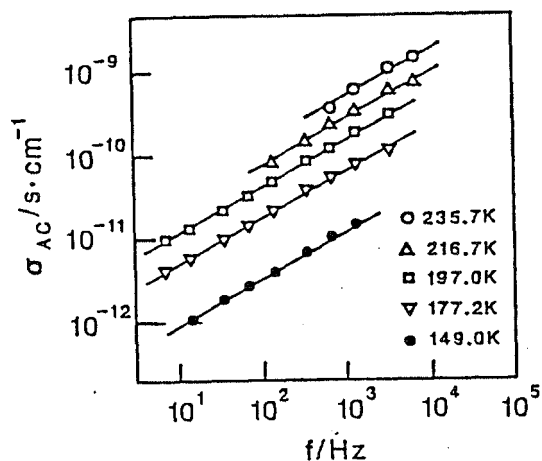
Plot of ϵ' and ϵ'' versus $\log f$ for S4.

図 3-7. P3MT (3.8 μm) の交流導電率のうち、誘電緩和部分の変化。



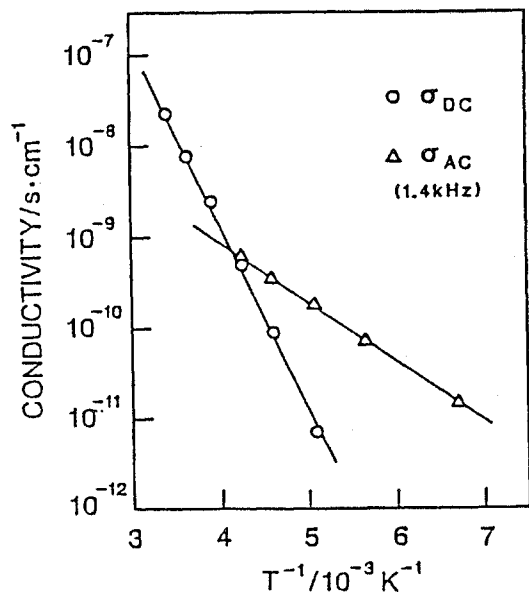
Plot of $\log \sigma_{AC}$ versus $\log f$ for S1

図3-8. P3MT (1.9 μm) の交流導電率のうち σ_{AC} の変化。温度依存性が小さい。



Plot of $\log \sigma_{AC}$ versus $\log f$ for S3

図3-9. P3MT (2.2 μm) の交流導電率のうち、 σ_{AC} の変化。温度依存性が大きい。



Plot of $\log \sigma_{DC}$ and $\log \sigma_{AC}$ versus T^{-1} for S3

図3-10. P3MT (2.2 μm) の σ_{DC} 及び σ_{AC} (3.5 kHz) の Arrhenius プロット。

研究項目名 3. 導電性高分子の分子構造制御に関する研究
研究実施機関名 高分子基盤技術研究組合 (旭化成工業株式会社)
研究開発期間 第1期 昭和56年10月～昭和60年3月
第2期 昭和60年 4月～昭和63年3月

1. 第2期研究開発の要旨

1. 1 第2期研究開発の目標

導電性高分子の分子設計と高次構造制御をねらいに、

- (1) 構造制御による高導電化、
- (2) 分子修飾によるヘテロ導電性高分子の安定性向上、
- (3) 低次元賦形性グラファイト素材の開発
を図り、実用形態に接近した導電性高分子材料を開発する。

1. 2 第2期各年度の実施計画のポイント

- (1) 共役系高分子の高次構造制御による導電性向上
 - (a) 共役系高分子の配向手法、特にポリマー・ドーバント錯体のランゲミュア・プロジェクト (LB) 法による規則的分子配列化を図り、
 - (b) 高次構造と導電性との相関を検討し、高導電性の新素材を開発する。
(昭和60、61、62年度)
- (2) ヘテロ導電性高分子の安定性 (高導電化)
 - (a) ポリビニルスルフィド (PVS) 及びその共重合体について、分子構造、重合度と導電性の相関を調べ、かつ、
 - (b) 熱及び酸素安定性に優れたPVS系高分子を合成し、導電性、安定性、賦形性の総合評価を行う。
(昭和60、61、62年度)
- (3) 低次元賦形性グラファイト
 - (a) 一置換ジアセチレンモノマーを対象に、触媒重合、規則的分子配列重合 (LB膜重合) を行い、その固相重合又は環化反応挙動を調べ、ポリアセン系低次元グラファイトの合成法を確立する。
(昭和60、61、62年度)
 - (b) アセチレン系低分子化合物のCVD重合を検討する。
(昭和60年度)

1. 3 第2期研究開発の実績のポイント

- (1) 共役系高分子の高次構造制御による導電性向上
 - (a) 大面積化の可能な配向基板として延伸ポリエチレンフィルム基板を利用することにより、偏光性を示す配向 (CH)x の生成が確認された。
 - (b) また、新しい配向手法としてLB法を適用した一次元共役系高分子合成の検討を進めた。LB用モノマーとして、ジエチニルベンゼン (DEB) を分子末端に持つ長鎖カルボン酸の合成に成功した。このLB膜はUV光照射で重合し、SO₃ドーピングにより、電導度が絶縁体領域から 2.8×10^{-3} S/cmにまで増加した。さらに、層間における反応を防ぐため、水面上単分子膜にUV光照射を施し、反射スペクトルにより構造変化を調べた。また、アラキジン酸とのヘテロLB膜を作製した。
- (2) ヘテロ導電性高分子の安定性 (高導電化)
 - (a) PVSの電導度向上と安定化を図るべく、PVS主鎖内に飽和基又はピリジン環を導入したポリマーを合成し、その電導度、安定性を評価した。特にピリジン環導入PVSは、フィルム形成能及び電導度 ($\sigma = 0.18$ S/cm)、熱

安定性（熱分解温度 225° C）の向上が見られた。

(b) P V S の高導電化のため、trans-P V S を合成すべく、縮重合法を検討した結果、trans rich 体を得ることができた。重合度が低いために、電導度の著しい向上は見られなかった。

(c) そこで高重合度化を図るべく、触媒として Pd(0) 系錯体、溶媒として HMP A を用いた結果、より高重合度のフリースタンディングフィルムを得、 5.5×10^{-4} S/cm の電導度を得た。

(3) 低次元賦形性グラファイト

(a) 一置換ジアセチレンモノマーを出発原料とするポリアセン合成法の検討を行い、通常の触媒重合法では完全なポリアセンの合成には分子構造制御上の問題があることがわかった。そこで合成アプローチとして、分子構造制御された L B 法による合成検討を進めた。L B 膜の膜構造、光重合について調べた結果、L B 分子層間、層内に若干の乱れがあるものの、光重合により共役鎖長が約 20 程度のポリアセン前駆体ポリマーの生成を示すデータを得た。この光重合 L B 膜はドーピングにより、 5×10^{-4} S/cm の電導度を示した。

(b) 偏光 F T - I R スペクトル解析により L B 分子の配向を調べた結果、分子鎖平面は基板法線に対し、24° 傾き、基板の引き上げ方向にほぼ配向していることがわかった。

(c) 累積膜の層間での反応を防ぐために、水面上単分子膜の光重合、及びヘテロ L B 膜の光重合を試みた。特に、ヘテロ L B 膜中におけるジアセチレン基の重合様式に関する知見を得た。

(d) ジアセチレン系 L B 分子とアセチレン系 L B 分子の混合 L B 膜を作製し、重合挙動を調べた。また、ヘテロ L B 膜を作製し、熱処理を施した結果、電導度は 1×10^{-4} S/cm (I_2 ドーピング) であった。

(e) アセチレン系低分子化合物の比較的低温 (500° C) における C V D 法により、28 S/cm の高導電性炭素薄膜を得ることに成功した。

1. 4 未到達事項の問題点と解決の見通し

(1) 共役系高分子の高次構造制御による導電性向上

D E B を用いた L B 重合膜の光重合において、三重結合とベンゼン環との分子層間及び層内での反応を防ぐため、水面上単分子膜及びヘテロ L B 膜での重合検討が重要である。

(2) ヘテロ導電性高分子の安定性（高導電化）

P V S の導電性を向上させるためには、触媒、反応条件を更に検討して重合度を向上させる必要がある。

(3) 低次元賦形性グラファイト

分子層間及び層内での乱れのないポリアセン前駆体ポリマーを得るために、ヘテロ L B 膜を用いた重合検討が重要である。

2. 第2期研究開発の実績

2. 1 緒言

導電性高分子の物性は一次構造のみならず、配向性等の高次構造に大きく依存することが考えられる。(CH)_xの電導度だけに注目してみても、液晶配向面を利用して合成した高配向(CH)_xが、 $\sigma = 1.2 \times 10^4$ S/cm、Naarmanの高純度(CH)_xが延伸により、 1.7×10^4 S/cm という高電導度を発現しており、高次構造制御の重要性を示している。そこで我々はポリアセチレン系の共役系高分子の高次構造制御を図るために、(CH)_xの大面积化可能なエビタキシャル重合、LB法を利用した重合を検討した。また、近年活発に研究されているカルコゲナイド系ヘテロ導電性高分子のなかでも可溶性導電性高分子として期待できるPV Sを取り上げ、その電導度と安定性の向上のために、分子修飾、一次構造制御、高重合度化を試みた。さらに最近注目されているポリアセン等の低次元グラファイトは、ドーピングなしで一次元系の金属導電性を有することが提唱されている。特にポリアセンは、Kivelsonのバンド計算により、高温超電導体となる可能性が示唆されており、夢の新素材として興味深い研究対象になってきている。そこで一置換ジアセチレン誘導体を対象に、前駆体ポリマー経由のポリアセン合成を検討した。

2. 2 実験及び解析の手法

(1) 共役系高分子の高次構造制御による導電性向上

配向(CH)_xは一軸延伸ポリエチレンフィルム(延伸倍率6~7倍、厚み20 μ m)に、チーグラ触媒(Ti(OBu)₄-4AlEt₃) 0.25Mトルエン溶液を含浸させ、アセチレンガス650torrを導入することにより合成した。また、LB用モノマーとしてのジエチニルベンゼン(DEB)系長鎖カルボン酸は、DEBのエチニル基に長鎖アルケニル基を有機金属試薬を用いて結合し、オゾン酸化することにより合成した。

(2) ヘテロ導電性高分子の安定性(高導電化)

PV S及びその共重合体は、DMF又はDMSO中の縮重合により合成した。

(3) 低次元賦形性グラファイト

一置換ジアセチレン誘導体を出発原料として、溶液触媒重合又はLB膜光重合により、ポリアセン前駆体ポリマーの合成を検討した。前駆体ポリマーからポリアセンへの変換には熱重合法を適用した。

2. 3 研究開発の結果及び考察

(1) 共役系高分子の高次構造制御による導電性向上

(a) 高配向(CH)_xの作製

大面積化への展開が可能な配向基板として延伸ポリエチレンフィルム基板を用い、チーグラ触媒を含浸させてアセチレン重合を施すことにより、偏光性を示す配向(CH)_x生成を確認することができた。アセチレンガス導入と同時に cis (CH)_xの赤銅色の着色が観測され、室温で3日間保存後青色に変化したことから、室温で cis体から trans体に熱異性化したことがわかる。吸収スペクトルにおいてtrans(CH)_xの吸収 ($\lambda_{\max}=620\text{nm}$) が非常に弱いことから、ポリエチレンフィルム中の (CH)_x濃度が低いと言う結果を得た。

図-1に示す反射スペクトルから偏光特性を評価して (CH)_x配向を確認することができた。光学的異方性比 ($R_{\parallel}/R_{\perp}$) は約 1.8であり、ベンゼン結晶基板でのエピタキシャル重合における値 (2.0) と同程度であることは興味深い。

しかし、電導度のドーピング効果を発現させるためには、ポリマー基板に触媒をより多く含浸させてより高濃度の (CH)_xを合成することが必要である。

また、より高配向化させるために、さらに延伸倍率の高いポリマー基板を使用することも重要である。

(b) DEB系長鎖カルボン酸のLB重合

高導電化のためにはモノマーの分子配列による高次構造制御が重要とする立場から、LB法を適用した共役系高分子合成の検討を進め、重要な知見を得た。

まず、LB用モノマーとして、DEBを分子末端に有する長鎖カルボン酸 (15-DEBA) の合成に成功した。図-2に、その構造式と¹H-NMRスペクトルを示す。

15-DEBAは水面上に単分子膜を形成し、LB法により累積比約1のY型累積膜を作製することができた。この累積膜は水銀灯によるUV光で重合させることができ、ネガ型のパターンを形成した。この光重合物にSO₃をドーピングすることにより、電導度を絶縁体領域から $2.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ にまで増大させることができた。

光重合による分子構造変化を調べるために、光照射前後のIRスペクトル変化（図-3）、UV-VIS吸収スペクトル変化（図-4）、X線回折スペクトルを測定し、LB膜中における共役系の生成について知見を得た。

光重合前後のFT-IR差スペクトル及びUV吸収スペクトルから、光照射によりモノマー分子構造中の $C \equiv C$ 結合とベンゼン環が減少し、共役二重結合が生成・増加していることがわかった。

これらの結果を考え合わせると、15-DEBAのY型LB膜の光重合においては、単分子層間又は層内でDEB構造部分のエチニル基- $C \equiv CH$ とベンゼン環とが反応し合って重合生成物を形成している可能性がある。構造制御された共役系高分子を合成するためには、層間の重合を防ぎ、一層内のみで分子末端のエチニル基のみを重合させることが必要である。そこでまず、水面上単分子膜の光重合を検討した。光照射と共に水面上で反射スペクトルを測定し、分子構造変化を調べた結果、ベンゼン環の吸収（222nm）、ベンゼン環と $C \equiv C$ 間の電荷移動による吸収（250nm）が減少し、反応していることがわかった。次に、層間の重合を防ぐためにヘテロLB膜内での光重合を行うために、15-DEBAとアラキジン酸とのヘテロLB膜の作製を検討した。その結果、累積比約1で20層ずつ累積させることができた。X線回折測定から規則正しい積層構造をとっていることが確認された。

（2）ヘテロ導電性高分子の安定性（高導電化）

（a）PVS共重合体の合成と導電性

比較的剛直性のポリマーであるPVS主鎖内に飽和基又はピリジン環を一部導入し、主鎖構造をソフト化することにより、電導度、フィルム成形性を向上させることができた。又、ピリジン環導入により熱安定性を向上させることができた。

飽和基導入PVSはジクロルエチレン（DCE）と Na_2S との縮重合系にジクロルエタンを飽和基原料として仕込むことにより合成した。PVS中のビニレン基とエチレン基の比を変えて飽和基導入PVSの構造と物性を調べた結果、飽和基（エチレン基）含有率が70%の時に電導度が極大となり、ヨウ素ドーピングにより $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ まで向上させることができた。これは従来のオリジナルのPVSよりも高い値である。飽和基の導入により共役

連鎖長は減少するが、フィルム成形性が上がるために電導度が向上したものと考えられる。

ビリジン環導入PVSはジソジウムジチオエチレン(STE)とDCEの縮合により合成した。ビリジン環導入PVSは、フィルム成形性が飽和基導入PVSと同様に優れており、ヨウ素ドーピングにより 9.8×10^{-3} S/cm にまで電導度を向上させることができた。このポリマーはヨウ素粉末と直接混合したり、ヨウ素蒸気に長時間接触させることにより可塑化し、粘ちょう物となることを見いだした。これはビリジン環がヨウ素とポリマーの親和性を高めているためと考えられる。この試料にさらにAsF₅を再ドーピングすることにより、0.18 S/cm の電導度に到達することができた。

TG-DTA測定結果から、ビリジン環導入PVS熱分解温度は 225° Cであり、オリジナルのPVS(150~ 180° C)よりも熱安定性が向上していることがわかった。

(b) trans-PVSの合成検討

分子軌道計算結果から高導電性の期待されるtrans-PVSを合成することを目的として、trans-STEとtrans-DCEとの縮重合を検討し、trans rich PVSを得ることができた。図-5に trans rich-PVSのIRスペクトルを示す。Na₂SとDCEから合成したPVSに比べると trans/cis比が 9~25 倍も増加していた。

cis-STEとcis-DCEからall cis-PVSを合成し、ヨウ素ドーピングによる電導度変化を trans rich-PVSと比較した結果、いずれも 10^{-9} S/cm から 10^{-5} S/cm オーダーにまで上昇したが、cis体、trans rich体ともにほとんど差がなく、低電導度にとどまった。これは trans rich-PVS中の残余 cis構造が導電性を減少させているだけでなく、生成したポリマーの重合度が低いためにPVS本来の導電性が発現されていないためと考えられる。

PVSの高導電化を図るためにまず高重合度化が重要と考えられる。

(c) PVSの高重合度化

PVSの高重合度化を図るために従来使用していたジクロルエチレン(DCE)をジブromoエチレン(DBE)に変更し、重合反応触媒と反応溶媒の検討を行った。特に、表-1に示すようにNa₂SとDBEの縮重合系にPd(0)

系触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、反応溶媒としてHMPAを用いて合成したPVSは、従来の無触媒系にDCEを用いて合成したものに比べて、分子量が5倍以上に増大した。このポリマーを精製し低分子量部分を部分を除去することにより、フリースタンディングフィルムを得ることができた。電導度は $5.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に達し、従来のPVSよりも一桁高い値を示した。この値はGPCから測定した分子量の増大を反映しているといえる。しかし、粘度測定から評価すると、オリゴマーの域を越えていないと考えられる。

(3) 低次元賦形性グラファイト

(a) ポリアセン合成検討

ドーピングなしで高重合度化が期待されているポリアセンの合成を目的として、一置換ジアセチレンモノマーを対象に前駆体ポリマー経由の合成法を検討した。触媒重合法では、前駆体ポリマー（ポリエチニルアセチレン）を高純度かつ trans体として得ることが難しく、ポリアセン合成には分子構造上の問題があることがわかった。

そこで合成アプローチとして、図-6のようにモノマーの段階で分子配列を制御して重合を施すためにLB法を検討した結果、分子構造及び物性について重要な知見を得た。

(イ) 触媒重合法

メタセシス重合触媒($\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$)により合成したポリトリメチルシリルエチニルアセチレン (PTMSEA) を、KOHを用いて脱シリル化し、ポリエチニルアセチレン (PEA) の合成を検討した。このPEAの熱処理 ($440\sim 680^\circ \text{C}$) により、電導度 ($7 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^8 \text{ S/cm}$) は、熱処理前 ($2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) に比べて向上したが、期待されるような高導電性を示していない。これは触媒重合により合成したPTMSEAの主鎖構造が完全な trans体ではなく、かつ脱シリル化の際の副反応のために高純度のPEAが生成していないことが原因と考えられる。

(ロ) LB膜重合法

1) 一置換ジアセチレン ($\omega\text{-PDY}$) のLB膜作製と膜構造解析

$\omega\text{-PDY}$ 単分子膜の $\pi\text{-A}$ 曲線は、 Cd^{2+} イオン存在下で $A = 25 \text{ A}^2$ 付近

から急激な立ち上がりを示し、良質な固体膜になることがわかった。また、ガラス、ポリマー、酸化物薄膜等の基板上に形成した累積膜は、ほぼ累積比1のY型膜であることがわかった。図-7にコーニング7059ガラス基板上に累積したLB膜(127層、 Cd^{2+} 、 18.5°C)のX線回折スペクトルを示す。二分子層の厚さを基本周期 $d_{001}=55.86\text{ \AA}$ とする(00n)周期構造が $n=7$ まで観測され、ほぼ均一なLB膜が形成されていることを確認した。

LB膜の累積の秩序性を詳細に調べるため、ポリスチレンキャストフィルム上に累積膜(82層)を作製し、X線回折測定を行った。反射X線回折データをもとに、Microstrain Model 解析を適用した結果、 ω -PDY LB膜の分子層間には、 $\langle \varepsilon^2 \rangle = 2 \sim 3\%$ の積層構造の乱れがあることがわかった。この値は、アラキジン酸と比較して数倍程度であり、LB膜として分子層間の乱れは極端に悪い方ではない。また、透過X線回折データの解析から、分子層間の構造の乱れを調べた結果、六方最密構造から約13%の隙間をもったpseudo-hexagonal構造をとっており、完全な六方最密構造ではないことがわかった。また、透過ラウエ写真法により、 ω -PDYの分子鎖軸が基板法線に対して傾いているという知見を得た。

2) ω -PDY LB膜の分子層内の配向性

LB分子の分子層内における分子鎖の傾き及び配向性をより詳細に調べるために、偏光FT-IRスペクトル(ATR法、透過法)解析を行った。偏光ATRと偏光透過のスペクトル解析に竹中らの方法を適用すると、 ω -PDYのメチレン鎖平面は基板法線に対し、 24° 傾いていることがわかった。図-8にその概念図を示す。また、偏光透過スペクトルからメチレン基の $\nu_a(\text{C-H})$ 、 $\nu_s(\text{C-H})$ の二色性を解析した結果 $8.5 \sim 9^{\circ}\text{C}$ という比較的低温での累積膜においては、 ω -PDYのメチレン鎖平面が基板の引き上げ方向にほぼ配向しているという知見を得た。

3) ω -PDY LB膜への光照射

ω -PDY LB膜にUV光照射することにより露光部のみを光重合(不溶化)させ、ネガ型パターンを形成することができた。そこで光重合に

よる分子構造変化や膜構造変化について、X線回折、FT-IR、UV-VIS、ラマン各スペクトルから解析した。

X線回折スペクトル（図-7）によると、光照射時間が増加するにしたがい、偶数次の(00n)回折強度が増加し、奇数次の強度が減少していることがわかり、分子層内又は層間でのジアセチレン基の光重合により、LB単分子間隔での π 電子密度が増加していると考えられる。

ジアセチレン基の光重合は、図-9に示した光照射前後でのFT-IR差スペクトルにおいて、アセチレン性C-H伸縮振動(3278cm^{-1})、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動(2225cm^{-1} 、 2301cm^{-1})が減少し、新たにオレフィン性C-H伸縮振動(3280cm^{-1})、 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動(1587cm^{-1})が増加していることから確認できる。

図-10にUV光照射前後でのUV-VIS吸収スペクトルを示す。ジアセチレン基由来の二つの振動構造を持った吸収ピーク(240nm付近)が消失し、吸収端が長波長域(600nm付近)までシフトしていることから共役系の生成を裏付けている。一般に二置換ジアセチレンの1,4'重合による直鎖状ポリジアセチレンの吸収ピーク(550~600nm)が見られず、吸収帯が単に長波長域にred shiftしているだけであった。このことから、1,2'重合が優先していることが考えられるが、IRスペクトルの結果(図-11)と異なる点もあり今後の検討が必要である。

光照射による構造変化をより詳細に調べるため、ラマンスペクトルを測定した。図-12に光照射前後での6328Åレーザによるラマンスペクトルを示す。UV光照射により $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動(1490cm^{-1})が増加し、その位置から $n=20$ の共役連鎖 $(\text{CH}=\text{CH})_{20}$ が生成していることがわかった。 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動(2120cm^{-1})は光照射前後でシフトしていないことから、 ω -PDYの光重合は1,4'重合ではなく、1,2'重合が優先して起こり、三重結合はポリアセチレン骨格にぶら下がった形をとっていると推定される。このラマンスペクトルデータは、 ω -PDY LB膜が当初予想した反応スキームでポリアセン前駆体ポリマーを形成していることを示しており非常に興味深い。この前駆体ポリマー生成の完全性については、 ω -PDYのヘテロLB膜を作製し、そのラマンスペクトル

層間反応を防ぐための一つの手法として、ハチロLB膜製造装置を用いて作製するハチロLB膜に光重合を施す方法がある。 ω -PDYとアラキジンの酸の交互累積膜をそれぞれ累積比1.0で作製し(図-14)、UV光を照射して、分子構造の変化を調べた。FT-IRスペクトルによりC≡C伸縮振動の強度変化を追跡した結果、 ω -PDYの二つのジラセチル基のうち、光重合とともに内側のC≡C(2300 cm^{-1})の方が優先して減少していることがわかった(図-15)。このことからハチロLB膜中では、3,4-重合が優先して起こっていることが示唆される。また、 ω -PDYと ω -TSYのハチロLB膜を作製し、UV光重合させた後、340℃で熱処理を施した結果、ヨウ素F-ピクニクにより 1.1×10^{-4} S/cmという電導度を得た。この値は、粉末の ω -PDYよりも一桁大きい

6) ハチロLB膜の作製

フラーの条件等検討すべき問題が残っている。
配向性が低下しているため、水面上薄膜の構造解析、基板へのトラップとかがわかる。しかし、光照射時間を長くすると、累積比及び面内おり、光照射前のモノマーLB膜の場合よりも分子が立ち上がっているFT-IR解析により、分子のメチル鎖平面は基板法線に対して22°傾いて照射と共に減少し、二次元面内で重合が進んでいることが伺える。偏光行うことにより、重合物LB膜の作製を検討した。単分子膜の面積は水面上で単分子膜を形成した ω -PDYにUV光を照射したのちに累積を5) ω -PDY単分子膜の水面上光重合

た。

F-ピクニクした試料は電導度が5桁近く向上し、 1.4×10^{-3} S/cmを示した。
熱環化反応について初步的検討を行った結果、200℃加熱後にヨウ素F- ω -PDY LB膜に60分間UV光照射させて得た前駆体ポリマー薄膜の4) ω -PDY光重合LB膜の熱環化反応

同時に重合することを発見した(図-13)。

し、そのUV光重合挙動を調べた結果、通常では重合しない ω -TSYもジラセチン酸(ω -TSY)の混合溶液を用いて、混合LB膜(Y膜)を作製についてさらに検討する必要がある。また、 ω -PDYと ω -トリコ

い値である。

(b) CVD 重合薄膜の作製

ポリアセン系高分子の合成手法として、1,4-ジクロル-2-ブチン のCVD重合を行い、500° Cという比較的低温で、 $\sigma = 28 \text{ S/cm}$ という高導電性炭素薄膜を得ることができた。

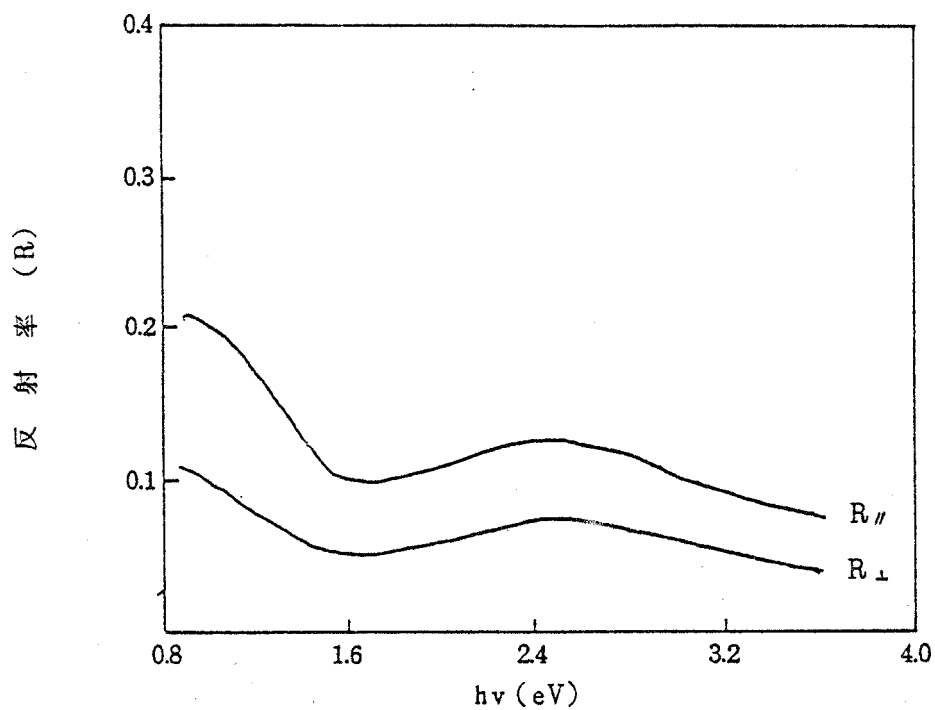


図 - 1 配向 $(CHI_y)_x$ 含有の延伸ポリエチレン
フィルムの反射スペクトル

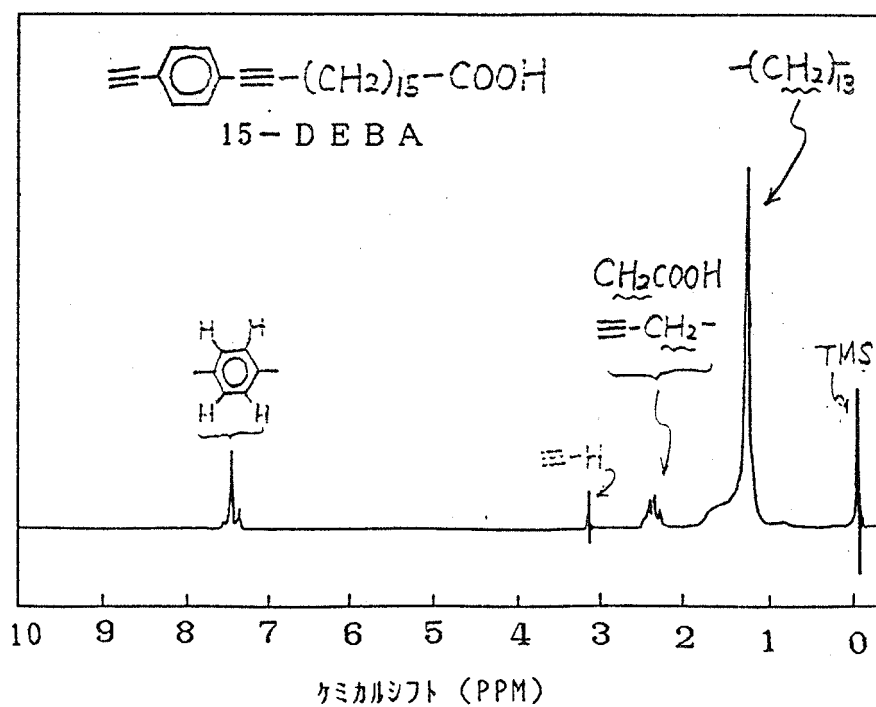


図 - 2 15-DEBA の 1H -NMR スペクトル

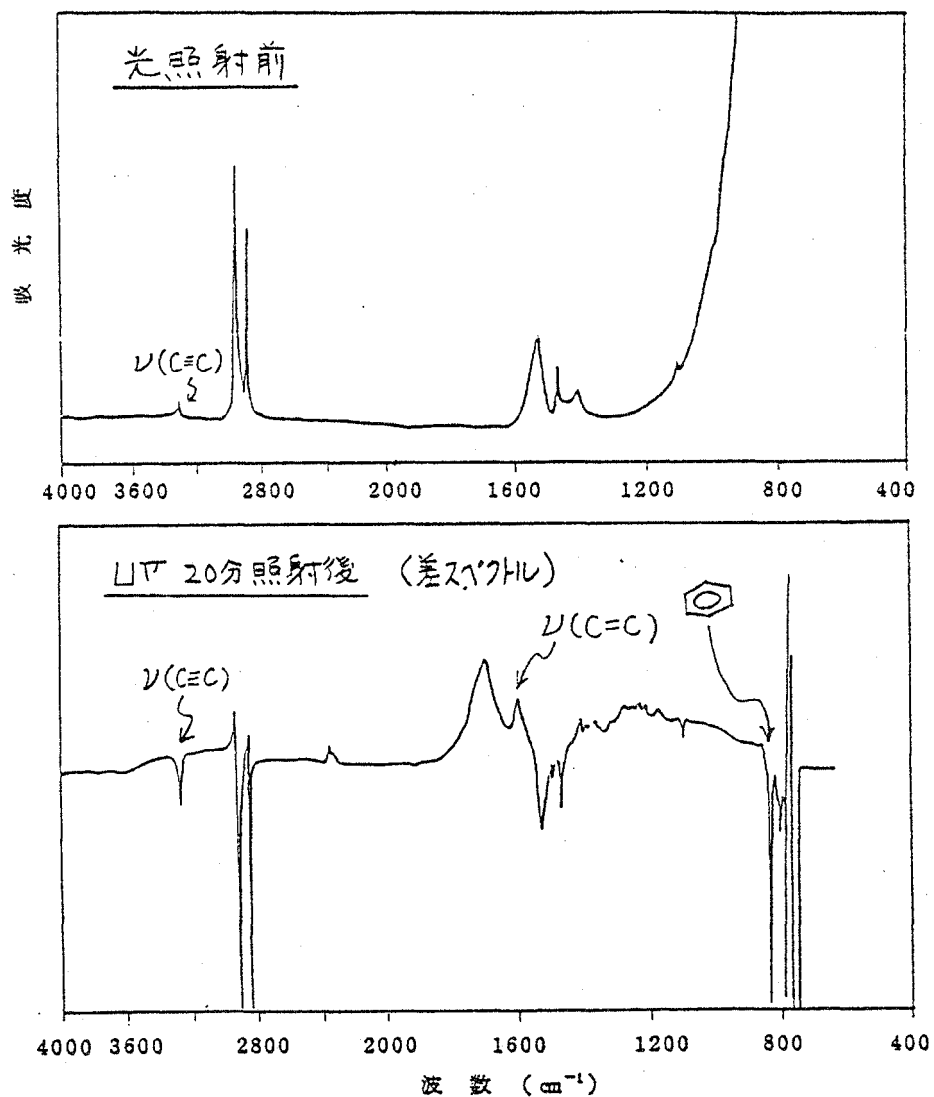


図-3 15-DEBA LB膜の光照射前後の FT-IRスペクトル

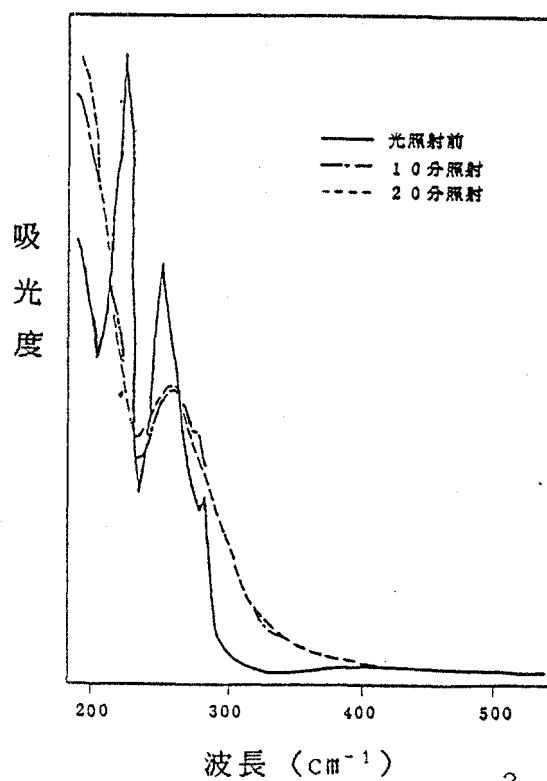


図-4 15-DEBA LB膜の光照射前後のUV-VIS吸収スペクトル

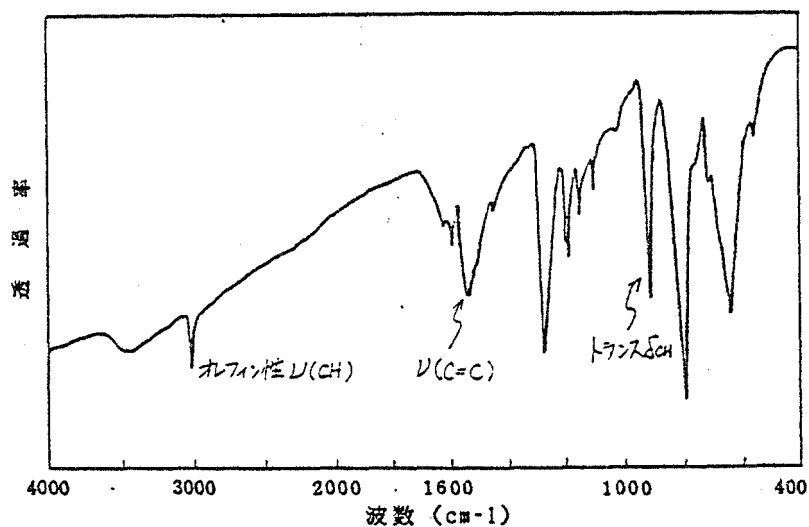


図-5 trans rich-PVSのIRスペクトル

表-1 反応溶媒と触媒によるPVSの分子量と電導度
(Na_2S + DBE 系)

反応溶媒	触媒	η_{sp}/C	$M_n (\times 10^4)$	$\sigma (\text{S/cm})$
DMSO	none	0.04	29*	2.8×10^{-5}
DMSO	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	0.07	60	4.2×10^{-4}
HMPA	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	0.10	172	5.5×10^{-4}
DMSO	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-	56	1.2×10^{-4}

* Na_2S + DCE 系

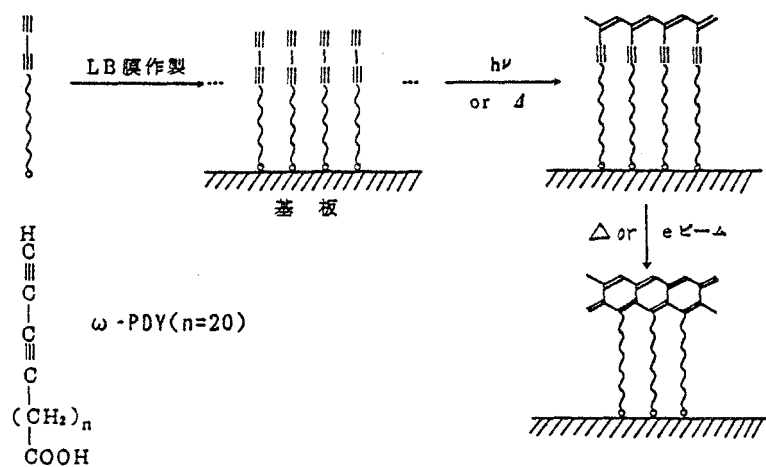


図-6 LB膜重合法によるポリアセチン合成スキーム

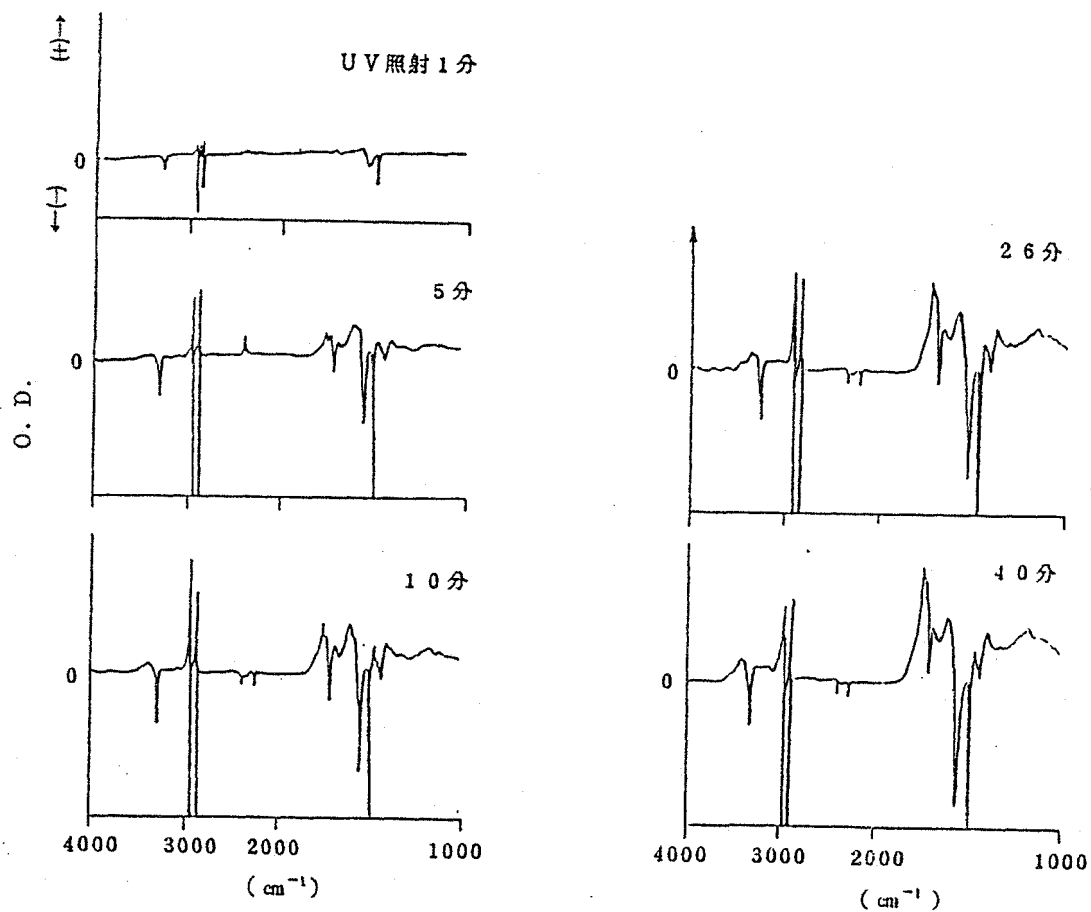


図-9 ω -PDY LB膜の光照射前後の FT-IR差スペクトル

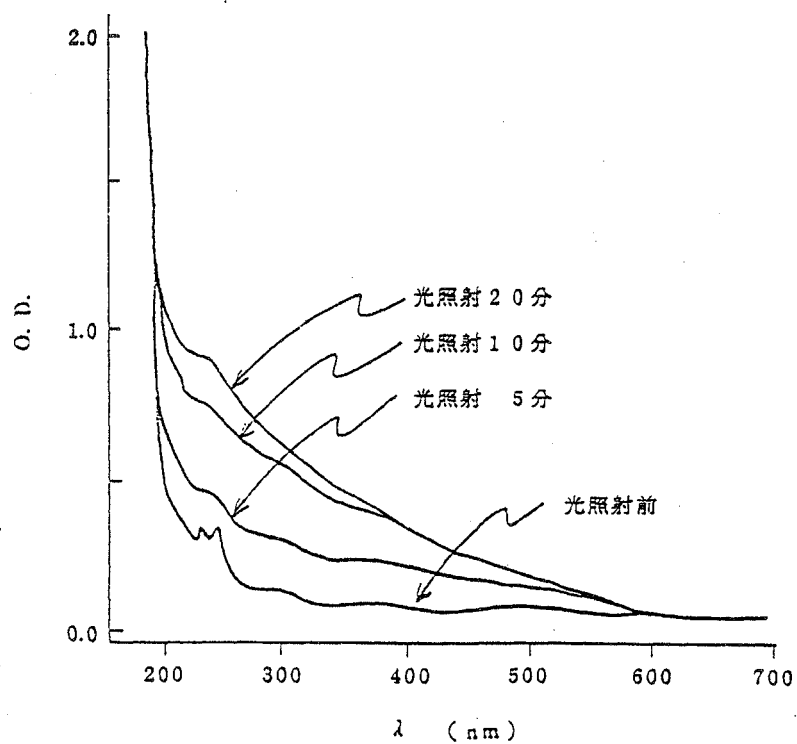


図-10 ω -PDY LB膜の光照射前後の UV-VISスペクトル

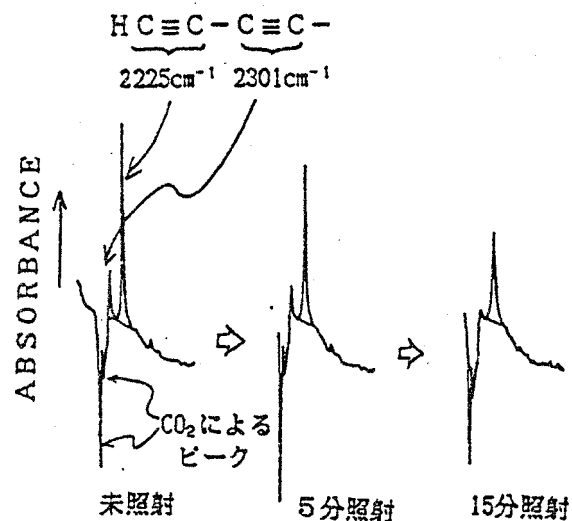
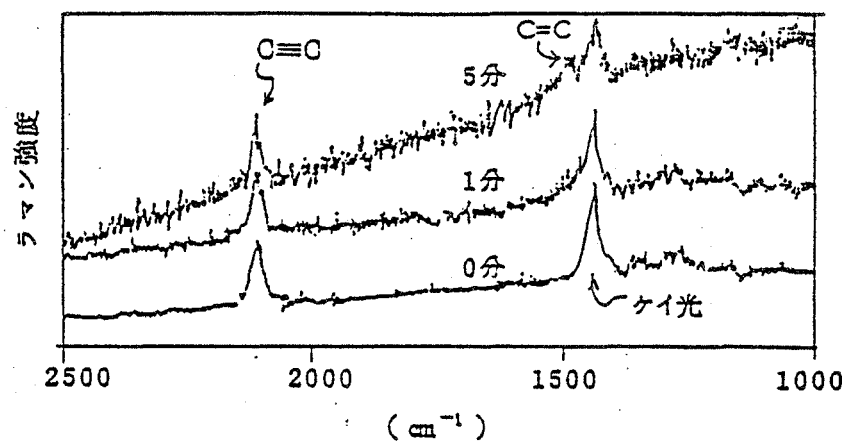


図 - 11 ジアセチレン基 $\text{C}\equiv\text{C}$ の光照射による変化

(a) UV光照射 (測定用レーザー: He-Ne 6328Å)



(b) 5145Åレーザー照射 (測定用レーザー: Ar*)

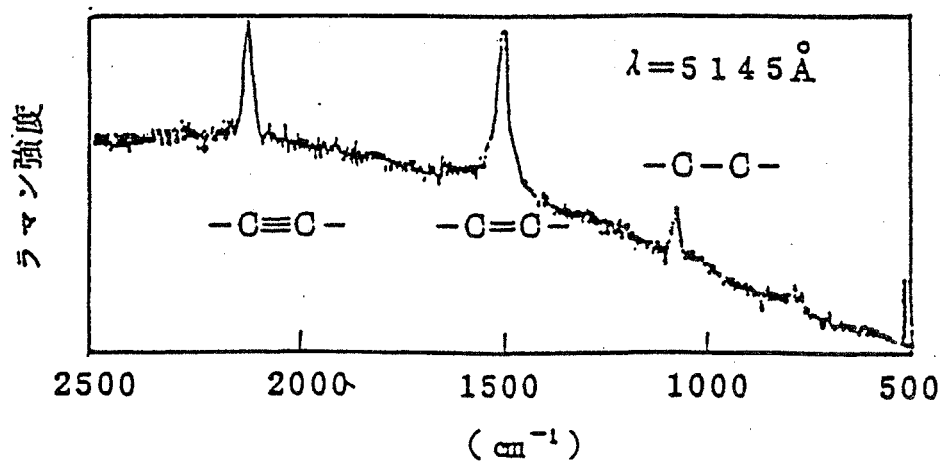


図 - 12 ω -PDY LB膜の光照射によるラマンスペクトル変化

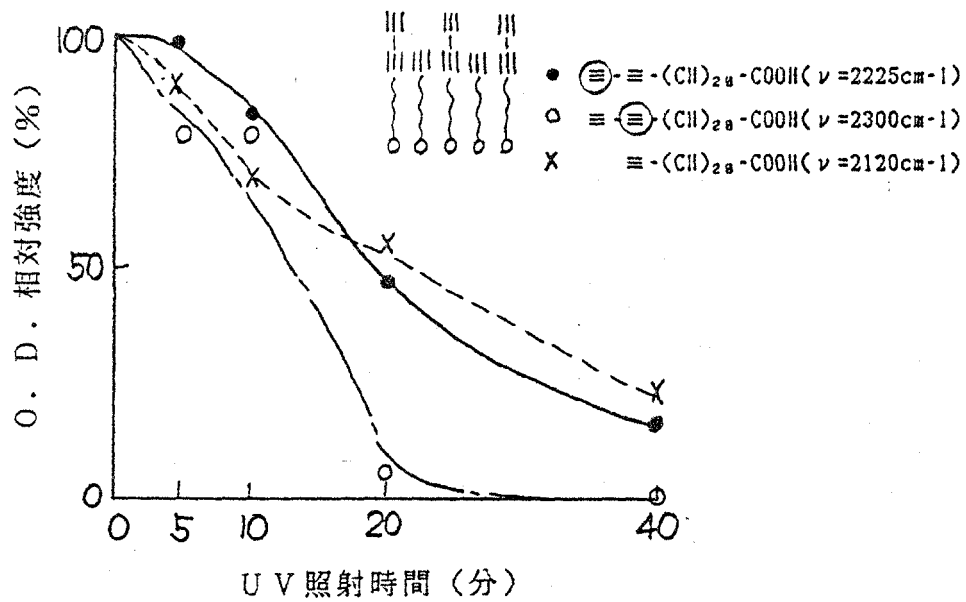


図-13 混合LB膜におけるC≡C伸縮振動の強度変化

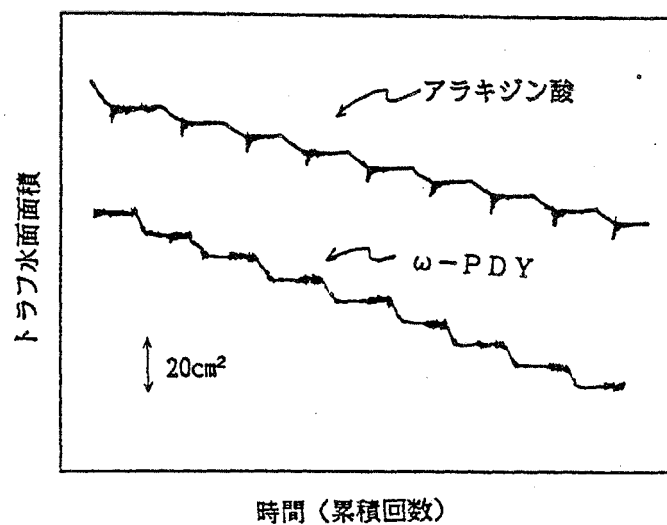


図-14 ω -PDY-アラキジン酸の交互累積による表面積変化

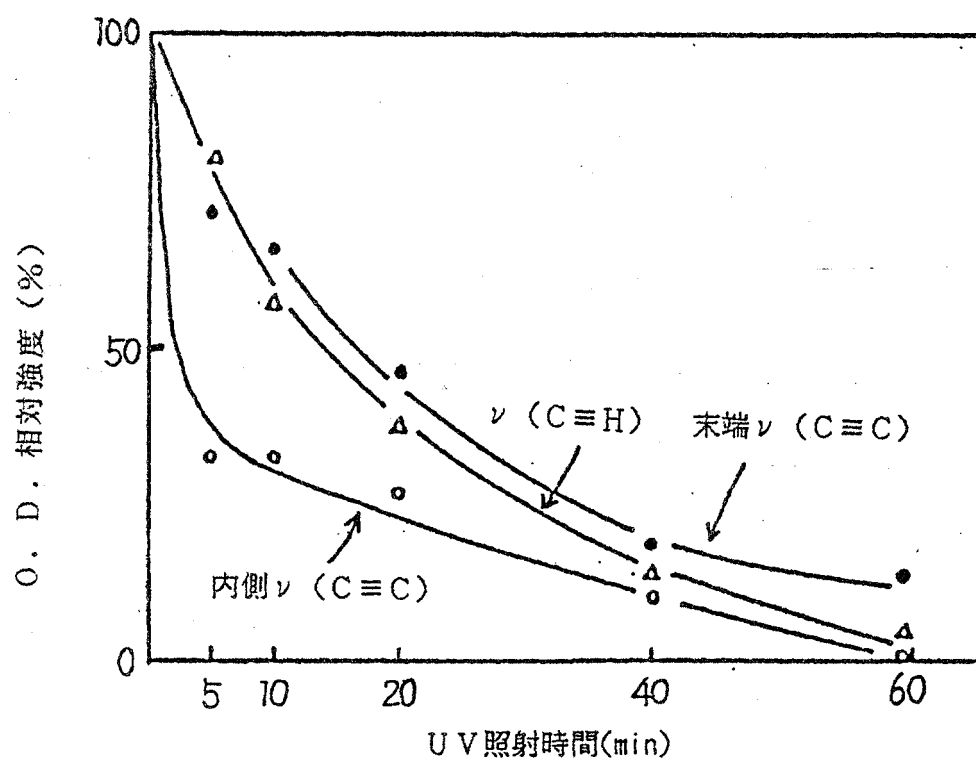


図-15 ヘテロLB膜におけるC≡C伸縮振動の強度変化

研究項目名 4. 炭化水素系導電性高分子に関する研究
研究実施機関名 高分子基盤技術研究組合（住友化学工業株式会社）
研究開発機関 第一期 昭和56年10月～昭和60年3月
第二期 昭和60年4月～昭和63年3月

1. 第2期研究開発の要旨

1.1 第2期研究開発の目標

炭化水素系高分子を対象に

- (1)一次構造及び高次構造制御処理による導電性の向上
- (2)化学修飾による安定性の向上
- (3)可溶性中間体による共役系高分子及び、高分子の焼成、或は薄膜生成によるグラファイト類縁材料の賦形性向上を図る。

1.2 第2期各年度の実施計画のポイント

- (1)昭和60年度：賦形性中間体を經由する方法で得られるポリフェニレンビニレン（PPV）系高分子を対象として延伸処理、置換基修飾により導電性向上と安定性向上を図った。

高分子の焼成によるグラファイト類縁導電材料の開発と精密蒸着法による炭素薄膜形成プロセスを検討した。

- (2)昭和61年度：一次、高次構造の影響や置換基効果の把握のためにPPV系高分子を対象としてチエニレン環を導入し、導電性や安定性の向上を図った。また、高分子とドーパントとの相互作用を解析し、安定性向上を図った。

炭化水素系高分子の高次構造制御による低温グラファイト化の手法を開発するとともに、精密蒸着法による炭素薄膜形成プロセスを分子構造、高次構造の観点より精度を上げて検討した。

- (3)昭和62年度：PPV系高分子の高次構造制御について新しい延伸方法を開発し、導電性向上を図る。各種置換基の効果を継続把握し、新規素材を開発することやドーパント種を広げ、実用領域温度に耐えるドーパントを探索することにより安定性向上を図る。高分子の焼成による賦形性グラファイト素材の開発についてスケールアップのための基礎的データを蓄積するとともに精密蒸着法による炭素薄膜形成プロセスを精度を上げて検討し、低温グラファイト化の手法を開発する。

1.3 第2期研究開発の実績のポイント

(1)炭化水素系高分子の導電性向上

(a)高次構造制御：可溶性中間体を経由して得られるポリ-p-フェニレン（PPV）系高分子の高次構造を制御する方法として各種の延伸方法を適応したところ、膨潤・熱一軸延伸物で $6.5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (H_2SO_4 ・F）の電導度を、さらに異方的逐次二軸では最高 $1.1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ の電導度を示す延伸PPVを得ることが出来た。

同様の延伸による高次構造制御をポリ-2,5-フェニレン（PTV）に応用し、 1.2 フェニレンで $5.9 \times 10^3 \text{ S/cm}$ の電導度と大きな異方性を示す熱延伸PTVフィルムを得ることに成功した。

(b)新規素材の開発：分子間相互作用や分子内の電子状態の変化により導電性の向上を図るために、PPV骨格にヘチロ環や長鎖アルコキシ基の導入を検討した。PTVにおいては新しい構造を有する中間体を経由する方法を見出し、より安定で、延伸可能なものを開発することが出来た。さらに賦形性、安定性に優れた長鎖アルコキシ基置換PPVを得ることに成功した。

(2)炭化水素系高分子の安定性

(a)置換基効果：フェニレン環、アルコキシ基がPPV系高分子の安定性を向上させることを見出した。

(b)ヘチロ環導入：フェニレン・PTVは H_2SO_4 や 1.2 フェニレン物より優れ、 10^3 S/cm を窒素中、空気中でそれぞれ165日以上、51日間維持した。フェニレン・PTVのF-TVのF-TV分布状態をオージェ分析により検討した。

(c)グラファイト素材： HNO_3 をF-TVしたグラファイトフィルムは空気中で3年以上 10^5 S/cm の電導度を示すことがわかった。

(3)賦形性グラファイト類縁材料

(a)高分子の焼成：等幅二軸延伸PPVフィルムにおいて断面に見える層状構造と二軸延伸倍率には相関があった。電導度は最高 $1.9 \times 10^4 \text{ S/cm}$ (未F-TV)に到達した。さらに、 3200°C 焼成して得られたグラファイトフィルムの電導度は金属的な温度依存性を示すことがわかった。

Bを添加することにより高分子フィルムのグラファイト化の低温化が認められ

た。

(b)グラファイト薄膜：-40℃の基板へ蒸着することにより非常に均質なグラファイト蒸着膜が得られることがわかった。さらに真空蒸着法で得られた薄膜や高分子フィルムの低温焼成物のレーザー加熱によるグラファイト化の検討も進めた。

1.4 未到達事項の問題点と解決の見通し

- (1) 10^5 S/cm への接近：一次構造の高度の純化と制御、ドーパントを含めた高分子の高次構造の制御、繊維化や薄膜化、機能性置換基の導入
- (2) 安定性：ドーパント種、ドーパント機能のある置換基の導入効果の把握、ドーピング方法の最適化、封止技術の開発
- (3) 連続製造法：炭化水素系高分子の繊維化、グラファイトフィルムの連続焼成。
- (4) 低温グラファイト化：高分子フィルムの高配向化によるグラファイト化。
蒸着法やレーザー技術を利用した新規グラファイト合成方法の開発。

2. 第2期研究開発の実績

2.1 緒言

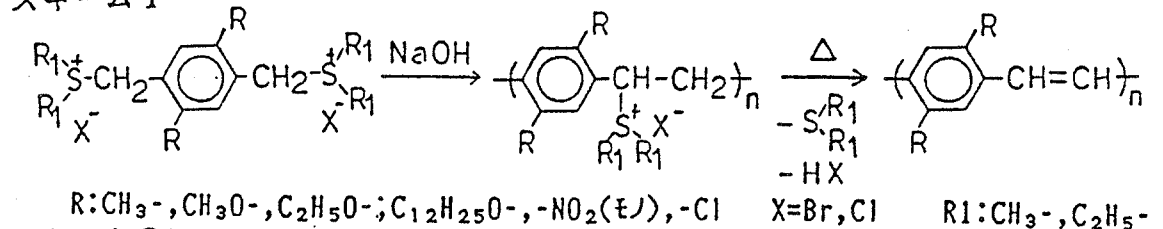
第1期では賦形可能な可溶性中間体を經由するスルホニウム塩分解法に着目してフィルム状のポリ-p-フェニレンビニレン(PPV)の合成に成功するとともに、延伸配向により著しく導電性が向上し、その電導度は 2780 S/cm に達することを見出した。また、置換基効果を把握するためにPPVへ各種置換基の導入を試み、フィルム状のアルキル基、アルコキシ基置換PPVの合成に成功した。アルコキシ基はPPV系高分子のイオン化電位を低下させ、ドーパントとの相互作用を強化する以外に安定性を向上させる効果があることも見出した。さらに、PPVの延伸配向性を利用して得られる面配向性を有するPPVフィルムを 3000°C で焼成すればフィルム形状を保持したまま、純粋なグラファイトフィルムが得られることを初めて見出した。さらに、芳香族性高分子のグラファイト化を検討した所、芳香族ポリイミドがPPVと同様にグラファイトフィルムを与えることを見出した。

第2期は①賦形性中間体を經由する方法で得られるPPV系高分子を対象として高度でかつ精密な高次構造の制御方法や各種置換基の効果、及びドーパントの影響を把握することによる導電性や安定性の向上を図り、さらに②高分子の焼成による賦形性グラファイト素材の開発を継続するとともに、低温グラファイト化を目指して精密蒸着法による精度の高い炭素薄膜形成プロセスの開発を目的に研究を進めた。

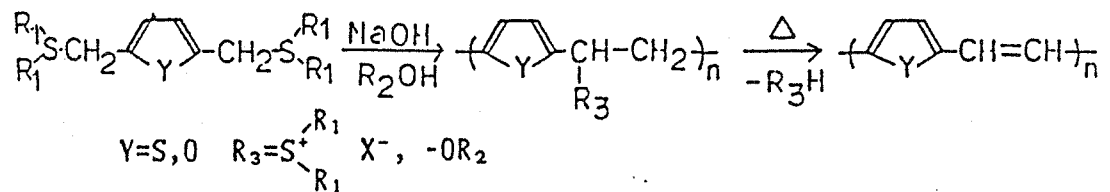
2.2 実験及び解析の手法

炭化水素系導電性高分子の合成には以下に示すスルホニウム塩分解法を用いた。

スキーム 1



スキーム 2



延伸には「炭化水素系高分子高次構造精密制御装置」や「炭化水素系高分子高延伸精密制御装置」を用いて図 1 に示す種々の延伸方法を検討した。賦形性グラファイト素材の検討には炭化水素系導電性高分子や芳香族系高分子フィルムの 3000℃焼成（「ビニルポリマーグラファイト化炉」、「高分子フィルム急速焼成装置」）や「精密炭素累積薄膜製作装置」によるグラファイト蒸着により試料を調整した。

電導度の測定は「精密電気伝導度測定装置」を用いて通常の 4 端子法、モンゴメリー法で測定した。ドーパント分布状態を測定するために走査型オージェ分光法、赤外分光法を用いた。構造と導電性の関係を把握するためには赤外、紫外-可視、及びラマン分光法や X 線小角散乱法を用いた。

2.3 研究開発の結果及び考察

(1) 炭化水素系高分子の導電性向上

(a) 延伸による高次構造制御

加熱延伸に加えて高配向化手法として図 1 に示す様に膨潤・熱延伸、異方的逐次二軸延伸、ゾーン延伸などを検討した。PPV 系高分子スルホニウム塩フィルムをアセトン/水混合溶媒中、室温で膨潤延伸後さらに熱延伸して得た一軸高配向性 PPV フィルムは図 2 に示すように熱延伸のみの場合に比し、赤外吸収の二色性から求めた配向性が同程度である場合、より高い電導度を示すことを見出した。電導度は最高 $6.5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (H_2SO_4 ドープ) に達した。膨潤延伸後の高分子中間体フィルムは赤外吸収二色性より求めた配向性があまり大きくな

いが、高分子の配向過程と熱分解処理による共役化過程を分離できるために、膨潤延伸で得られる配向構造がその後の熱延伸処理で得られる高次構造に大きく影響することが推測された。また本法はその他の中間体を經由して合成される高分子へ適応できる。

高分子中間体フィルムを一方向に4倍延伸し、次いでそれと直角方向に1.2～1.6倍延伸する逐次二軸延伸を検討したところ、長時間熱脱離処理を行うことにより最高 $1.1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ (H_2SO_4 ドープ)の電導度を示すPPVフィルムを得ることに成功した。図3に示すように得られた逐次二軸延伸PPVフィルムの偏光赤外吸収の二色性は3.5～4.6程度であるが、熱一軸延伸フィルムより高い電導度を示すことがわかった。

さらに、各種の延伸、熱処理方法を検討し、ゾーン延伸により $5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 以上の電導度を示す延伸PPVを得ることが出来た。また、等幅二軸熱延伸により得たPPVフィルムは延伸倍率に伴い電導度が向上し、3.5倍二軸延伸フィルムで $9.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ (H_2SO_4 ドープ)に達した(cf.未延伸 2.7 S/cm)。これは二軸延伸により面配向性向上による効果が大いことを示唆している。さらに等幅二軸熱延伸PPVや一定幅一軸延伸物を追加一軸延伸することを検討したが、最高で $9.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (H_2SO_4 ドープ)の電導度に達した。

延伸PPVの配向性を調べるためにX線小角散乱とX線回折ピークの延伸方向に対する広がり調べた。図4のX線小角散乱写真に示すように赤道上にフィブリル散乱が見られ、その赤道での鋭さを比べると、膨潤延伸、熱延伸、一定幅一軸、二軸延伸の順であり、数百Åの範囲の配向性は膨潤延伸PPVの方が熱延伸より高いことが示された。一方、図5に示すように繊維試料台を用いて測定したX線回折ピークの広がり熱一軸延伸では回折ピーク分布の半値幅が $6 \sim 7^\circ$ であるのに対して逐次二軸延伸物では $7 \sim 8^\circ$ となり、結晶子の配向性が若干低いことがわかった。逐次二軸延伸による分子の絡み合いの増加により電導度の向上が図れたと推測される。種々の延伸方法による導電性向上効果について現在の段階では統一的な結論は付けられないが、高配向な分子配列と若干の乱れが有効に働いているように見られる。

ポリ-2,5-チエニレンビニレン(PTV)でも適切な延伸と熱処理を行う

ことにより表1に示すように電導度を $5.9 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (I_2)まで向上させることに成功した。延伸PTVの電導度の異方性を調べたところ最高35倍の異方性を示した。

(b)一次構造制御による導電性向上

(イ)ポリ-p-フェニレンビニレン (PPV)

スルホニウム塩中間体を熱処理により脱離させる際、種々の副反応が生ずるが、その中でスルフィドのアルキル基が解離し、ハロゲン化アルキルとアルキルチオエーテル基側鎖になる。このアルキルチオエーテル基の脱離には 350°C 以上の熱処理が必要であることを報告した。環状のテトラヒドロチオフェン(THT)をジエチルサルファイド(DES)の代わりに用いた場合、この副反応が少ないことが期待された。図6に示すようにTHTではスルホニウム塩の脱離が1段で起こるのに対して、DESでは3~4段であった。 200°C で中間体を熱処理したものについて残存S量はTHTで0.2%、DESで1.9%であり、THTの方が脱離時に副反応が少ないことが示唆された。また電導度ではTHTを用いたものでは 200°C での熱処理物で 18.5 S/cm (SO_3 ドープ)であるが、DESでは 370°C での熱処理物でも 6.7 S/cm であった。

(ロ)ポリ-2,5-チエニレンビニレン (PTV)

イオン化ポテンシャルの低下による導電性の向上、及び延伸配向化、結晶性向上を期待し、PPVと骨格類似のPTVの合成を検討した。水/メタノール混合溶媒を用い、 -30°C で重合することにより金色の金属光沢のあるPTVフィルムが得られることを見いだした。興味あることにPTV中間体高分子は従来のPPV中間体とは異なり、有機溶媒に可溶であった。得られたキャストフィルムは安定であり、延伸操作が可能であることがわかった。重合条件を変えた試料の ^{13}C -及び ^1H -NMR測定より重合溶媒であるアルコールのアルコキシ基が側鎖のスルホニウム塩基と置換した新規な構造であることがわかった。

さらに、延伸性の改良としてPTV高分子中間体の構造を変化させる試みを行ったところ、重合・透析に用いる水/アルコールの混合比により中間体の脱離基が水酸基からアルコキシ基へ順次変化することや重合後、透析中にカルボン酸塩を添加することによりエステル基が一部置換することを見いだした。これら中間体の一次構造の変化はPTV構造に至る脱離反応に影響することがわ

かった。

(ハ)ポリ-2, 5-フランビニレン

P T Vの合成法に準じ、ポリ-2,5-フランビニレンの合成検討を行ったが、水溶性高分子スルホニウム塩中間体を經由して得られる黒色フィルム状重合物は I_2 ドーピングにより $10^{-2} S/cm$ を示した。得られたフィルムは脆く、重合条件の最適化が課題である。

(ニ)長鎖アルコキシ基-2, 5-置換PPV (RO-PPV)の合成

PPV系高分子の溶解性の向上と分子間の相互作用の解析を目的にPPVへ長鎖アルコキシ基の鎖長、合成法の影響を調べた。表2に示すように重合体の溶解性は長鎖アルコキシ基の導入で大きく変化し、スルホニウム塩分解法で得た中間体と脱ハロゲン化水素法で得たRO-PPVは有機溶媒可溶であった。しかし、スルホニウム塩分解法のRO-PPVは脱スルホニウム塩化後、中間体と異なり有機溶媒に膨潤するのみであり、不溶となった。また、アルコキシ基の鎖長は分子量にも影響したが、これは高分子の溶解性に対応していると考えられる。脱ハロゲン化水素法ではアルコキシ基の鎖長により分子量は増加にもかかわらず、吸収波長端は殆ど変化しない結果を得た。これは残存ハロゲンにより共役系鎖が切られているためと考えられる。 $C_{12}H_{25}O-PPV$ は未延伸に比べ4倍延伸により最高18倍の電導度の増加が見られ、 $12.6 S/cm$ に達した。

スルホニウム塩分解法で得た中間体は有機溶液中で除々に赤色化し、脱スルホニウム塩化が進行することがわかった。中間体をクロロホルム溶液からメタノールで沈澱させると側鎖のスルホニウム塩がメタノールと反応し、メタノール由来のメトキシ基となることがわかった。このメトキシ基を側鎖に有する中間体は $160 \sim 180^\circ C$ で脱離するので、安定性に優れていることがわかった。

(ホ)置換基修飾による導電性向上

スルホニウム塩分解法の展開としてハロゲン、ニトロ基や長鎖アルコキシ基の核置換、アルキル基のビニレン基への置換体を合成し、置換基効果、延伸性の改良などを検討した。得られた置換PPVはいずれも特徴的な溶解性、熱分解挙動を示したが、電導度は $10^{-4} S/cm$ (SO_3 ドープ)に達しなかった。

(ヘ)分子量依存性

P T Vの中間体が可溶であることを利用し、溶媒分別による分子量分画を行った。P T Vでは中間体分子量が 6.8×10^4 と 3.7×10^5 に分画でき、それらより得られたP T Vの電導度はそれぞれ 1.8×10^2 と 3.0×10^2 S/cm (I₂ドーブ) となり、高分子量程電導度が高い傾向が見られた。より詳細な検討を行いたい。

(c) ドーバントの影響

AsF₅ やSO₃ では過ドーブによりPPVとドーバントとの反応が起こり、電導度が低下する結果を得たので反応性の少ないドーバントとしてFeCl₃、硫酸やスルホン酸を検討したところ、以下の順で高導電性を示した。



特に、FeCl₃やH₂SO₄が高導電性を与えるのに極めて有効であった。

(d) 炭化水素系高分子の電子状態

PPVの紫外光電子分光スペクトルを測定し、イオン化電位が5.5 eVであり、フェニレン基の共役の程度はポリ-p-フェニレンに近いことを明らかにした。さらに、置換PPVやP T Vについて電気化学的な方法で酸化還元電位を調べ、イオン化電位を見積った。表3に示すようにP T VやCH₃O-PPVはPPVよりイオン化電位は低く、分子軌道の計算結果と良く一致することがわかった。

(2) 炭化水素系高分子の化学修飾による安定性向上

(a) 炭化水素系高分子の安定性

(i) 未ドーブ状態での安定性

未ドーブ状態のPPV系高分子の安定性については既にCH₃O基置換が効果的であることを見出したが、その他の置換基や芳香族環の影響を酸化により生ずるカルボニル基の赤外吸収ピークの強度変化より検討した。P T Vとアルコキシ基置換PPVが室内放置安定性に優れているが、Cl基やメチル基置換PPVはH-PPVなみの不安定性を示した。

(ii) ドーブ物の安定性

安定性評価法の知見を得るために、ドーブしたPPV系高分子やP T Vの窒素中と大気中での安定性を検討した。窒素中では1ヶ月程度ではいずれも大きな電導度の低下は見られず、良好な安定性を示した。しかし、大気中ではいずれも電導度は低下し、特にH₂SO₄ドーブPPVはその低下が著しいことがわ

かった。次ぎにドーブしたPTVの安定性向上を図るためにドーバントとして FeCl_3 を検討した。図7に示すように FeCl_3 ドーブしたPTVは窒素中では 10^3 S/cm 台を165日間以上維持した。一方、空気中では初期には I_2 ドーピングより優れていたが、その後、空気中の湿度の高い時期以降、電導度は低下し、 10^3 S/cm 台を切ってしまった。飽和水蒸気圧下と乾燥空気中での安定性を調べたところ電導度は乾燥空気中では6%減/2週間であるが、飽和水蒸気圧下では2週間で1/100以下に減少することがわかった。湿度の影響は非常に大きいことが示された。

(h)ドーバント分布状態

FeCl_3 ドーブしたPTVの表面のオージェ分析を行った。 Ar^+ スパッターエッチングを行い、フィルム厚み方向のC, S, Clの元素分布やClのオージェ像を測定した。Cに対するS, Clの元素比をエッチング時間に対して調べた。図8に示すようにClは表面近傍で濃度が高く、内部につれてCl濃度の減少が見られ、深さ方向にCl濃度分布があると示唆された。

導電性高分子のオージェ分析例は殆ど報告されておらず、今回フィルム状の導電性高分子でオージェ分析がドーバント分布の精密な測定に有力であることがわかった。

(b)グラファイト系導電材料の安定性

ドーピング物の安定性を AsF_5 または HNO_3 ドーブしたグラファイト化物について検討したところ、図9に示すようにポリイミドの 3000°C 焼成物は空気中で3年以上 10^5 S/cm の電導度を示すことがわかった。2軸延伸PPV焼成物は $1.0 \sim 0.6 \times 10^5 \text{ S/cm}$ で若干の低下が見られた。

(3)賦形性グラファイト類縁材料

(a)高分子の焼成

得られたグラファイトフィルムの層状構造を確認するために、グラファイト化した二軸延伸PPVについて断面のSEM写真を撮った。図10に示すように延伸倍率により層状構造の発達が異なっており、二軸延伸倍率が高いほうがより明瞭な層状構造がみられることがわかった。この時の電導度は最高 $1.9 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。層状構造はX線回折より得られた高配向性の結果を支持する。

さらに、グラファイトフィルムの導電性向上を目的に 3200°C の超高温処理

を試みた。3000℃焼成物とは異なり、3200℃でのポリイミドの焼成により得られたグラファイトフィルムの電導度は金属的な温度依存性を示すことがわかった。

グラファイト化の触媒として知られているB、FeについてPPV及びポリイミドのグラファイト化における触媒作用を調べた。Bは H_3BO_3 として高分子スルホニウム塩に混合したものをまたFeは二軸延伸PPVフィルムを $FeCl_3$ ニトロメタン溶液に浸し、ドーピングしたものを使用した。表4に示すようにラマンスペクトルより求めたグラファイト結晶子はBを用いた場合2500℃でもかなり大きく、Bに高分子フィルムのグラファイト化を促進する効果があると認められた。

(b)グラファイト系薄膜

グラファイト蒸着膜の膜質について基板温度の影響を*in-situ*での電導度変化とSEM観察より調べた。図11に示すように電導度の膜厚依存性において室温ではグラファイトは150Å以上ではほぼ一定の電導度を示したことより、これらの厚み以上で連続的な膜となっているが、それ以下では島状の構造であると考えられる。一方、-40℃では電導度は膜厚に依らず、ほぼ一定の値を示しているように見え、均一性の高い薄膜が得られていると推定された。図12に示すようにSEM写真からは-40℃で作成した蒸着膜は非常に均質であることがわかった。また、グラファイト蒸着膜の純度分析としてオージェ分析に加え二次イオン質量分析(SIMS)を行った。これらの分析では炭素が主に観測され、蒸着時に他の金属は殆ど混じっておらず、また、下地の白金の信号は弱いことより蒸着膜のピンホールはあまり無いことがわかった。

次に、グラファイトフィルム上に得られた660Åの厚みの炭素蒸着薄膜にレーザー照射を行った。真空下で数秒間、30Wの出力でYAGレーザーを面状に照射した後、照射面の構造変化をラマンスペクトルより検討した。図13に示すように未照射時のブロードな散乱がレーザー照射後、ピークの鋭鋭化が見られた。この変化は2000℃で焼成したポリイミドのスペクトル変化に類似していることがわかり、この条件でのレーザー照射は2000℃程度の加熱に相当することが推測された。

図2. 膨潤延伸P P Vの電導度の赤外
図3. 異方的逐次二軸延伸P P Vの
導電性と赤外二色性

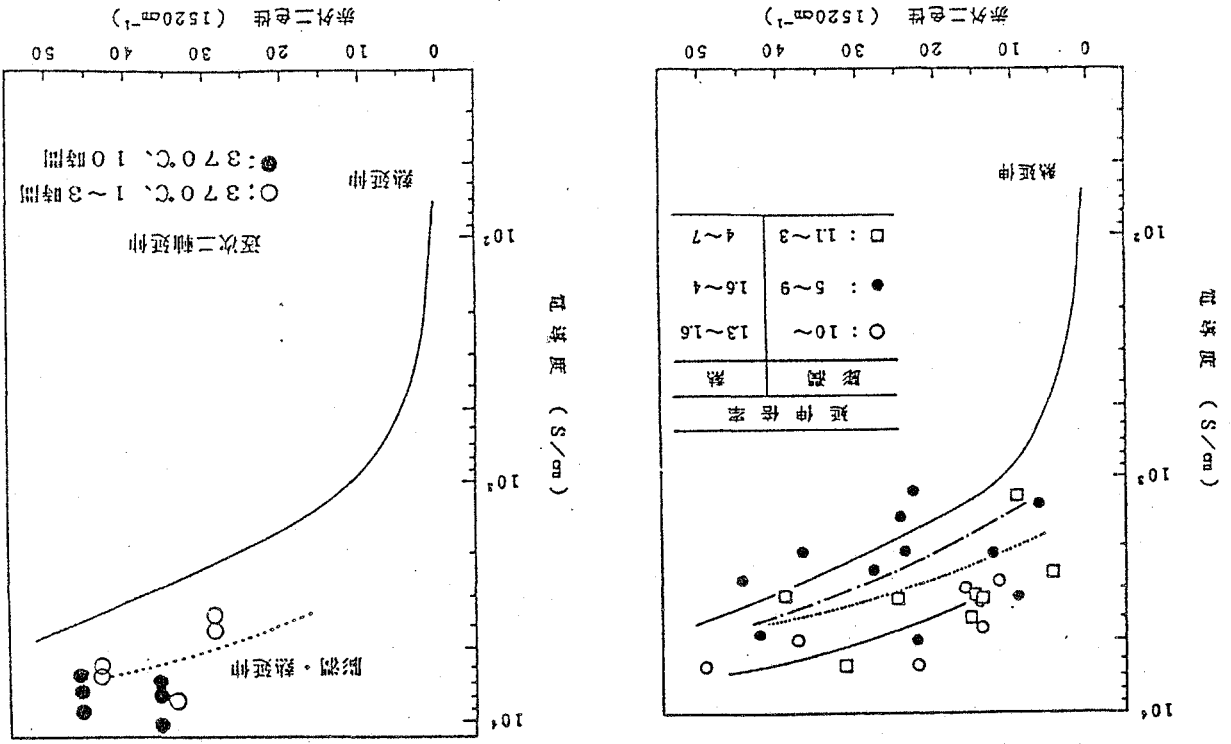
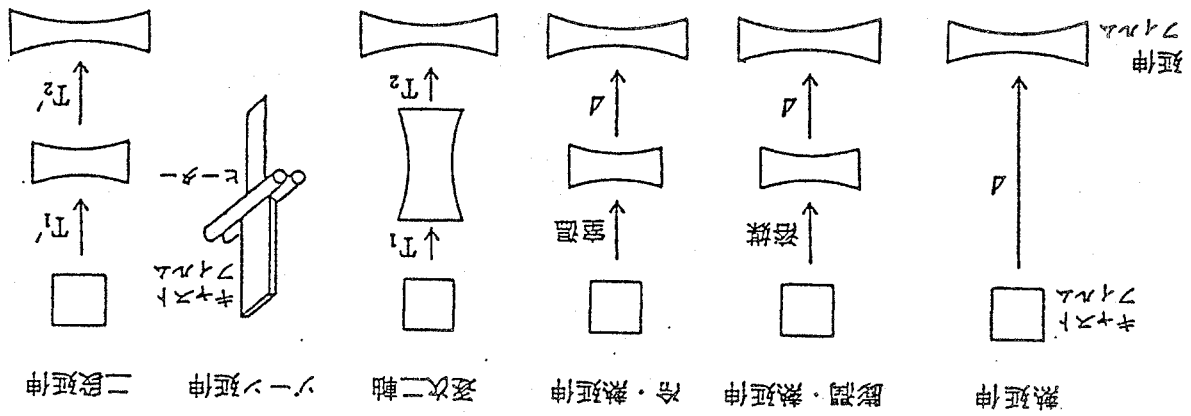


図1. 高次構造制御について検討を加えた種々の延伸方法



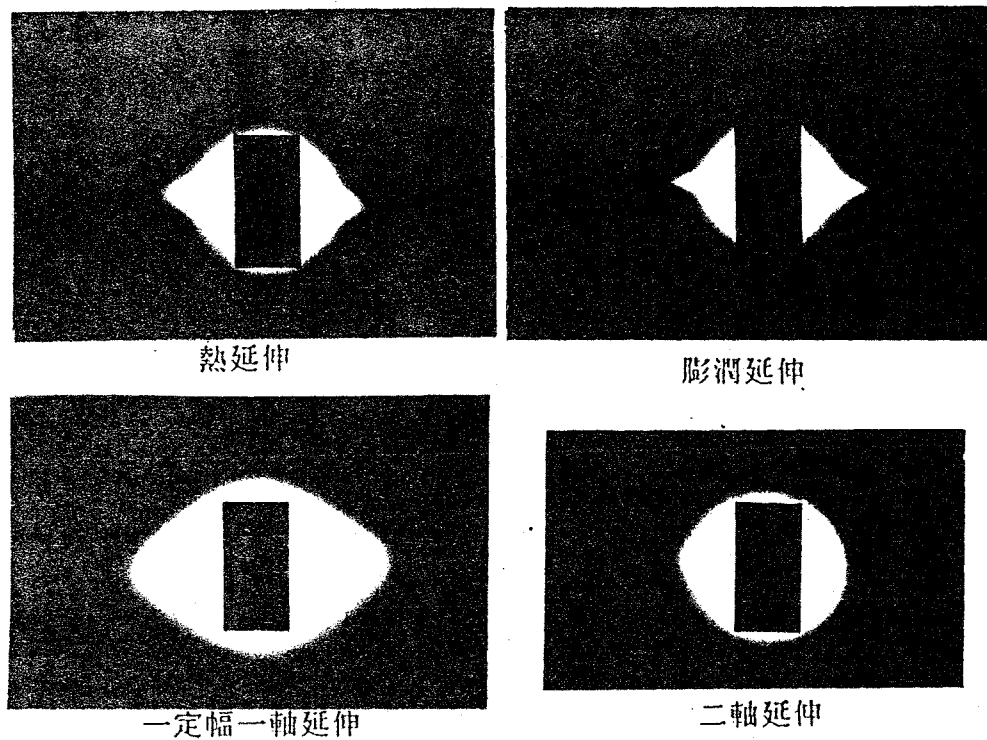
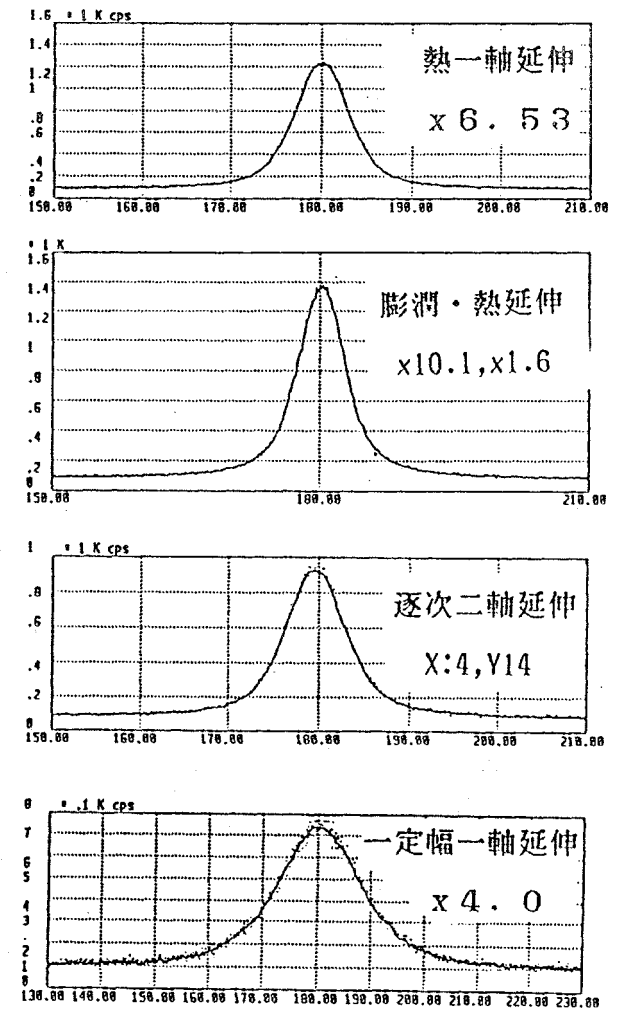


図4. 各種延伸法で得たPPVフィルムのX線小角散乱写真



回転角 (°)

図5. 各種延伸PPVのX線回折ピークの広がり

表1 一軸延伸PTVの配向性と電導度

延伸率	熱処理	二色性	電導度 (S/cm)
9	240°C, 10hr	9.97	5.9×10^3
6	240°C, 10hr	7.25	4.4×10^3
3	240°C, 10hr	5.77	3.2×10^3
6	250°C, 1hr	7.7	2.1×10^3
4	250°C, 1hr	9.78	2.5×10^3
3	250°C, 1hr	7.1	1.7×10^3
1	250°C, 1hr	1.1	3.7×10^2

二色性: 3010 cm^{-1} での赤外二色性

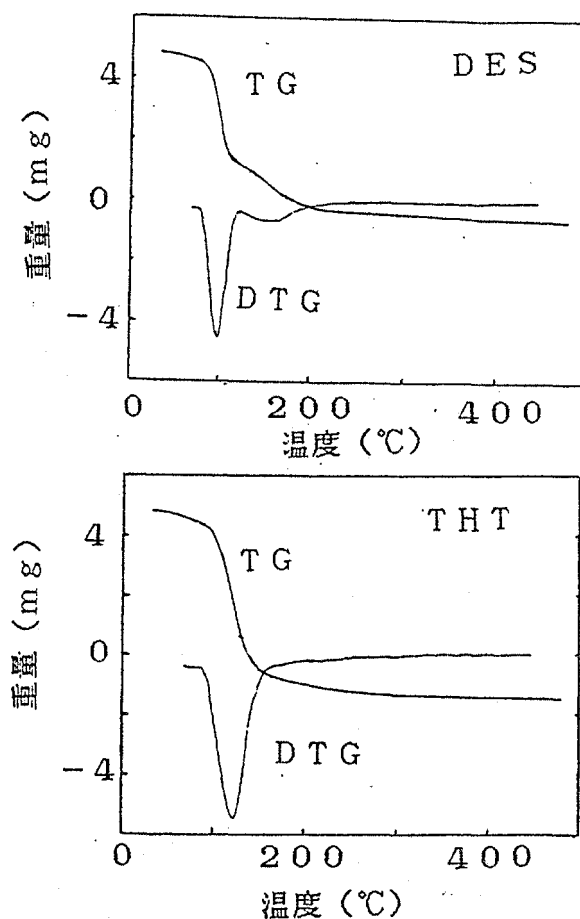


図6. P P Vスルホニウム塩中間体の熱分解挙動

表2 長鎖アルコキシ基置換P P Vの溶解性、分子量、吸収波長、電導度

アルコキシ基	合成法	溶解性		分子量	吸収波長 (nm)	電導度(I ₂) (S/cm)
		中間体	ポリマー			
CH ₃ O	スルホニウム塩	水	不溶	—	606	1.5×10 ²
CH ₃ O	脱HBr	—	不溶	—	617	9.6×10 ⁻³
C ₇ H ₁₅ O	スルホニウム塩	CHCl ₃	膨潤	5×10 ⁵	609	1.1×10 ¹
C ₇ H ₁₅ O	脱HBr	—	CHCl ₃	5×10 ⁴	593	4.9×10 ⁻³
C ₁₂ H ₂₅ O	スルホニウム塩	CHCl ₃	膨潤	8×10 ⁴	608	8.4×10 ⁻¹
C ₁₂ H ₂₅ O	脱HBr	—	CHCl ₃	1×10 ⁵	591	9.5×10 ⁻³

分子量: スルホニウム塩法—中間体、脱HBr—共役系高分子、 ϕ -リスチレン換算 (GPC)

表3. P P V系高分子の実測エネルギー準位とその計算値

高分子	C N D O / 2 法			V E I I 法				実 測 値			
	I p (eV)	E a (eV)	E g (eV)	I p (eV)	E a (eV)	E g (eV)	B W (eV)	E g ^{OPT} (eV)	E _{1/2} ^{ox} V(vsHgSO ₄)	I p (eV)	U P S (eV)
P P V	8.589	-0.366	8.955	5.1	2.6	2.5	2.8	2.38	0.6(0.4)	5.7(5.5)	5.5
P M P V	8.506	-0.338	8.843	-	-	-	-	2.36	- (0.1)	- (5.2)	-
C H ₃ O - P P V	8.241	-0.227	8.468	-	-	-	-	2.05	- (-0.15)	- (4.95)	-
P T V	8.321	0.416	7.906	4.9	3.3	1.6	2.5	1.7	0.2(-0.15)	5.3 (4.95)	-

$$I p - E_{1/2}^{ox} + \text{参照電極電位 (真空準位)}$$

参照電極電位 = 0.6151 V (vs. NHE) + NHE電位 (4.5 eV)

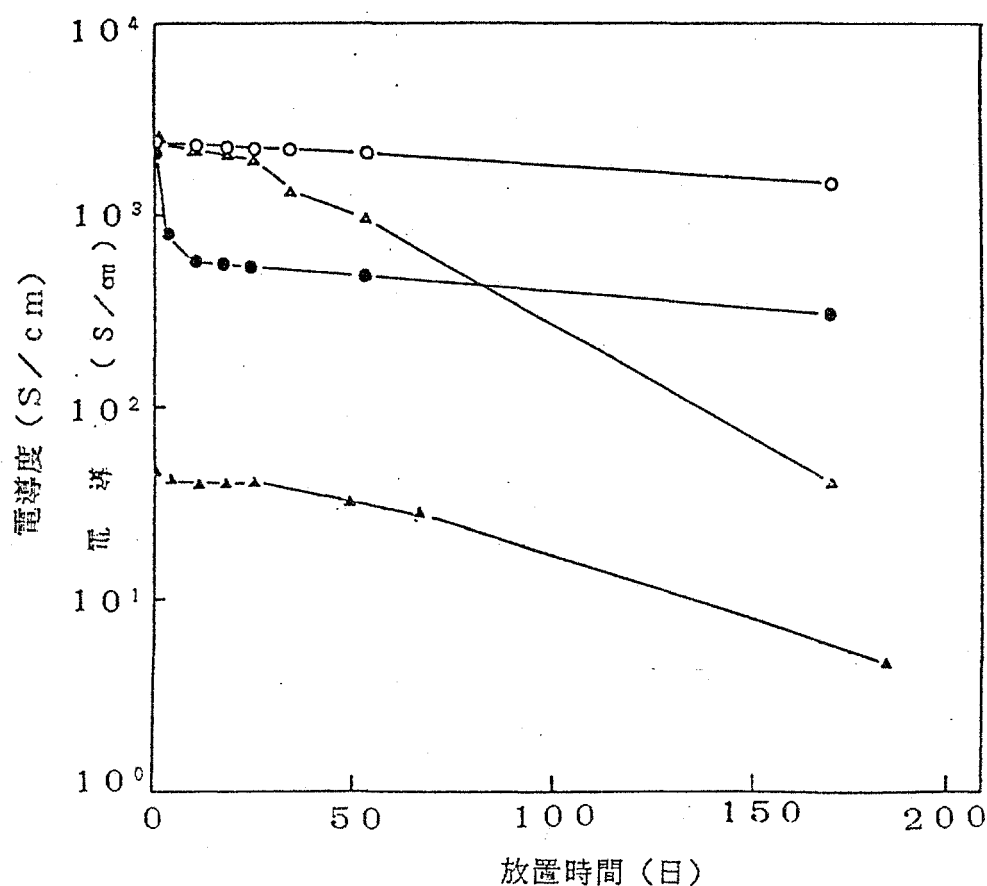


図7. FeCl₃ドーブPTVの電導度の経時変化

- : 延伸フィルム FeCl₃ 窒素中放置
- : 延伸フィルム FeCl₃ 空气中放置
- △: 延伸フィルム I₂ 空气中放置
- ▲: 未延伸フィルム FeCl₃ 窒素中放置

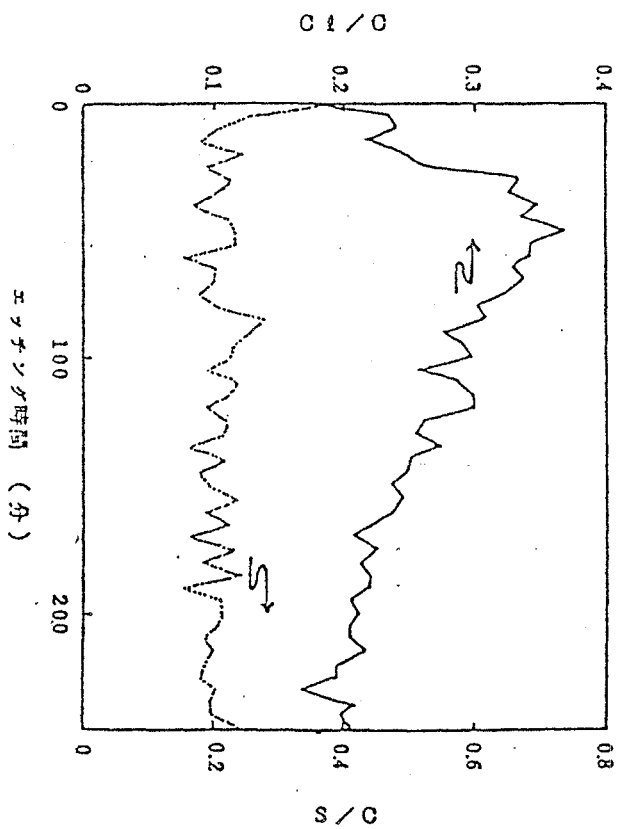


図8. オージェ分析による FeCl_3 フォーPTVの
深さ方向のClの分布状態

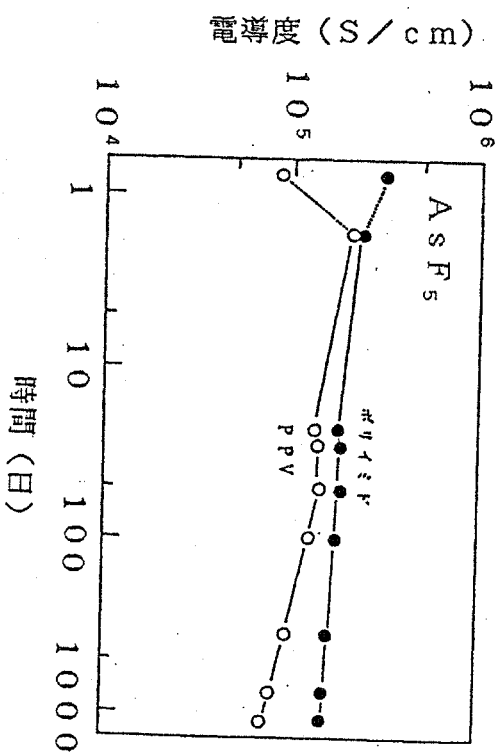
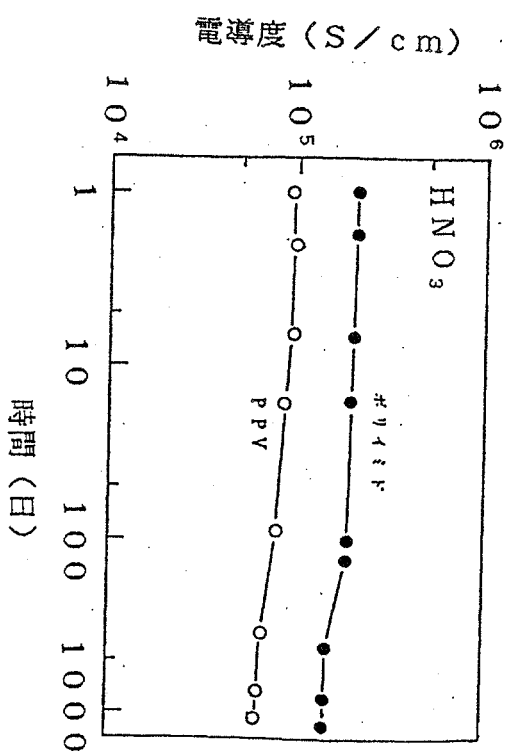
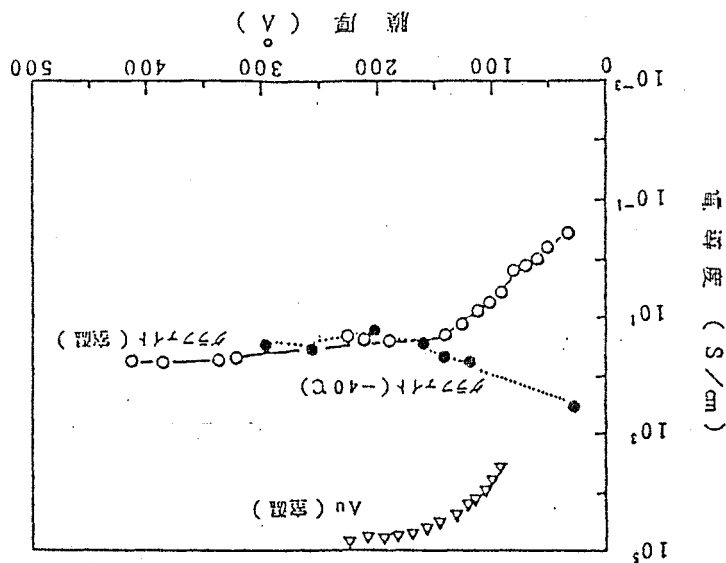


図9. フォーPTしたグラファイトファイルムの電導度の経時変化

図 11. グラファイト蒸着膜の電導度の膜厚依存性



2, 3 : それぞれ FeCl_3 の 0.043%, 0.32% 溶液に浸漬。

1 : H_3BO_3 /高分子 2/1 の塩の重量割合

触媒	2200°C 処理				2500°C 処理			
	半値幅	結晶子	電導度	半値幅	結晶子	電導度		
	(cm^{-1})	(Å)	(S/cm)	(cm^{-1})	(Å)	(S/cm)		
B (約1%) ¹	25	175	5.9×10^2	15	1543	2.1×10^3		
B (約5%) ¹	26	-	8.0×10^2	15	880	1.8×10^3		
-	40	48.9	4.2×10^2	21	179	8.3×10^2		
FeCl_2	45	39.8	-	18	297	-		
FeCl_3	38	45.7	-	26	146	-		

表 4. P P V の焼成時の触媒グラファイト化

の断面の SEM 写真

図 10. 二軸延伸倍率の異なった P P V より得られたグラファイトフィルム

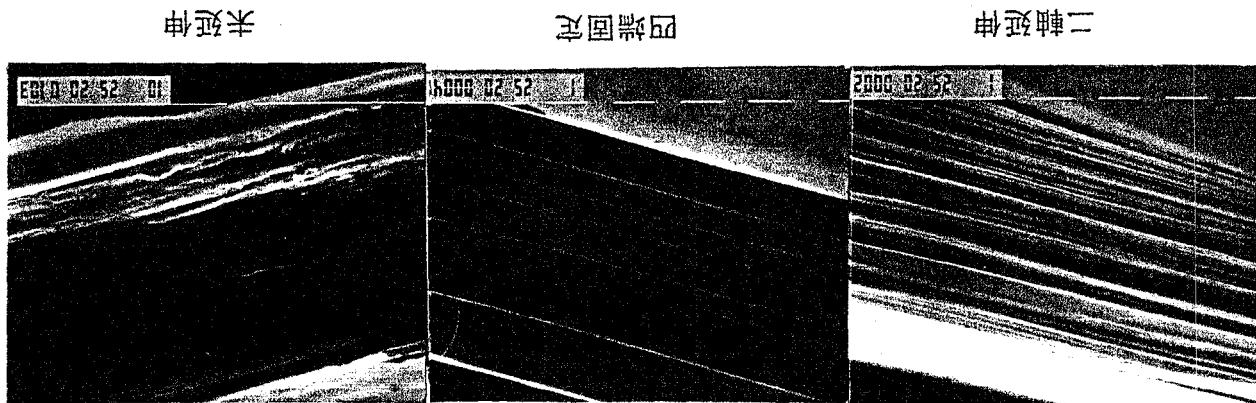


図 13. グラファイト蒸着膜へのレーザー照射効果
ラマンスペクトル変化による検証

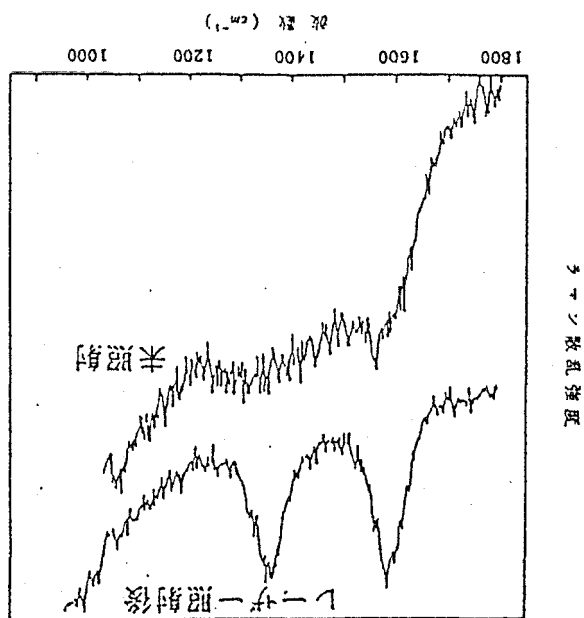
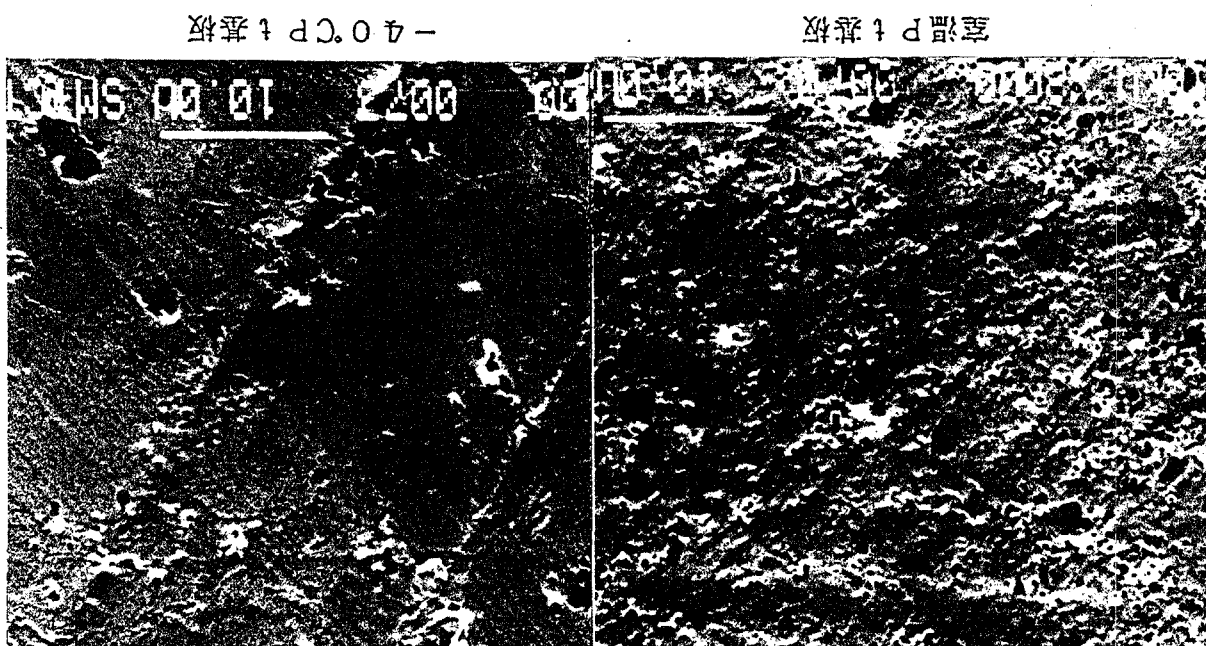


図 12. グラファイト蒸着膜の表面のSEM写真



研究項目名 5. グラファイトに関する研究

研究実施機関名 高分子基盤技術研究組合（住友電気工業株式会社）

研究開発期間 第一期 昭和56年10月～昭和60年3月

第二期 昭和60年4月～昭和63年3月

1. 第2期研究開発の要旨

1. 1 第2期研究開発の目標

グラファイトを題材に

- (1) 新規グラファイト系素材の合成とドーピングによりグラファイト層間化合物の導電性向上をはかり、
- (2) あわせて、ドーピング機構と格子特性の解明を行い、グラファイト層間化合物の安定性向上を目指す。
- (3) 更に超格子グラファイト合成技術の確立をはかり、賦形性グラファイト素材の開発を目指す。

1. 2 第2期各年度の実施計画のポイント

(1) グラファイト層間化合物の導電性向上 (昭和60, 61, 62年度)

- イ) 放電積層重合法等新規気相合成法を用いてグラファイトの合成検討を行い、又これにドーピングを行って導電性向上効果を検討し、新規高導電性グラファイト膜を開発する。
- ロ) より一層の導電性向上のための新規技術を探索し、その可能性を検討する。
- ハ) 各種グラファイト系素材について格子特性解析手法等を用いてドーピングによる導電性向上機構の解明を行う。

(2) グラファイト層間化合物の安定性向上 (昭和60, 61, 62年度)

- イ) ドープした新規グラファイト系素材の電導度の長期安定性等を評価し、安定性向上のための知見を得る。
- ロ) より安定なドーバントの探索、ドーピング手法の検討、或いはソール法の検討等を行う。
- ハ) ドーピング機構と格子特性について検討して不安定化要因を明らかにする。以上より、安定化のための基本技術を開発する。

(3) 賦形性超格子グラファイトの開発 (昭和60, 61, 62年度)

- イ) 放電積層重合法等各種気相合成法を検討し、グラファイトの各種形態付与を行う。
- ロ) 超格子グラファイト合成装置を製作・導入し、これらを活用して賦形性に優れた新規グラファイト系素材の開発を行う。

1. 3 第2期研究開発の実績のポイント

(1) グラファイト層間化合物の導電性向上

- イ) プラズマCVD技術と超高温処理技術とを駆使して開発した膜状の放電積層重合グラファイトに AsF_5 をドーピングすることにより、銅・銀を凌駕する世界最高レベルの電導度、 $9 \times 10^5 \text{ S/cm}$ を達成した。又、 10^5 S/cm 以上の電導度が再現性よく得られた。更に同様な方法で繊維状のグラファイトも得ることができ、これについても AsF_5 ドーピングにより、 $6.1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ という銅・銀に匹敵する高電導度が得られた。
- ロ) グラファイトのより一層の高導電性化の可能性を探るため、新たにイオン注入、或いは薄膜化の検討を行い、基本技術の目処付ができた。特に、薄膜化を進めることにより超高温処理後、グラファイト単結晶と同等の電導度を得ることに成功した。又、放電積層重合素膜の電導度等の均一性を評価し、高導電性化するための、有効な知見を得た。
- ハ) 新規合成グラファイト系素材の格子特性解析等によりドーピング機構の解明を行い、導電性向上のための有効な知見を得た。

(2) グラファイト層間化合物の安定性向上

- イ) AsF_5 をドーピングした気相成長グラファイト繊維、及び放電積層重合グラファイト膜の電導度は空气中でわずかに低下が見られるが、前者で2年間、後者で1年以上、 10^5 S/cm 以上の電導度が保持された。
- ロ) より安定なドーパントを探索した結果、 C_6Cl_2 において極めて安定なグラファイト層間化合物を形成することができ（電導度 $2.1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ ）、空气中で420日間（ 10^4 時間）、93%以上の電導度保持を達成した。又、イオン注入の検討やアモルファスダイヤモンドコーティング等によるシール技術の検討を行って更に、安定性を向上させることができ、安定化のための基本技術の目処付ができた。
- ハ) ドーピング機構と導電特性、格子特性の関係について検討し不安定化要因・機構の解明を行って安定性向上のための有効な知見を得た。

(3) 賦形性超格子グラファイトの開発

- イ) 従来、賦形化の困難であったグラファイトにおいて各種気相合成技術により薄膜状、繊維状等種々の形態付与に成功した。
- ロ) 放電積層重合法を種々検討した結果、従来のグラファイト素材よりも低温でグラファイト化が進行してドーピング後 10^5 S/cm の電導度を発現するグラファイト素材を得ることに成功し、グラファイト低温合成の目処付ができた。
- ハ) 高導電性グラファイト薄膜の新規合成プロセス（超格子グラファイト合成装置等）において炭素・グラファイト薄膜を形成することができた。

1. 4 未到達事項の問題点と解決の見通し

第2期までにグラファイトの導電性、安定性、賦形性各々の向上に関わる基本技術の開発に成功し“物質”としての大きな可能性を示すことができたが、導電性高分子を実用的な次世代の“工業材料”として完成させるに当たっては、なお、高導電性グラファイト生成における超高温プロセスとドーピングプロセスとが同材料の適用範囲を極端に限定してしまうことから、今後解決すべき最大の問題点として残される。従って、新規グラファイト系素材における合成の“低温化”と“未ドーピング高導電性化”の達成が当研

究において不可欠の、極めて重要な課題と考えられる。

低温化については放電積層重合法により、また未ドープ高導電性化についてはイオン注入法等により、第2期に各々その目処が得られ、今後更に検討を進めることにより達成は可能であると考えられる。これらの解決のため第3期は、合成同時熱処理・高精度プロセス制御技術による低温合成化、及びヘテログラファイト合成技術による未ドープ高導電性化に取り組む。

2. 第2期研究開発の実績

2. 1 緒言

グラファイトは比較的高い電導度と熱的、化学的安定性を持つ優れた素材であるが、極めて賦形性に乏しく、この点が導電材料としての発展を阻む最大の欠点であり、大面積化、長尺化、その他各種形態付与技術の開発が切望されていた。これらの問題を解決するために気相法によるグラファイト形成をはじめ様々な試みが為されているが、依然として導電性、賦形性、更には安定性にも優れたグラファイトは得られていない。本テーマでは、これらを踏まえて以下に示した様な方針で研究を進めてきた。

(1) グラファイト層間化合物の導電性向上

放電積層重合法等の新規気相合成法を用いてグラファイトの合成検討を行い、これらにドーピングを行うことによって導電性向上効果を検討して新規高導電性グラファイトを開発する。又、これらについて格子特性解析手法等を用いて導電性向上機構の解明を行う。更には、より一層の導電性向上のための新規技術を探索し、その可能性を検討する。

(2) グラファイト層間化合物の安定性向上

ドーピングした新規グラファイト系素材について電導度や格子特性の長期安定性評価や不安定化要因の解明を行い、安定性向上のための基本技術を開発する。また、より安定なドーパントの探索、ドーピング手法の検討、あるいはシール法の検討等を行う。

(3) 賦形性超格子グラファイトの開発

放電積層重合法等の新規気相合成法を検討し、グラファイトの各種形態付与を行う。また、超格子グラファイト合成装置を製作、導入し、これらを活用して賦形性に優れた新規グラファイト系素材の開発を行う。

以上述べた様な手法により、高導電性を有し、かつ安定性、賦形性に優れたグラファイト系素材の開発を行ってきた。以下、順を追って成果を報告する。

2. 2 実験及び解析の手法

(1) 放電積層重合グラファイトの合成

プラズマCVDと超高温処理両技術の組合せより成る「グラファイト放電積層装置」を用いて新規グラファイト系素材の合成検討を行った。プラズマCVD合成においては、基板としてステンレス鋼等の各種金属シート、シリコンウエハ、或いは炭素繊維等を、又原料としてベンゼン等の炭化水素ガスを用い、基板温度、原料圧力、原料流量、プラズマ出力、合成時間の各パラメーターを適宜設定して検討を行った。又、これら生成

物についてAr雰囲気下、1500℃～3300℃、5分間の熱処理を行った。

(2) ドーピング

放電積層重合グラファイト等各種母材にAsF₅等のドーピングを行って、その導電性向上を図るとともにドーピング機構の解明を行った。グラファイト層間化合物形成後10⁵ S/cmを発現し得るドーパントとしてアクセプター型ではAsF₅、SbF₅、ICl、Br₂、HNO₃、遷移金属ハロゲン化物(CuCl₂、FeCl₃等)、ドナー型ではアルカリ金属があげられる。この内、ドーパントそのものの安定性や扱い易さを考慮してICl、Br₂、HNO₃、CuCl₂を、又導電性向上効果の最も高いAsF₅を選択して、ドーピングの検討を行った。これらは、いずれも気相ドーピングである。これらのドーピングと同時に4端子法電導度測定、又AsF₅についてはX線回析による格子特性解析も行った。各々最大電導度を得た後減圧排気し、空気中や窒素中に放置して、電導度や結晶構造の経時変化を調べることにより安定性の検討も行った。

(3) イオン注入

上記化学的ドーピングとは別に、物理的手法として、イオン注入法がある。イオン注入法はドーパントの選択が自由で、短時間でドーピングができる利点があり、興味あるドーピング方法と考えられる。より一層の高導電性発現の可能性を探るため放電積層重合炭素膜及びグラファイト膜への窒素イオン及びボロンイオンの注入を行った。

(4) 励起ビーム法による炭素薄膜の合成

イオンプレーティング法を基本とする「励起ビーム型ヘテログラファイト合成装置」を用いて、新規グラファイト系素材の合成検討を行った。高真空下、イオンの膜形成過程での活性化効果等の利用により、比較的低温で高結晶性のグラファイト薄膜を得ることができるものと期待される。原料としてベンゼン等を、基板としてシリコンウエハ等を用い、イオン化電流、イオン加速電圧等各条件を適宜設定して合成を行った。

(5) 評価

電導度測定は直流4端子法によった。又、結晶構造解析はX線回析、ラマン分光分析及び電子エネルギー損失分光分析により行った。

2. 3 研究開発の結果及び考察

(1) グラファイト層間化合物の導電性向上

(a) 放電積層重合グラファイトの合成検討

(イ) 合成条件の最適化

プラズマCVD各合成条件が合成物の電導度や結晶性に与える影響について検討し、条件の最適化を図った。図1に各種金属基板を用いてベンゼン原料から合成した炭素膜の電導度を示した。これより炭化水素の気相熱分解炭素化過程における金属の触媒作用と同様の効果が見られ、中でもステンレス鋼を基板として用いた場合に電導度が最も高くなることがわかった。これら検討の結果、基板ステンレス鋼、原料ベンゼンとし、基板温度1000℃、ベンゼン圧力133Pa、流量7ml/h、プラズマ出力40Wで合成した場合に最大の電導度を持つ炭素膜が得られた。

又、放電積層重合炭素膜の膜厚、及び電導度の均一性の評価を行った結果、プラズマ発生域内に設置したシリコン基板(50mm×50mm)上では、生成炭素膜の膜厚は反応管の器壁に近い部分(原料流中の外側部分)が厚くなる傾向にあるが、電導度は全体にほぼ一様であることがわかった。

表1にX線回折、及びラマン分光より求めた放電積層重合炭素膜、及びこれを3300℃処理したグラファイト膜の結晶構造パラメーターを示す。表から明らかな様に、得られたグラファイト膜はHOPGやグラファイト単結晶に匹敵する極めて高い結晶性を持つことがわかった。

(ロ) 炭素膜生成プロセスの解明

炭素膜生成プロセスを解明し、より一層の高導電性化の可能性を探るため合成時間とプラズマ出力をパラメーターとして合成を行い、成長方向(膜厚方向)における均一性の評価を試みた。図2にSUS基板とシリコン基板を用いた場合の各生成炭素膜の膜厚と電導度の関係を示した。この図から、いずれも膜厚が薄くなる程電導度の高くなることがわかるが、シリコン基板の場合は単調な増加にとどまるのに対し、SUS基板の場合は10μm以下の薄膜域において著しい電導度の立ち上がりが見られ、成長初期段階に極めて高い導電性を持つ層が形成されていることが推定される。この差異は、基板の炭素化触媒作用の有(SUS)、無(シリコン)等に起因すると考えられる。この点を解明し、深化することによって、より高導電性のグラファイトを得ることが可能と思われる。

又、シリコン基板上で合成した放電積層重合炭素膜の熱処理による電導度の向上効果の膜厚依存性について検討し、結果を図3に示した。熱処理後も、膜厚が小さくなるに従って電導度は向上するが、熱処理温度の高い程その膜厚依存性は強くなる。その結果、3300℃処理した膜厚1 μm のグラファイト膜において $2.9 \times 10^4 \text{ S/cm}$ という、単結晶グラファイト同等の電導度を得ることに成功した。今後SUS基板を用いた場合についても検討を進める。

(ハ) 放電積層重合グラファイト繊維の合成

上記膜状のもの以外に繊維状の放電積層重合グラファイトの合成検討も行った。基材の影響を検討するために結晶性等の異なる2種の繊維、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維を基材として用い、合成を行った。その結果、基材種にかかわらず、両者ともバウムクーヘン状にきれいに積層した炭素繊維が得られた。図4に放電積層重合炭素繊維の熱処理温度と電導度の関係をSUS基板、シリコン基板上に形成した放電積層重合炭素膜のデータとともに示した。いずれの場合も、良好なグラファイト化性を示して3000℃処理で $1 \sim 2 \times 10^4 \text{ S/cm}$ の高導電性を示すことがわかり、プラズマCVD法によって種々の形状の易グラファイト化性炭素が得られることを明らかにすることができた。

(b) ドーピングによる導電性向上

図5に放電積層重合グラファイト膜の AsF_5 ドーピング前後の電導度の関係を示した。図のようにドーピングによって電導度は飛躍的に増大し、しかもその再現性は極めて良好であることがわかった。ここで得られた電導度の最大値は銅・銀を凌駕する世界最高レベルの $9 \times 10^5 \text{ S/cm}$ であった。又、 HNO_3 、 Br_2 、 CuCl_2 、 ICl ドーピングにおいても各々 10^5 S/cm 以上の電導度を得ることができた。繊維状の放電積層重合グラファイトについても同様にドーピングを行った結果、PAN系、ピッチ系いずれの基材を用いたものでも、 10^5 S/cm 以上の電導度を得ることができ、特にピッチ系基材を用いたものでは、 AsF_5 ドーピングにより $6.1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ という銅・銀に匹敵する高電導度を得ることに成功した。

図6に放電積層重合グラファイトの AsF_5 ドーピング時のX線回折ピーク強度変化、及び電導度変化を示した。これよりステージが混在してドーピングの進むこと、及び電導度の最大値が第2ステージで得られること等がわかった。

(c) イオン注入による導電性向上

表2にイオン注入の結果を各試料について示した。その結果、イオン注入により各試料とも電導度の上昇が認められた。特に窒素イオンを注入したものの方がその効果は大きく、電導度は3～5倍上昇することがわかった。

またイオンの加速エネルギー及びイオン種からイオンの侵入深さを推定すると1 μm 以下と考えられ、ここで用いた試料の膜厚が20～40 μm であることを考慮すると、注入層においては、極めて高い電導度の得られていることが推定される。

本検討によりイオン注入法はグラファイトの導電性向上に有効な手法であることを見出すことができ、導電性向上の基本技術の目処付ができたものと考えている。

(d) 注目すべき知見

従来、高導電性グラファイトを得る手法として炭化水素の気相熱分解法が用いられてきたが、高温処理、ドーピングを施しても銅より低い電導度しか得られていない。高導電性化の目的でプラズマCVD法を用いたのは当研究が初めてであり、種々検討の結果、銅・銀を上回る世界トップレベルの電導度、 $9 \times 10^5 \text{ S/cm}$ を得ることに成功した。又膜状、繊維状等各種形態のグラファイトにおいて 10^5 S/cm 以上の電導度が再現性よく得られた。更に、イオン注入や薄膜化によっても導電性の向上することを見出し、より高い電導度発現の可能性を示した。

(2) グラファイト層間化合物の安定性向上

(a) AsF_5 をドーブしたグラファイトの安定性

図7に AsF_5 をドーブした気相成長グラファイト繊維（信州大学遠藤助教授合成炭素繊維を3300℃熱処理したもの）の大気曝露後の電導度の変化を示す。その結果約2年以上 10^5 S/cm 台の電導度を保つことが確認され非常に安定性の高いグラファイト層間化合物であることがわかった。同繊維の構造は繊維軸を中心に六員環網状平面が同心円筒状に積層しており、脱ドーパントが主として繊維端面に限られることなどが安定性の要因として考えられる。次に図8に AsF_5 をドーブしたグラファイト膜の窒素ガス中でのX線回折パターンを示す。その結果、窒素ガス封入下では170日後でも電導度の最も高い第2ステージを保っていることがわかった。又、同グラファイト膜は空气中1年以上 10^5 S/cm 台の電導度を保持することを見出した。

(b) 安定なドーパントの探索

より一層の安定性向上をねらいとして AsF_5 以外にドーピングにより 10^5 S/cm 以上の高導電性を発現することができ、比較的扱い易い HNO_3 、 Br_2 、 CuCl_2 、 ICl についてもドーピングを実施し、安定性の検討を行った。

図9に各種化合物をドーブした放電積層重合グラファイト膜の電導度の空気中での安定性を示した。ドーパントにより空気中での安定性は大きく異なり、 HNO_3 、 Br_2 をドーブしたものは、電導度が徐々に低下し、いずれも10日程度で初期値の90%を下回った。一方、 AsF_5 では140日間、 CuCl_2 及び ICl をドーブした場合は300日以上でも初期値の90%以上の電導度を保持しており、かなり安定なドーパントと考えられる。特に CuCl_2 は検討を行ったドーパントのうち最も安定で、空気中で420日間(10^4 時間)、93%以上の電導度保持を達成した。又、各ドーパントについて、安定性の母材種依存性を検討した。図10に ICl をドーブした各種グラファイトの電導度の大気中安定性を示す。膜状のものが初期から大きく低下していくのに対し、繊維状のものは、いずれも、わずかな低下しか見られず、安定性が母材形状に依存することがわかった。他のドーパントについても概ね、同様の傾向が見られた。この差異は主な脱ドーパント経路と推定される繊維、膜各末端の断面積の大小等に起因しているものと考えられる。

当研究では上述のように、 Br_2 ドーブよりも CuCl_2 ドーブの方が空気中安定性の高いことを報告したが、ピッチ系グラファイトファイバーを用いた場合に逆の結果が得られたとの報告^{*}(Gaierら、NASA、1987)もある。今後、ドーパント自体の特性と形成した層間化合物の導電性、安定性との関わりやドーパントと母材グラファイトとの相互作用等について更に検討を進め、不安定化の要因を明確にしていく。

*この場合はドーブ後の電導度は 2×10^4 S/cm 程度であり、結晶化度も低い。放電積層重合グラファイトのような金属的高導電性グラファイトにおいて、長期安定性を検討した例はこれまでにない。

(c) その他安定化技術の検討

安定化技術の一つとして、アモルファスダイヤモンドやエポキシ樹脂によるグラファイト層間化合物のシールを検討した。図11に CuCl_2 をドーブした放電積層重合グラファイト膜のアモルファスダイヤモンドコーティングによるシール安定

化効果を示した。コーティングによる電導度の低下は全く見られず、又、大気曝露後も、未コートサンプルが、200日前後から低下し始めるのに対し、コートサンプルは350日後も、初期値の98%以上の電導度を保持しており、同コーティングがグラファイト層間化合物の安定化技術として極めて有望であることがわかった。さらに表2に示したようにイオン注入した試料も大気中でその電導度が約2カ月安定であることを見出した。以上イオン注入の検討やシール技術の開発を行い、安定性向上のための方向づけを行った。

(d) 注目すべき知見

これまで長期間の電導度、及び構造の安定性を検討した例はない。本研究では AsF_5 をドーブした気相成長グラファイト繊維、及び放電積層重合グラファイト膜について空気中で前者が2年間、後者が1年間、 $10^5 S/cm$ 以上の電導度を保持し得ることを見出し、又 $CuCl_2$ においては極めて安定なグラファイト層間化合物を得、空気中で420日間 (10^4 時間)、93%以上の電導度を保持することができ、安定性の目標を達成した。今後、イオン注入の検討やシール技術の開発をも含め、より一層の安定性向上を目指す。

(3) 賦形性超格子グラファイトの開発

(a) 超格子グラファイト合成装置の開発と炭素薄膜の合成

グラファイト化温度の低下による賦形性向上等をねらいとして分子線エピタキシャル成長法を基本とする「超格子グラファイト合成装置」を開発し、これを用いて炭素薄膜の合成検討を行った。この装置の特徴は超高真空下で精密高次構造制御により合成を行い得ること、活性種選別機能を有すること、及び *in situ* に合成物を評価し得ること等である。同装置を用い、各種グラファイトを原料として電子線加熱による炭素薄膜の合成を行った。原料種、基板種、基板温度、電子銃出力等をパラメーターとして検討を行った結果、気相成長グラファイト繊維原料により表面酸化処理Si基板上に135℃以下の温度で $640 S/cm$ の電導度を持つ炭素薄膜を形成することができた。

(b) 励起ビーム法による炭素薄膜の合成

ベンゼンを原料とし、合成温度1000℃でシリコン基板上に合成した炭素膜の電導度は $10^2 S/cm$ 程度であったが、ラマンスペクトルから求めたLaは30～65Åと従来の熱分解法により同基板温度で合成した炭素膜よりも結晶子の大き

さが大きく、放電積層重合炭素膜と同程度であることがわかった。(表3)

この結果は電子エネルギー損失スペクトルからも支持された。次に、さらに低い温度で合成を試みた結果、図12に示す様に400~1000℃の範囲で、従来の熱分解法に比べて高い電導度を示す炭素膜が得られることがわかった。また、これらの炭素膜の電導度の差は低合成温度になる程著しい。この結果は、低温でのグラファイト合成に対してイオンビーム法が有効であることを示しているものと考えられる。

一方、ベンゼンに比べて分解し易い原料として1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族酸無水物を用いて室温のシリコン基板上に合成を試みた結果、イオン加速電圧を増加させて行くに従って、蒸着膜は、徐々に炭素化されて行き、絶縁体から導電体に変化して、最大300 S/cmの電導度の得られることがわかった。

(c) 放電積層重合法による低温グラファイト化へのアプローチ

図13にこの炭素膜の電導度の熱処理温度依存性を示した。比較のため遠藤らの合成した気相成長炭素繊維の温度依存性を併記した。これより放電積層重合グラファイト膜は優れた易グラファイト化性を示し、従来の炭素材料より低温でグラファイト化の進行することがわかった。図5に示したAsF₅ドーピング結果から、目標値としている10⁵ S/cmを得るにはドーピング前に3×10³ S/cmあればよく、これは図13より1800℃の比較的低温の熱処理で達成可能なことがわかった。

又、図2で薄膜化により導電性の向上することを示したが、このことからステンレス鋼基板との界面近傍においては1000℃前後の低温で高導電性層が生成していることが推定される。

以上の結果は基板の触媒効果やプラズマ効果等各種作用によるものと思われ、低温グラファイト化への極めて有力なアプローチ手法の一つと考えられる。

(d) 注目すべき知見

従来、グラファイトは賦形性に乏しく、その向上のための様々な手法が試みられてきたが、導電性、賦形性ともに優れたものは得られていない。我々は各種気相合成技術を駆使することにより薄膜状、繊維状等種々の形態付与に成功し、導電性にも優れたグラファイトを得た。又、放電積層重合グラファイトは従来の素材よりも

低温でグラファイト化が進んで高電導度が得られ、2000℃以下の低温における高導電性グラファイト合成の目処付ができた。

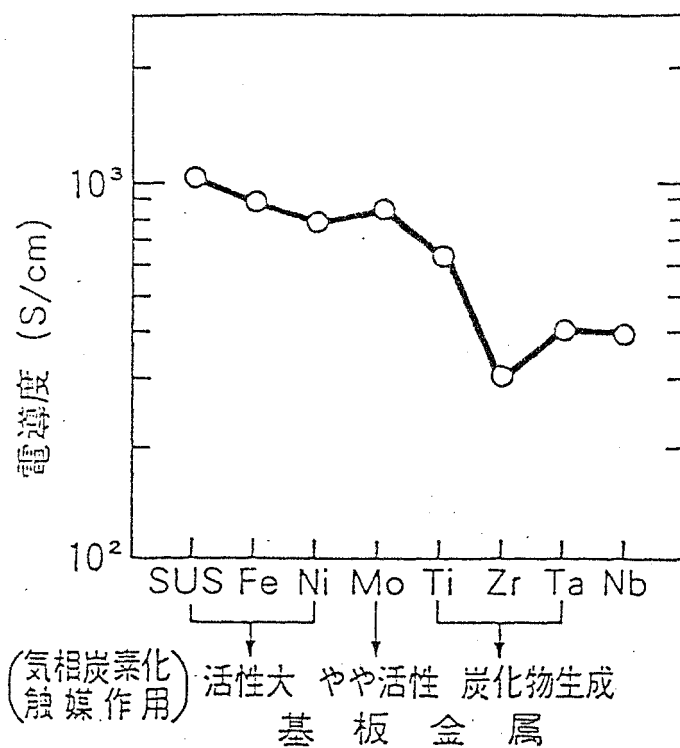


図 1. 放電積層重合炭素膜の電導度の基板金属種依存性

表1 グラファイト放電積層重合法により合成したグラファイト及び各種グラファイトの結晶子サイズと間隔

試 料	L a (Å)	L c (Å)	d (Å)
放電積層重合炭素	45~50	30~70	3.406
放電積層重合炭素の 熱高温処理により得 たグラファイト	>1000	>1000	3.355
H O P G	>1000	>1000	3.355
グラファイト単結晶	>1000	>1000	3.354

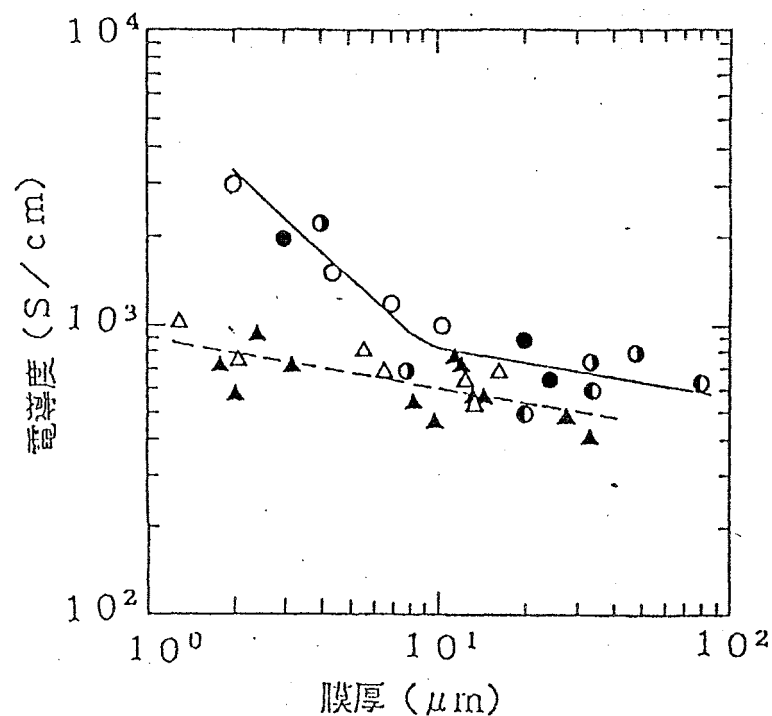


図2. 放電積層重合炭素膜の電導度の膜厚及び基板種依存性

基板	プラズマ出力
	20W 40W 100W 200W
SUS304	—○—●—○—●—
ox-Si	---△-----▲-----

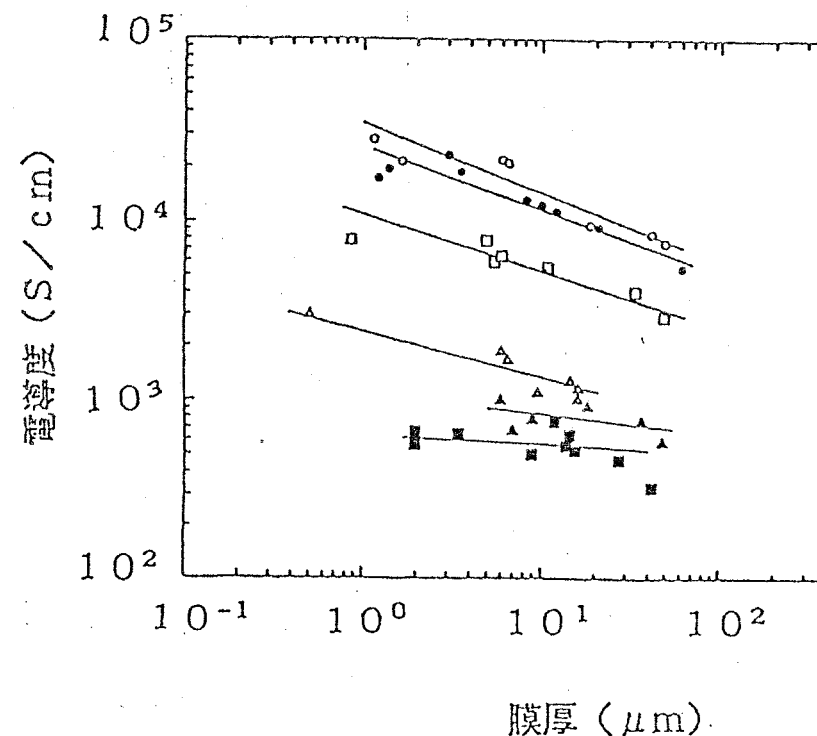


図3. 放電積層重合炭素膜の電導度の膜厚及び熱処理温度依存性

—■—: as deposited,	—▲—: 1500°C HTT
—△—: 2000°C HTT,	—□—: 2500°C HTT
—●—: 3000°C HTT,	—○—: 3300°C HTT

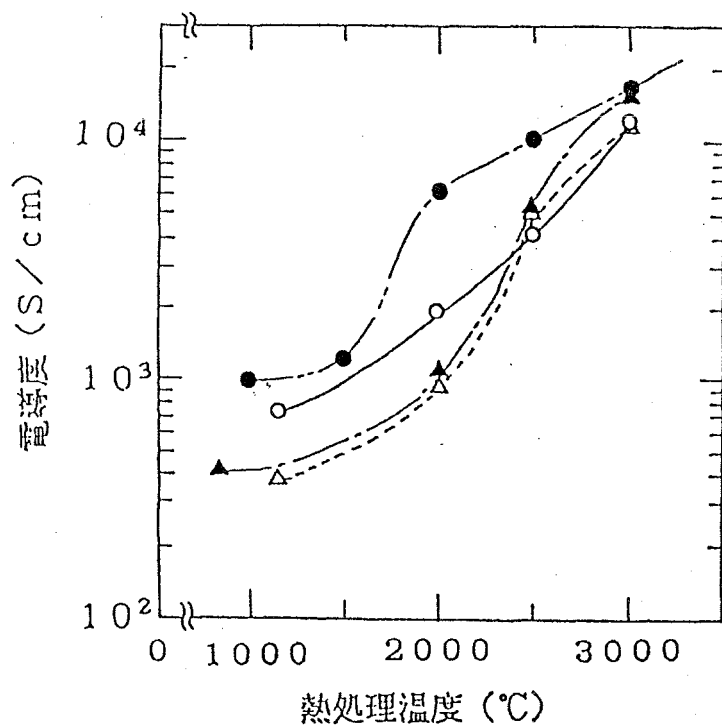


図4. 放電積層重合炭素膜及び繊維の電導度の熱処理温度依存性

- : 放電積層重合繊維 (ピッチ系基材)
- △---: 放電積層重合繊維 (PAN系基材)
- : 放電積層重合膜 (SUS基材)
- ▲---: 放電積層重合膜 (ox-Si基材)

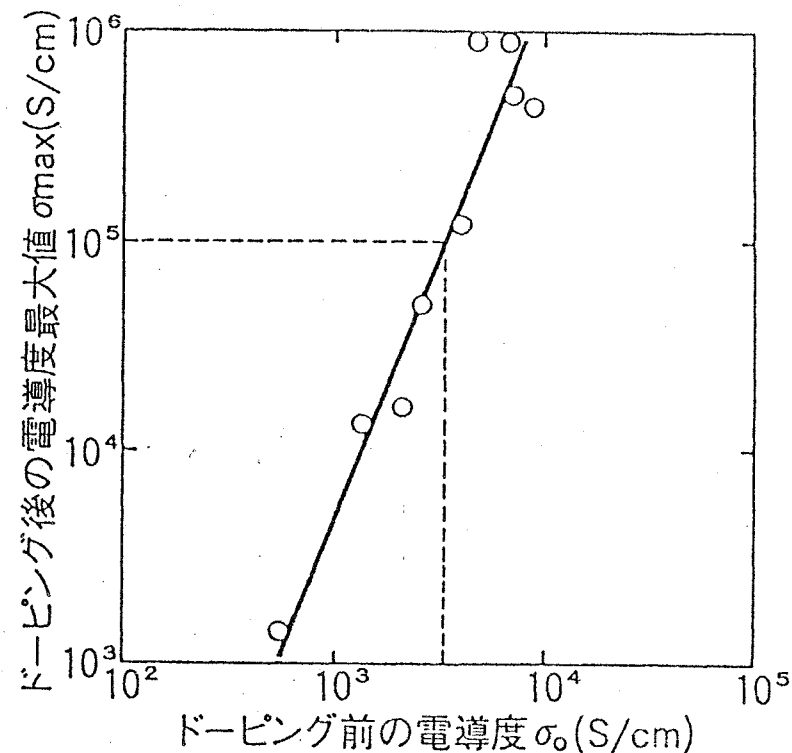


図5. 放電積層重合炭素膜及びグラファイト薄膜 (原料: ベンゼン) の AsF_5 ドーピング効果

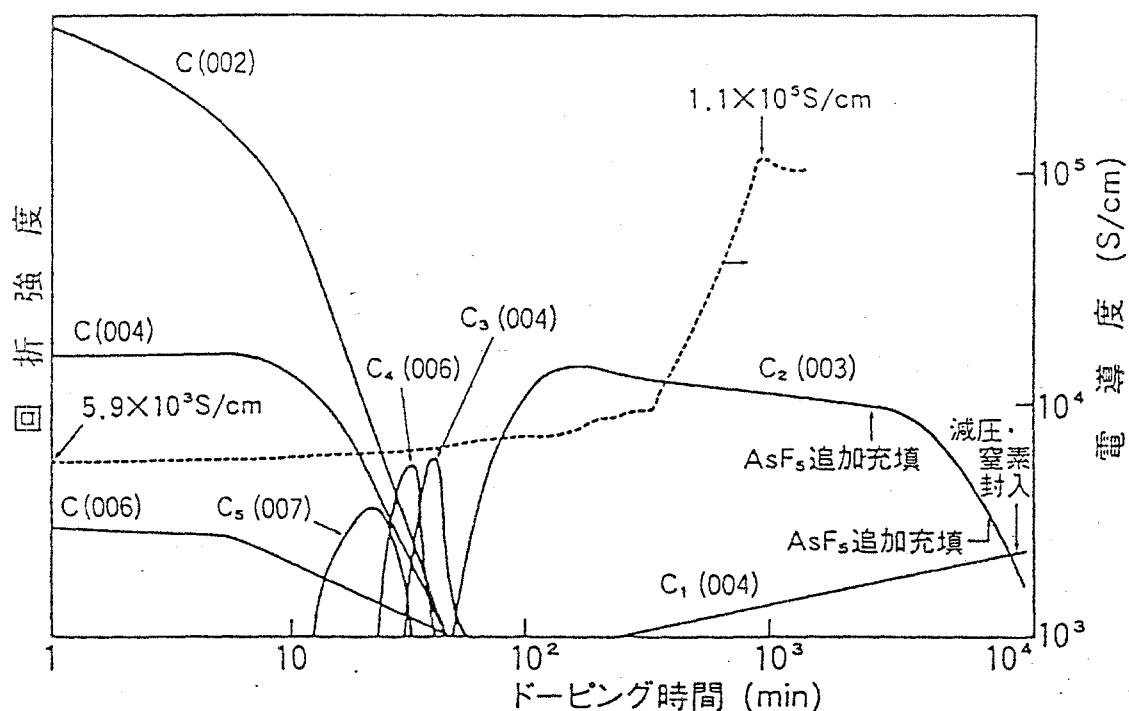


図6．放電積層重合グラファイト膜のAsF₅ドーピング同時X線回折・電導度測定

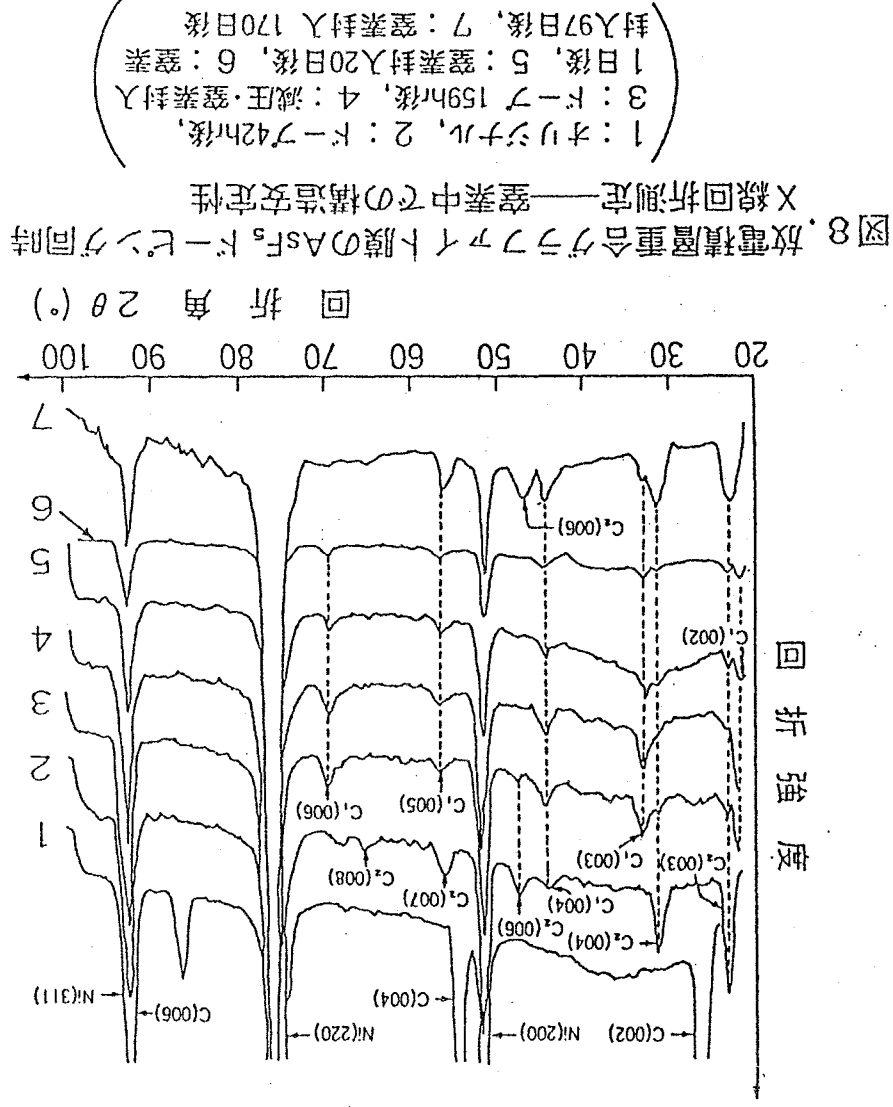
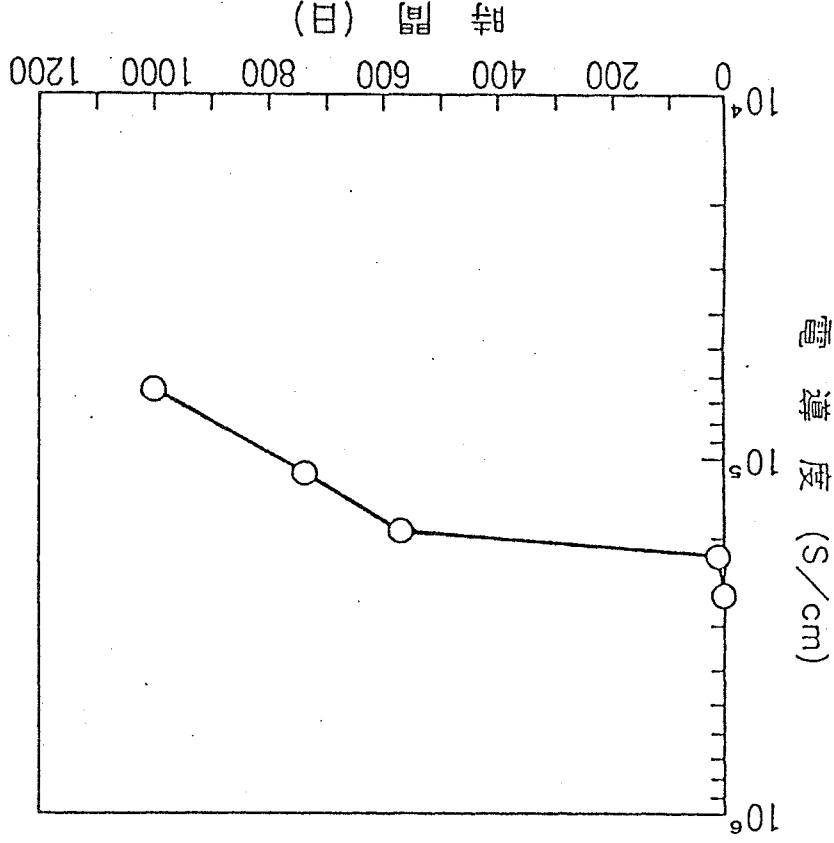
表 2 放電積層合成炭素及びグラファイト膜のイオン注入

注入* ¹ 原子	サ ン プ ル	電 導 度 (S/cm)		
		注 入 前	注入直後	70 日 後
B	炭 素 膜* ²	7.4×10^2	7.7×10^2	7.7×10^2
	グラファイト膜* ³	1.3×10^4	1.7×10^4	1.7×10^4
N	炭 素 膜* ²	4.5×10^2	2.2×10^3	2.1×10^3
	グラファイト膜* ³	8.2×10^3	2.4×10^4	2.3×10^4

*1. 加速エネルギー：180KeV, Dose量： $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

*2. 合成温度：1050°C, *3. HTT温度：3100°C

図7. AsF_5 イソタレート気相成長グラファイト
繊維の電導度の空气中安定性



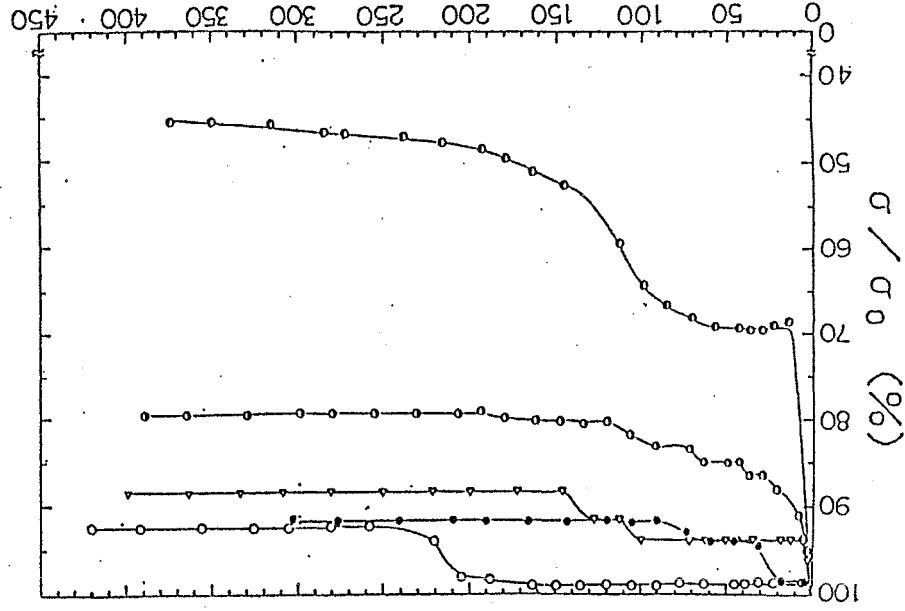


図9. 各種化合物をドーピングした放電積層重合グラファイト膜の電導度の空気中での安定性

△ AsF₅ $\sigma_0 = 1.4 \times 10^5 \text{ S/cm}$
 ● HNO₃ $\sigma_0 = 8.4 \times 10^4 \text{ S/cm}$
 ○ Br₂ $\sigma_0 = 1.6 \times 10^5 \text{ S/cm}$
 ○ CuCl₂ $\sigma_0 = 1.4 \times 10^5 \text{ S/cm}$
 ● ICl $\sigma_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ S/cm}$

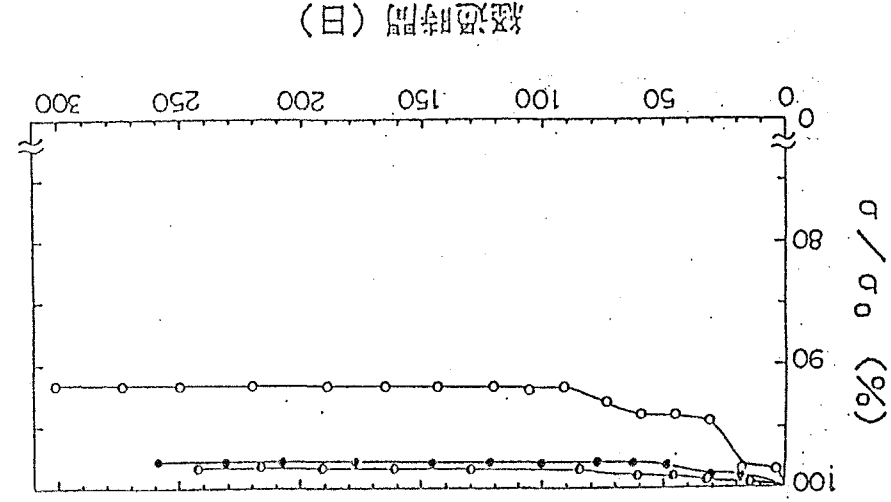


図10. IClをドーピングした気相合成グラファイトの空気中での電導度の経時変化.

○ — : 放電積層重合グラファイト膜 ($\sigma_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ S/cm}$)
 ● — : 気相成長グラファイト繊維 ($\sigma_0 = 7.2 \times 10^4 \text{ S/cm}$)
 ● — : 放電積層重合グラファイト繊維 ($\sigma_0 = 1.1 \times 10^5 \text{ S/cm}$)

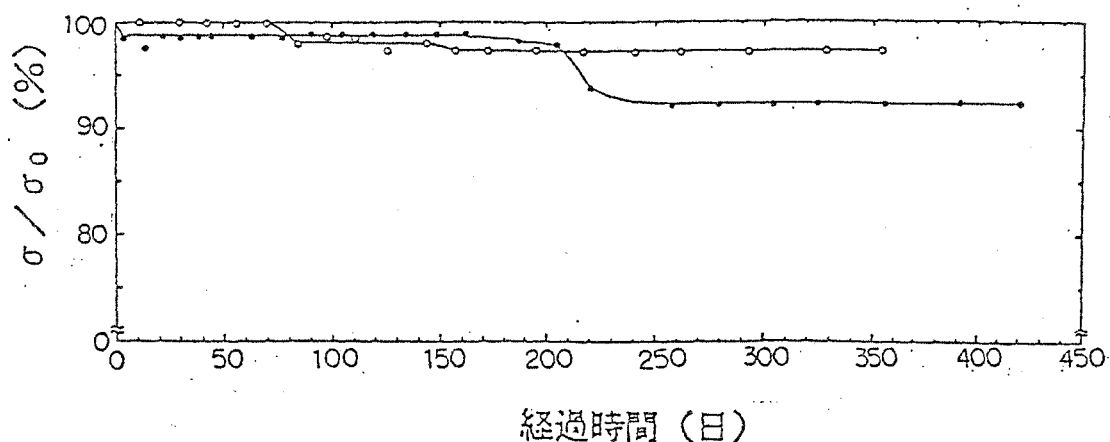


図 11. アモルファスダイヤモンドをコーティングした CuCl_2 ドープ放電積層重合グラファイト膜の空気中での電導度の経時変化.

- : コーティングしたグラファイト膜 ($\sigma = 1.5 \times 10^5 \text{ S/cm}$)
 —●—: コーティングしていないグラファイト膜 ($\sigma = 1.4 \times 10^5 \text{ S/cm}$)

表 3 各種炭素材料のラマンスペクトル解析結果

サンプル	A		B		ピーク 高さ比 I_B/I_A	$L_a(\text{\AA})^*$
	ピーク波数 (cm^{-1})	半値巾 (cm^{-1})	ピーク波数 (cm^{-1})	半値巾 (cm^{-1})		
放電積層重合 炭素薄膜	1600 ± 5	読み取り 不 能	1375 ± 10	読み取り 不 能	0.79	56
励起ビーム型 ヘテログラ ファイト 合成炭素薄膜	1595 ± 3	112 ± 5	1365 ± 5	◇	0.69	64
放電積層重合 グラファイト 薄 膜	1581 ± 1	18 ± 1	1355 ± 2	◇	0.022	>1000

*結晶子の大きさ(L_a) = $44 \times (I_B/I_A)^{-1} (\text{\AA})$

I_A : グラファイトピーク強度, I_B : 乱れたグラファイトピーク強度

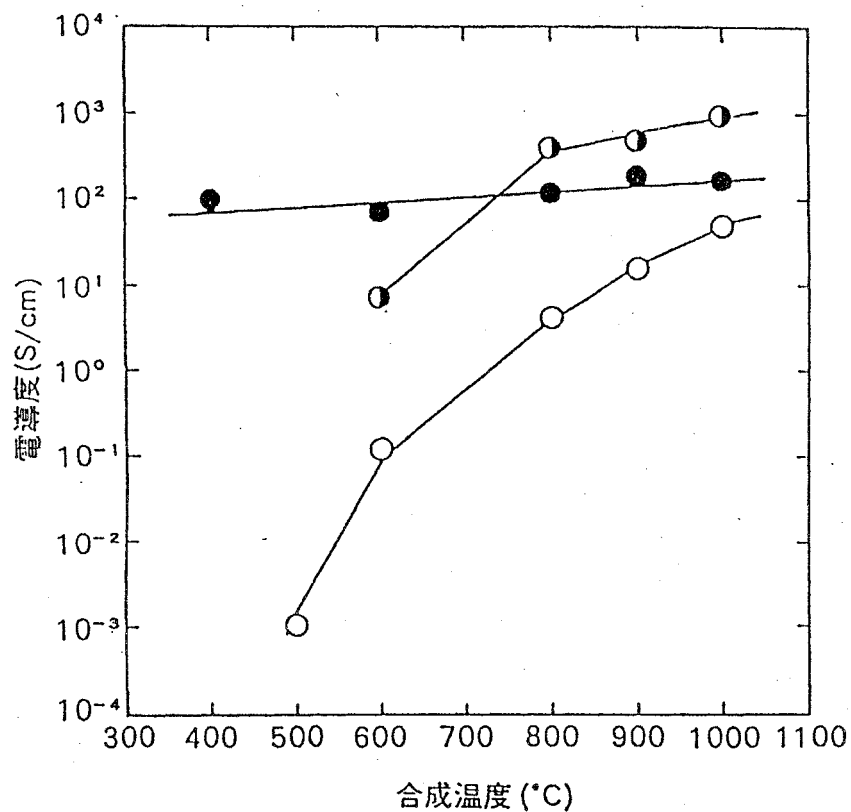


図12. 各種炭素材料の電導度の合成温度依存性

- 励起ビーム合成炭素
- ◐ 放電積層重合炭素
- 熱分解炭素

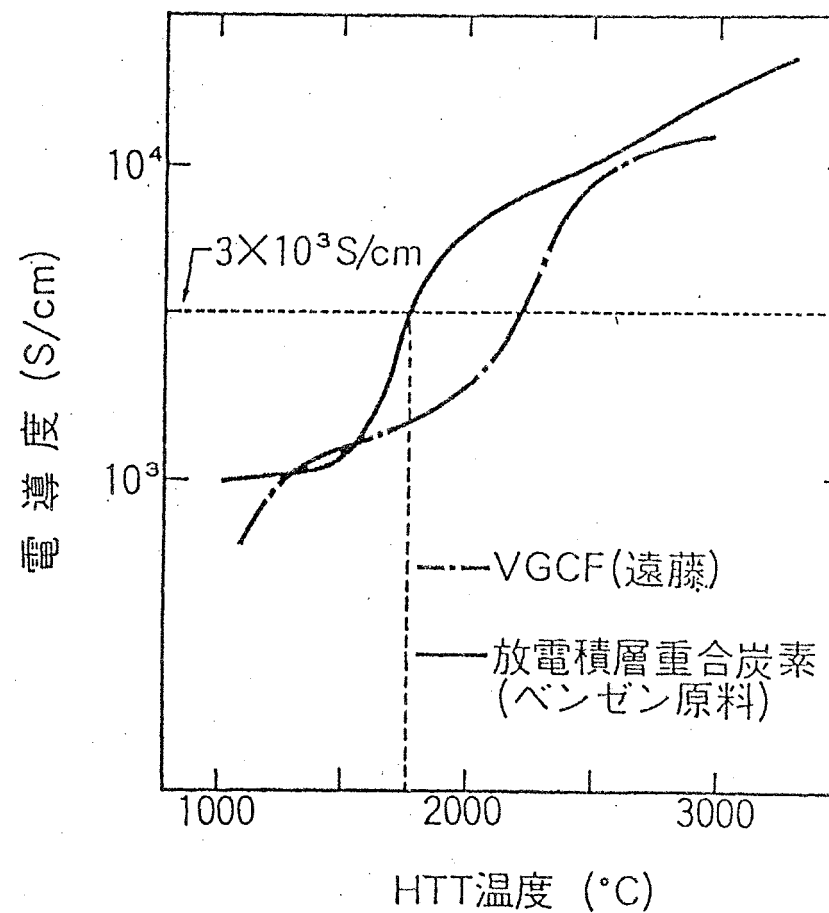


図13. 気相成長グラファイトの電導度のHTT温度依存性

研究項目 6. 全芳香族共役系高分子に関する研究
研究実施機関名 高分子基盤技術研究組合（帝人株式会社）
研究開発期間 第一期 昭和56年10月～昭和60年3月
 第二期 昭和60年 4月～昭和63年3月

1. 第二期研究開発の要旨

1.1 第二期研究開発の目標

全芳香族共役系高分子を対象として

- (1) 電解酸化、化学酸化、重縮合及び分子設計などによる重合及び重合体の高次構造制御により、高導電性、必要な力学的特性を有し、易加工性で、かつ
- (2) 安定性の優れた高分子材料を開発し、あわせてその向上を図る。

1.2 第2期各年度の実施計画のポイント

(1) 昭和60年度

- (a) ポリアニリン及びその類縁体を中心に化学酸化重合による新規ポリマーの探索を行い高導電化を図る。更にポリアニリンの構造、導電性、導電機構の解明を図る。
- (b) ポリピロールの電解酸化重合条件、ドーパント効果を検討し、より高度な高次構造制御を行う。

(2) 昭和61年度

- (a) ポリピロールの分子設計、高次構造制御をドーパントの極性、立体因子との関連で検討し、高配向化、高導電化を図る。
- (b) ポリアニリンの安定性に及ぼす試料形態、雰囲気の影響についての検討を行う。

(3) 昭和62年度

- (a) ポリピロールを中心にドーパントの観点から分子設計を行い、導電性に及ぼす効果の高いドーパントについて高配向化による高導電化を図る。また、その構造解析、導電機構の解明を図る。
- (b) 上記ポリマーの安定性に及ぼすドーパントの対イオン効果などの観点より素材の比較検討を行う。

1.3 第2期研究開発の実績のポイント

(1) 高次構造制御と分子設計による導電性の向上

- (a) 電解酸化重合体（ポリピロール）に関する研究
 - (イ) ポリピロールのドーパントである陰イオンの極性、立体構造がポリマーの電導度及び力学的性質に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

そして、 PF_6^- の場合、最高電導度 $\sigma_0 = 4.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ (未延伸) の丈夫なフィルムを得、これを2.5倍延伸することにより $\sigma_e = 2.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ の延伸フィルムを得た。

(v) 電解重合時に外部場を与える効果の検討の一環として、超音波照射効果を取り上げ、ドーパントとして PF_6^- を含むポリピロールについて電導度及び伸度に顕著な効果を見いだした。そして、重合温度 -30°C で最高電導度 $\sigma_e = 2.8 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (2.8倍延伸) の延伸フィルムを得た。

(vi) 構造に乱れがなく、2, 5-位のみで結合した規則性の優れたポリピロールを得ることを目的とし、定電位電解法による重合を検討した。その結果 Ag/AgCl 参照電極に対して1.0V、重合温度 -40°C で重合したものは最高電導度 $\sigma_e = 3.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (2.7倍延伸) の延伸フィルムを得た。また、定電位電解重合で得たポリピロールフィルムは定電流電解重合で得たものより延伸後の電導度向上の度合いが高いこと、延伸フィルムのSEMから構造制御が行われていることが示唆された。

(vii) ポリピロールのX線解析により、ドーパントサイズとポリマー鎖間距離との間の直線関係、ポリマー鎖間距離と電導度の間の相関関係を見いだした。その結果、サイズの小さいドーパント程高い電導度を与えることが分かった。この知見に基づき、最も小さいイオンの一つと考えられる Cl^- をドーパントとして持つポリピロールフィルムを電位走査法によりイオン交換して得た。このものは未延伸で最高の $6.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ を与えた。今後詳細に検討することにより、高い電導度のポリピロールが得られる可能性が示唆された。

(viii) 共鳴ラマンスペクトル法で未延伸フィルムの分子鎖の配向を検討した結果、フィルムの厚さ方向に分子鎖が配向していることが分かった。このことは、ポリピロール分子鎖が電極板に垂直に成長していることを示唆する。

(ix) 従来は一軸延伸を中心に検討してきたが、更に高次構造制御を図るべく二軸延伸を検討した。その結果、二軸延伸フィルムは、一軸延伸フィルムと異なり、面配向構造を示すことを見だし、今後のポリマーの高次構造制御に新しい見通しを得た。

(b) 化学酸化重合体 (ポリアニリン) に関する研究

(i) アニリンのみならず各種芳香族アミンからポリアニリンを得るという新しいルートを見いだした。

(ii) ポリアニリンについてモデル化合物を用いて構造解析を行い、次の知見を得た。

・塩酸を除去した絶縁体である脱酸型はアミン構造とキノイド構造から

主としてなることをIR、ラマン及び ^{13}C -NMR（固体）スペクトルより確認した。

- ・一方、導電性を示す酸付加型はXPSスペクトル、クロマトグラフより塩素核置換体を与えることを確認し、ESRスペクトル、UV-VISスペクトルより、セミキノンラジカル構造の存在を推定した。
- ・これらアニリンの化学反応、ポリアニリンの構造解析より、アニリンの化学酸化重合の新たな反応スキームを提案し、更にセミキノンラジカルによるポリアニリンの導電メカニズムを推定した。

(2) 複素環共役系高分子の安定性向上

ポリピロールは窒素雰囲気中、室温400日で電導度保持率～85%の高い安定性を示すことを確認した。また、ポリピロールがポリチオフェン系より熱安定性が高いこと及びポリアニリンの高い化学安定性、熱安定性を確認した。

1.4 未到達事項の問題点と解決の見通し、

ポリピロールを中心に次の観点より金属並の電導度の達成を目指す。

- (1) 副反応防止などによる2, 5-位の結合のみからなる一次構造制御を目指す。
- (2) ドーパントの極性効果、立体効果を勘案した構造制御を目指す。
- (3) 剛直高分子鎖に適した延伸環境、並びに一軸、二軸延伸などの手法により、分子鎖の結晶化、高配向化を中心とした高次構造制御を目指す。

2. 第2期研究開発の実績

2.1 緒言

- (1) 本研究は、全芳香族共役系高分子に関するものであり、第II期においては、本素材を取り上げ、「高次構造制御と分子設計による導電性向上」及び「安定性」の観点からアプローチしている。

第I期において、電解酸化重合法、化学酸化重合法及び縮合重合法によって得られる種々の複素環共役系導電性高分子について研究を行った。その中、ピロールの低温電解酸化重合及び延伸により、電導度 1,005S/cmの配向ポリピロールフィルムを得ることに成功した。

第II期は導電性向上の観点から、電解酸化重合によるポリピロールについては、そのドーパント効果、またポリチオフェンについてはその置換基効果について主として検討した。化学酸化重合体についてはポリアニリンの構造、物性について検討した。

(2) 電解酸化重合体

(a) ポリピロール

- (i) 一般に、導電性高分子の電導度はポリマーの主鎖構造だけでなくドーパントにも大きく支配されると考えられる。そこで、更に電導度の

向上をはかるためには、ドーパントの極性や立体構造が生成ポリマーの構造や電導度を含む諸物性にどの様に反映するかについて系統的に把握する必要がある。

かかる観点からドーパント種として、その種類が豊富であり、かつ構造との対応がつけやすいスルホン酸イオンを中心にドーパントがポリマー物性に及ぼす極性、立体効果について検討した。

(v) 電解重合時に外部場を与え、その効果によりポリマーの構造規制を図るべく、超音波照射効果を取り上げ検討を行った。

(vi) 2, 5-のみからなる構造規則性に優れたポリマーを得ることを目的とし、低温での定電位電解重合の検討を開始した。

(ii) 我々はポリピロールフィルムの高次構造を制御する手段として、これまでは、一軸延伸のみを採用してきた。その後の検討から、電解重合に際して電極板の表面が平坦性に優れたものを用いれば、二軸延伸可能なフィルムが得られることを見出した。この点に着目して、一軸延伸と異なる高次構造変化（配向化、結晶化）を期待して、ポリピロールフィルムの二軸延伸について検討を行った。

(b) ポリチオフェン系

チオフェンの3-及び4-位の両方に電子供与性のメトキシ基を導入し、その酸化ポテンシャルの低下による副反応制御、反応部位の2.5-位への規制及び分子の対称性による規則性向上等による電導度の向上を目的としてチオフェンの置換基効果の検討を行った。

(3) 化学酸化重合体（ポリアニリン）

ポリアニリンは、アニリンブラックとして古くから知られていたが、1984年にMacDiarmidらによりバッテリー用電極材料として見直されてから、導電性高分子の一つとして注目を浴びるようになった。この重合体の特徴として、①プロトン酸を付加することにより高い導電性が発現する、②安価なアニリンから容易に合成出来る、③これまでに知られている一次元共役系導電性高分子の中では非常に安定性が高いなどが挙げられる。しかしながら、その構造、物性、安定性等については、十分には明らかにされていない。

かかる観点から、ポリアニリンの導電性高分子としての理解を深めるために、ポリマーの化学構造、導電メカニズム、等について検討を行った。

(4) 安定性

ポリピロール、ポリアニリンを中心にその安定性を検討した。

2.2 実験及び解析の手法

(1) 実験の部

(a) 電解質及びチオフェンモノマーの合成

電解質に用いる各種スルホン酸アルキルアンモニウム塩は、市販品あるいは合成したものをを用いた。

3,4-ジメトキシチオフェンの合成はFager等の方法により、2,2'-チオジカルボン酸を出発物質として3段階を経て合成した。沸点 92°C/12mmHg。

(b) 電解酸化重合及び延伸

ピロールの電解酸化重合は、ピロールおよび電解質を含むプロピレンカーボネート/水（体積比 99/1）中、定電流電解法では-20°Cで 0.125 mA/cm²の電流を24時間通電して行った。定電位電解法ではKClの塩橋を用いて、-20~-40°Cで1.0V (vs. Ag/AgCl) で24時間通電して行った。また、陽極材としては、グラッシーカーボンと白金を用いた。

超音波照射下での定電流電解重合は電解重合装置を超音波発生器（45kHz, 185W, ブランソン製）に入れた以外上記の方法と同様に行った。

ポリピロールフィルムの一軸延伸は、0.5cm×5cmに切断した試験片を延伸装置のチャックに把持し、プロピレンカーボネート中で所定の長さ延伸到したのち、150°C/5分間熱固定して行った。二軸延伸は広幅(4.2cm×4.2cm)のフィルムを、先ず、所定倍率に延伸・熱固定し、ひき続き延伸方向に直交に0.5cm幅のストライプに切り、所定倍率に延伸・熱固定して行った。ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)フィルムの延伸は、ポリチオフェンの熱安定性を考慮し100°C、5分間熱固定した以外は、ポリピロールと同様の操作により行った。

(c) アニリン類の化学酸化重合及び脱酸処理

HCl付加型ポリアニリン [P(A)・HCl] は、アニリンを塩酸酸性下で過硫酸アンモニウムを用いて酸化することにより合成した。脱酸型のポリアニリン [P(A)] は、P(A)・HClを2N-水酸化ナトリウム中で中和処理することにより得た。

(2) 解析の手法

(a) ポリピロール

(i) 電導度測定は4端子法により行った。また、低温での電導度測定は、液体窒素で冷却したクライオスタット中で行った。

(ii) ドーパント濃度は元素分析値より求めた。

(iii) フィルムの高次構造は、未延伸、延伸フィルムのX線回折測定及び共鳴ラマンスペクトルにより解析した。

(iv) 重合体フィルムの表面及び割断面のモルホロジーは走査型電子顕微鏡

(SEM, 1,000倍) 及び高分解能SEM (10,000、50,000倍) で観察した。

(ホ) ドーパントサイズは計算により求めた。

(b) ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)

電導度測定、元素分析、X線回折、SEM観測は、前項に準じて行った。また、紫外-可視スペクトルは、透過率を上げるため薄膜を用いて測定した。

(c) ポリアニリン

(イ) ポリアニリンの構造解析は、モデル物質として、ジフェニル-p-フェニレンジアミン(DPPD)、ジフェニル-p-キノンジイミン(DPQI) およびこれらのHC $\kern-0.1em\text{\AA}$ 付加体等を用いて行った。

(ロ) P(A) については、主として、IR-スペクトル、ラマンスペクトル、および ^{13}C -NMR(固体)スペクトルより解析した。P(A)・HC $\kern-0.1em\text{\AA}$ については主として、XPSスペクトル、液体クロマトグラフ、マススペクトル、紫外-可視スペクトルおよびESRスペクトルにより解析した。

その他電導度測定、元素分析、X線回折およびSEM観察は前項に準じて行った。

2.3 研究開発の結果及び考察

(1) ポリピロール(電解酸化重合法)

(a) ポリマーのドーパント(配位対イオン)とポリマー物性との関係

(イ) ベンゼンスルホン酸イオンのp-位の極性置換基の影響を調べ Hammett の σ_p 値で整理した結果、電子供与基($\sigma_p < 0$)を有するベンゼンスルホン酸塩は、電子吸引基($\sigma_p > 0$)を有するベンゼンスルホン酸塩より高電導度でかつ丈夫な膜質のフィルムを与えることが分かった(表1)。ベンゼンスルホン酸イオンのp-位の基は立体障害には殆どか影響ないことが分かった。トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、高い電導度、大きな伸度のフィルムが得られた。

(ロ) 無機イオンの BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ では、いずれも電導度は高く、力学的性質も良好であった。特に PF_6^- の場合は、定電流電解重合で、重合温度 -20°C で最高電導度 $\sigma = 1.6 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (2.5倍延伸)を与えた。

(ハ) ジスルホン酸イオンは、電導度、力学的性質に劣ったフィルムしか与えなかった。2価イオンは静電的相互作用により、ポリマー主鎖がドーパントと良好な配置を取れないためと推定される。

(ニ) 検討した範囲内では、対イオンの含有量はモノマー単位1個に対し、0.3~0.4個の範囲でありほとんど一定であった。それぞれの電解質に

ついて、必ずしも最適条件で得たフィルムではないが、検討した範囲内では、フィルムの構造に影響を及ぼすものはドーパントの含有量ではなく、その極性や立体構造であり、その結果が電導度を含めたポリマー物性に反映していることが示唆された。

(b) PF_6^- を含むポリピロールの合成条件の検討

前項で述べたドーパント種のうち最高電導度を与えた PF_6^- を含むポリマーについて更に合成条件を検討した(表II)。

(i) 重合温度について定電流電解法で先ず検討を行った。その結果重合温度 -30°C で電導度 $\sigma = 2.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (2.5倍延伸)の延伸フィルムを得た。

(ii) 電解重合時に外部場を与える効果の検討の一環として、超音波照射の検討を行った。その結果、超音波照射下で重合することによりが伸度及び延伸フィルムの電導度に顕著な効果を及ぼすことが分かった。そして、重合温度 -30°C で電導度 $\sigma = 2.8 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (2.8倍延伸)の延伸フィルムを得た。

(iii) 構造に乱れがなく、2, 5-位のみで結合した規則性の優れたポリピロールを得ることを目的とし定電位電解法による重合を検討した。その結果 Ag/AgCl 参照電極に対して1.0V、重合温度 -40°C で重合したものは最高電導度 $\sigma = 3.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$ (2.7倍延伸)の延伸フィルムを得た。また、定電位電解重合で得たポリピロールフィルムは定電流電解重合で得たものより延伸後の電導度の割合が高いことが分かり、構造制御が行われていることが示唆された。

これら重合法の違いにより生成するポリピロールフィルムの構造の違いを解析し、更に高い導電性を追求する。

(e) ドーパント種と重合体の高次構造との関係

(i) 脂肪族スルホン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン及び無機のイオンである ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- を含むポリピロールの未延伸及び延伸処理フィルムのX線回折スペクトルを測定した。その結果、いずれの延伸フィルムもこれまでに検討した ClO_4^- を含むポリピロール ($\text{PPy} \cdot \text{ClO}_4^-$) フィルムと類似の配向パターンを示すことがわかった。赤道線及び子午線方向の回折ピークの中、ドーパント種により d-スペーシングが顕著に変化したピークはE1であった。その他のピークの d-スペーシングは、ドーパント種には殆ど依存しなかった(図1)。

GeissやWegnerらの提案している構造モデルを勘案して、各回折ピークの帰属を試みた。その結果、回折ピークE1はピロール環面内での隣

接鎖間距離に対応するピーク、E 3 はピロール環の面間距離に対応するピーク、M 2 はポリマー鎖の繰り返し単位に対応するピークであると推定した。

また、ピロール鎖間距離に対応するピーク (E 1) の d - スペーシングとドーパントサイズ (計算値) 間に直線関係が成り立つことが判った。但し、長鎖のパーフルオロアルカンスルホン酸イオンの場合、対応するアルカンスルホン酸イオンについてのWegnerらの報告から類推により、ポリマー鎖間にドーパント 2 分子が入っていると仮定して計算した。ドーパントの大きさを零に外挿した時のポリマー鎖間距離は約 7.5 Å であり、これはGeissなどの報告したドーパントを含まないポリピロールの鎖間距離の 7.3 Å とよい一致を示した (図 2)。

更に、ピロール鎖間距離と電導度との関係について調べた結果、電導度はポリマー鎖間距離に大きく依存することがわかった。すなわち、ドーパントのサイズが小さくなると電導度は高くなり、この傾向は延伸により一層強調された。一方、電導度の異方性はドーパントの大きさには殆ど依存しなかった。これらの結果は、ドーパントサイズがポリマー鎖間の電気伝導に大きな影響を及ぼしている事を示していると考えられる (図 3)。

- (d) サイズの小さいドーパント程高い電導度を与えるという知見に基づき、最も小さいイオンの一つと考えられる Qx^- をドーパントとして持つポリピロールフィルムを電位走査法によりイオン交換して得た。このものは未延伸で最高の $6.0 \times 10^2 \text{ S/cm}$ を与えた。今後詳細に検討することにより、高い電導度のポリピロールが得られる可能性が示唆された。

(f) ポリピロールフィルムの表面及び断面の SEM 観察

一般に、導電性ポリマーにおいては、分子鎖の配向以外にポリマーのモルホロジーも電導度に大きな影響を及ぼすと予想される。その点を明らかにするために比較的高い電導度を与えた CF_3SO_3^- を含むポリピロールフィルム表面を 50,000 倍の高分解能 SEM で観察した。その結果、未延伸、延伸フィルム共に表面は、直径約 100 nm 位の無数の粒状物が認められた (図 4)。これを延伸方向に対して平行及び直交方向に切断した面は表面とは異なっており、組織の異方性が観察された。しかし断面には表面でみられたような粒状物は観察されなかったことより内部は緻密なモルホロジーが形成されているものと考えられる。

- (g) 共鳴ラマンスペクトル法で未延伸フィルムの分子鎖の配向を検討した結果、フィルムの厚さ方向に分子鎖が配向していることが分かった。このことは、ポリピロール分子鎖が電極板に垂直に成長していることを示唆する (図 5)

a)。

(h)二軸延伸(自由幅)効果の検討

広幅にて一方向に1.7倍一軸延伸し、次いでそれに対し直交方向に狭幅に切断してストライプを作成し二軸目の延伸を行った。その結果、二軸目の延伸倍率の増加と共に延伸方向の電導度($\sigma_{\parallel}$)は上昇し、直交方向の電導度($\sigma_{\perp}$)は逆に低下した。そして延伸倍率約1.3で両者は交差し見掛け上電導度の異方性は無くなった。また、二軸目延伸倍率1.75では $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ は約3となった。

この二軸延伸試料について、高次構造に及ぼす二軸延伸効果をX線解析及び共鳴ラマンスペクトルにより検討した(図5)。一軸延伸フィルムとは対象的に二軸延伸フィルムではThrough Viewの子午線方向にポリピロール分子鎖の繰り返し単位に相当する強いX線回折ピークが認められたが、ピロール環面距離を示す回折ピークは全く認められず、その代わりSide及びEnd Viewに強く認められた。これらの結果より、一軸延伸フィルムは延伸方向に分子鎖が配向しているがピロール環は面配向していないのに対して、二軸延伸フィルムは二軸延伸方向にポリマー分子鎖が主に配向しているのみならずピロール環面が面配向していることを見いだした。即ち、二軸延伸により、一軸延伸とは異なる高次構造を有するフィルムが得られることが分かった。今後、更に高配向化を図るべく延伸条件の検討を行う予定である。

(i)ポリピロールの熱安定性

ポリピロール(ドーパント $C\ell O_4^-$)の熱安定性を未延伸、延伸フィルムで検討を行い、共に室温(空气中)で200日後の電導度の保持率は75~80%、400日後の電導度の保持率は~60%とという安定性を確認した。また、窒素中では200日後で90~95%、400日後でも~85%の高い保持率を示した。

(2)ポリ(3,4-ジメキシチオフエン)(電解酸化重合法)

3,4-ジメトキシチオフエンの酸化電位はメトキシ基の置換基効果により予想したように3-メチルチオフエン(1.56 V vs. Ag/AgCl)より低い1.28 V (vs. Ag/AgCl)を示した。最適重合条件の検討を行い $\sigma_0=6.4 \times 10^5 S/cm$ 、 $\sigma_{\parallel}=1.2 \times 10^2 S/cm$ (1.2倍延伸)のフィルムを得た。

(3)ポリアニリン(化学酸化重合法)

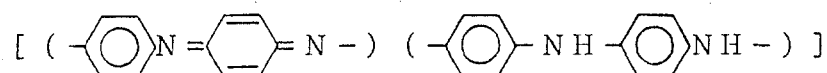
(a)芳香族アミンの化学酸化重合

アニリン及び各種芳香族アミンの化学酸化重合を過硫酸アンモニウムを酸化剤に用い検討した。そして、アニリンと基本的に同一重合体を与える一連の化合物を見いだした。これらの反応のスキームの検討を行った結果、DPPDは酸化により中間体としてキノンジイミン構造を経由し、ポリマ

ーと副生成物としてのハイドロキノンを与える生成スキームを推定した（図6）。

(b) 一次構造の解析

(i) IR 及びラマンスペクトルの解析結果、脱酸型のポリアニリン [P(A)] は下記に示すキノイド型の構造にアミン型の構造が混じった骨格であると推定した。



更に¹³C-NMR（固体）スペクトルを解析してこれを確認した（図7）。

(ii) 酸付加型の P(A) · HCl は、XPS スペクトルの分析により、共有結合性の塩素（201eV）とイオン性の塩素（198eV）の2つの C 1s 2p ピークを有することが分かった（図8）。

(iii) モデル物質の DPPD と DPQI の HCl 付加体の液体クロマトグラフ分取により、DPQI の塩酸処理では単なる造塩ではなく複雑な反応が起こることをみいだした（図9）。

(iv) Linschitz らの報告を参考にして、モデル物質の紫外-可視吸収スペクトルを測定した結果、DPPD と DPQI は酸性条件下で酸化還元反応が起こり、セミキノンラジカルが生成することを推定した。脱酸型のポリアニリンには、アミン構造とキノイド構造を含むことより、酸付加により両方の構造単位からセミキノンカチオンラジカル型の構造が生成することが考えられる。そしてこのセミキノンカチオンラジカルがポリアニリンの導電メカニズムに関与していると推定した（図10）。

(v) ESR スペクトルによる P(A) · HCl 中のラジカル濃度の定量から、このポリマー1グラム中のラジカル量は 2.5×10^{20} 個であった。P(A) · HCl の最大勾配幅 ΔH は、P(A) およびモデル化合物の ΔH と異なり、大きな温度依存性を示した（図11）。また、スペクトルの形状解析より P(A) · HCl のスペクトルは2つのローレンツ型に基づき、P(A) のそれは2つのガウス型に基づくことが分かった。以上のことから P(A) · HCl 中のラジカルは非局在化していることが示唆された。

以上のポリアニリンの一次構造に関する解析結果より、アニリン重合反応スキームを推定した（図12）。

(c) ポリアニリンの熱安定性

ポリアニリンの熱安定性を促進劣化テストで評価した。評価は粉末試料に

については空气中及び不活性ガス雰囲気 (N_2 置換後減圧) 中、成形物については空气中 $150^\circ C$ で行った。1000時間の促進劣化後の電導度の保持率は次の順であった (図 13)。

粉末 (不活性ガス雰囲気) ~ 成形物 (空气中) >> 粉末 (空气中)

I

II

III

I と II では電導度の低下の程度は殆ど同じであるが、構造変化は前者が後者より小さく、かつこの構造変化は Cl^- の核置換反応を伴う変化であることが IR、ラマンスペクトルおよび XPS の解析から明らかになった (図 14)。これらの結果より、劣化には酸素が関与し、酸素が共存しなければ極めて安定である事が示唆された。そして、 $P(A) \cdot HCl$ の劣化機構として、アミン構造及びセミキノンラジカル構造が空気酸化により塩素核置換体を与えるスキームが推定された。

核置換反応の起こりにくいと考えられるスルホン酸イオンを対イオンとして持つポリアニリンを合成し、その安定性を検討した。その結果、硫酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなどを対イオンとするものは、 $150^\circ C$ 、2,000時間の熱劣化促進試験後でも2桁程度の電導度の低下 (HCl は3~4桁の低下) に留まった。また、硫黄原子の分布が均一だったことより、核置換反応などは起こっていないものと推定された。

表Ⅰ 種々のドーパント（対イオン）を含有するピロール重合体の合成及び延伸結果

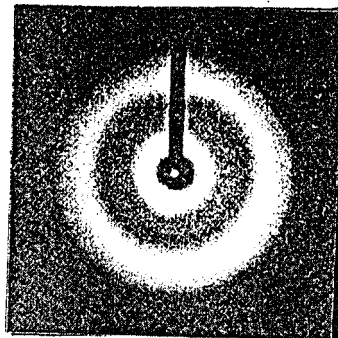
略号	対イオン種類 (Hammett σ_D)	対イオン含有量 (ミル/ピロール単位)	未延伸フィルム σ_0 (S/cm)	延伸フィルム $\sigma/(S/cm)$ (延伸倍率)	伸度 (%)	備考
PPyMeOBsO	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (-0.27)	0.36	94 125	363(2.15) 425(2.18)	140 135	平坦、丈夫
PPyTSO	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (-0.17)	0.34	102	360(2.0)	110	//
PPyBsO	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻ {0.0}	0.35	134 85	339(1.95)	115	//
PPyClBsO	p-ClC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (+0.23)	0.31	68	160(1.55)	70	かなり平坦 丈夫
PPyNO ₂ BsO	p-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ (+0.78)	0.33	21			粗、脆い
PPy·p-t-BuBsO	(CH ₃) ₃ C C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	0.35	104	336 (2.0)	145	平坦、丈夫
PPy·CF ₃ SO ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻	0.31	292	927 (2.0) 1,125 (2.2)	135	平坦 丈夫
PPy·C ₄ F ₉ SO ₃	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ ⁻	0.32	112	326 (1.8)	80	//
PPy·C ₈ F ₁₇ SO ₃	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ ⁻	0.29	62	178 (1.5)	60	平坦
PPy·BF ₄	BF ₄ ⁻	0.28	361	899 (2.0) 994 (2.3)	125	平坦 丈夫
PPy·PF ₆	PF ₆ ⁻	0.27	395	1,125 (2.0) 1,550 (2.5)	135	//
PPy·ClO ₄	ClO ₄ ⁻	0.32	330	856 (2.0) 1,086 (2.3)	130	//
PPy·HSO ₄	HSO ₄ ⁻		96	104 (1.2)	15	//
PPy·o-B(sO) ₂	o-C ₆ H ₄ (SO ₃ ⁻) ₂		49	100 (1.6)	65	平坦 丈夫
PPy·m-B(sO) ₂	m-C ₆ H ₄ (SO ₃ ⁻) ₂		114			やや粗、やや弱い
PPy·p-B(sO) ₂	p-C ₆ H ₄ (SO ₃ ⁻) ₂		138			//
PPy·BP(sO) ₂	p,p'-(C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻) ₂		17			不連続
PPy·SO ₄	SO ₄ ⁻		59			不連続

注) 電解質組成: ピロール0.06M、電解質(テトラアルキルアンモニウム塩)0.1M(PF₆⁻:0.06M)、溶媒 プロピレンカーボネート/水(体積比99/1)

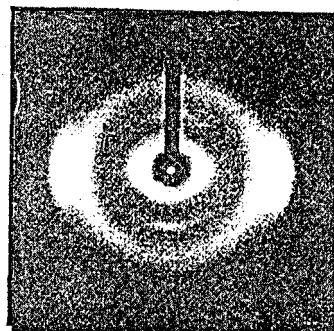
陰極/陽極 白金板(またはグラッシーカーボン板)/銅(または白金)箔、電流密度 0.125mA/cm² (定電流)、温度/時間 -20℃/24時間、

表Ⅱ． 各種重合法によるPPy・PF₆フィルム

特性値			重合方法	定電位法	超音波照射 定電流法	定電流法
			重合温度 (°C)	- 4 0	- 3 0	- 3 0
電 導 度 (S/cm)	σ ₀		4.3x10 ²	4.2x10 ²	4.2x10 ²	
	σ _σ	延伸倍率 2.0	1.8x10 ³	1.8x10 ³	1.3x10 ³	
		2.3	2.1x10 ³	2.0x10 ³	1.8x10 ³	
		2.5	2.7x10 ³	2.1x10 ³	2.1x10 ³	
		2.7	3.0x10 ³	2.4x10 ³	-	
		2.8	-	2.8x10 ³	-	
伸 度 (%)			1 8 0	1 6 0	1 4 0	



未延伸フィルム



延伸フィルム(x2.0)

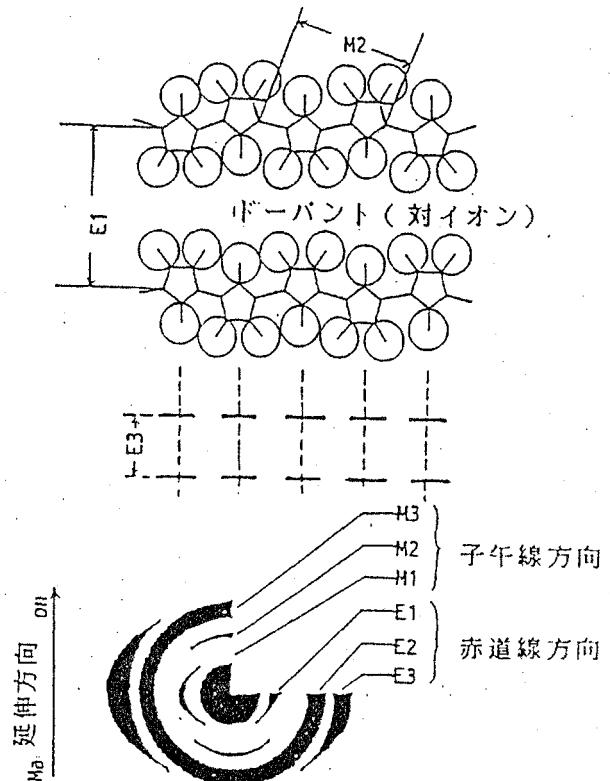


図1 PPy・ClO₄のX線回折写真及び PPy・XのX線回折写真概念図、PPy・X鎖の相互位置関係

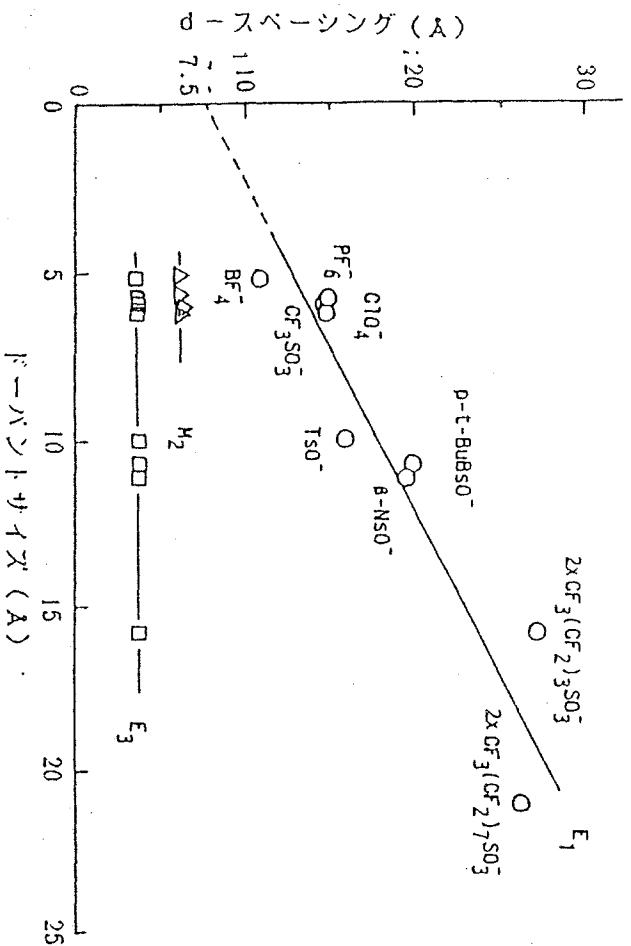


図 2 PPy・Xの繊維サイズと d-スベージングとの関係

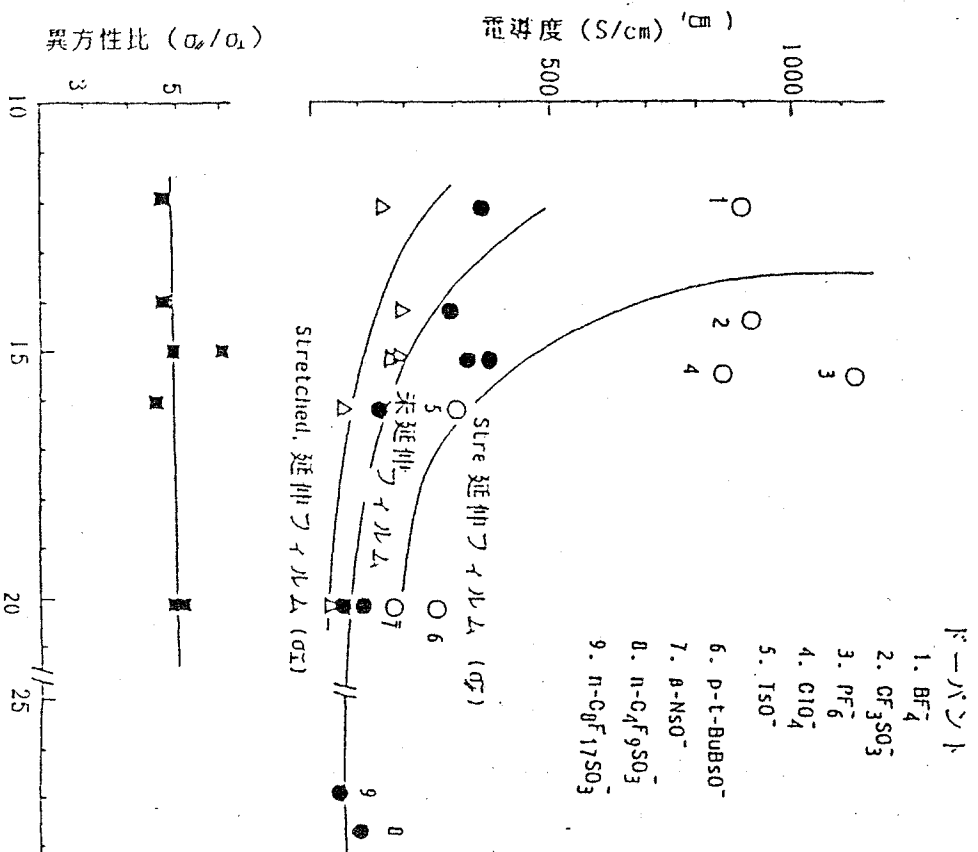


図 3 PPy・Xの d-スベージングと電導度 (σ_x , σ_L , σ_0), 異方性比 (σ_x/σ_L) との関係

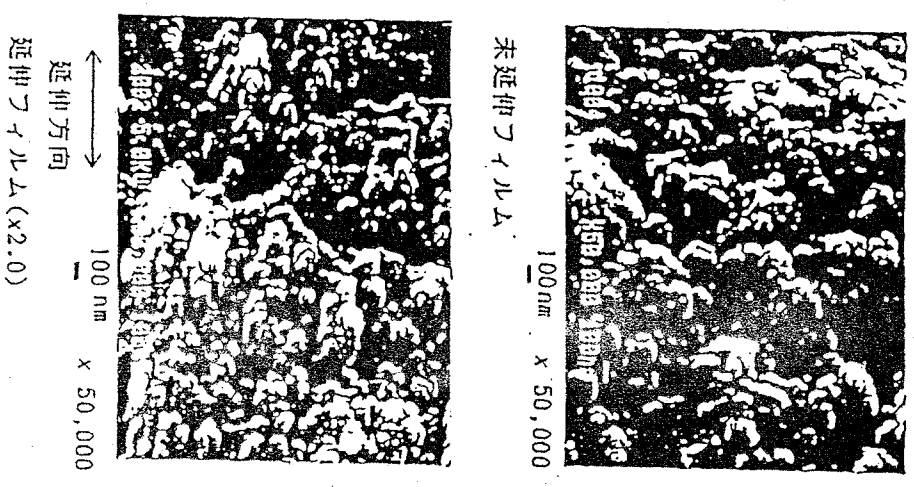


図 4 PPy・CF₃SO₃ の

表面 SEM 観察

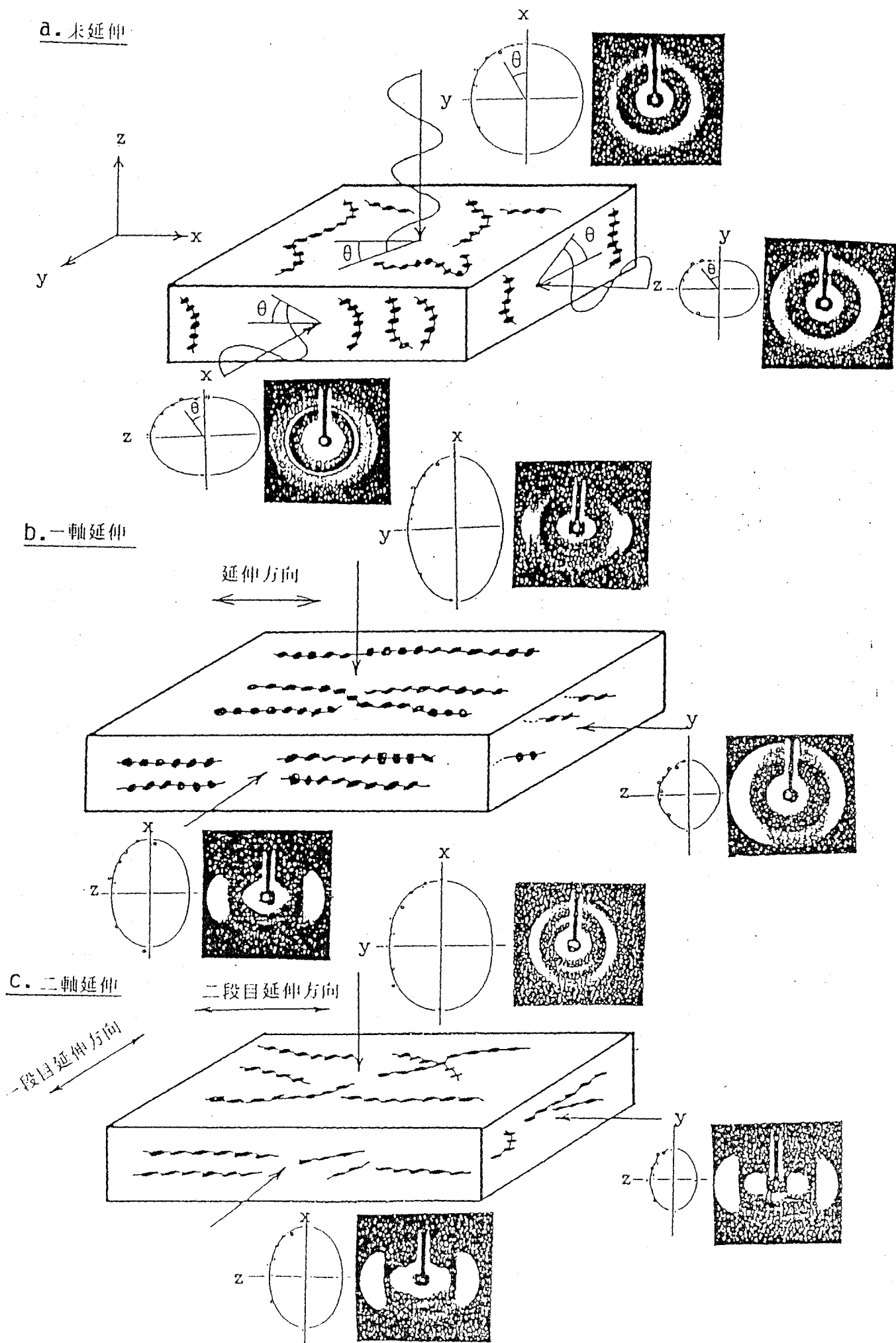


図5 ポリプロロールフィルムのX線回折及びラマンスペクトルの解析結果

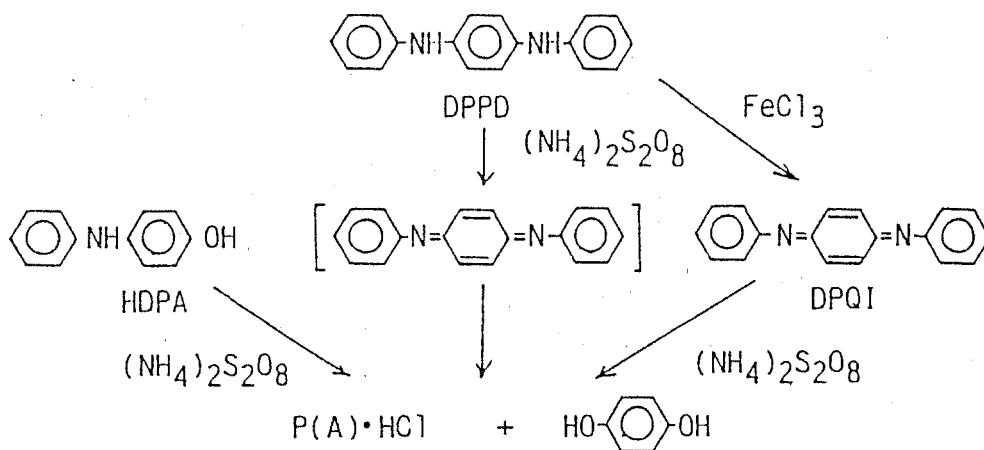


図 6 DPPDの酸化重合反応スキーム

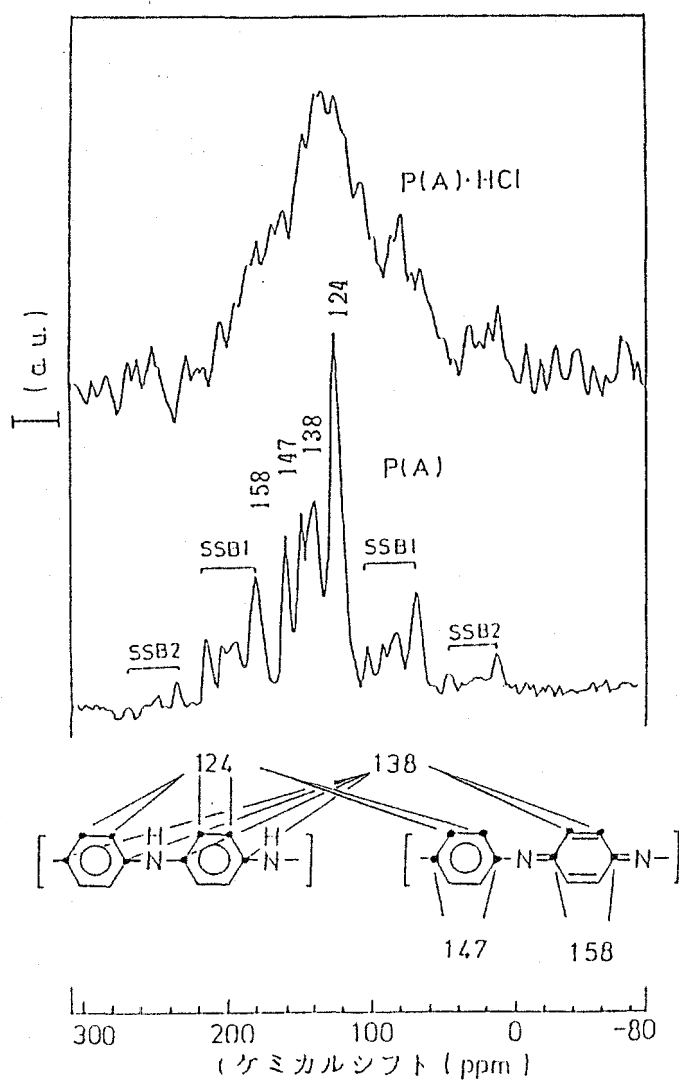


図 7 アポリアニリンの ^{13}C -NMR (固体) スペクトルと帰属

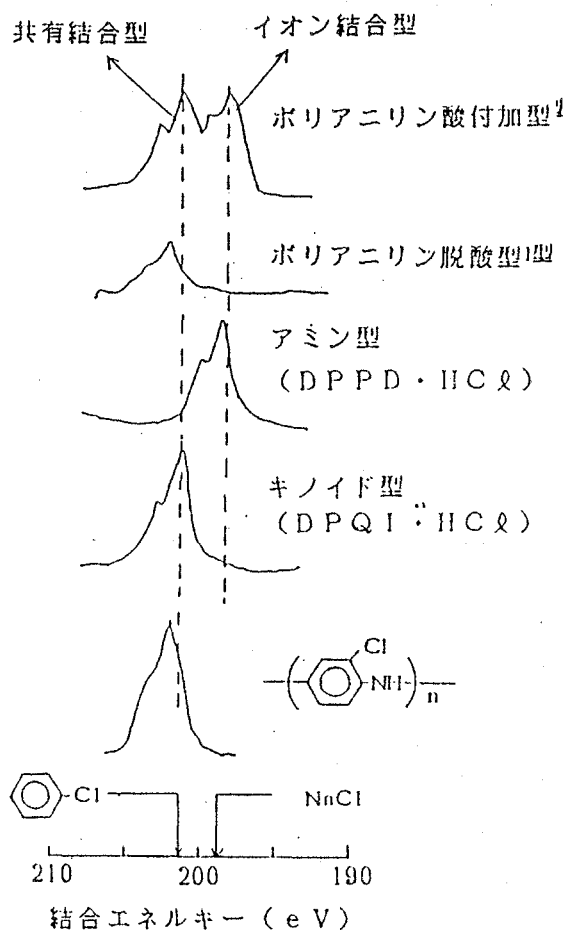


図 8 ポリアニリン及びモデル物質の XPS スペクトル (Cl_{2p})

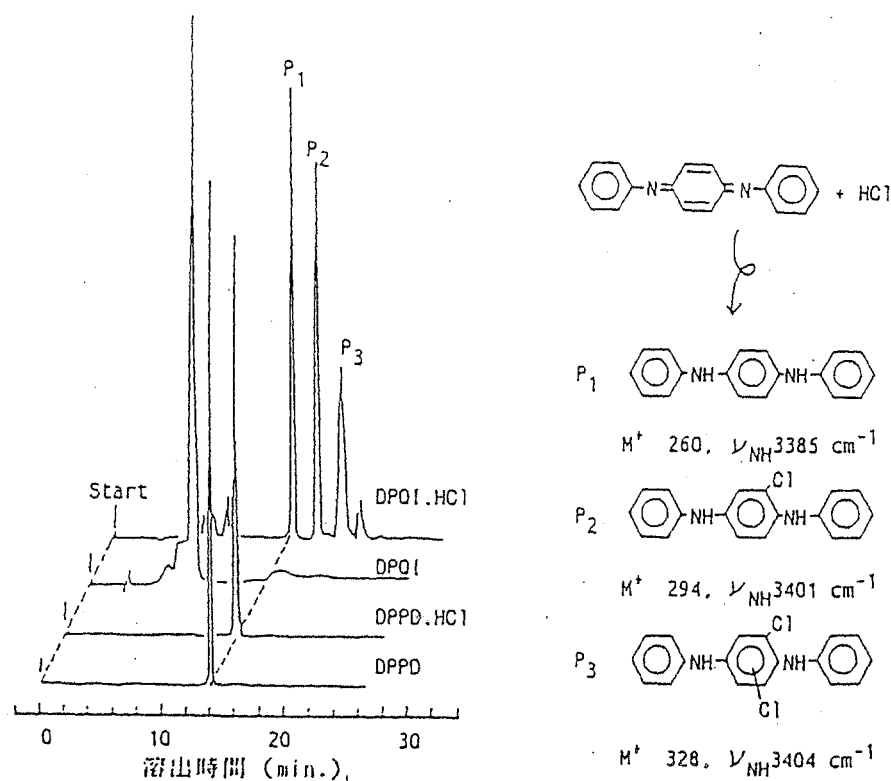
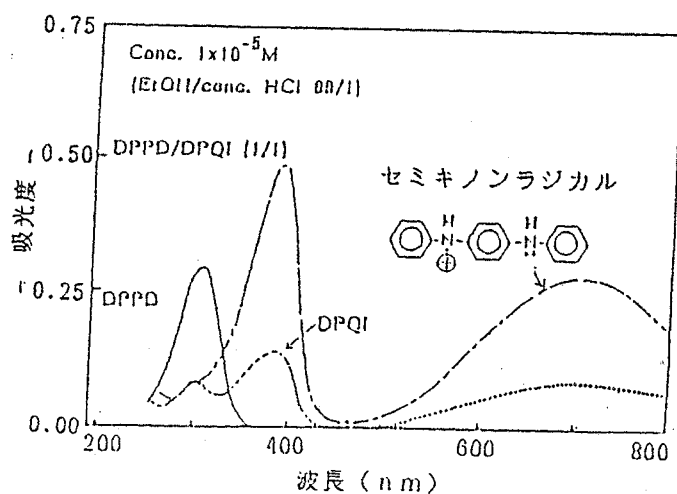
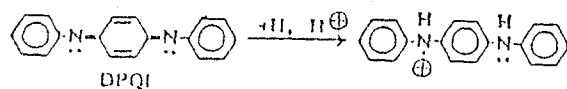


図 9 モデル物質の液体クロマトグラフ



モデル物質のUV-VISスペクトル

・ DPPQI のスペクトルの帰属



・ 深色効果

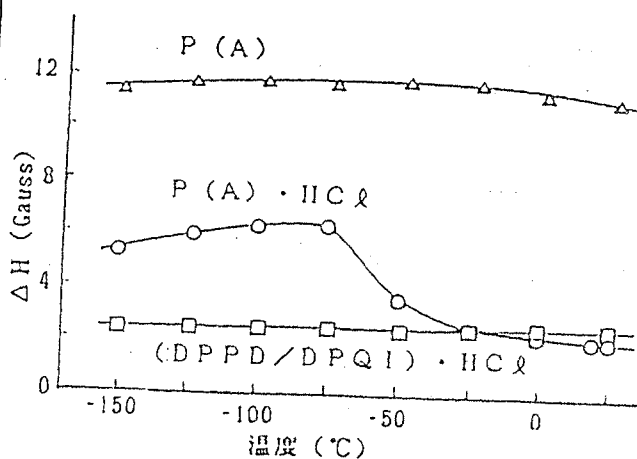
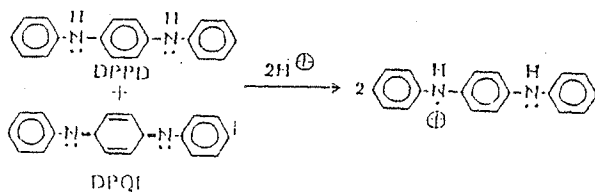
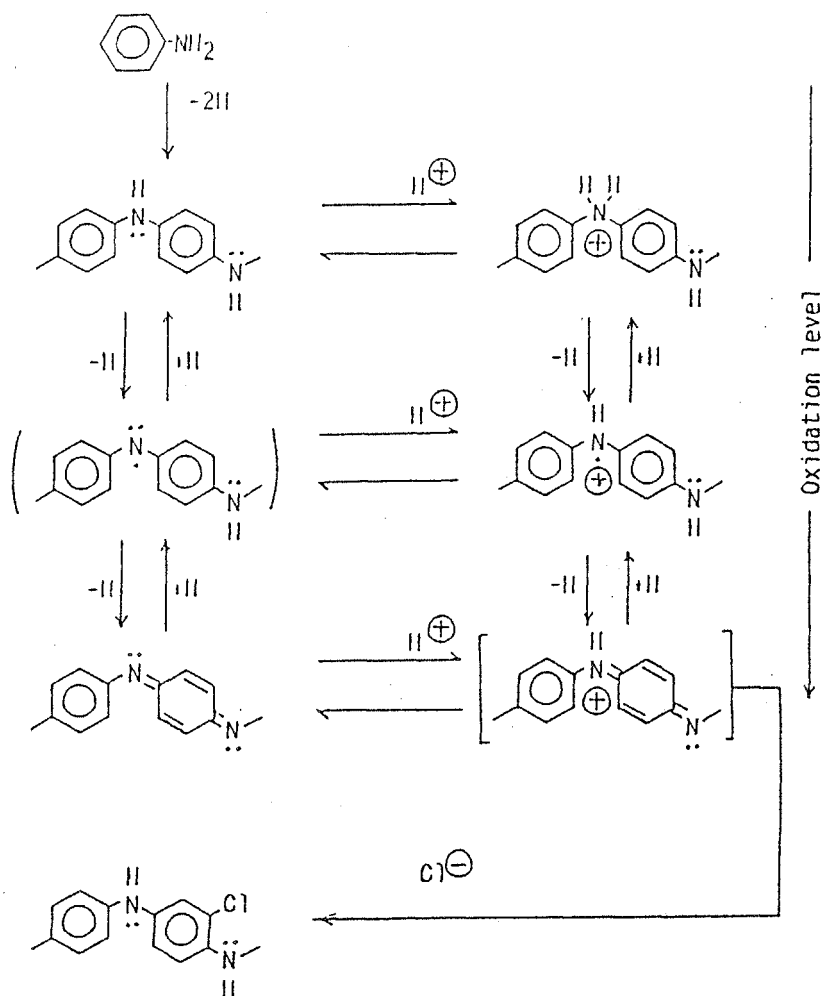
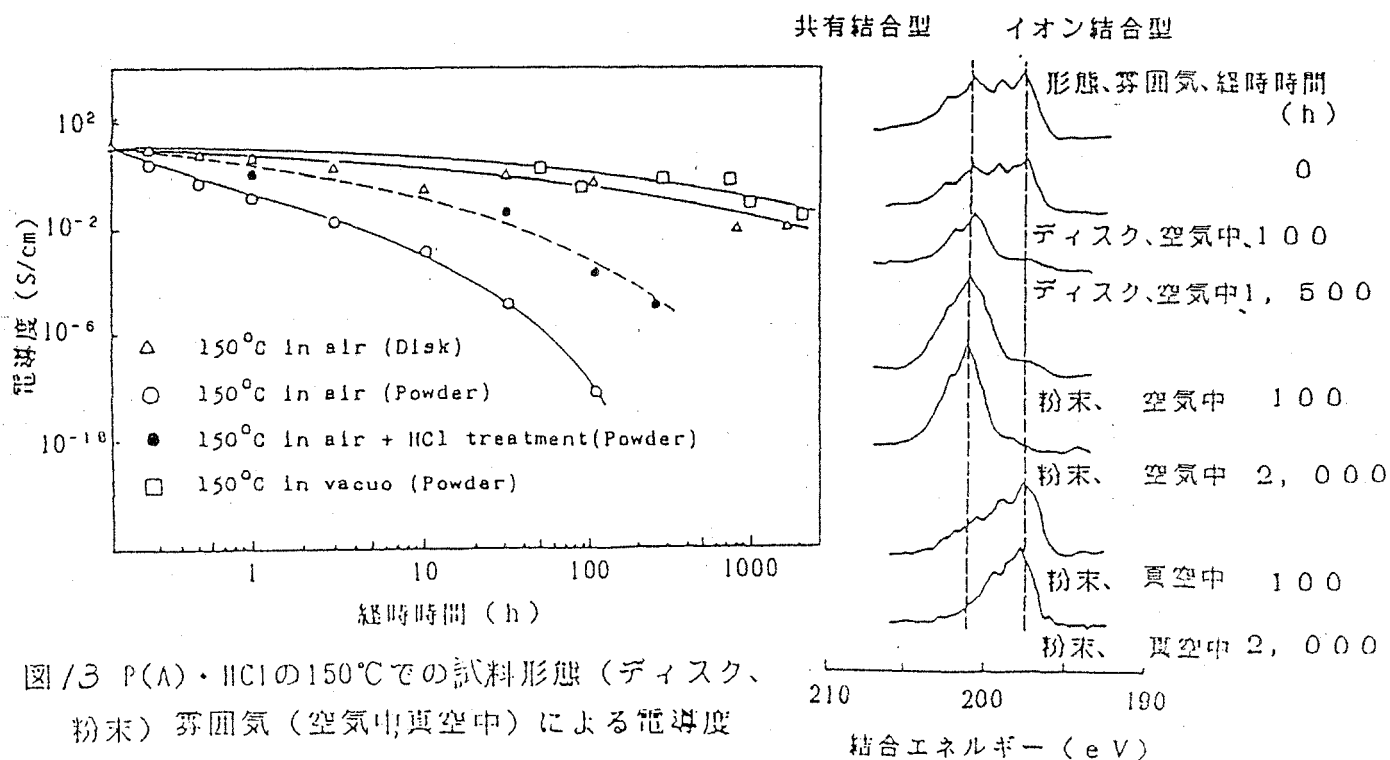


図 11 ESR スペクトルの ΔH の温度依存性

図 10 モデル物質のUV-VISスペクトル



図/2 アニリン重合反応スキーム



図/4 P(A)・HCl 促進劣化テストにおける XPS スペクトル (Cl 2p) の経時変化

研究項目名 7. ヘテロ導電性高分子に関する研究
研究実施機関名 高分子基盤技術研究組合 (東レ株式会社)
研究開発期間 第一期 昭和56年度～59年度
第二期 昭和60年度～62年度

1. 第2期研究開発の要旨

1.1 第2期研究開発の目標

ヘテロ導電性高分子を対象に、1)新規素材の合成による導電性の向上、2)ドーピングの方法、及びドーフトポリマーの劣化機構の解明による安定性向上、3)可撓性グラファイトの長繊維化、高導電度化を図る。

1.2 第2期各年度の実施計画のポイント

昭和60年度

- (1) 硫黄、窒素等のヘテロ原子を骨格に含む新規導電性高分子の探索を行い、ドーピング等により電導度の向上を図る。
- (2) グラファイト繊維を作製するため、CVD法、熱処理方法、金属触媒効果について検討を行う。
- (3) ドーフトポリマーの劣化機構に関する基礎検討を行うとともにドーパント不要な導電性高分子の探索を行う。

昭和61年度

- (1) グラファイト繊維の長繊維化を図るため、合成方法について基礎的検討を行う。
- (2) ヘテロ原子を含む新規導電性高分子の合成検討をさらに進めるとともに、ポリフェニレンスルフィドの導電性発現機構についても詳細な検討を行う。
- (3) ドーフトポリマーの不安定性に関する要因を把握する。
- (4) ドーパント不要な重合体の合成。

昭和62年度

- (1) 長繊維グラファイトを得るための基礎技術の検討、及びインターカレーション技術の検討。
- (2) ヘテロ原子を含む新規導電性高分子を広く探索するとともに高圧下での導電性を検討することにより導電性向上に関する知見を得る。
- (3) ドーパント不要な重合体の合成検討を行い、可能性のある重合体については重合方法の確立を目指す。

1.3 第2期研究開発の実績のポイント

(1) ヘテロ導電性高分子

- (a) 硫黄、及び窒素を含むポリマーの合成法を検討し、種々の新規ポリマーを合成するとともに、導電性向上に関する基礎的検討を行った。特に、従来1万気圧下で合成されている二硫化炭素重合体を、触媒を用いることにより1気圧下で合成するのに成功し、この重合体にヨウ素、アンモニアをドーピングすることにより 10^{-2} S/cmまで電導度が向上することを見出した。

- (b) ポリフェニレンスルフィド(PPS)が AlCl_3 の溶液にドーピングされた状態で溶解することを見出した。導電性を示すこの溶液状態でESRスペクトルを測定し、PPSの導電性発現機構に関する知見を蓄積した。
 - (c) ポリシアノーゲン等の含窒素系ラダーポリマーの合成検討を行い、電解重合法により最高 25S/cm の電導度を得られることが判明した。
 - (d) CS_2 重合体では加圧による電導度の増加率がポリアセチレンより50倍以上大きいことを見出した。これは硫黄原子の影響によると考えられる。
- (2) 可撓性グラファイト繊維の開発
- (a) CVDグラファイト繊維の長繊維化の検討を行い、単糸で約2mのCVDグラファイト繊維(電導度 10^4S/cm)を得ることに成功した。
 - (b) CVDグラファイト繊維の合成における加熱、及び熱処理方法について特に赤外線加熱法による検討を行った。赤外線加熱法により合成したグラファイト繊維は従来の通電加熱法、外熱加熱法と同程度($\sim 10^4\text{S/cm}$)の電導度を示し、しかも赤外線加熱法を用いることによりCVD、及び熱処理が連続して可能であることを明らかにした。
 - (c) シアノアセチレンをモノマーとしたCVDグラファイト繊維では、一般のグラファイトとは異なりインターカレント(HNO_3)が空気中で安定な状態(7ヶ月以上)で存在できる特異な構造をしていることを明らかにした。この安定性に関してはグラファイト繊維中の残存窒素の影響があると推測される。
 - (d) CVDグラファイト長繊維へインターカレーションするための基礎検討として、繊維表面からのインターカレーションの可能性について検討を行い、繊維表面からのインターカレーションが可能であることを明らかにした。また、実際に42cmの繊維を用いて、 10^5S/cm までインターカレーションすることが可能であることを確認した。
 - (e) ホウ素を含むグラファイト繊維はグラファイトと比べて約5倍程度高い電導度を示し、これはホウ素がグラファイト面内にドーパントとして入るためであることが判明した。
 - (f) ドナーである KHg をインターカレートしたCVDグラファイト繊維は2K以下で超電導体に転移することを見出した。
 - (g) CVDグラファイト繊維の強度、弾性率はそれぞれ約 10Kg/mm^2 、 4ton/mm^2 であり、通常の炭素繊維より約1桁低いことがわかった。

1.4 未到達事項の問題点と解決の見通し

- (1) 新規含ヘテロ導電性高分子については、種々の合成を試みたが、ポリアセチレン等の共役系ポリマーに匹敵する導電性は得られていない。 $(\text{SN})_x$ がドーピングなしでも 10^3S/cm 以上の電導度を、またポリパラフェニレンスルフィドがドーピングにより 10^2S/cm の電導度を示すこと、さらに、骨格の硫黄原子が外場の影響を受けて導電性を向上させるという実験結果から推測して、高導電性を有する新規ヘテロ導電性高分子が存在すると期待される。今後はヘテロ原子の役割をより詳細に検討し、その知見をもとに新規ヘテロ導電性高分子の実現を目指す。
- (2) グラファイト繊維に関しては、 10^5S/cm 以上の電導度を持ち、3m以上の長繊維を作製する見通しが得られた。今後は作業技術の確立を図るとともに、より低温で作製する方法についても検討を進める。

2, 第2期研究開発の実績

2、1 緒言

現在、導電性高分子材料の研究は炭素を骨格とした共役系高分子材料を中心に研究が行われているが、我々は第1期の研究を通して硫黄や窒素などのヘテロ原子が導電性の発現に重要な役割を果たしていることを見出し、その知見をもとに第2期より硫黄、窒素等のヘテロ原子を含む新規導電性高分子の開発を目指して研究を開始した。

ヘテロ原子を含む導電性高分子としては現在、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィド、ポリアニリン等が知られており、ドーピングにより 10^2 S/cm 程度の電導度を得られている。これらの重合体はポリアセチレンやポリチオフェン等の炭素を骨格とした共役系高分子と比べると電導度は一般に低い。しかしヘテロ原子を通しての共役系構造が炭素骨格による共役系と比べて必ずしも導電性の点で劣るとは言えず、ヘテロ導電性高分子でも高導電性の重合体が見られると期待される。また、窒素、硫黄等のヘテロ原子は重合体に屈曲性を付与し、加工性の優れた導電性高分子が実現することも考えられる。さらにヘテロ原子を重合体中に含むことにより、ドーピングなしでも導電性の高い重合体が見られることも期待される。一般に、導電性高分子が安定性の点で劣るのはドーパントが空気中の水分と反応するためであり、ドーパント不要な高分子が見られれば、安定性の点でも優れた導電性高分子となるであろう。

現在得られている導電性高分子の多くが導電性、安定性、加工性の点で問題をかかえており、これらの高分子の改良と、新規高性能導電性高分子の探索が望まれる。しかし、新規導電性高分子の探索の中でヘテロ導電性高分子の研究例は少ない。そこで我々は第2期では硫黄及び窒素を含むヘテロ導電性高分子の合成検討を進めるとともに、それらの重合体について導電性高分子としての評価を行った。新規含硫黄高分子の一例として、二硫化炭素等の重合体を合成し、ドーピングにより 10^2 S/cm 以上の電導度を示すことを見出している。

一方、我々は第1期において 10^5 S/cm 以上の導電性を有し、空気中での安定性に優れ、かつ可撓性をもつCVDグラファイト繊維の合成に成功している。このような高グラファイト化繊維としては他に気相生長繊維が知られている。しかし気相生長グラファイト繊維では30cm長程度の繊維しか得られないのに対し、我々のCVDグラファイト繊維では原理的に長尺の繊維を得ることが可能である。そこで第2期ではCVDグラファイト繊維の長繊維化を中心に高グラファイト化、高導電化を図るための基礎検討を行った。

第1期ではCVD方法、焼成方法として、通電加熱法、外熱加熱による検討を行ったが、第2期では赤外線加熱法についても検討を行い、1 m以上のグラファイト長繊維を得ることに成功した。このような長繊維状グラファイトは本研究の中で初めて開発されたものである。

高導電性を発現させるためにはインターカレーションが必要であるが、長繊維グラファイトへのインターカレーションについては研究例はない。繊維断面よりインターカレーションが進行するとすれば長繊維では高導電化は難しいと考えられたが、検討の結果、長繊維へのインターカレーションも可能であることが判明した。

また、CVDの原料としてシアノアセチレンを用いたグラファイト繊維では硝酸と安定な層間化合物が形成され、この安定化にはグラファイト中の窒素が関与していることが明らかになった。さらに、ホウ素を含む化合物を原料とすることにより、より低い焼成温度での高グラファイト化、KHgインターカレーションによる超電導グラファイト繊維の可能性についても検討を行った。

2、2 実験及び解析の手法

(1) 電導度の測定

電導度は、温度依存性を調べた場合以外はすべて室温下で測定した。グラファイト繊維は四端子法で電導度を測定したが、他の高分子はすべて二端子法により測定した。

(2) 重合体の解析

形態の観察には走査型電子顕微鏡を用いた。得られた重合体の元素構成比は元素分析、及びESCA強度比より求めた。また、分子構造の解析にはFT-IR、¹³C-NMR、ESCAを用いた。グラファイト化度の検討はX線回折(CuK α)、及びラマン分光分析より行った。ポリフェニレンスルフィド溶液の解析にはESR、及びUV-可視分光光度計を用いた。

グラファイト繊維へのインターカレーションによるステージ構造の変化はX線回折法を用いて解析し、またインターカランツの離脱機構は熱分析(TG、DTA)を用いて解析した。

2、3 研究開発の結果及び考察

(1) ヘテロ導電性高分子

(a) 二硫化炭素重合体

含硫黄高分子として二硫化炭素 (CS_2) の重合体に着目し、重合体の合成とその構造、及び電気的特性について検討を行った。 CS_2 重合体は従来、4 万気圧、150℃程度の苛酷な条件下で合成されていたが、我々は重合法の検討を行った結果ナトリウム触媒を用いることにより常圧、室温付近の温度で CS_2 重合体が見出された。

図1 (a) は高圧法によって合成された CS_2 重合体の赤外吸収スペクトルである。1060 cm^{-1} 付近に強い吸収が見られ、これは $\text{C}=\text{S}$ 伸縮振動によるものである。800 cm^{-1} 及び870 cm^{-1} 見られる吸収は $\text{C}-\text{S}$ 振動によるものと考えられる。この結果をもとに Whalley は図2 (a) のようなりニアー構造を提唱している。図1 (b) はナトリウムを触媒、DMSOを溶媒として常圧下、25℃で合成した重合体の赤外吸収スペクトルである。高圧法によるものとほぼ同様な重合体が触媒法によって得られていると推測される。

この重合体は700 nm付近に光吸収端をもつ黒色の粉末状重合体である。重合体の電導度は約 10^{-8} S/cm であるが、アクセプターであるヨウ素をドーピングすると 10^{-3} S/cm まで向上した (図3)。一方、ドナーであるアンモニアをドーピングすると10分以内に電導度が 10^{-2} S/cm まで向上した。この重合体について ESCA、IR、NMR等で解析を行ったところ、 $\text{C}=\text{S}$ 結合の割合が $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 結合の30%であることがわかった。したがって、この重合体の構造は単純なりニヤー構造 (図2 (a))、あるいはラダー構造 (図2 (b)) ではなく、架橋を含む複雑な構造であると推測される。

(b) スルフィド系重合体

スルフィド系重合体として、チオホスゲン、ジブロムチアジアゾール等ジハロゲン置換体のモノマーと Na_2S との縮重合反応から、二硫化炭素重合体、チアジアゾールスルフィド重合体 (図4) 等のスルフィド系重合体を合成する方法を試みた。得られた重合体にヨウ素ドーピングを行ったところ、二硫化炭素重合体の電導度では約 10^{-5} S/cm であり、(a) で述べた方法により合成されたものと比べると二桁低い。一方、チアジアゾールスルフィド重合体ではヨウ素ドーピングにより $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の電導度が得られた。

これらのスルフィド系重合体について、元素分析、ESCA、IR等により構造解析を行った結果によると、重合体中の硫黄、及び窒素の成分が予想値より少ない。これは、重合反応中に脱ヘテロ原子の反応が生じたため、あるいは重合体中の溶媒や触媒の除去が充

分でないため相対的にヘテロ原子の割合が低く見積もられることによると推測される。

スルフィド系重合体としては、さらにジハロゲン置換アリールと Na_2S との縮合反応よりポリジフェニルスルフィド、ポリアントラセンスルフィド等の合成を試み、導電性高分子としての評価を行った。それらの重合体の中で、特にポリジフェニルスルフィドの電導度が高く、 SO_3 のドーピングにより $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と PPS より約一桁高い電導度を示した。

(c) チオカルボニル重合体

チオホスゲンよりグリニャー法を用いてチオカルボニル重合体の合成を行った(図5)。チオカルボニル重合体は、熱処理によりポリアセチレンの水素が硫黄で置換された構造(図5の4)をとることが期待される。この重合体4は分子軌道計算によると金属的になることがわかったので、熱処理した重合体の電導性についても検討を行った。結果を表1に示す。未焼成体、及び 180°C 、 400°C 、 550°C 、 700°C 焼成体では、それぞれ 4.2×10^{-9} 、 6.2×10^{-8} 、 1.3×10^{-4} 、 $5.9 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ となる。これらの重合体にヨウ素ドーピングを施した場合には、それぞれ約二桁導電性の向上が認められた。元素分析結果によると、予想値よりも硫黄成分が少なく、また IR では広い範囲にわたる吸収が認められることから推測して、脱硫黄反応にともなって縮合多環構造が形成されていると考えられる。

(d) ポリフェニレンスルフィドの溶解性について

スルフィド系導電性高分子であるポリフェニレンスルフィド(PPS)が AlCl_3 のニトロメタンあるいは塩化チオニル溶液に溶解することを見出した。PPSは溶媒1g当たり200g以上溶解し、従来知られている $\text{AsF}_5/\text{AsF}_3$ 系の溶媒よりもPPSを溶解することが判明した。PPSは AlCl_3 でドーピングされた状態で溶解しているため、溶解した状態での導電性高分子の特性を、ESR、IR、UV-VIS等により解析することができる。

図6にPPS溶液の可視スペクトルを示す。ドーピングに伴って可視領域に吸収帯が生じ、1eV及び1.4eV付近にピークがあることがわかる。このピークがポーラロンによるものか、あるいはバイポーラロンによるものか明らかではないが、強いESRシグナルが観測されることからポーラロンによるものと推測される。

図7はPPS溶液のESRスペクトルである。g値は約2.008であり、ラジカルは

硫黄カチオンによるものであることがわかる。特に注目されるのは結合定数 (a_H) 1.2 ガウスの超微細構造が観測されることである。5 個の吸収は 4 個の等価の水素が硫黄ラジカルの付近に存在することを示している。この結果は、PPS はドーピングされても従来言われているようなベンゾチオフェン構造は形成せずに、平面構造に近い構造を取っていることを示唆している。

(e) ポリシアノーゲン、及び含窒素ラダーポリマー

空气中で安定な導電性高分子の探索として、ドーパントなしでも金属的になると予想されるポリパラシアノーゲン (図 8) について、その合成と電導性の評価を行った。合成方法について検討した結果、シアノーゲンをシアン化カリ水溶液中で反応させることにより黒色の重合体を得られることを見出した。しかし、この重合体の電導度は 10^{-8} S/cm と低く、また SO_3 のドーピングによる電導度の向上も認められなかった。重合体の構造については IR、ESCA 等により解析を行ったが、期待通りのポリパラシアノーゲンが得られているか否かは不明である。

さらに、2,3-ジアミノピリジン(a)、0-ジアミノピラジン(b) の下記の電解重合反応によりポリシアノーゲン、及び含窒素ラダーポリマーを合成する検討を行った。



重合はいずれも 2 ボルト (対飽和カロメル電極、SCE) で、 Na_2SO_4 水溶液 (pH=1) で行った。図 9 は 0-ジアミノピラジン重合体の酸化、還元曲線であり、可逆的な酸化還元反応が生じていることがわかる。2,3-ジアミノピリジン重合体、及び 0-ジアミノピラジン重合体の電導度はそれぞれ $9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 25 S/cm であった。

(f) 圧力特性

ヘテロ原子の導電性に対する影響を検討するため、含硫黄重合体である CS_2 重合体の加圧下での抵抗変化を、炭素のみの共役系高分子 (ポリアセチレン) を参照試料として測定した (図 10)。加圧によって、 CS_2 重合体の抵抗値は減少しており、ポリアセチレンと同様に電子電導に起因していることがわかる。ポリアセチレン (ドーピングなし) の抵抗値は 5 ton/cm^2 で飽和し、初期値の 1/4 程度まで減少する。一方、 CS_2 重合体では約二桁抵抗値が減少し、圧力の増加に伴いさらに減少する傾向が見られる。 CS_2 重合体がこのような顕著な圧力特性を示す原因は明らかではないが、加圧による $\text{S} \cdots \text{S}$ 接触の増

大、結合角 $\angle C S C$ の変化による電子構造の変化等、ヘテロ原子（硫黄）による効果と推測され、ヘテロ原子が導電性に重要な役割を果たしていることを示唆しているものと考えられる。

なお、ここで参照試料として使用したポリアセチレンはNaarmann法を改良して合成したものであり、4倍延伸後ヨウ素ドーピングを施した時の電導度は 6×10^4 S/cmであった。

（２） 可撓性グラファイト繊維の開発

第１期において、シアノアセチレンを用いたCVDグラファイト繊維により 10^5 S/cm以上の導電性を有し、かつ空气中で比較的安定なグラファイト繊維が得られることを見出した。第２期では、CVDグラファイト繊維の長繊維化を図るための基礎検討を行うとともに、長繊維へのインターカレーションの方法についても基礎的な検討を加えた。また、ホウ素を含む原料からのグラファイト繊維の作製、ドナーによるインターカレーション、超電導についても検討を行った。

（a） CVD条件の検討

（イ） 赤外線加熱法

CVDの長繊維の作製に用いた赤外線加熱CVDグラファイト繊維基礎検討装置を図11に示す。この装置は光源のハロゲンあるいはキセノンランプから出る赤外線を反射面鏡により、走行している基材（炭素繊維）に集光させて加熱する方法によるものである。この方法により作製条件の検討を行った結果、基材に $30\mu\text{m}$ 径の単糸を用いて、ベンゼンあるいはシアノアセチレンをCVD原料として 2050°C で、数回繰返しCVDを行うことにより、 $100\mu\text{m}$ 程度の径を持ち、長さ約2m程度の銀色光沢したCVD長繊維の合成が可能となった。また、これらのCVD長繊維は可撓性を持ち、直径4cmのボビン（糸巻）に巻くことが可能である。

（ロ） 通電加熱法

通電加熱式CVD連続装置を図12に示す。この装置は基材となる炭素繊維の単糸を2個のローラーを介して連続的に搬送しながら同時に通電加熱する方法を用いたものである。

通電加熱法においても、ベンゼンあるいはシアノアセチレンをCVD原料として約 $100\mu\text{m}$ の径を持ち、繊維長約2mの均一な繊維径を有する、グラファイト長繊維を合成することができた。この繊維は赤外線加熱法で得たCVD繊維より太さが均一である。また、

これらのグラファイト長繊維も直径4 cmの糸巻に巻くことができる。SEM観察によると、赤外線加熱法と比べて通電加熱法の方が繊維の表面が平滑であった。

(b) 焼成方法の検討

赤外加熱法、タンマン炉法を用いてCVDグラファイト繊維の連続焼成の検討を行った。赤外加熱法、タンマン炉法とも、図13に示すようにラマンスペクトルの結果では、焼成により高グラファイト繊維が得られることがわかった。

以上の結果から判断すると、通電加熱法によりCVDした後、タンマン炉で焼成したものが最もグラファイト化度、及び電導度が高い。図14にこのようにして得られた繊維表面のSEM写真を示す。層状構造が形成されていることがわかる。

(c) 含ホウ素グラファイト繊維

種々のホウ素化合物、およびシアノアセチレン(CA)とホウ素化合物との2成分からなる原料からCVDグラファイト繊維を作製した場合の電導度を表2に示す。ベンゼンを原料としたものでは2500℃焼成後の電導度は約 2×10^3 S/cmであるのに対し、ホウ素を含む化合物を原料としたものでは最高4倍以上の電導度が得られている。特に塩素を含むホウ素化合物の場合に高い電導度が得られ、ホウ素と塩素がグラファイト化触媒、あるいはドーパントとして働いていると推測される。しかし、3000℃の焼成による電導度の向上効果は認められなかった。恐らく焼成に伴ったホウ素の離脱によってボイドが生じ、その結果見かけの密度が低下したためと考えられる。

(d) CVDグラファイト繊維の安定性

シアノアセチレンより合成したCVDグラファイト繊維は硝酸インターカレーションにより 10^5 S/cm以上の電導度を示し、また空気中で安定である。この安定性の原因を調べるために、X線回折法を用いて構造解析を行った。その結果、図15に示したようにシアノアセチレンより作製したCVDグラファイト繊維では、インターカレーション直後硝酸は α 型として存在し、その後 β 型第3ステージに移行し、図16(a)に示したようにこの状態が安定に存在することが判明した。一般のグラファイト繊維ではこの第3ステージは過渡的で不安定な状態であり、一時間程度で硝酸はグラファイトから離脱する。また、ベンゼンより合成したグラファイト繊維でも一ヶ月後には硝酸はほぼ完全に離脱する(図16(b))。シアノアセチレンによるCVDグラファイト繊維中で硝酸が安定に存在できるのは繊維中に残存する窒素によるものと考えられる。

(e) グラファイト層間化合物における脱インターカレーション過程

ドーピングされた導電性高分子におけるドーパントの離脱機構を解析するための基礎検討として、CVDグラファイト繊維における硝酸の脱インターカレーション過程を熱分析法を用いて検討した。結果を図17に示す。インターカレーションを行ったグラファイト繊維では、50℃及び100℃付近に熱重量減少のピークが現れ、この二つのピークに対応してDTAの吸熱ピークが同じ温度に現れる。重量減少の割合から推測すると50℃付近での変化は第3ステージから第6ステージへの遷移に、また100℃付近での変化は第6ステージから高次ステージへの遷移に対応すると考えられる。すなわち、脱インターカレーションは高次ステージ構造を経ながら進行するものと推測される。

(f) グラファイト長繊維へのインターカレーションの基礎検討

グラファイト長繊維へのインターカレーションが可能であるか否かを検討するため、硝酸による繊維表面からのインターカレーションを試みた。繊維断面をエポキシ樹脂で覆うことにより繊維表面からのインターカレーションを行った場合、図18(a)に示したようにインターカレーションと排気を繰返すことにより繊維内部までインターカレーションすることができることが判明した。また、表面からのインターカレーションは繊維の黒鉛化度が高いほど速く進むことも明らかになった。

次に、42cm長のCVDグラファイト繊維を用いて実際に長繊維状グラファイトへのインターカレーションについて検討を行った。上記のモデル実験をもとに、インターカレーションと排気を繰返すことによって、 10^5 S/cm以上の導電性が発現するように長繊維へインターカレーションすることが可能であることが判明した(図18(b))。

(g) KHgのインターカレーションと超電導

グラファイト繊維に対し、ドナーであるKHgのインターカレーションを行い、インターカレーションの技術の確立を図るとともに電導度の測定を行った。第一ステージ構造で 7×10^4 S/cmの電導度を示すことがわかった。さらに、低温での導電性を測定した結果、このグラファイト繊維が2K以下で超電導に転移することを見出した(図19)。

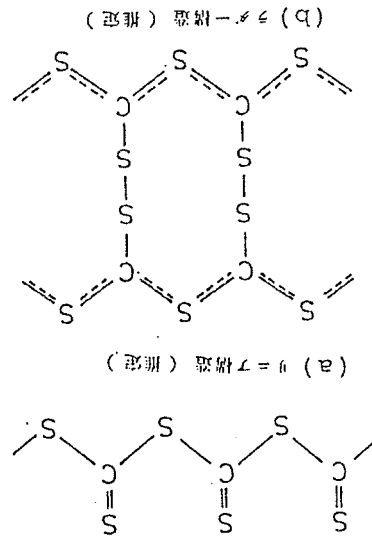
(h) 強度と弾性率

CVDグラファイト繊維の強度及び弾性率の測定結果を表3に示す。従来の炭素繊維と比べて、単糸当りの強度はグラファイト繊維の径が大きいため1桁高い。しかし、単位面積当りで比較すると逆に1桁低くなる。一般に、炭素繊維では径が大きくなるほど強度、

弾性率が低下することが知られており、これは構造の本質的な差異によるものではない。

一方、破断面のSEM観察から、CVDグラファイト繊維上の構造欠陥部分のところで破断が生じていることがわかった。従って、均一な繊維ができれば、強度、弾性率とも向上すると考えられる。現在、グラファイト繊維の作製条件の改良により均一な繊維が得られているので、これらの繊維について強度、弾性率を測定する予定である。

图2 二硫化碳(CS_2) 重合体



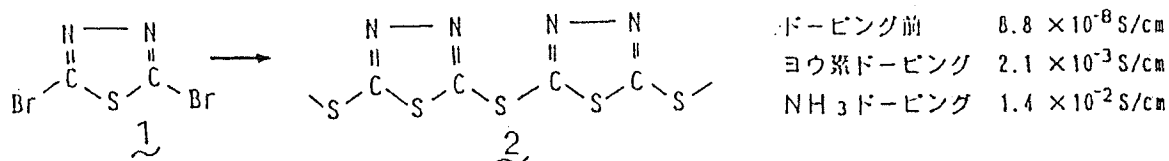
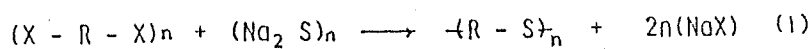


図4 チアジアゾールスルフィド重合体の合成

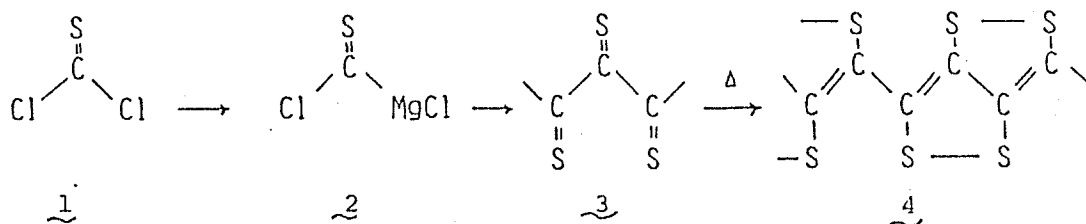


図5 チオカルボニル重合体の合成

表1 チオカルボニル重合体及びその熱処理重合体の電導度とヨウ素、 SO_3 及びアンモニアのドーピング効果

重合体の熱処理	電 導 度 (S/cm)			
	ドーピング前	I_2 ドーピング	SO_3 ドーピング	NH_3 ドーピング
未処理 (室温で合成)	4.2×10^{-9}	5.4×10^{-8}	9.5×10^{-8}	1.6×10^{-4}
180℃, 3h	6.2×10^{-8}	3.4×10^{-6}	4.3×10^{-7}	3.3×10^{-4}
400℃, 3h	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	4.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}
550℃, 3h	5.9×10^{-3}	0.57	0.40	1.2×10^{-4}
700℃, 3h	0.56	8.4	12.6	—

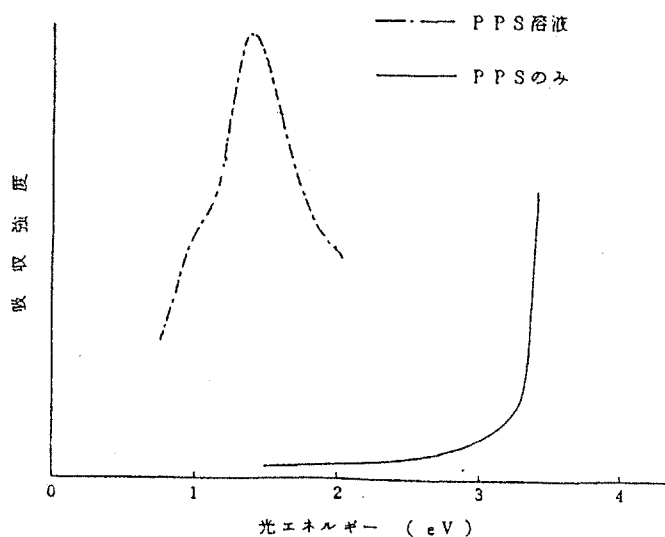


図6 ポリフェニレンスルフィド(PPS)を溶解した $\text{AlCl}_3/\text{SOCl}_2$ 溶液の可視付近での吸収スペクトル

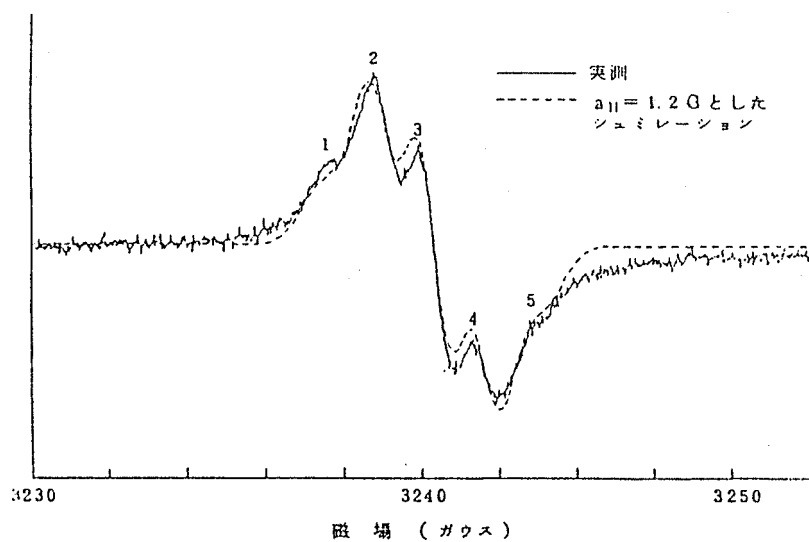


図7 $\text{AlCl}_3/\text{SOCl}_2$ 溶液に溶解したポリフェニレンスルフィドのESRスペクトル

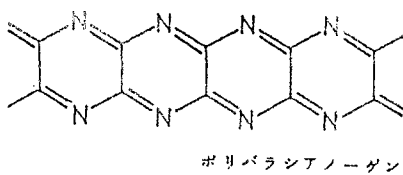


図8 ポリパラシアノーゲンの構造

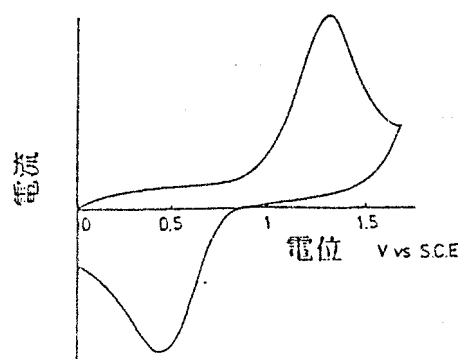


図9 6-ジアミノピラジン重合体のサイクリックボルタモグラム

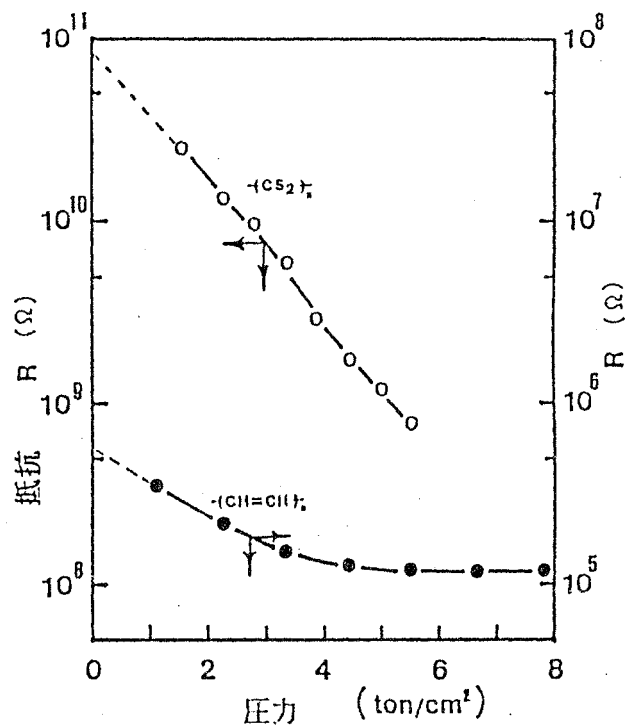


図10 二硫化炭素重合体の加圧による抵抗値の変化（ポリアセチレンとの比較）

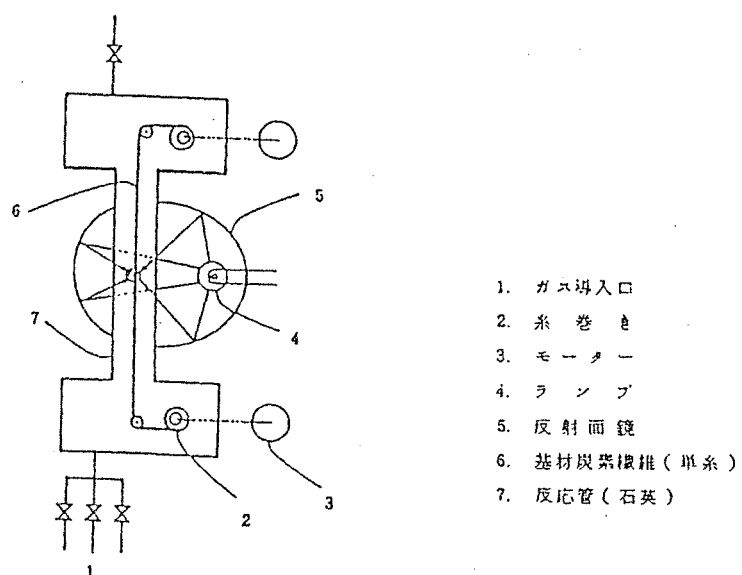
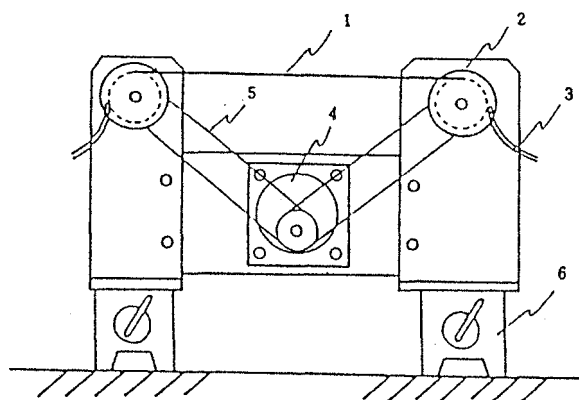


図11 赤外線加熱CVDグラファイト繊維合成装置



1. 基材炭素繊維（単糸）
2. リール
3. 通電加熱用端子
4. モーター
5. ベルト
6. マグネットベース

図12 通電加熱法CVDグラファイト
繊維製造基礎検討装置

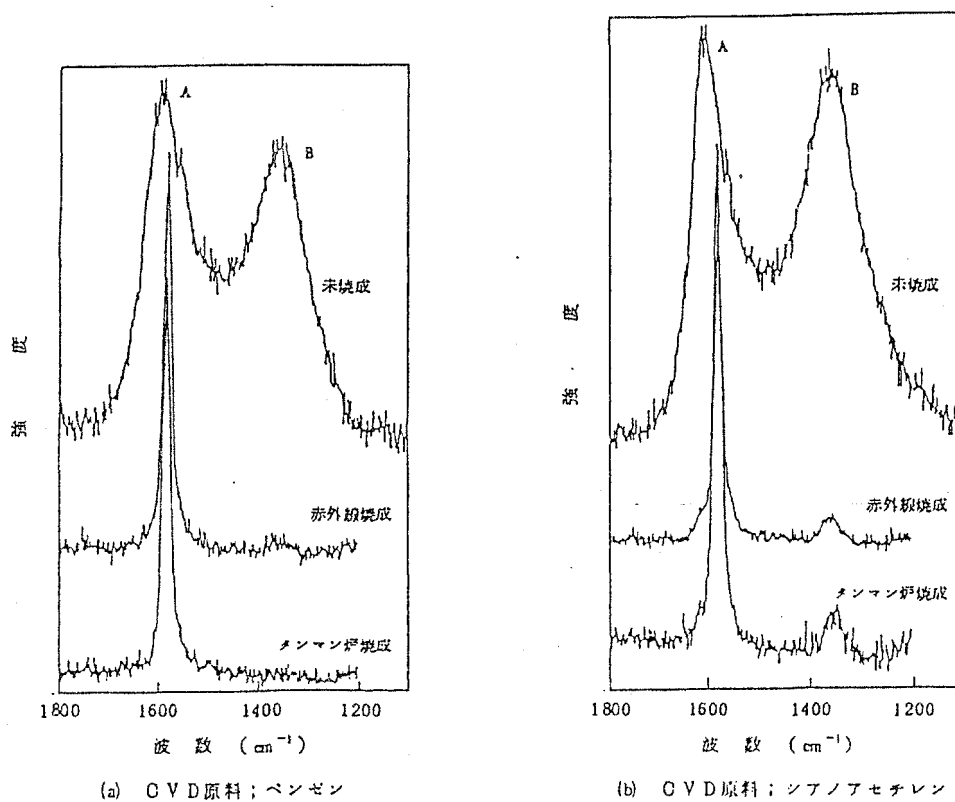


図13 赤外線加熱法でCVDしたグラファイト繊維のラマンスペクトル

表2 ホウ素化合物から合成したCVD-グラファイト
繊維の電導度

No	CVDモノマー (触媒)	電 導 度 $\times 10^{-3}$ (S/cm)	
		2500℃焼成	3000℃焼成
1	Et_3B	3.1	4.9
2	Et_2BCl	5.4	6.7
3	EtBCl_2	7.5	7.8
4	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{BCl}_3$	4.2	6.4
5	$\text{CA} + \text{BCl}_3$	8.3	8.9
6	$\text{CA} + \text{Et}_3\text{B}$	5.9	8.8
7	$\text{CA} + \text{Et}_2\text{BCl}$	7.1	8.2
8	$\text{CA} + \text{EtBCl}_2$	5.3	6.3
9	CA	3.6	11.0



図14 グラファイト繊維のSEM
写真(表面)

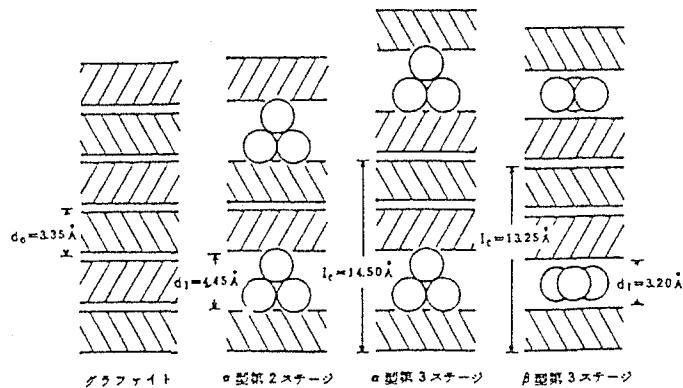
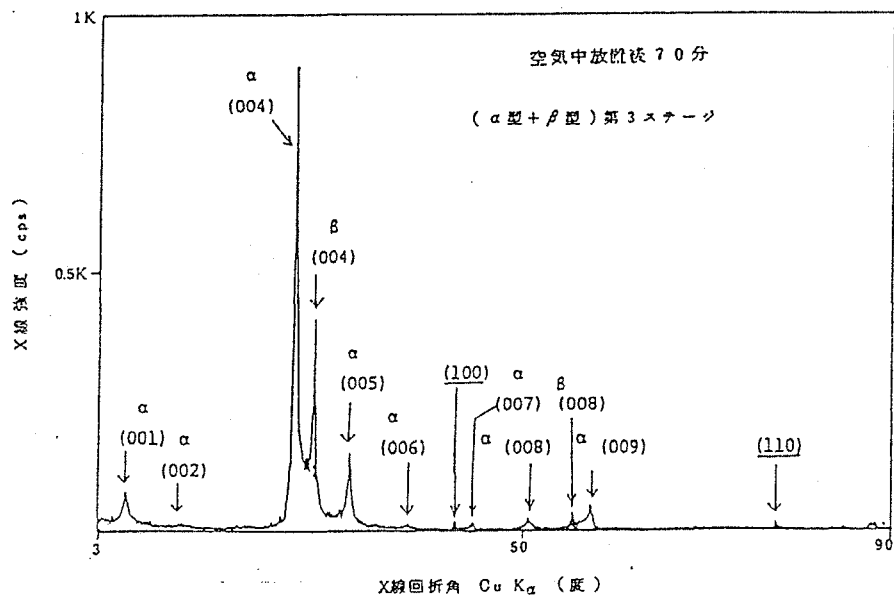


図15 硝酸/グラファイト繊維層間化合物のX線スペクトルと
硝酸/グラファイト層間化合物のステージ構造

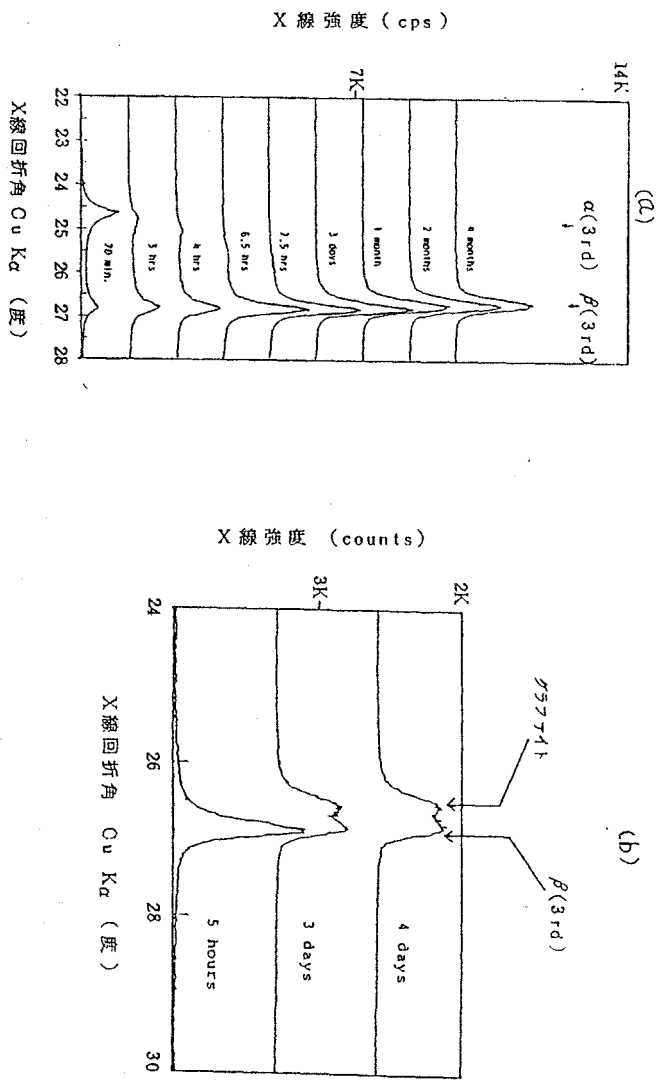


図16 硝酸/ CVDグラファイト繊維層間化合物のステージ構造の経時変化
 (a) シアノアセチレンCVD、焼成温度3000°C
 (b) ベンゼンCVD、焼成温度3000°C

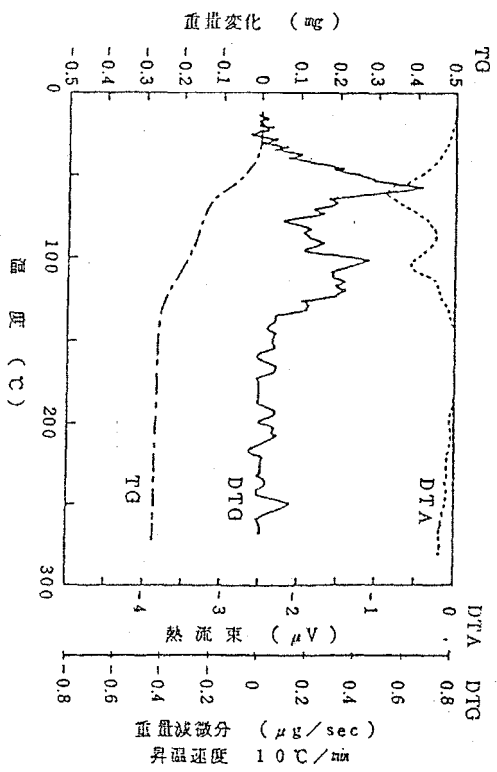


図17 ベンゼンを原料にしたCVDグラファイト繊維
 (3000°C焼成) と発煙硝酸との層間化合物の熱分析(TG-DTA)

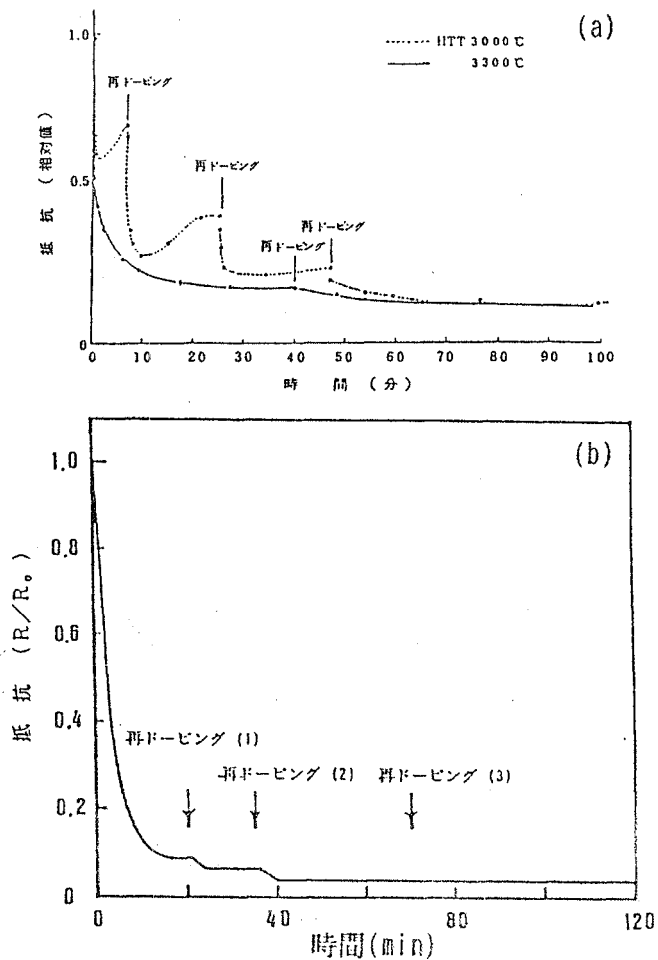


図18 長繊維グラファイトへの硝酸
インターカレーション
(a) 短繊維(3cm)でのモデル実験
(b) 42cm長繊維グラファイト

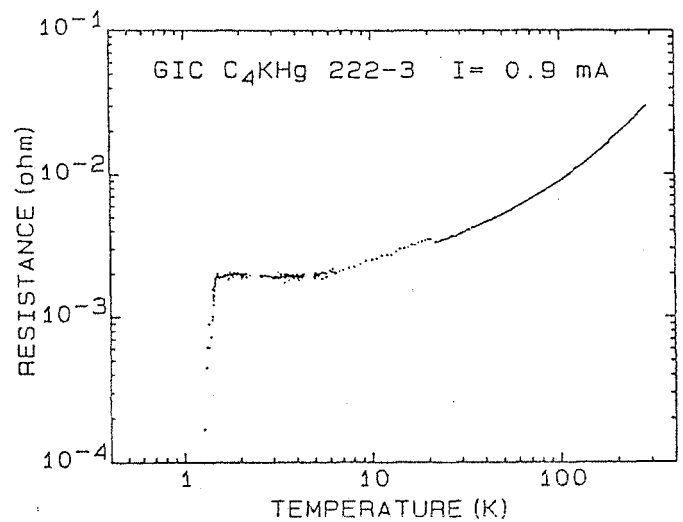


図19 KHg/グラファイト繊維の抵抗
の温度変化と超電導への転移

表3 CVDグラファイト繊維の強度、弾性率

作製条件	繊維径 (μm)	強度 (Kg/mm ²)	弾性率 (ton/mm ²)	単糸当りの 強度 (gr)
シアンアセチレンで CVD アルゴン中、3300℃ 30分焼成	83	23.2	8.43	125.5
	132	11.9	3.96	163.0
	145	10.5	3.87	173.3
	130	9.4	3.48	124.3
	150	4.5	1.23	80.2
ビッチ系炭素繊維	11.0	210	52.5	19.9
PAN系炭素繊維	6.0	250	40.0	7.1

取扱注意

導電性高分子材料の研究開発

出願特許一覧表

昭和63年3月

国内出願（高分子基盤技術研究組合組合）

発 明 の 名 称	出願番号 (出願日)	公開番号 (年月日)
二硫化炭素重合体の製造方法	60-072538 (60. 4. 8)	61-231031 (61.10.15)
アセチレン誘導体を原料とする重合体の製造方法	60-072539 (60. 4. 8)	61-231011 (61.10.15)
磁気抵抗素子	60-096742 (60. 5. 9)	61-256681 (61.11.14)
アニリン重合体の製造方法	60-108283 (60. 5.22)	61-266434 (61.11.26)
カルコゲナイド系高分子重合体及びその製造方法	60-122565 (60. 6. 7)	61-281130 (61.12.11)
高導電性繊維の製造方法	60-139130 (60. 6.27)	62-6973 (62. 1.13)
ポリフェニルエチニルアセチレン及びそのフェニル誘導体の製造方法	60-178626 (60. 8.15)	62-39606 (62. 2.20)
カルコゲナイド系重合体及びその製造法	60-181912 (60. 8.21)	62-43421 (62. 2.25)
導電性有機高分子化合物用ドーパント	60-258770 (60.11.20)	
ポリアニリンの製造方法	60-258771 (60.11.20)	
導電性炭素膜の形成方法	60-261382 (60.11.22)	
導電性グラファイト膜の形成方法	60-261383 (60.11.22)	
アニリン重合体の製造法	60-271363 (60.12. 4)	
アニリン重合体の製造方法	60-271364 (60.12. 4)	
カルコゲニド系高分子組成物の製造方法	60-289275 (60.12.24)	
ニセレン化炭素重合体の製造方法	60-292573 (60.12.27)	

発 明 の 名 称	出願番号 (出願日)	公開番号 (年月日)
ドーブしたアニリン重合体 及びその製造法	61-001462 (61. 1. 9)	
ポリ-2,5-チエニレンビニレ ンの製造方法	61-031794 (61. 2.18)	
ポリ-2,5-チエニレンビニレ ン高導電性組成物	61-031795 (61. 2.18)	
導電性生成物およびその製造 方法	61-031796 (61. 2.18)	
ニセレン化炭素重合体の製造 方法	61-035012 (61. 2.21)	
ポリ-p-フェニレンビニレン 薄膜の製造方法	61-092369 (61. 4.23)	
導電性グラファイト材料及び その製造方法	61-152678 (61. 7. 1)	
ポリ-2,5-フランジイルビニ レンの製造方法	61-198045 (61. 8.26)	
ポリ-2,5-フランジイルビニ レン高導電性組成物	61-198046 (61. 8.26)	
導電性炭素膜の形成方法	61-198052 (61. 8.26)	
導電性重合体およびその製造 方法	61-198053 (61. 8.26)	
共役系高分子延伸成形体 組成物	61-217970 (61. 9.18)	
共役系高分子延伸成形体の 製造方法	61-217971 (61. 9.18)	
ポリ-4-アクリルニレン 延伸成形体 及びその高導電組成物	61-307858 (61.12.25)	
共役系高分子延伸成形体の製 造方法	61-307859 (61.12.25)	
共役系高分子延伸成形体組成 物	61-307860 (61.12.25)	

発 明 の 名 称	出願番号 (出願日)	公開番号 (年月日)
共役系高分子の前駆体	61-307861 (61.12.25)	
ポリ-2,5-チエニルピコリンの製造方法	61-307862 (61.12.25)	
高導電性ポリ-2,5-チエニルピコリン組成物	61-307863 (61.12.25)	
共役系高分子延伸成形体の製造法	61-307864 (61.12.25)	
導電性共役系高分子延伸成形体組成物	61-307865 (61.12.25)	
ジエチニルベンゼン誘導体化合物	62-011338 (62. 1.22)	
重合体薄膜の製造方法	62-011339 (62. 1.22)	
ジエチニルベンゼン誘導体	62-011340 (62. 1.22)	
導電性炭素膜の形成方法	62-015296 (62. 1.27)	
ポリ (P-フェニル-1,2-ジアルキルピコリン), その製造方法及びその高導電性組成物	62-108973 (62. 5. 6)	
導電性重合体溶液	62-097503 (62. 4.22)	
炭素材料の製造方法	62-128342 (62. 5.27)	
炭素材料の製造法	62-128343 (62. 5.27)	
導電性樹脂溶液組成物	62-165286 (62. 7. 3)	
3,4-ジアルコキシチオフェン重合体フィルム	62-165287 (62. 7. 3)	
導電性高分子フィルムの処理方法	62-182132 (62. 7.23)	

発 明 の 名 称	出願番号 (出願日)	公開番号 (年月日)
導電性炭素膜の形成方法	62-206263 (62. 8.21)	
一置換ジアセチレン化合物	62-228351 (62. 9.14)	
ポリエチニルアセチレン誘導体	62-228352 (62. 9.14)	
パターン形成方法	62-228353 (62. 9.14)	
長鎖核置換ポリフェニレンビニレン及びその高導電性組成物	62-236351 (62. 9.22)	
ポリ-2,5-チエニレンビニレンの製造方法	62-236352 (62. 9.22)	
ポリ-2,5-チエニレンビニレン前駆体及びその製造方法	62-236353 (62. 9.22)	
イオウ含有高分子の製造方法	62-313159 (62.12.12)	
導電性ポリアセチレンの製造方法	(. .)	

国内出願（国立試験研究機関）

発 明 の 名 称	出願番号 (出願日)	公開番号 (年月日)
導電性重合体組成物及びその製造方法	61-62998 (61.3.20)	62-220517 (62.9.28)
チオフェン系重合体及びその製造方法	61-62999 (61.3.20)	62-220518 (62.9.28)

海外出願（高分子基盤技術研究組合組合）

発 明 の 名 称 （ 外国語 ）	相手国	出願番号	出願日
HIGHLY ELECTROCONDUCTIVE FILMS AND PROCESS FOR PREPARING SAME	米国	No. 664,031 No. 904,823	'84.10.23 '86. 9. 8
CONJUGATED POLYMER FILM AND PYROLYZED PRODUCT THEREOF	米国 西ドイツ	No. 747,221 No. 911,216 P35 22 720.6	'85. 6.21 '86. 9.24 '85. 6.25
POLYETHYNYLACETYLENE DERIVATIVE AND PROCESSES FOR PREPARATION THEREOF	米国 西ドイツ	No. 784,322 P35 42 319.6	'85.10. 4 '85.11.29
METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE GRAPHITE FILM AND THE SAME OBTAINED THE METHOD	米国	No. 822,244	'86. 1.27
PROCESS FOR PRODUCING CARBON DICHALCOGENIDE POLYMERS	米国	No. 847,214	'86. 4. 2
HETERO-ARYLENE VINYLENE POLYMER AND HIGHLY CONDUCTIVE COMPOSITION THEREOF	米国 西ドイツ	No. 13,628 P37 04 411.7	'87. 2. 11 '87. 2.12
METHOD FOR PRODUCING ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON FILM	米国	No. 025,589	'87. 3.13

海外出願（国立試験研究機関）

発 明 の 名 称 （外国語）	相手国	出願番号 （年月日）	特許番号 （年月日）
Thiophene derivative polymers, polymer composition, and methods for manufacture thereof	米国	831,494 (61.2.21)	4,691,005 (63.9.1)
Method for production of organic electroconductive crystals	米国	831,502 (61.2.21)	4,624,756 (63.11.25)
3-n-Alkylthiophene polymer and composition using said polymer	米国	28,620 (62.3.20)	