

特 集 新 材 料

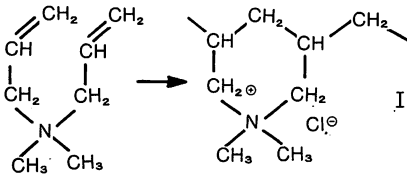
導電性高分子の展望

三 川 礼*
Hiroshi Mikawa

電導性には、イオンによる電導性と電子による電導性がある。

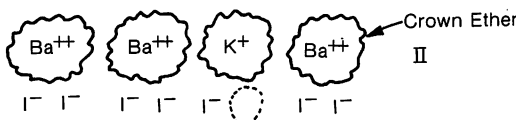
イオン電導性

電導性のない高分子にイオン性物質を添加して、イオン導電性高分子をうる方法。繊維の帯電防止剤として多くの研究があるが、静電記録紙の導電性付与などの目的でも多くの研究がある。湿度による導電性の変化がなるべく小さい事が望まれている。紙の場合は、Polystyrenesulfonic acid のNa塩やdimethyl diallyl ammonium Chloride の Polymer I など



がよいといわれている。紙に対して1~2%添加するから、紙の吸着水を10%と仮定すると、導電付与剤は、水に対して10~20%の高濃度となる。吸着水はいわば amorphous な固体の水だから、amorphous 固体態状の水の中に濃厚に高分子電解質が溶解したもののイオン電導性を問題にしていることになろう。このような観点からの基礎的研究が必要のように思われるが研究が進んでいない。湿度にもよるが、50%相対湿度で表面低抗 $10^{6-7} \Omega/\square$ 程度である。

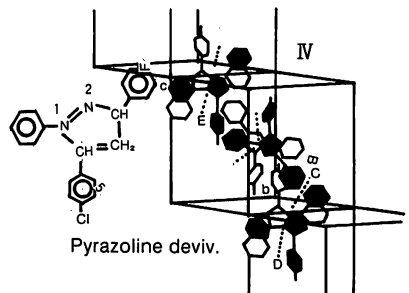
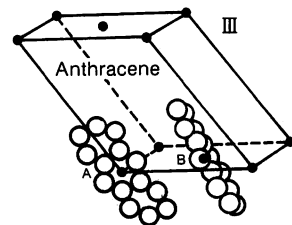
高分子にイオン性物質を添加したものは、いわば固体電解質であるが、Poly-(ethylene oxide)+NaI系で $\sim 10^7 \Omega \text{cm}^1$ 、Li塩添加で $\sim 10^4 \Omega \text{cm}^1$ 、Polyacrylo-



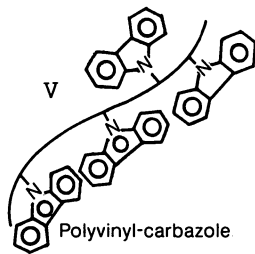
nitrile + Li ClO₄ で $\sim 10^4 \sim 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 、IIのようにイオンの空孔を導入する考で作ったもので $\sim 10^{7-8} \Omega \text{cm}^3$ 程度である。最近有機溶媒に電解質を添加した battery がさわがれており、その電極材料も, Polyacetylene, 活性炭繊維などの提案があるが、かかる電池を高分子固体電解質の低い電気抵抗のもので固体化できれば実用的価値も大きいと思われる。1 Ωcm 程度まで下げられれば高分子固体電解質を用いていわゆるスーパーイオンニックコンダクティブな固体電解質が得られることになる。高分子の適当な選択により、添加電解質が殆んど溶融塩状態をとり、また多量の空孔を含むような構造を具現できればあながち夢ではないような気がする。

暗電導性

暗電導性はどこまで高められるかという問題は、そもそも電導度 $\sigma = en\mu$ であるから単位体積中のキャリア数 n が大きく、mobility の大きな高分子を用意すればよいというわけである。周知のように Anthracene III $\mu \sim 1 \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$, Pyrazoline deriv. IV



* 大阪大学工学部応用化学プロセス工学教室教授
〒 565 吹田市山田丘 2 - 1

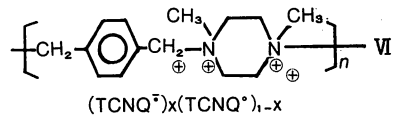


$\mu \sim 10^{-2}$ ⁴⁾ のように分子結晶状の物質の場合 $\mu \sim 10^0$ の order である。例えば Polyvinyl Carbazole V のように、 π 電子素が pendant group となっているような Polymer では、mobility as observed は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ であるが、この値は、後述するように excimer site が hole trap になるため特に低く、trap free mobility は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ である⁵⁾。Pyrazoline deriv. IV の分子配列を乱して glassy state にすると $\mu \sim 10^{-5}$ となる⁴⁾。従って、分子結晶で $\mu \sim 10^0$; 分子性固体でも amorphous 状態のものならば V のような Polymer でも Pendant π electron system は通常 amorphous になっているので $\mu \sim 10^{-4} \sim 10^{-5}$ ということになる。従って、このような Polymer に doping を行って導電性を高める道は、 $\sigma = en\mu$ の式から考えて、en をどこまで高められるか——要するに doping でどこまで carrier 数を大きくできるかにかかっているように思われる。Amorphous な pendant π electron system をもつ polymer の μ が小さいことが痛いわけである。V の monomeric unit の分子量を 200, Carbazole ring 2ヶに 1ヶの hole を入れたとすれば、 $\mu = 10^{-3}$ として、

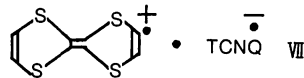
$$\sigma = \frac{10^5 \text{ Csuloml}}{400} \times 10^{-3} \approx 0.25 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ と}$$

計算され、体積固有抵抗 4Ω 位のものできるようになる。従って、pendant π -electron system をもつ Polymer で、amorphous なものでも μ の大きなものはないか、又は Crystalline なもので μ の大きなものはないかということになる。Polyvinyl-carbazole-SbCl₅ ⁵⁾ は $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ 程度であった。

高分子に dopant を加えるが、電導度としては、その高分子に沿う導電性を期待するのではなく、dopant to dopant にそっての導電性を期待する道もある。この最たるものは、Polycation の TCNQ⁻ 塩特にそれに中性 TCNQ を加えて TCNQ について mixed valence にしたものであろう。Lupinski による



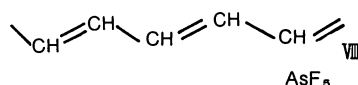
Polyvinyl pyridinium (TCNQ)₂⁻ に始まるが土田らの多数の研究により⁶⁾、例えば VI で $x = 0.5$ で $10^2 \Omega \text{ cm}$ 程度になっている。周知のように、TCNQ⁻ と TCNQ⁰ が結晶構造的に 1 次元 stack をきれいに作っている結晶では $\sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 程度の金属電導性の物質がえられているのであるから、polycation 部分が結晶類似の周期性をもち、TCNQ の stack をきれいに完成させることができれば更に数桁抵抗を低下させることが可能であろう。metallic conduction をする有名な TTF⁺ TCNQ⁻ VIII の導電性を $\sim 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、TTF, TCNQ の分子量を ~ 400 とすれば



$$\sigma = en\mu = \frac{10^5}{400} \times \mu = 10^3$$

となるから $\mu \approx 4 \text{ cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ となる (100% charge transfer としての計算、実際は周知のように約 60% charge transfer だから VIII は (TTF⁺)_{0.4}(TTF⁺)_{0.6}(TCNQ⁰)_{0.4}(TCNQ⁻)_{0.6} で計算しなければならないが、またこの場合、charge の移動は TTF stack に沿うものの方が TCNQ stack にそうものより大きいと考えられている)。VI のような dopant にそう電導度を期待する道は、勿論 TCNQ のみでなく I₂ や TTF⁺ などに沿う電導など色々設計の余地があると思われ、尚研究の余地があるように思われる。ただ、stack をよくすることは規則性の増加→結晶性の増加になり、得られる物質の皮膜形成能などの成型性は犠牲になってゆくであろう。

基幹とする Polymer の mobility の大きなものを使うべきだという考えに立てば、全共役型の polymer は mobility が大きいと期待される。事実、例えば VIII



polyacetylene (AsF₅-dope) での mobility は $2 \text{ cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ ⁷⁾, poly-p-phenylene (AsF₅-dope) $1 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ ⁸⁾, poly-(Cu-phthalocyanine) AsF₅

10cm²/v·sec⁹⁾などと報ぜられている¹⁰⁾。

周知のように、最近、全共役 polymer に dope する研究が盛んに行なわれているが、以上のように考えれば当然のなりゆきと考えられる。Table 1 に polyacetylene-dope 系、Table 2 に各種 polymer-dope 系の data 若干を示した¹¹⁾。全共役 polymer では heavy dope しても全共役系は保持されているから μ は

Table 1 種々の不純物のドーブによるポリアセチレンの電導度¹²⁾

	Conductivity	
	(ohm ⁻¹ cm ⁻¹) 25°C	
<i>cis</i> -(CH) _x	1.7×10 ⁻⁹	
<i>trans</i> -(CH) _x	4.4×10 ⁻⁵	
A. p-type(electron-attracting) dopants		
<i>trans</i> -[CH(HBr) _{0.04}] _x ^{***}	7×10 ⁻⁴	
<i>trans</i> -[CHCl _{0.02}] _x ^{***}	1×10 ⁻⁴	
<i>trans</i> -[CHBr _{0.23}] _x	4×10 ⁻¹	
<i>cis</i> -[CH(ICl) _{0.14}] _x	5×10 ¹	
<i>cis</i> -[CHI _{0.30}] _x	5.5×10 ²	
<i>trans</i> -[CHI _{0.20}] _x	1.6×10 ²	
<i>cis</i> -[CH(IBr) _{0.15}] _x	4.0×10 ²	
<i>trans</i> -[CH(A _s F ₅) _{0.10}] _x	4.0×10 ²	
<i>cis</i> -[CH(A _s F ₅) _{0.10}] _x ^{***}	1.2×10 ³	
<i>cis</i> -[CH _{1.1} (A _s F ₅) _{0.10}] _x	ca. 7×10 ²	
<i>cis</i> -[CH(SbF ₆) _{0.05}] _x	4.0×10 ²	
<i>cis</i> -[CH(SbCl ₆) _{0.009}] _x	1×10 ⁻¹	
<i>cis</i> -[CH(SbCl ₆) _{0.0095}] _x	1×10 ¹	
<i>cis</i> -[CH(SbCl ₅) _{0.022}] _x	2	
<i>cis</i> -[CH(BF ₂) _{0.09}] _x	1×10 ²	
<i>cis</i> -[CH(SO ₃ F) _y] _x [†]	7×10 ²	
<i>cis</i> -[CH(CIO ₄) _{0.0645}] _x	9.7×10 ²	
<i>cis</i> -[CH(A _s F ₄) _{0.077}] _x	2.0×10 ²	
<i>cis</i> -[CH _{1.011} (A _s F ₅ OH) _{0.011}] _x	ca. 7×10 ²	
<i>cis</i> -[CH _{1.058} (PF ₅ OH) _{0.058}] _x ^{††}	ca. 3×10 ¹	
<i>cis</i> -[CH(H ₂ SO ₄) _{0.106} (H ₂ O) _{0.070}] _x	1.2×10 ³	
<i>cis</i> -[CH(HClO ₄) _{0.127} (H ₂ O) _{0.297}] _x	1.2×10 ³	
B. n-type(electron donating) dopants ^{***}		
<i>cis</i> -[Li _{0.30} (CH)] _x	2.0×10 ²	
<i>cis</i> -[Na _{0.21} (CH)] _x	2.5×10 ¹	
<i>cis</i> -[K _{0.16} (CH)] _x	5.0×10 ¹	
<i>trans</i> -[Na _{0.28} (CH)] _x	8.0×10 ¹	

* * *cis" or "trans" refers to the principal isomeric composition before doping.

** Composition by elemental analysis except where stated otherwise.

*** Composition by weight uptake.

† Dopant used: (SO₃F)₂. No composition or analysis given. L. R. Anderson, G. P. Pez and S. L. Hsu, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1978) 1 066.

†† By electrochemical doping using [(n-C₄H₉)₄N]⁺[PF₆]⁻.

Table 2 不純物をドーブした共役高分子の電導度

ポリマー	ドーバント	電導度/(Ωcm) ⁻¹ 文献
ポリアセチレン	A _s F ₅	1.2×10 ³ 13
ポリパラフェニレン	A _s F ₅	145 14
ポリフェニレンサルファイド	A _s F ₅	1 15
ポリピロール	BF ₄	30~100 16
ポリ1,6-ヘプタジイン	I ₂	0.1 17
ポリパラフェニレンピニレン	A _s F ₅	3 18
ポリ-2,5-チエニン	I ₂	3.4×10 ⁻⁴ 19
ポリピフェニレン	A _s F ₅	6 20
ポリフェニルアセチレン	A _s F ₅	2×10 ² 21
ポリアクリロニトル(熱処理)	I ₂	10 22
ポリアリルエチニル銅	I ₂	10 23
ポリ-2-セレン化炭素	-	10 ⁻³ 24
ポリフェニレンセレナイド	A _s F ₅	10 ² ~10 ³ 25

比較的大きく保たれたまま n を増しうするためである。Graphite に SbF₆ を dope したものが Ag より電導性がよいのも、Graphite の network が保持されて n を増し得るからであろう。

もう一つ付け加えておきたいことは double injection の利用である。例えば Anthracene に, electron injecting electrode として Na-K 合金, hole injecting electrode として Se-Te を付け, 40 μ厚さに 1000V 近くをかけると 0.1A 程度の電流を流すことができる^{2,6)}。Anthracene そのものの σ を高めた訳ではないが, Anthracene と両電極を一体として考えた device としては Meg ohm 程度の Anthracene を作ったことになる。PVK V についても double injection で相当の電流が流せる。

光電導性

光電導物質の両側に電極をつけて電圧を印加し, 光照射下における物質の比電導度 σ を問題にするとすれば, 矢張り σ = enμ で, n はこの光照射下において物質の単位体積中に定常的に生じた carrier の数である。(簡単のために, 深く carrier を trap する trap などはないとする)。しかし, n の大きさは仲々複雑で, 若し μ が大きく印加電界が大きければ carrier は光で生成すると殆ど同時に流れてしまい, n の定常濃度は非常に小さくなり, photocurrent i_p の大きさは光による carrier 生成速度で決ってしまう。即ち, generation limit となる。μ が非常に小さければ, 光照射部に生じた carrier は電界方向に流れ切ることができず, たまって, 所謂空間電荷制限の条件下の photocurrent となる。このように「光電導性の大きさ」は測定の方法によって変わるわけで一概に論ずることはむずかしい。高分子の光電導は周知のように電子写真へ応用されているのでその観点から眺めることにしよう。電子写真

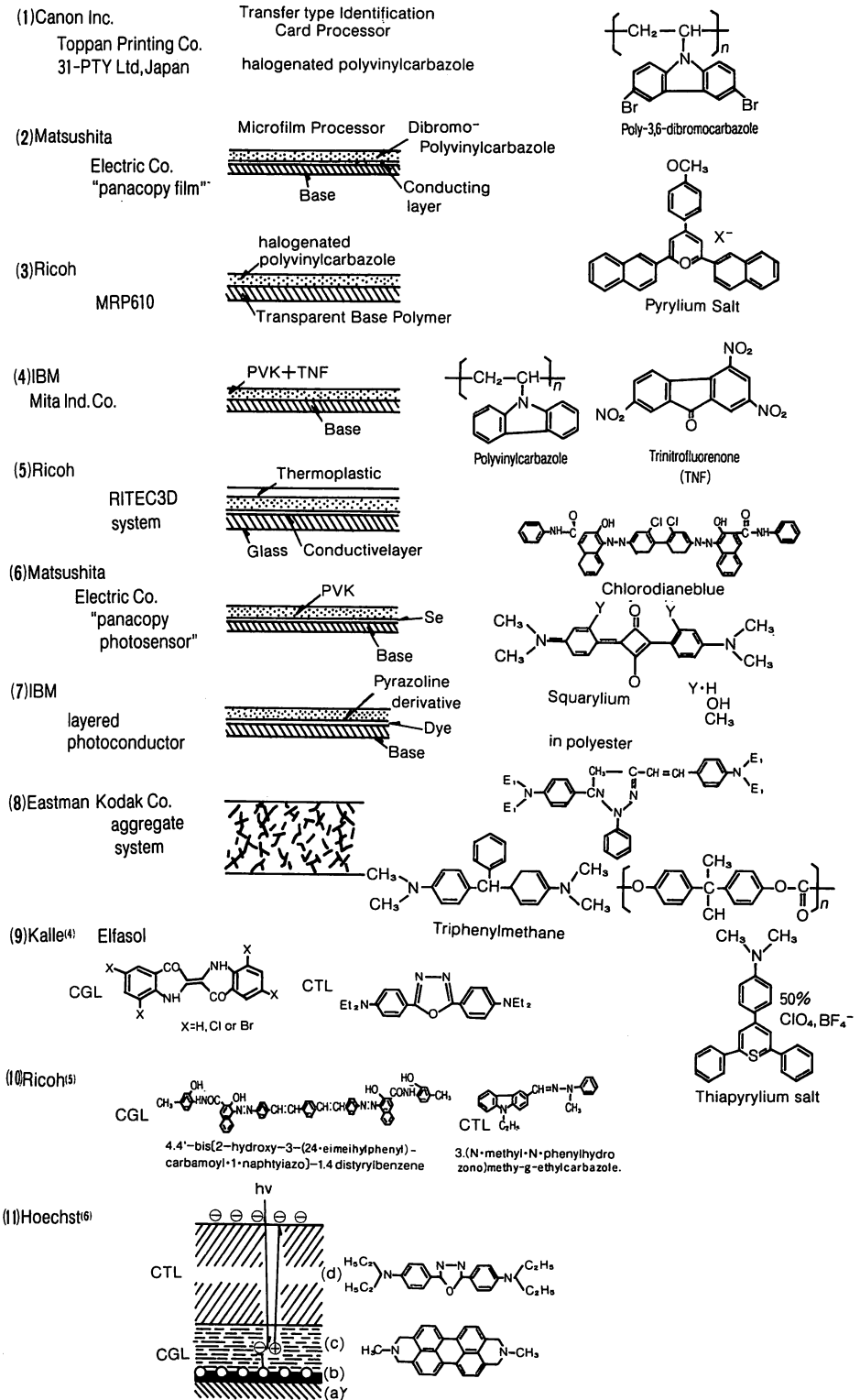


Fig. 1 電子写真実用増感系

では、用いる光は可視部であるから、まず可視部で感度が出るように波長増感しなければならない。電子写真では、例えば50 μ 程度の膜厚に10³volt程度の電圧がかかるから、電界強度は10⁵volt/cmもある。従って前述したように、代表的な電子写真用光電導polymerであるPVKのmobilityが10⁻⁶cm²/volt \cdot secのように小さくても、carrierのspeedは0.1cm/secにも達する(従って50 μ の膜を流れるに要する時間は50msec程度しかかからない)。従って、電子写真では、光電導物質を全くgeneration limitの条件下で使っている。従って感度を上げるには、photocarrierのgenerationのquantum yieldを上げる増感が必要である。

更に、複雑なことは、光によるcarrier生成のquantum yield自身、いわゆるOnsagerの理論によって、電界強度の増大とともに(10⁵volt/cm程度の領域での電界強度の増大)著しく増大する。従って、電子写真用光電導性高分子(光電導性有機物でも)が大きい光電導性をもつということは、10⁵volt/cm程度の高電界が掛っていて、carrier生成がOnsager機構で起っているときに、高い量子効率でcarrierを生成する物質が好ましいということになる。現在実用されている電導物質では、carrier生成の効率は少なくとも0.01以上で0.1近傍にあり、特に高電界をかければ1に近づくようなものである。1例として、Seのinjection layerもつPVKのcarrier生成効率と電界強度の関係²⁷⁾をFig.2に示す。

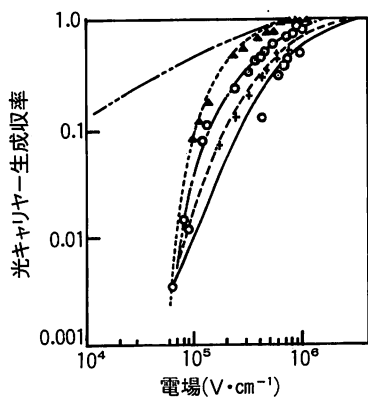


Fig. 2 Se-PVKz複合フィルムでの光キャリアー生成収率の電場依存性¹⁴⁾
 -●-●- Se, Δ ... Δ 0.3 μ m Se/1 μ m PVKz,
 ○-○-○ 0.3 μ m Se/2.5 μ m PVKz +...+
 0.3 μ m Se/7.5 μ m PVKz, ○-○-○ 0.3 μ m
 Se/25 μ m PVKz

現在使われている各種増感法は次のように3種に分類できよう。以下については文献²⁸⁾を参照されたい。

第1はFig.3に示すように、色素増感などの場合で、色素が光励起され、励起色素分子が電子受容性に働いて、光導電性物質との間にExciplexを作り、これが電界の助けを借りて熱解離して、動き得るホールキャリアを生成する増感である。

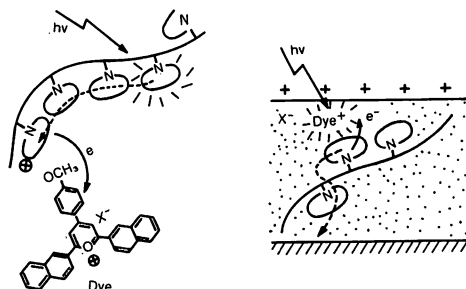


Fig 3 Exciplex Sensitization

第2はFig.4に示すように、電子受容性の増感化合物が、光導電性物質と基底状態で電荷移動錯体を作っておりそれが光を吸ってCT励起状態を作り、それが電界の力を借りて熱解離してキャリアを生成する場合である。

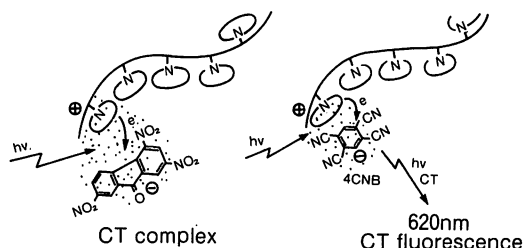


Fig 4 Charge Transfer Sensitization

第3の増感方法は、Fig.5のように、光を吸収してキャリアを生成する薄層と、そのキャリアが注入されて移動するキャリア移動層からなる増感方法である。このような光導電系は通常layered photoconductorと言われている。Se-PVKzの組合せの場合のレベル図はFig.6の通りで、この場合は、図に見

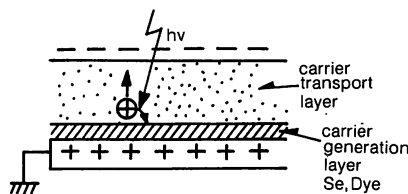


Fig. 5 Injection Sensitization

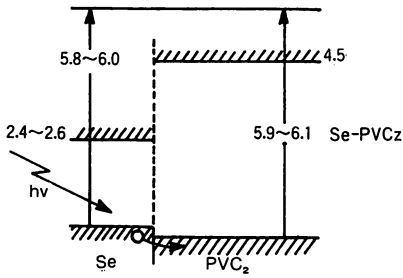


Fig. 6 Se-PVCz系のエネルギーレベル図

られるように、SeからPVCzへのホールの注入はレベル的には逆転しているが、電界の力を借りて可能であると考えられている。

Exciplex 増感でも CT 増感でも、光によって励起された CT 状態は、光を吸収した瞬間には、その光の energy まで CT 系の energy は高められる。

即ち、例えば exciplex 系なら、Fig. 7 の D^*A に、基底状態で CT complex を作っている場合は、例えば $(D^+A^-)^{***}$ になる。この励起エネルギーが所謂 CT ケイ光(無輻射失活の場合が多く、実際に CT ケイ光が認められる系は少いが)を発して失活する状態は、Fig. 7 に示す $(D^+A^-)^*$ で最も relax した状態である。その中間にある程度の寿命をもった $(D^+A^-)^{**}$ で示した状態があると考えられ、この状態は過剰の energy をもっているため、carbazole 環などが周囲にならん

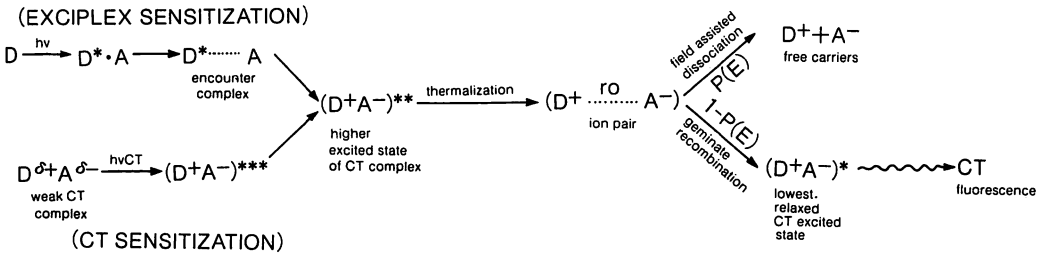


Fig. 7 EXCIPLEX 又は CT 錯体の励起状態からの電界に助けられたキャリアー生成

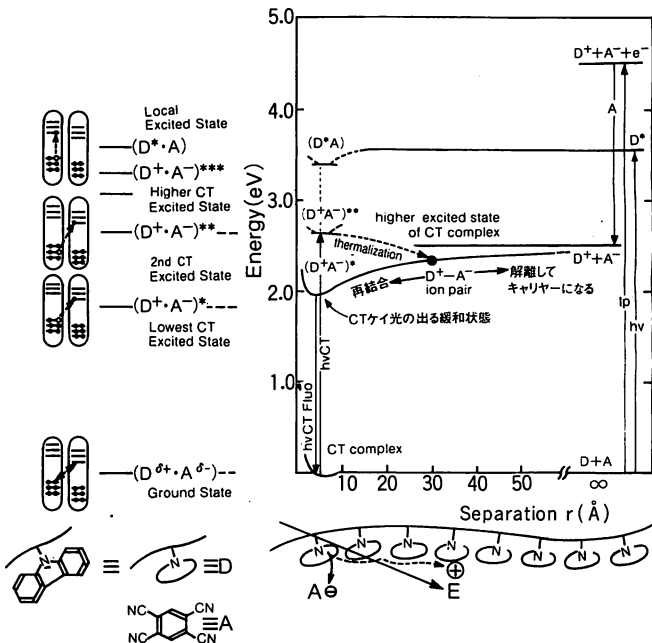


Fig. 8 Polyvinyl carbazole に Tetracyanobenzene を増感剤として加えた CT 増感系におけるキャリアー生成。Fig. 7 に示した構造に対するエネルギーダイアグラム

ていると、 D^+ 状態をリコイルして $A^{\cdot-}$ 、 r_0 、 D^+ でらわされるような $r_0 = 20 \sim 30 \text{ \AA}$ の electron-hole pair となる。この ion pair は+-再結合してケイ光状態に relax するものもあるが、相当間のびした ion pair であるので、外部電界の作用の下で熱的に A に trap された電子 $A^{\cdot-}$ と、 $A^{\cdot-}$ のクローン場からのがれた free hole D^+ に解離する。Fig 8 にこの間の動きをエネルギー図で示したが、その詳細は(28)を参照されたい。 r_0 距だてた ion pair が外部電界 E の下で解離する確率 $P(E)$ は Onsager の理論であたえられている。従って、① $(D^+ A^{\cdot-})^{**}$ のエネルギーが高い増感係がよい、② $(D^+ A^{\cdot-})^{**}$ の寿命が、 D^+ 状態のリコイルに要するタイムスケールよりもできるだけ長い増感係がよいということになる。

導電性高分子について、イオン電導、光電導を含めて簡単な展望を行った。この分野は日進月歩の状態であり、導電性低分子有機化合物を含めて1.5年位のサイクルで国際学会が開かれている。今年は6月末イタリアで開かれたが、次回は明後年5月に日本で開催されることになっている。

参 考 文 献

- 1) P. V. Wright: Br. Polym. J., 7, 319(1975);
- 2) 渡辺正義, 神庭 基, 松田宏雄, 常見宏一, 溝口勝大, 土田英俊, 篠原 功: 日化第43春季大会(1981);
- 3) M. Fujimoto, T. Nogami and H. Mikawa: C Chem. J. 547(1982).
- 4) H. Kitayama, M. Yokoyama and H. Mikawa: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 69, 19, 257(1981); M. Fujino, H. Mikawa and M. Yokoyama: Polymer J., 14, 81(1982).
- 5) Y. Yamamoto, S. Kanda, S. Kusabayashi, T. Nogaito, K. Ito, H. Mikawa: B. C. S. J., 38, 2015(1965).
- 6) 溝口勝大, 坂井喜一郎, 土田英俊, 篠原 功: 表面, 13, 431(1975).
- 7) K. Seeger, W. D. Gill, T. C. Clarke, G. B. Street: Solid State Comm. 28, 873(1978).
- 8) L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman: Synth. Metals 1, 307(1980)
- 9) A. Epstein, B. S. Wild; J. Chem. Phys. 32, 324(1960)
- 10) 高分子データハンドブック 高分子学会編倍風館. § 4.3 横山正明
- 11) 高分子への新しい導電性付与技術: 中部経営開発センター 第四章 野上 隆.
- 12) A. G. MacDiarmid, A. L. Heeger: Synth. Metals 1, 101(1979/80).
- 13) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid: J. Chem. Phys., 69, 5098(1978).
- 14) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman: J. Chem. Phys., 71, 1506(1979).
- 15) J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds, G. B. Street; J. Chem. Soc. Chem. Com. 347(1980); L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, H. Eckhardt, J. E. Froumer, R. H. Baughman; J. Chem. Phys. 75, 1919(1981).
- 16) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant G. B. Street: Synth. Metals, 1, 329(1979/80)
- 17) H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, J. M. Pochan; Chem. Comm. 426(1980).
- 18) K. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, C. P. Lilly; Polymer 20, 144(1979).
- 19) T. Yamamoto, K. Senechika, A. Yamamoto, J. Polym Sci. Polym. Lett. Ed., 18, 9(1980).
- 20) M. Tanaka, A. Watanabe, H. Fujimoto, J. Tanaka: Chem. Lett. 907(1980)
- 21) E. T. Kang, A. P. Bhatt, E. Villaroel, W. A. Auderson, P. Ehrlich; J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 20, 143(1982).
- 22) A. Brokman, M. Weger; Polymer 21, 1114(1980).
- 23) Y. Okamoto, M. C. Wang; J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 18, 249(1980).
- 24) Y. Okamoto, P. S. Wojciechowski; Chem. Comm 386(1982).
- 25) D. J. Sandman, M. Rubner, L. Samuelson; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1133(1982).
- 26) J. Dresner: RCA Review June (1969) p. 322.
- 27) P. J. Regensburger: Photochem. Photobiol., 8, 429(1986).
- 28) 横山正明, 三川 礼: 電子写真学会誌 19, 3(1981) 光導電性有機物質の光・電物性—キャリアー生成機構を中心として.