

## 金属性高分子とその機能性 素材としての応用

吉野 勝美\*

### 1. はじめに

最近、ドーピングにより絶縁体から金属まで広範囲で導電率の制御できる高分子が種々開発され非常に注目されている。そもそも有機系材料、高分子材料は電気抵抗が極めて高いものが多いが、絶縁体としては広く利用されているにもかかわらず、機能性素材としての応用は極めて範囲の限られたものであった。しかしながら植物、動物を含め生体内では非常に高い機能性がある有機材料、高分子で実現されていることは注目すべきであり、最近分子レベルで機能性を発現させる分子デバイスあるいは生物デバイスなる新しいタイプの素子を開発しようとする研究が始まっている。すなわちこの様な試みが実際に可能となる周囲条件がととのってきつつあるといえる。その基本的なものの一つが高導電性であり、生体内では室温において超電導が実現しており、メモリーなど各種の機能性がこの超電導によっているという考えもある。

また従来の古典的な物質の分類とそれに付随する性能の区分が全く不可能となりつつあるのが実情で、たとえば従来、やわらかく、機械的、熱的に弱く、白色で、電気抵抗の高いと考えられていた高分子でもきわめて高い強度、弾性、耐熱性をもち、高導電率で金属光沢さえ備えた高分子が実在するようになってきた。

われわれは種々の高分子の示す電気的性質、とくに電気伝導過程を統一的に理解すべく基礎的な研究を行うと共に、生体あるいはそれ以上の性能、機能をもつ電子素子を有機物、高分子で実現したいという夢をもって導電性高分子の研究を続けている。

\* 吉野勝美 (Katsumi YOSHINO), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 助教授, 工学博士, 電気工学

### 2. 導電性高分子材料開発の現状

現在までに開発されている主な導電性高分子

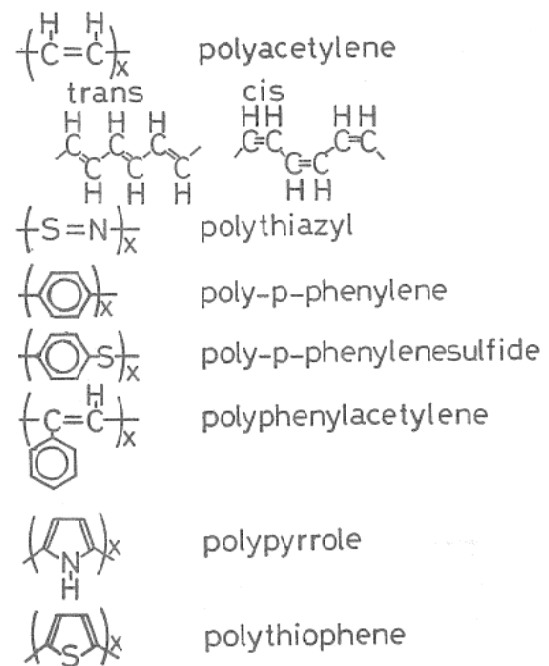


図1 主な導電性高分子の分子構造

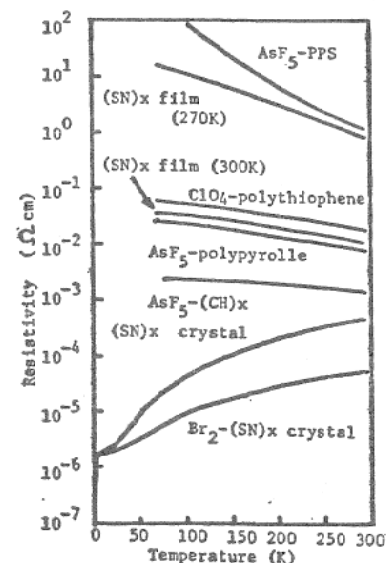


図2 主な導電性高分子の比抵抗の温度依存性

の分子構造を図1にまたその比抵抗の温度依存性を図2に示す。これらの分子構造から明らかのように高い導電率をうるには主鎖中に不飽和結合があり多量の $\pi$ 電子が存在する必要がある。すなわち共役系が十分に発達してキャリアとなる $\pi$ 電子が自由に動ける必要がある。実際に導電性高分子の性質はどの程度まで共役系が長いのか、すなわち図の $x$ がどの位であるかによっても大きくかわり、 $x$ が余り短ければ導電率は低くなる。すなわち導電率は分子構造と共に欠陥あるいは結晶性、非晶性などの高次構造の影響を著く受ける。

図2には記入していないが、 $AsF_5$ などをドーピングしたグラファイトでは導電率は $10^6$  S/cm以上となりCu, Agの導電率を上まわるといふ報告がある。しかし現在まで得られている多くの導電性高分子では導電率はCuより若干低く、また注目すべきは $(SN)_x$ 以外は何らかの物質をドーピング(しみ込ます)ことにより始めて高導電率が実現することである。

図3はポリアセチレン $(CH)_x$ に $I_2$ ,  $SO_3$ などをドーピングした場合の室温の導電率の変化で

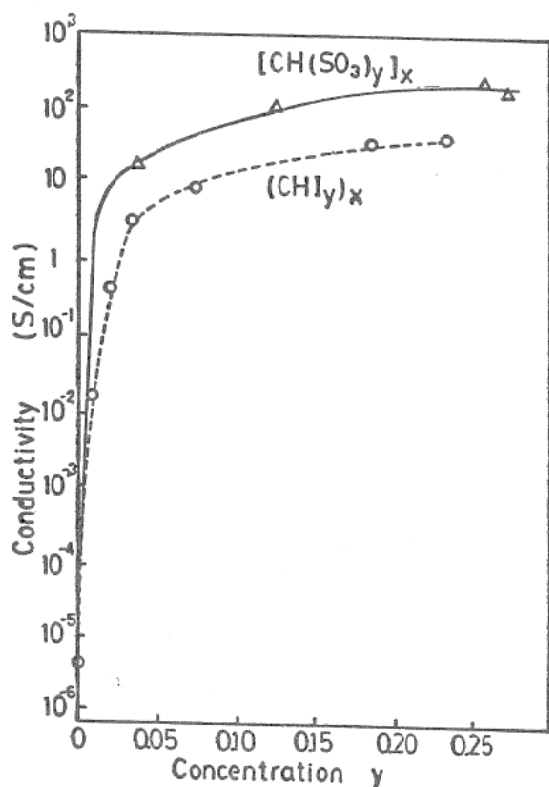


図3 ポリアセチレンのドーピングによる導電率変化

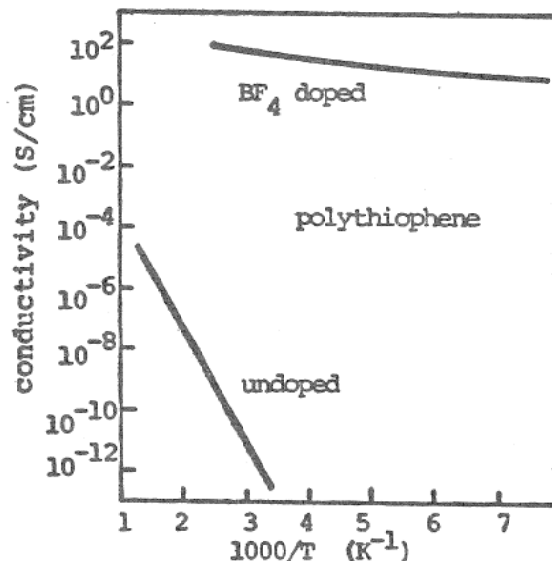


図4 ポリチオフェンの導電率の温度依存性

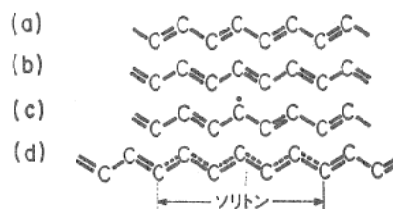


図5 ソリトンのモデル図

数%のドーピングにより絶縁体から金属に転移することがわかる。同様に他の高分子でも導電率はドーピングにより著しく上昇する。図4はドーピングした場合としない場合のポリチオフェンの導電率の温度依存性である。矢張り大きな導電率の変化がみられる。このドーピングによる絶縁体—金属転移は物理的にも非常に興味深い現象であるがその機構には不明な点がいまだ甚だ多い。とくにポリアセチレンへの微量ドーピングの段階で通常の電子、正孔などの荷電担体のほかに、ソリトン、荷電ソリトンが電流を担っており、磁氣的性質などを説明するにも非常によいという新しい提案があり注目されている。ソリトンは結合交替の消失したドメイン壁の如き状態(図5)として説明されるが、これには反論もある。いずれにしても物理的にも新しい問題を提起した。

さて絶縁体—金属転移に伴って導電性高分子の光学的性質も大きく変化する。たとえば図6はドーピング前後の吸収スペクトルである。ドーピング

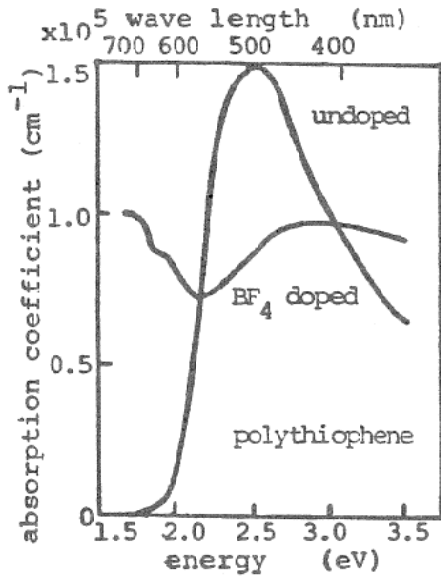


図6 ドープ前、ドープ後のポリチオフェンの吸収スペクトル

前の特性は半導体としての特性を反映し、禁止帯巾が約 2.1 eV であることに対応し赤色を呈する。一方ドープ後の特性は金属となっているのでプラズマ反射、即ち  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m^*}}$  ( $m^*$ ,  $n$  はそれぞれ電子の質量、密度) より振動数の低い光を反射することに対応する色 (この場合は青色) を呈している。

その他磁氣的性質を始め多くの性質が転移に伴い劇的に変化することはいうまでもない。

以上のようにまったく新しい種類の特性を示す高分子としてさまざまな種類の導電性高分子が合成されつつあり、近い将来より導電率の高い、魅力的な特性をもつ材料が出現すると考えられる。そのためにも分子構造、高次構造と導電性との基本的な関係を十分に解明しておく必要がある。

### 3. 導電性高分子の機能性材料としての可能性

現時点で導電性高分子が機能性材料として実用されている訳ではないが、さまざまな可能性を秘めているのでそれについて若干言及する。

#### 3.1 導電体としての応用

すでに述べたように Cu, Ag 以上の導電率を示す材料もあるが、比較的良質のフィルム状としてえられる高分子の導電率は Cu などと

比べてまだ低いためそのままでは Cu などの代替品とはなりえない。勿論軽量であることを利用した特殊な用途、あるいは無機金属と異なって導電率に大きな異方性がある (高分子の主鎖方向の導電率が高い) ことを利用した応用は現在でも可能であろう。高導電率を旨とするという意味からは高分子導電体でどこまで導電率があげられるかの基本的な問題を考える必要がある。筆者は適切な分子構造を選び、高次構造を十分に制御し、またドーパントを最適の位置に配置することが出来れば  $10^6$  S/cm はえられると確信している。現状では高次構造、ドーパントの入り方などにまだまだ問題があり導電率が抑えられていると考えている。Little の提案になる高分子超電導体はともかく、導電率を  $10^7 \sim 10^8$  S/cm までにもあげるには何らかの方法で熱的なフォノンによる電子散乱を減少させる必要がある、何らかの新しい考えが必要かと思える。

#### 3.2 電子機能素子として

導電性高分子を用いてスイッチ作用、整流作用、あるいはトランジスタ動作などを始めとす

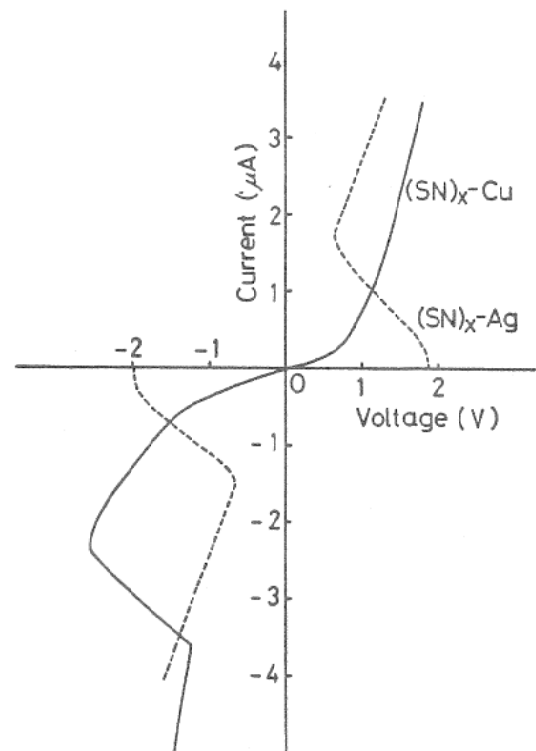


図7 (SN)<sub>x</sub>-金属界面を利用したスイッチング特性

電子機能性を発現させ利用することは無機半導体と同様に可能である。たとえばわれわれは Cu などの金属上に  $(SN)_x$  を蒸着し、図7のごときスイッチング特性をみいだした。また  $(SN)_x$  界面が低温でジョセフソン接合をなしているという報告もあり、多様な可能性をもっている。無機半導体、金属にない導電性高分子の大きな特徴はこれの著しい異方性であり、これが積極的に電子機能素子として利用される必要がある。またソリトンを利用しようとする考えもある。米国では  $(SN)_x$  などを用いた図8の様な素子も提案されており、分子デバイスにより超高速、超大型のコンピューターを作ろうという概念もある。

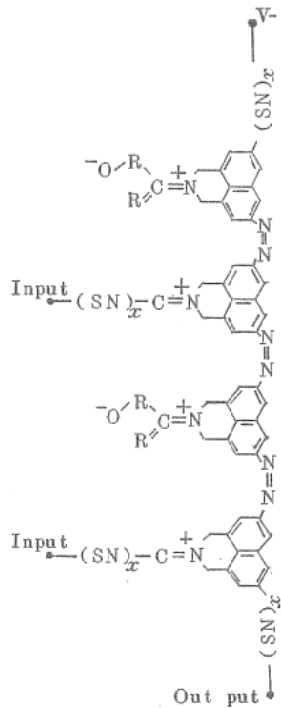


図8 米国で提案された分子エレクトロニクス素子の例

### 3.3 光機能素子として

導電性高分子の太陽電池としての応用がすでに検討され、導電性高分子同志、あるいは導電性高分子と無機半導体、金属などの接合形成によるいろいろの組み合わせの光起電力素子が試作され、特性が測定されている。現在の所、しかしながらアモルファス Si を始めとする無機半導体と比べると効率を始めとしてその特性はかなり劣っている。しかしこれは原理的に劣ると

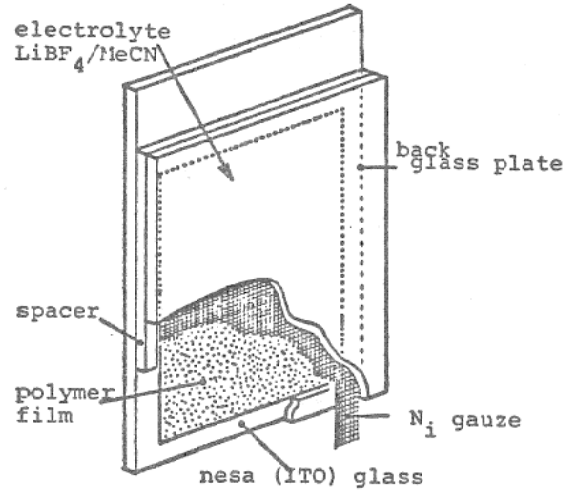


図9 変色スイッチ素子の構造

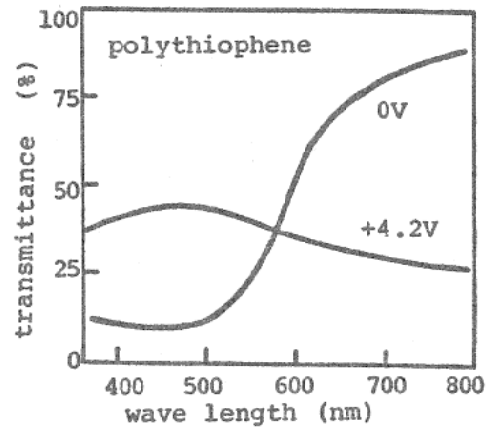


図10 変色スイッチ素子の電圧印加による透過スペクトル変化

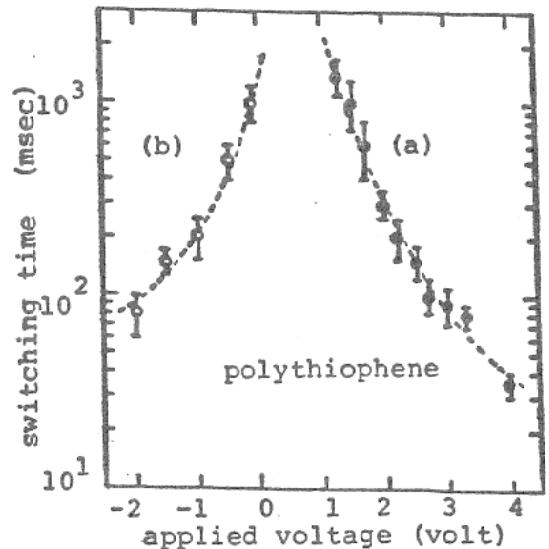


図11 変色スイッチング時間の電圧依存性 (a) 赤→青, (b) 青→赤

いう訳ではなく、新しい導電性高分子、あるいは配向技術などの進歩により非常に優れた素子ができる可能性がある。

また導電性高分子の半導体相を使って光電導体として、たとえば電子写真技術への応用なども考えられる。

最近われわれは導電性高分子にドーパントが入り絶縁体—金属転移をおこすことを電気光学素子、すなわち変色スイッチとして応用することを提案し、実用性を示すことに成功した。すなわちドーピングにより絶縁体の色から金属の色に変化することを利用する光スイッチ素子であり、電氣的にドーピングを制御するため電気化学的ドーピング法を用いている。図9はもっとも簡単な素子の構造図であり、駆動電圧は数Vと低い、図10は透過スペクトルの変化を示す。スイッチング時間は図11から明らかなように10 msec以下も可能であり液晶表示素子に劣らない。光強度スイッチ、色スイッチ、色メモリーなどとしての動作が可能であり、何よりも液晶素子と比べて構造がきわめて簡単、製造容易なことである。勿論マトリックス構造の素子も可能で、更にドーピングにより導電率の制御できるあらゆる高分子が用いられるので、材料を選べば単一高分子で可視域すべてをカバーできる天然色表示ができる。今後は寿命などを検討する必要がある。

### 3.4 二次電池として

導電性高分子へのドーピング、アンドーピン

グが充放電可能な二次電池として利用できることが米国ペンシルバニア大学で発表されて以来注目されている。ポリアセチレンを中心に研究が進み従来の鉛電池に比べてはるかに軽量でエネルギー密度、パワー密度も高い事が明らかになっている。現状では安定性など問題点もあるが、いろいろの高分子で可能であるので将来が大いに期待されている。

### 3.5 その他の応用

以上のほか導電性高分子のさまざまな活用が考えられる。すなわち各種のセンサー、有害物質の吸着膜、フィルター、コットレル、リソグラフィ用の高分子膜、ビデオディスク用（せん孔は容易である）、このほかいろいろのものが考えられる。

## 4. おわりに

以上最近筆者の行ってきたことを中心に導電性高分子とその応用の可能性などについて述べたが非常に将来性のある材料と考えている。勿論新しい分子構造の高分子の合成、高次構造制御技術の確立、新しい安定なドーパントの開発などを始めとしてやるべき基本的な多くの問題がある。

今後は電気屋、化学屋、物理屋を始め多くの分野の研究者が共同して研究を押し進めることが不可欠と考えており、いろいろの分野のかたがたので協力をお願いしたいと考えている。