

用語解説(29)

『導電性高分子』

金 藤 敬 一

九州工業大学情報工学部 〒820 福岡県飯塚市川津 680-4

ドーパント (Dopant)

母体材料に添加する少量の元素または化合物をドーパントと言い、電子受容性 (アクセプター) と電子供与性 (ドナー) の 2 種類がある。導電性を制御するために添加し、これをドーピングと称する。導電性高分子では、通常化学的方法と電気化学的方法がある。いずれの場合でも、 10^{-6} S/cm 以下の導電率は、数桁~十数桁増加し、金属に近い値となる。

化学的には、ハロゲン (ヨウ素, 臭素) やルイス酸 (五フッ化ヒ素, 硫酸) 等の酸化剤にさらすことによってドーピングが起こる。これらはアクセプターとなり、導電性高分子から酸化剤に電子が移動し、ホールによる伝導が可能となる。また、還元剤としてのアルカリ金属 (ナトリウム, カリウム) やルイス塩基 (アンモニア, ヒドラジン) などはドナーとなり、電子伝導となる。表面からの拡散律速が支配的なので均一に分布するには数十時間要する。

電気化学的方法では、電解液中の正イオンおよび負イオンがドーパントになる。よく用いられる電解質には $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 等がある。イオンに酸化・還元力はないので外部から加える電流によって、正極では酸化、負極では還元が起こる。これらと釣りあうイオン数がそれぞれ電極内にドーパされる。正極の導電性高分子では負イオンがアクセプターとなり、負極では正イオンがドナーとなる。

クロミック現象 (Chromism)

電場, 光などの外部刺激によって起こる可逆的な色変化をクロミック現象と言う。刺激が電場ならエレクトロクロミック, 光ならフォトクロミックである。

導電性高分子のドーピングによる絶縁体-金属転移は、図 1 の様な吸収スペクトルの変化を伴う。ドーピングにより、バンド間吸収 (a) は減少し禁止帯中の荷電ソリトン (b) あるいはバイポーラロンの吸収 (c) となって現われる。このスペクトル変化は、電気化学的に電圧の極性を反転することによって繰り返してできる。

導電性高分子薄膜は電解酸化によって重合する。得られる薄膜の表面状態は重合条件によって異なるが、ポリアニリンでは直径サブ μm のフィブリル構造にする事ができる。この場合表面積が極めて大きくなるため、表面積で律速される電解反応は速い。

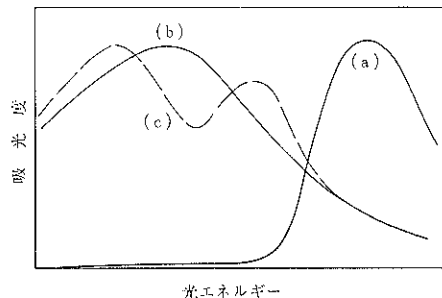


図 1 中性状態 (a), ドーピングした縮退系 (b) と非縮退系 (c) 導電性高分子の吸収スペクトル。

1 次元性の強い導電性高分子では、強い電子格子相互作用によりフォトクロミズムも示す。光照射により、電子・ホール対が隣接する高分子鎖間に生成され再結合を逃れると、負・正のポーラロン状態ができる。再結合して消滅するまで様々な過程を経るが、ドーピングによって誘起されるスペクトルとよく似た変化を示す¹⁾。しかし、このフォトクロミズムは極低温、しかも吸光度で 1% 以下の変化である。

- 1) K. Kaneto, S. Hayashi, S. Ura and K. Yoshino; J. Phys. Soc. Jpn. 54, 1146 (1985).

電荷移動錯体 (Charge Transfer Complex)

遷移金属を中心に、シアンイオンやアンモニアなどのイオン分子が取り囲み、正多面体を構成するものが元来の錯体である。ドナーとアクセプター分子が 1 次元的なカラムを形成し、カラム間で電荷移動を起こした有機結晶も錯体に分類される。また、導電性高分子やグラファイトにドーピングをした場合も電荷移動錯体と言える。

最近、有機結晶は高い導電率を示すだけでなく、極低温で超伝導を示す有機材料として、極めて活発に研究されている²⁾。加圧下で 1 K 前後の超伝導転移温度を示す (TMTSF)₂PF₆ から始まり、10 年を経た今では (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ のように常圧下 10 K に転移温度をもつ有機超伝導体を得られている。いずれもカラムに沿って高い導電率を示す 1 次元性の強い錯体である。溶液中で拡散あるいは電解反応でゆっくり結晶化させるため、結晶表面は滑らかで金属光沢を示す。アルカリハライドの様にドナー、アクセプターが交互に並んだ場合は良導体にはならない。

金属超伝導体が Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論の格子振動に起因するクーパーペアによることに対して、有機超伝導体における伝導電子のカップリング相手は分子内の CH 振動の可能性がある点で異なる。有機超伝導体の研究は 1964 年、色素の電子分極と伝導電子のカップリングを提案した Little の有機高分子を用いた高温超伝導体モデルに始まる。転移温度が液体窒素温度を超えた酸化物超伝導体の伝導機構解明および、高い転移温度化の競合に興味がある。

- 2) 斎藤平治: 繊維学会誌 44, 291 (1988).

導電性高分子の特性理解のため、次の 3 項目を付け加

TECHNICAL TERMS (29)

える。

ソリトン (Soliton)

定在波および進行波が媒体の集団運動とすれば、ソリトンは孤立した局在波である。ポリエンにおけるソリトンの存在は予言されていたが、1979年 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) らによってトランス形ポリアセチレンにおけるソリトンの理論が報告されて以来活発な研究がなされてきた。

図2のトランス形ポリアセチレンにおいて、2重結合の位置は中央を挟んで左側(A)と右側(B)の構造を取ることが可能である。AB相の会う境界に不対電子が存在し(中性)ソリトンと呼ばれ、実際には15炭素原子程度に広がっている。A,B相の結合交替エネルギー的に等価であるため(縮退した基底状態)、ソリトンは鎖に沿って自由に移動できる。中性ソリトンはスピンを持つが電荷はなく電気伝導には寄与しない。また、結合に寄与しないため、エネルギー的には結合交替によって開いた禁止帯のほぼ中央に位置する。完全なトランス形ポリアセチレンでは熱的に励起されるソリトンのみであるが、実際には炭素原子の sp^3 欠陥によって閉じこめられた鎖内に有限個存在する。

アクセプターあるいはドナーのドーピングによって、それぞれ正、負の荷電ソリトンになる。これらはスピンを持たないキャリアーとして電気伝導に寄与する。線幅の狭い ESR 信号がドーピングにより消え、さらに図1(b)の様にミッドギャップに光吸収が現われることなど分光学的な事実もソリトンモデルでよく説明できる。

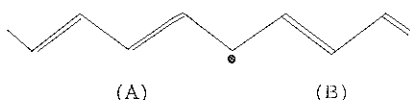


図2 トランス型ポリアセチレンの中性ソリトン。

ポーラロン (Polaron)

誘電体中に注入された荷電粒子がその周囲を分極してより安定なエネルギーに落ちついた状態をポーラロンと言う。特に、導電性高分子の様な1次元系では分極に伴う格子歪は非常に大きくなる。

基底状態の縮退したトランス形ポリアセチレンでは、ドーピングにより注入された電荷はポーラロン状態より2個が融合して荷電ソリトン対を生成する方がエネルギー的により安定である。従って、この系では過渡的な状態を除いてポーラロンは存在しないとされている。

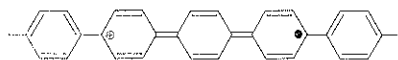


図3 ポリパラフェニレンのポーラロン。

図3に示すポリパラフェニレンでは、両側のフェニル構造とそれに挟まれたキノイド構造とはエネルギー的に等価ではなく、基底状態が非縮退である。ポリピロール、ポリチオフェンなどトランス形ポリアセチレン以外すべて非縮退系の導電性高分子である。この系では、ポーラロン状態も存在し得る。図にはアクセプターをドーピングしたときのポーラロン状態を模式的に示してある。ポーラロン形成によって、結合交替が反転し高分子鎖を1次元的に分極する。

ポーラロンはスピンと電荷を持ち電気伝導に寄与する。従って、ESRによって検知できる。ポリピロール、ポリチオフェンなどでドーピング量が微量のとき存在が確認されている³⁾。また、ポリアニリンではプロトン付加によって多量のポーラロンが生成され、それによって金属電導が現われると言われている。

3) 金藤敬一: 高分子 526 (1988)。

バイポーラロン (Bipolaron)

ポーラロン状態から更にドーピングを行なうと、図3に示す残りの不対電子も取り去られ、バイポーラロンになる。縮退系では、ソリトン対に相当する。スピンは消え、電荷はポーラロンの2倍となる。クーロン反発により2つの電荷の距離は3~4個のベンゼン環程度離れることが示されている。バイポーラロンがエネルギー的にはより安定なため、ポーラロンが相互作用を始める濃度以上になると、2つのポーラロンは融合して1個のバイポーラロンになる。

孤立波の定義からすれば、バイポーラロンもソリトン的一种である。従って、閉じこめられたソリトン (confined soliton) と呼ばれることもある。ソリトンは非結合性であるため、ソリトン対のエネルギー単位はミッドギャップに縮退して位置する。しかし、バイポーラロンのエネルギー単位は、基底状態が非縮退のエネルギー差分だけ結合性と反結合性バイポーラロンの単位として分裂する。このエネルギー差は、ドーピングを施した試料の吸収スペクトルにおいて、吸収端より低エネルギー側に図1(c)の様に2つのピークとなって現われる。

ドーピング量が更に増加しモノマー単位当たり0.3程度になると、結合交替はフェニル構造とキノイド構造が混合し非局在の状態になる。これは長距離秩序による新たなバンドで、もはやバイポーラロンとは言えない。