

1 章 序論

1-1 導電性高分子

ポリエチレンなどの鎖状有機高分子は sp^3 混成軌道を持った炭素原子から形成されており、電気的には絶縁体である。また導電性は金属固有の性質と考えられてきた。導電性高分子に関する研究の端緒となったのは 1960 年代に始まった耐熱性高分子の合成である。高分子材料の耐熱性を上げるための化学構造としては、鎖状高分子が炭素骨格にベンゼンなどの芳香族分子を取り込んで共役系構造を持ち、極性の大きいヘテロ原子 (O、N など) を有することが基本的な分子設計の指針となっている。代表例としては、Figure 1-1 に示すようなポリエステル、ポリカーボネイトなどがある。これらの芳香族高分子は芳香環による分子自身の安定化に加え、分子面に垂直方向に広がった π 電子の相互作用により分子間力が強まり、高い熱安定性と強度を有するようになる。このような基本設計に基づいて様々な耐熱性高分子が合成され、エンジンリアリングブラスチックと呼ばれて使われてきた。これらの高分子中の所々に存在する σ 結合により π 電子雲が高分子全体に広がるのが妨げられているので、耐熱性高分子のほとんどが電気絶縁体となっている。そのため、耐熱性高分子の基本構造が π 電子雲が分子全体に広がった共役主鎖となることは、導電性への期待を持たせるものであった。この点に基づき、様々な研究が行われたが、半導体程度の導電性しか示さなかった。[1, 2]

導電性高分子に関する分野は 1970 年代に白川らによるポリアセチレン薄膜の合成[3]及び、この薄膜が不純物を添加 (ドーピング) することによって、高い導電性を示すことの発見をきっかけとして大きく展開した[4]。このドーピング技術によって金属に匹敵する電気伝導度が得られるようになり、以来、Figure 1-2 に示すようなポリアセチレンを始め、共役の発達した平面状構造を有するポリチオフェン[5]、ポリピロール[6]、ポリアニリン[7]、ポリ(パラフェニレン) [8-10]など 100 種にのぼる導電性高分子が開発されてきた[11]。現在、数ある導電性高分子の中で、一番導電性の高いものはポリアセチレンである。

そのドーピング後の導電率 (σ) は 10^5 S/cm を越えており [12,13]、オーダー的には銅 (5.9×10^5 S/cm) や銀 (6.2×10^5 S/cm) の導電率に匹敵する。ポリアセチレンに続く高導電性高分子を Table 1 に示す。

これらの導電性高分子が通常の金属とは著しく異なる特徴の一つに一次元性がある。すなわち、分子軸方向の電氣的、光学的、磁氣的及び機械的性質は直交する分子間軸方向のそれと比べて大きく異なっている。また、ドーピングによって絶縁体あるいは半導体的な性質から金属的な性質に移転する。ドーピングは脱ドーピングによってこの現象は可逆となる。一方、導電性高分子は軽量性、成形性、柔軟性に優れ薄膜にしやすいなどの点がある。

これらの利点から導電性高分子は以下の応用が考えられている。

(1) 金属としての応用

導体としての応用は安定性などから考えて、実用化までに解決すべき課題は多いが、透明金属、あるいは異方性金属という、従来にはない特異な性質を備えた素材としての可能性がある。

(2) 可逆的にドーピングできることの応用

導電性高分子の特性を用いて一番早く実用化したのが二次電池への応用である。

(3) 絶縁体 - 金属転移の応用

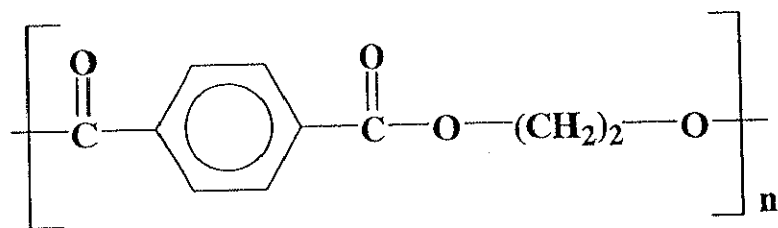
これは導電性高分子の最も特徴的な性質である。例えば、転移に伴う光学的性質の変化を利用する光スイッチ、ディスプレイが検討されている。

(4) ダイオードや発光材料への応用。

特に発光材料は近年集中的に研究されている。

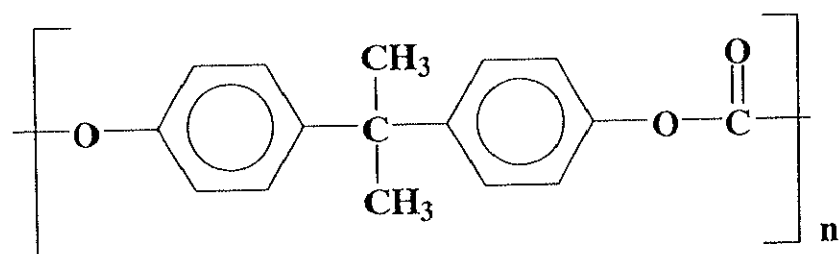
(5) 半導体としての応用

このように電気材料として導電性高分子の性質は多様な応用が提案され、一部実用化されているが、分子設計により新たな機能性の付与に伴って、今後は更に基礎研究や応用が広がると考えられる。[14]



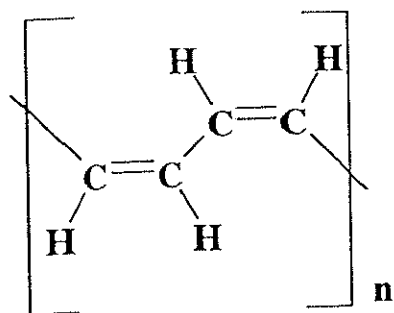
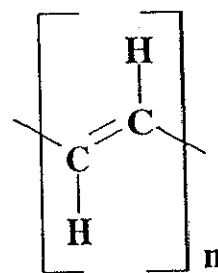
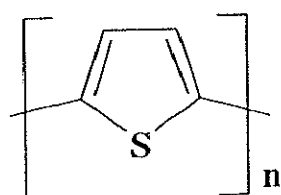
Polyester

(PET : Polyethyleneterephthalate)

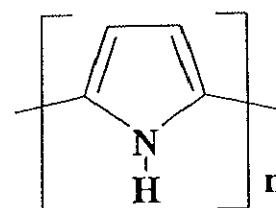


Polycarbonate

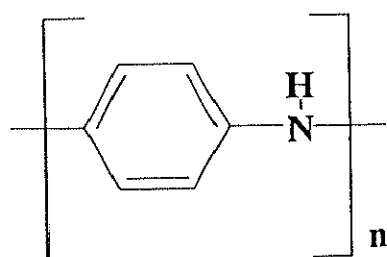
Figure 1-1 Thermally stable polymers

*cis*-polyacetylene*trans*-polyacetylene

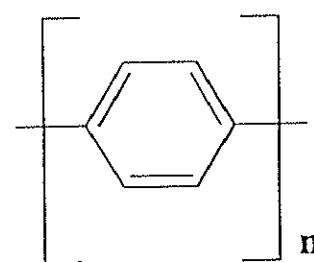
polythiophene



polypyrrole



polyaniline



poly(paraphenylene)

Figure 1-2 Electrically conducting polymers

Table 1-1 Electrical conductivity (σ) of doped conducting polymers.
 (K. Akagi, *Kobunshi*, **44**, 456 (1995))

| polymer | | σ (S/cm) |
|--|----|---------------------|
| polyacetylene (stretch-oriented film) | | 1.2×10^5 |
| poly(<i>p</i> -phenylenevinylene) | | 3×10^4 |
| poly(2,5-thienylenevinylene) | | 6×10^3 |
| polypyrrole | | 3×10^3 |
| poly(3-methylthiophene) | | 2×10^3 |
| polyaniline | | 2×10^2 |
| (Copper | Cu | 5.9×10^5) |
| (Silver | Ag | 6.2×10^5) |

1-2 ポリアセチレン

ポリアセチレンは共役ポリエン鎖 $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ をからなる最も単純な合成高分子の一つであり、アセチレン $\text{CH}\equiv\text{CH}$ を重合することにより得られるため、ポリアセチレンと名付けられ今日に至っている。その基本構成単位は CH であるため、 $(\text{CH})_x$ とも呼ばれている。その簡単な骨格構造のために、 π 電子の挙動や導電性の基礎的な研究に適しており、早い時期から金属的な性質を示すことが理論的に予測されていた。

十分な長さの共役鎖を持つポリアセチレンの合成は、1950年代に Ziegler-Natta 触媒の出現を契機として発展した。1958年、Nattaら[15]により初めて合成されたポリアセチレンは黒色の不溶、不融の半結晶性粉末で、赤外吸収スペクトルとX線回折から二重結合の幾何異性はトランス型であることが明らかにされた。1959年、共役鎖が無限に長くても結合交替が存在するため電気的な性質は半導体であろうとの予測がされた[16]。しかし、いち早くその電気的、磁気的な性質の測定を行ったのは篠野と神原であり、篠野[17]の先駆研究によりこのポリアセチレンは長い共役ポリエン鎖を通じて、電子伝導が行われる典型的な有機半導体一つであることが明らかになされた。

ポリアセチレンが導電性材料となる第一のきっかけは、まず薄膜状試料が得られたことであった。1974年白川らが、従来より大幅に濃厚な Ziegler-Natta 触媒と呼ばれる均一系 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ の触媒系を用い、触媒溶液の界面でアセチレンガスを導入して重合することによって、緻密な組織を持つ自己支持性のフィルムを得ることに成功した（白川法）[3]。このフィルム状ポリアセチレンは一般に Shirakawa- $(\text{CH})_x$ 、S- $(\text{CH})_x$ とも呼ばれる。第二はドーピング過程の確立である。1977、1978年に、白川ら[18-21]はこのフィルムに電子受容体 (I_2 , AsF_5 など) や電子供与体 (Na など) をドーピングすると、その導電率が $10^2 \sim 10^3 \text{ S/cm}$ に達する金属的な電気性質を示すことを見出した。この事実は、粉末状ポリアセチレンの導電率が 10^{-4} S/cm であったことに比べれば大きな飛躍である[2]。これまで半導体的性質しか示さなかった有機高分子から p 型あるいは n

型の導電性物質を作製できたという点で画期的であった。これを契機にポリアセチレンを中心に導電性有機高分子材料の研究が盛んに行われるようになった。

ポリアセチレンの重要な特徴の一つに一次元伝導性が挙げられる。これは分子軸の方向に沿ってのみ電気伝導性を有するという意味である。しかし、剛直な分子構造のため不溶不融であり、薄膜に加工することが困難である。一方、まだ単結晶が得られておらず、完全な一次元性の実験的確認には至っていない。次善の策としてより良好な配向性を持つポリアセチレン薄膜の合成の技術開発が課題となっている。現在、重合反応場を構築する触媒の組成、重合溶媒の種類及び合成法、などを改良、開発することにより、多種のモルフォロジーを持つポリアセチレン薄膜が合成されてきた。さらに、そのドーピング後の導電率も大幅に向上した。代表例としては、磁場の存在下で液晶を溶媒としてアセチレン重合することにより導電率が 10^4 S/cm の配向化薄膜が得られたことである（赤木法）[22]。また、上述の白川触媒を高温で熟成してポリアセチレンを合成すると高延伸の薄膜が得られた。延伸後の薄膜はドーピングにより導電率が 1.2×10^5 S/cm と金属に匹敵する導電率を示す。一般には Narimann-(CH)_x、N-(CH)_xとも略称される。

1-2-1 ポリアセチレンの合成

ここまで述べたポリアセチレンの合成は、全て Ziegler-Natta 触媒系の $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ (tetrabutoxytitanium) と Et_3Al (triethylaluminum) 触媒を用いたアセチレンの重合により行われてきた。この触媒のアセチレン重合活性は極めて高く、結晶性の良いポリアセチレンを合成することができる。これ以外にも多くの合成方法が報告されている。以下にこれらの合成方法をまとめる。大きく分けて、モノマーを重合する直接合成法と先駆体を経由する間接合成法の 2 種類の方法がある。

(1) モノマーを重合する直接合成法

(1-1) アセチレンモノマーを重合する

(i) アセチレンの触媒重合

- Ziegler-Natta 系触媒 [3, 23-36]

主に主触媒のチタンなどの遷移金属化合物と助触媒の有機アルミニウム化合物を組み合わせた系

- Luttinger 触媒 [37-39] : $\text{Co}(\text{NO})_3\text{-NaBH}_4$
- Metathesis 触媒 [40-42] : $\text{WCl}_6\text{-Et}_3\text{Al}$ など
- (ii) アセチレンの無触媒高圧重合 [43, 44]
- (iii) 電気化学重合 [45]
- (iv) 金属酸化物の表面での重合 [46, 47]
- (v) AsF_5 による重合 [48]

(1-2) アセチレン以外のモノマーを重合する

Cyclooctatetraene の Metathesis 触媒を用いた開環重合 [49, 50]

(2) 可溶性先駆体を経由する間接合成法

(2-1) ポリ塩化ビニルの脱塩化水素反応 [51]、

ポリビニルアルコールの脱水反応 [52, 53]

(2-2) Durham 法 [54]、及び Polybenzvalene の転移反応による方法 [55]

Ziegler-Natta 触媒 によるアセチレンの重合はアセチレンモノマーのシス開裂に引き続きモノマー挿入を繰り返すことにより、シス型ポリアセチレンが生成する。このシス型ポリアセチレンは熱力学的に不安定であるため、Figure 1-3 の合成スキームに示すように、重合温度が低くなければシス型の割合が多いポリアセチレンは生成しない。低温 ($-77\text{ }^{\circ}\text{C}$) で合成したシス型薄膜は弾性に富み、延伸が可能である。一方、室温で重合を行った場合には、重合途中に不可逆的なシスからトランスへの熱異性化によってトランス型へ移行し、シス含有率が低くなる。また、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒では、重合温度を一定にしてもアルミニウム助触媒とチタン主触媒の濃度比 $[\text{Al}] / [\text{Ti}]$ を 4 から 1 に減少させるとシス含有率が低下する。以上に述べたポリアセチレンの性質をまとめると、(1) 重合前の触媒調製、(2) 重合中の温度制御、及び (3) 合成した薄膜に熱処理するなどの三つの基本手法で、任意のシス-トランス組成比を持つポリアセチレン薄膜の合成が可能である[2, 56]。

ポリアセチレンは不溶不融のため分子量を直接的に測定することができないが、アルカリ金属でドーブしたものの水素化[57, 58]や、塩素付加したポリアセチレン [59-61] の分子量測定に基づく間接的法を用いて測定できる。触媒系から発生するエチレンがアセチレンと反応しない場合には、このポリアセチレンは数平均で 200 ~ 300 の二重結合が共役しているという結果が報告されている。重合系を ^3H や ^{14}C でラベルしてメタノールや二酸化炭素、一酸化炭素などで停止する方法で得られた値は前者の 2 ~ 3 倍であった[62]、[63]。

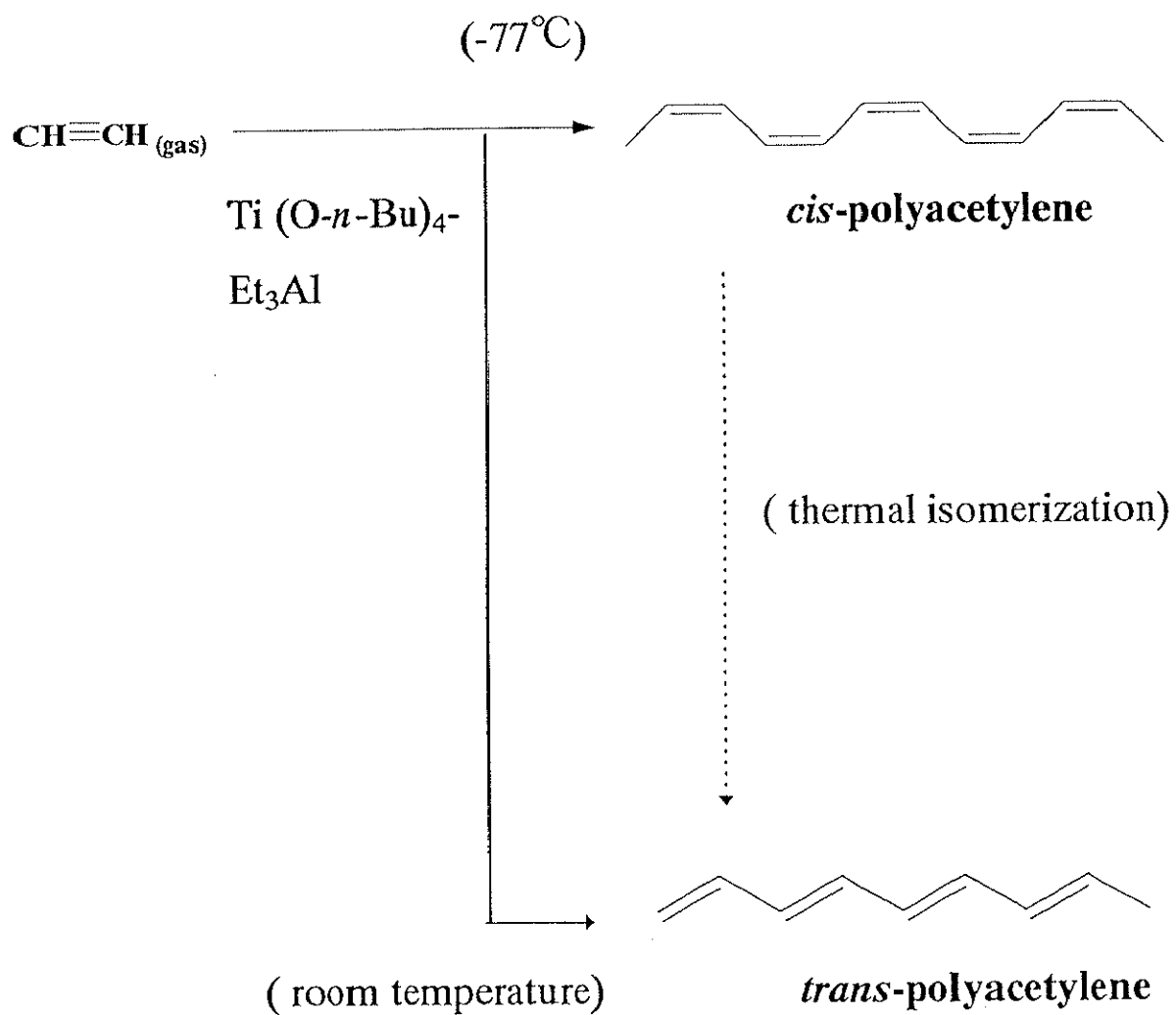


Figure 1-3 Synthesis of polyacetylene by $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ catalyst and its isomerization.

1-2-2 ポリアセチレンの分子構造と電子状態

(1) 分子構造

ポリアセチレンの共役二重結合のそれぞれにはトランスとシスの幾何異性が区別されるから、ポリアセチレンは Figure 1-4 に示した T_1 (T_2), C_1 , C_2 の異性体がある。 T_1 と T_2 は同じトランス型でありエネルギー的にも等しく区別できない。シス型では C_1 と C_2 は等価ではない。 C_2 はエネルギー的には C_1 より不安定であり、安定的に存在できないと考えられている。そのため、ポリアセチレンには縮重構造のあるトランス型 (T_1 と T_2) と縮重構造のないシス型 (C_1) の二種類の異性体があり、熱力学的にはトランス型の方が安定である。

(2) 結合交替

40年代に、ポリアセチレンの共役鎖の長さは長くなるにつれ、Figure 1-4 の T_3 と C_3 の分子構造に示すように結合交替が失われ [64, 65]、無限に長い共役鎖は金属的なバンドを形成し金属的な導電体を示すと考えられた。しかし、60年代に、結合交替のある方がエネルギー的に安定であることが理論的に証明された [66, 67]。結合交替の原因はバイエルス転移 [68] と呼ばれる金属-非金属転移によるものである。X線回折やNMRの結果から結合交替の存在が確かめられている [69, 70]。したがって、 π 電子が満たされた価電子帯 (π 帯) と π 電子を含まない伝導帯 (π^* 帯) に分かれ、絶縁体または半導体のバンド構造をもっている。定性的には、この π 帯と π^* 帯のエネルギー差 ΔE_G がポリアセチレンで観測される 2eV 近くの可視領域の吸収に相当するものと考えられる。 [11, 71-73]

(3) バンドギャップ (ΔE_G)

導電率 (σ) の温度依存性を真性領域における半導体のそれと仮定して、ポリアセチレンの室温における導電率と、その温度変化から求められたバンドギャップ (ΔE_G) は、トランス型では $\sigma = 10^6 \sim 10^5 \text{ S/cm}$ 、 $\Delta E_G = 0.6 \text{ eV}$ 、シス型では $\sigma = 10^{12} \sim 10^9 \text{ S/cm}$ 、 $\Delta E_G = 0.9 \text{ eV}$ である。これは実測の導電率の傾向に合致する [74]。しかし、求められたバンドギャップ (ΔE_G) の値はポリアセチレン薄膜の吸収スペクトルから推定された値 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移、トランス型で $1.5 \sim 2 \text{ eV}$ 、シス型で $2 \sim 2.5 \text{ eV}$) [75-79] より小

さくなっている。

(4) ソリトン

トランス型では、Figure 1-4 の T_1 と T_2 の縮重した二つの構造が可能のため、 T_4 のような状態は安定に存在できると考えられる。 T_4 のようなトランス型では結合交替の組み替え境界で欠陥が生じ、不對 π 電子を生ずる可能性のあることが ESR などから確認された [80, 81]。トランス型ポリアセチレンは不對電子を持つ常磁性であることが明らかにされた [17, 82]。一方、シス型では、Figure 1-4 の C_1 と C_2 等価ではないため C_4 のような状態は安定に存在できないと考えられ、実際、 π 電子の存在も観測されない [83-85]。

Figure 1-4 の T_4 では不對電子が一個の炭素に局在しているように示しているが、実際にはこの炭素を中心として左右7個の炭素に広がっているときに最も安定となる。この不對電子は、結合交替の位相の異なる境界に出現した一種の局在励起状態と見られ、ソリトン (Soliton) と呼ばれる。このソリトンはスピンの $1/2$ 、電荷が 0 で、中性ソリトン (S^0) である [86-91]。このソリトンは共役鎖に沿って極めて一次元的な運動しているが、電荷を持たないから電気伝導に寄与しない。[63]

(5) ドーピング

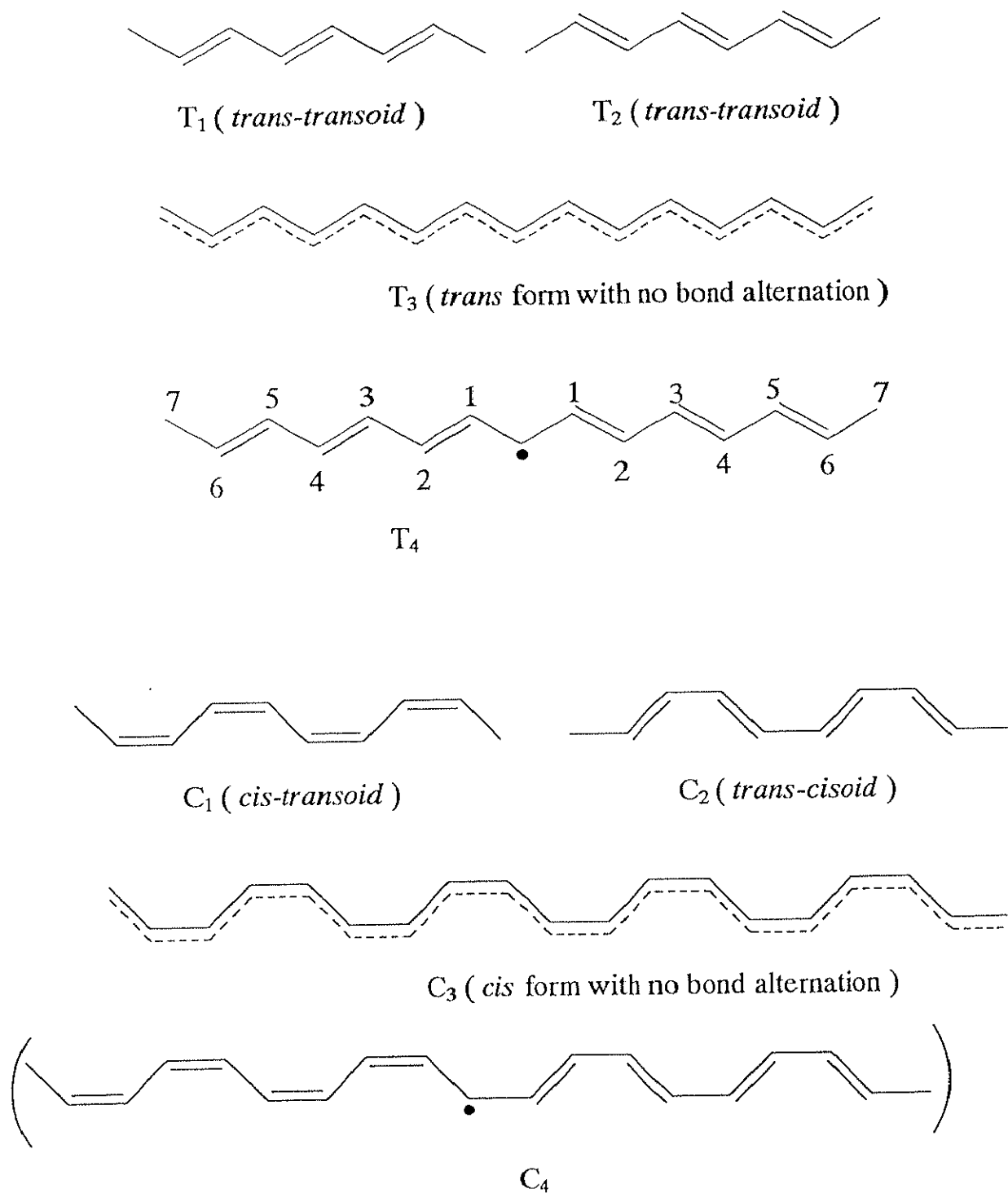
少量ドーピングしたポリアセチレンの電子構造は Figure 1-5 (a) のソリトンのバンドモデルで概念的に説明する。トランス型ポリアセチレンの電子受容体 (Acceptor: I_2 , AsF_5 など) によるドーピングは、共役鎖中の不對電子 (ソリトン) の電子移動を引き起こし、電子受容体は陰イオンとなる。そしてポリアセチレンの共役鎖上に正電荷が生じる (荷電ソリトン S^+)。この荷電ソリトン S^+ はスピンを持たず、ソリトン準位に空孔が生じる。そして π 帯からソリトン準位への遷移は促進され、p 型半導体から導体へと転移する。このため、導電率は著しく増加する。また、電子供与体 (Donor: Na など) のドーピングは、供与体から共役鎖中のソリトン準位への電子移動を引き起こす。その結果、電子供与体は陽イオンになり、ポリアセチレンの共役鎖中の負電荷が生じる (荷電ソリトン S^-)。このとき、ソリトン準位は二個電子で満たされるため、荷電ソリトン S^- はスピンを持たない。そして、ソリトン準位から π^* 帯への遷

移が促進され、n型半導体から導体へ転移する [92]。

(6) ポーラロン

多量ドーピングした場合、共役鎖とドーパントの間で電子移動が起これば、Figure1-5 (b) に示すように、共役鎖上には不対電子を持つイオン（ラジカルイオン）が生成する。これは一種の電荷移動錯体と見なすことができ、あるいはソリトンと同様に準安定な一種の励起状態、ポーラロン（Polaron）と呼ばれる。ポーラロンは、 π 電子と格子間との相互作用の結果、格子変形を伴って準安定な状態にある電荷といえる。主鎖と電子受容体（Acceptor : I_2 , AsF_5 など）との反応でできる不対電子を持つ正イオン（ラジカルカチオン）は正の電荷を持つポーラロン（ P^+ ）であり、主鎖と電子供与体（Donor : Na など）との反応でできる不対電子を持つ負イオン（ラジカルアニオン）は負の電荷を持つポーラロン（ P^- ）である[63]。

シス型ポリアセチレンは非縮重構造を持っていて主鎖に不整部を持たないが、ドーピングすることによって、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェンと同様に、ポーラロンを誘起することが可能である。

Figure 1-4 Isomers of *trans*-polyacetylene (T) and *cis*-polyacetylene (C)

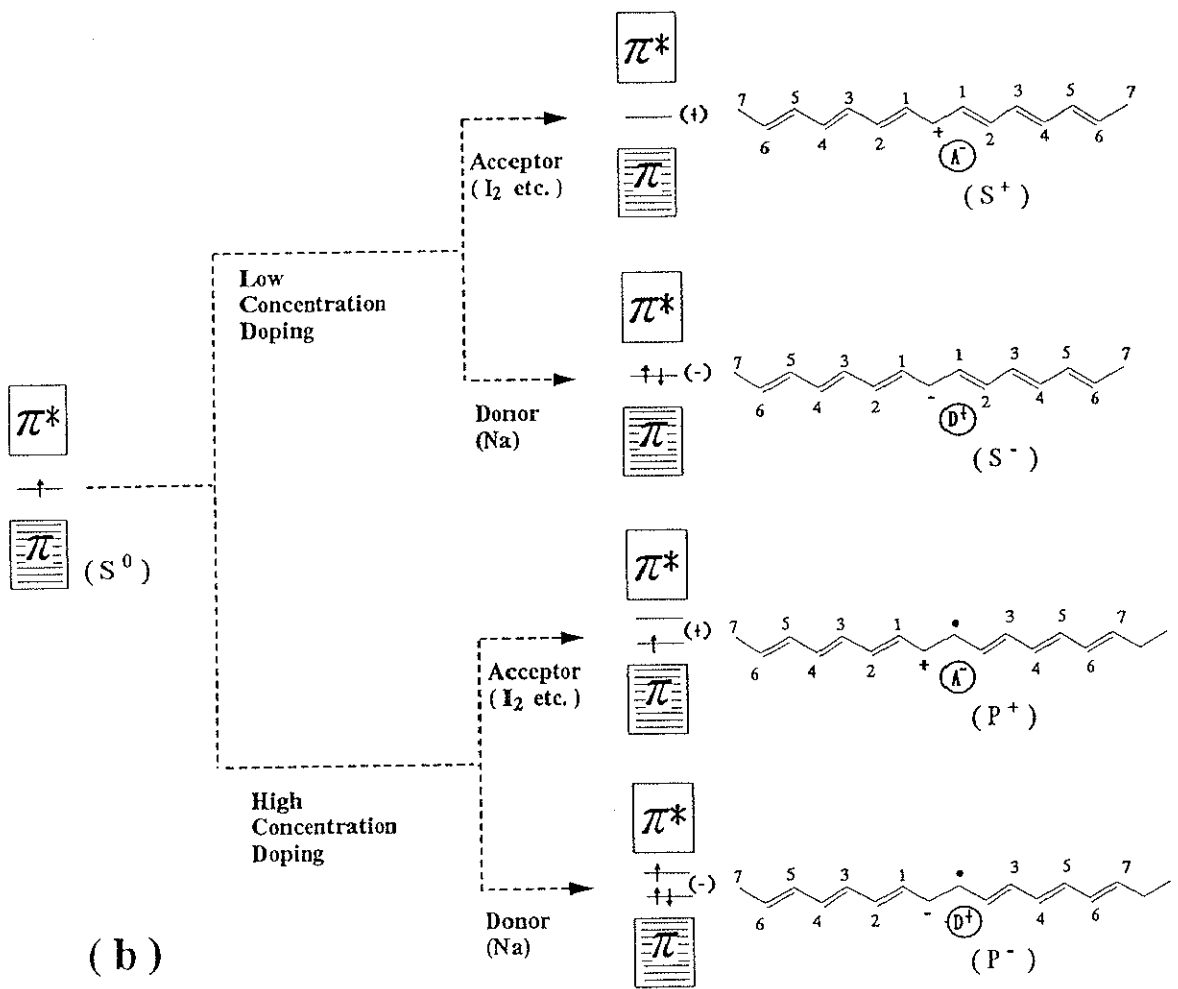
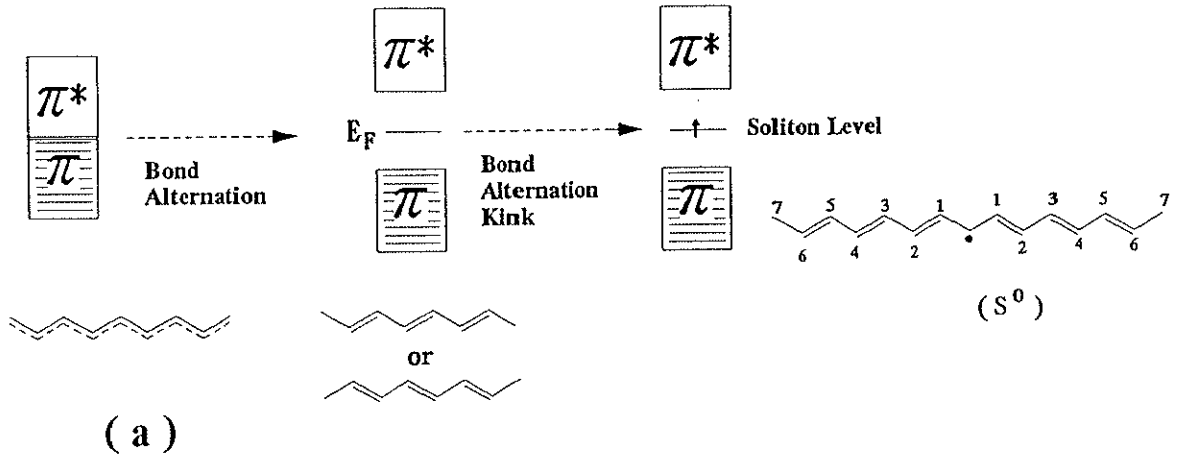


Figure 1-5 Band model of *trans*-polyacetylene

1-2-3 ポリアセチレン薄膜のモルフォロジー

普通の高分子固体では、異方性の元である分子配向が物性に重要な影響を与える。ポリアセチレン薄膜中では、共役鎖の凝集状態である結晶はフィブリル構造をとっており、共役鎖がフィブリルの繊維軸に平行に配向している[3]。このフィブリル構造は高分子固体が示す高次構造あるいはモルフォロジーの一つである。モルフォロジーを制御することにより、共役鎖方向に特有な導電性を有効に引き出すことが期待できる。更に、モルフォロジーの制御でポリアセチレンに特異な構造や機能を賦与することができる。しかし、ポリアセチレンは重合中に結晶化（相分離）が起こり、他の高分子では見られない伸び切り結晶のフィブリル構造をしている。この固体構造は不溶不融であるが故に、アセチレンが重合時に形成する固体構造は、そのまま反応場の作り出す状態を反映する。このため、モルフォロジーの制御は重合反応場の状態に強く依存する。

一般的なポリアセチレン薄膜の合成は等方性溶媒であるトルエンを重合溶媒として用い、室温で熟成させた $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 系 Ziegler-Natta 触媒溶液をアセチレンの重合反応場として用いる（白川法）。この方法で得られた薄膜 ($\text{S}(\text{CH})_x$ 薄膜とも略称される) のモルフォロジーは、結晶性はよい（結晶度 80%）ものの、ポリアセチレン分子が束になった直径 200 ~ 1000 Å のフィブリルが互いに絡み合った構造をしている（Figure 1-6 の(a)の SEM 写真を参照）。したがって、巨視的には等方性であり、ヨウ素ドーパ後の導電率は 10^2 S/cm であった。低温 (-77 °C) で合成したシス型薄膜は弾性に富み、延伸が可能である。これに機械的延伸を加えることにより、約 3 倍に延伸した一軸配向シス型薄膜が得られる。その延伸方向のドーパ後の導電率は 10^3 S/cm のオーダーへ上昇した。これは延伸によりフィブリルが延伸方向に配向する結果、共役分子主鎖もこの方向に配向したためである。このため電氣的異方性 [93] ばかりではなく、光学的性質 [94] や磁氣的性質 [80, 81] にも異方性が現れる。この事実、フィブリルの繊維軸方向、即ち分子鎖方向により電気が流れしやすいことを示している。

そこで、ポリアセチレン薄膜を配向化させること、即ち、薄膜のモルフォロジーを制御するため、重合反応場を制御する方法が開発されてきた。ここに、これまで構築された新規重合反応場での薄膜の合成及びそのモルフォロジーをまとめる。大別して、(1) 等方性反応場で、従来の嵩密度の低いフィブリル構造にかわって、高い嵩密度のグローブular構造を有する薄膜を合成すること、及び (2) 異方性反応場で、フィブリルを重合中に直接は配向させるの二種類がある。いずれの重合反応場でも $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒を用いアセチレンの重合を行う。

(1) 等方性反応場での薄膜の合成とそのモルフォロジーの制御 [95]

触媒を高温熟成することにより延伸性に富んだ薄膜を合成する。そのモルフォロジーはグローブular構造で、嵩密度は $0.9 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ である。これに対して、室温熟成した触媒を用いて合成した薄膜はフィブリル構造で、嵩密度は $0.3 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ である[96]。グローブular構造を有する薄膜は力学的延伸によってフィルムの配向性を高めることができる。ヨウ素ドーブ後の導電率は 10^5 S/cm を上回る。新規等方性反応場での方法は開発されてきた順に次の四種類がある。いずれの方法でも高粘性または高濃度の触媒液の表面でアセチレンの重合を行う。

(1-1) Narrmann 法 [12]: 1987年、Narrmannらにより

(延伸後の薄膜のモルフォロジー; Figure 1-6 の(b)の SEM 写真を参照)

シリコンオイルを重合溶媒として用い、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ の高温で熟成させた触媒を用いてアセチレンの重合を行う。得られた薄膜 ($\text{N}-(\text{CH})_x$ 薄膜とも略称される) は5~7倍の力学的延伸が可能で、ヨウ素ドーブ後の導電率は $7 \sim 8 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。さらに、上記の触媒系に助触媒として BuLi などを加え (ARA 法: Addition of Reducing Agent)、同様に高温熟成を施した後、重合を行った。ヨウ素ドーブ後の延伸薄膜の導電率が $1.2 \times 10^5 \text{ S/cm}$ と、銅の導電率に迫る高導電性の薄膜であった。また、この薄膜は室温で重合したにも関わらず、従来の室温熟成触媒では得られない、高いシス含有率を示すとともに、高導電性の要因として共役鎖上に sp^3 炭素による欠陥が少ないことが特徴とされた。

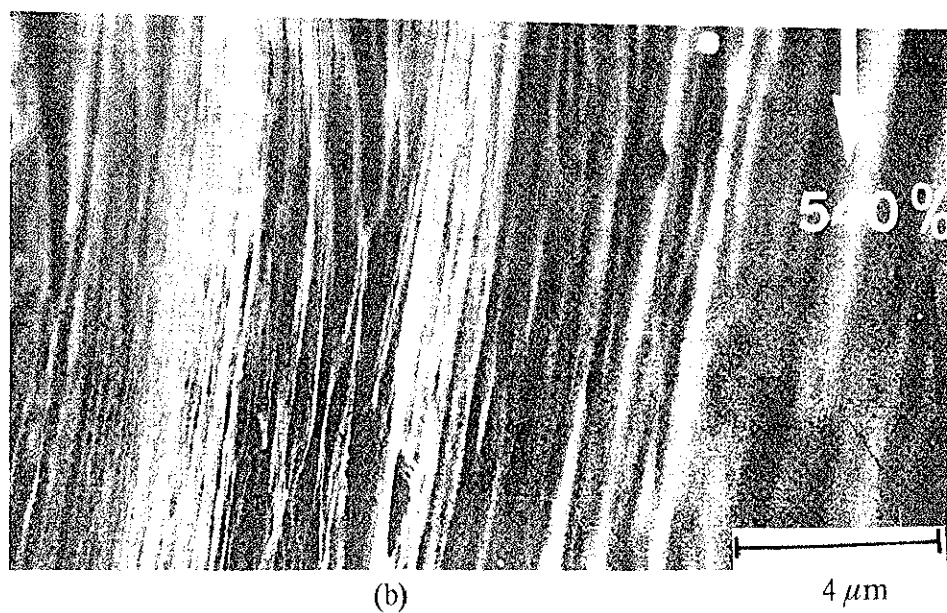
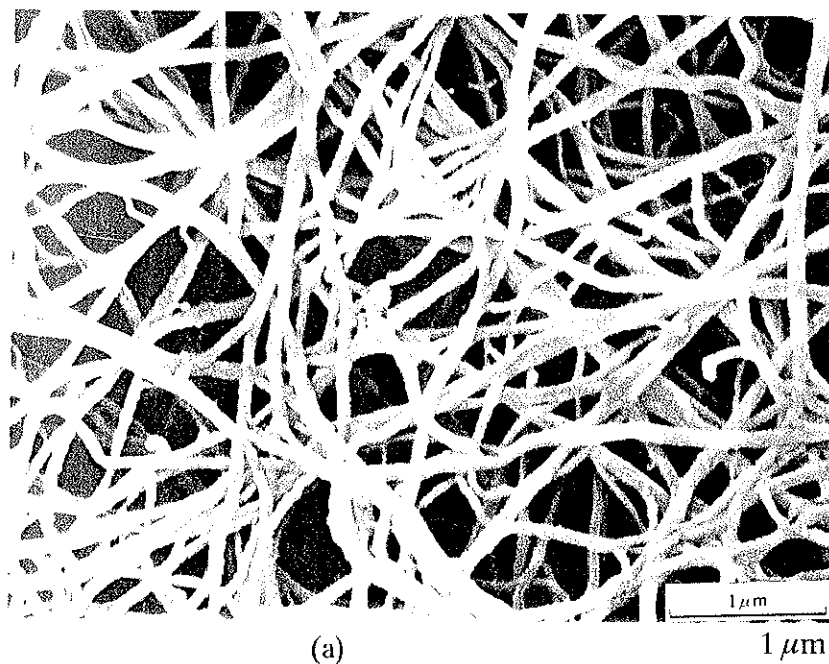


Figure 1-6 Morphology of polyacetylene films

(a) as-prepared S-(CH)_x film synthesized by Shirakawa method

(b) stretch-oriented N-(CH)_x film synthesized by Narmann method

(1-2) 脱溶媒法 [97] : 1989年、赤木、白川らにより

(未延伸、延伸中、延伸後のモルフォロジー ; Figure 1-7 の(a)の SEM 写真を参照)

クメン (b.p. = 155 °C) などの高沸点溶媒を含む触媒溶液を高温熟成した後、アセチレンガスを重合容器に導入する直前に触媒溶液を真空脱気して溶媒を除去し、高濃度の触媒液の表面でアセチレンの重合を行う。得られた薄膜は7~8倍の高延伸性に加え、ヤング弾性率 (100 Gpa) 及び引っ張り強度 (0.9 Gpa) に優れたものであった。延伸した薄膜のヨウ素ドーブ後の導電率は 2.2×10^4 S/cm であった。

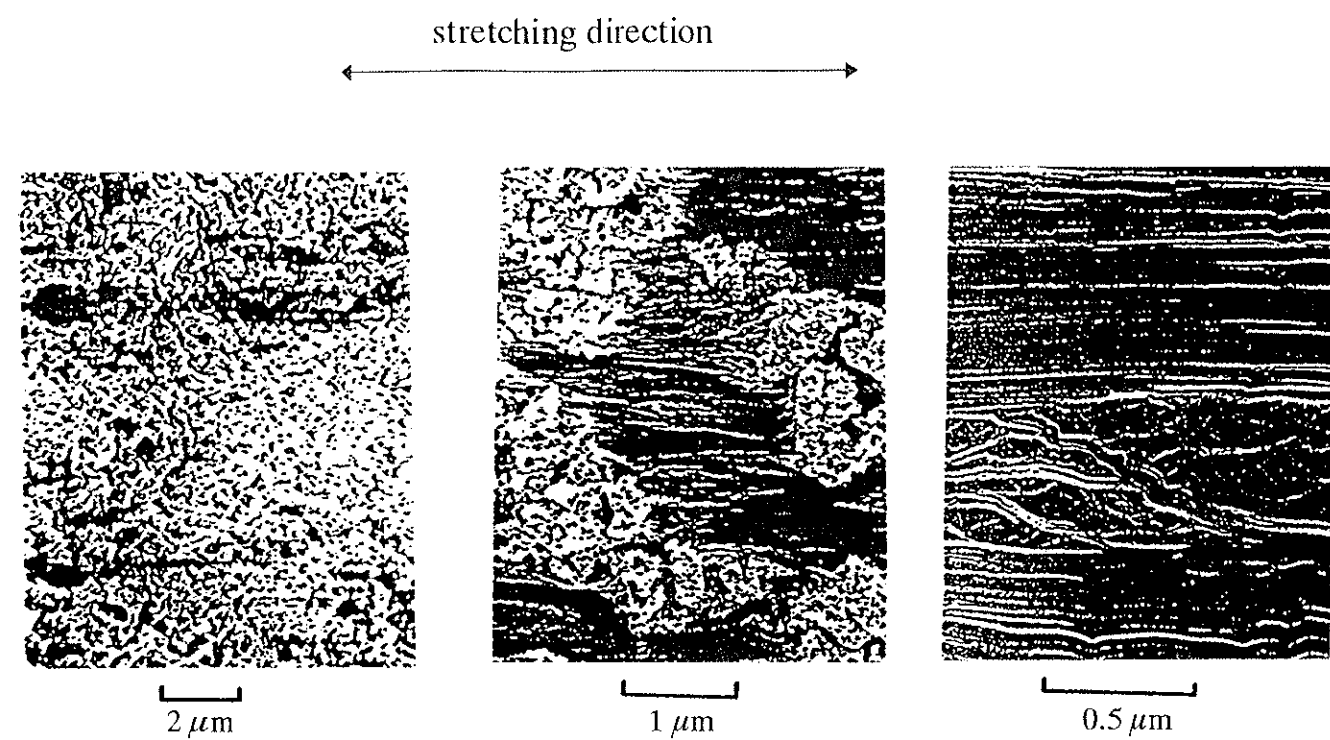
(1-3) 塚本法 [98] : 1990年、塚本らにより

(未延伸、延伸後の薄膜のモルフォロジー ; Figure 1-7 の(b)の SEM 写真を参照)

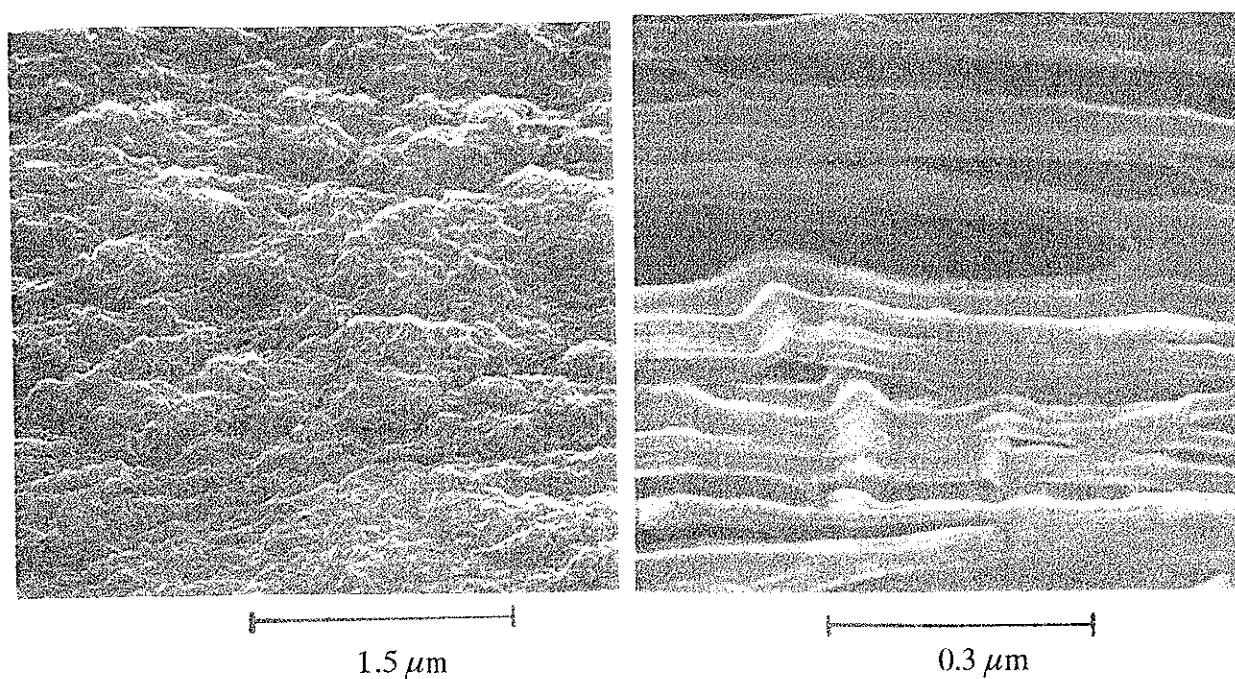
溶媒として更に高沸点のデカリン (b.p. \approx 190 °C) を用い触媒の高温熟成 (200 °C、30 分間) を行い、アルゴンガスで希釈したアセチレン (5vol %) で低圧重合を行う。得られた薄膜は嵩密度が大きく結晶性が高い、 sp^3 炭素に由来する欠陥が少ない、などの特徴がある。延伸、ドーブ後の導電率は 10^5 S/cm を上回った。

(1-4) 無溶媒法 [99] : 1992年、赤木、白川らにより

溶媒を用いず $Ti(O-n-Bu)_4$ と Et_3Al を直接混合して触媒を調製する方法である。この方法で合成した薄膜はヤング弾性率が 40 Gpa、引っ張り強度が 2.1 Gpa、導電率が最大 4.3×10^4 S/cm であった。ここで、脱溶媒薄膜のヤング率、及び無溶媒薄膜の引っ張り強度は導電性高分子の中では最大であり、代表的な高強度繊維であるケブラーの値 (ヤング率 132 Gpa、引っ張り強度 3.9 Gpa) に匹敵した。



(a)



(b)

Figure 1-7 Morphology of stretch-oriented polyacetylene films synthesized by (a) solvent evacuation method, and (b) by Tsukamoto method.

(2) 異方性反応場での薄膜の合成とそのモルフォロジーの制御

上述したように、ポリアセチレンは重合中に結晶化（相分離）が起こり、重合時に固体構造が決定される。その固体構造は伸び切り結晶のフィブリル構造が基本である。フィブリルを重合時に直接配向化させるため、これまでに構築された異方性重合反応としては、(2-1) 結晶化した有機分子の表面でのアセチレンのエピタキシャル (epitaxial) 重合、(2-2) ネマティック液晶を重合溶媒とする高配向薄膜の合成、(2-3) キラルネマティック液晶を重合溶媒とする螺旋配向薄膜の合成などがある。

(2-1) エピタキシャル法：1982年 Woerner らにより

シス型ポリアセチレンと類似もしくは同様の結晶構造を有する有機溶媒（例えば、ビフェニル[100, 101]、ベンゼン[102, 103]）に触媒を加え、低温で結晶化させて触媒を含む溶媒の結晶を得る。この結晶の表面でエピタキシャルにアセチレンの重合を行った。得られた薄膜の大きさは有機溶媒基板の結晶ドメンのサイズに限られるため 10mm × 10 mm 程度であり、膜厚は 4 ~ 6 μ m 程度であった。

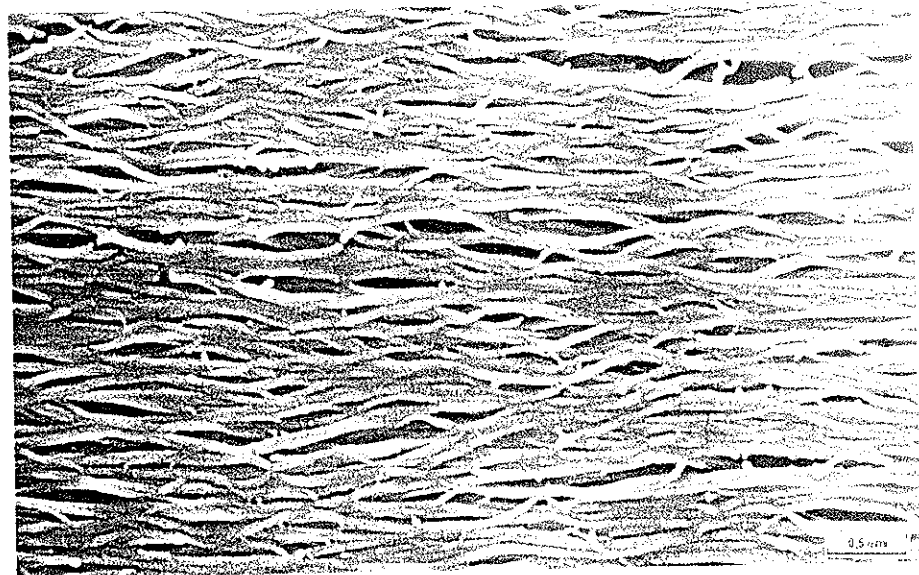
(2-2) ネマティック液晶溶媒による高配向薄膜の合成：1987年、赤木、荒谷、白川らにより（配向後の薄膜のモルフォロジー；Figure 1-8 の(b)の SEM 写真を参照）

トルエンなどの等方性溶媒の代わりに、ネマティック液晶を重合溶媒として用い、流動落下[104]や外部磁場[22,105]の印加より触媒を含む液晶溶媒を配向させ、重合時に直接配向した薄膜を合成した。ヨウ素ドーパ後の導電率も初め 10^4 S/cm を越えた。翌年、Motaner らは、流動法と磁場法を併用し重合を行い 2×10^4 S/cm の導電率を有する薄膜を合成した[106]。

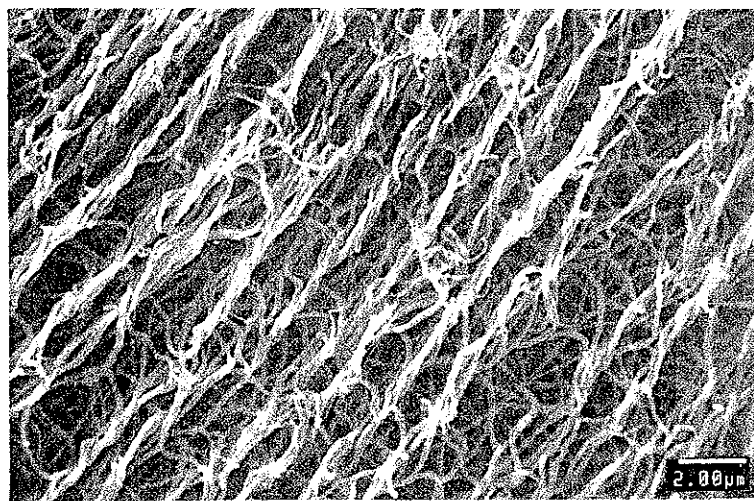
(2-3) キラルネマティック液晶による螺旋配向薄膜の合成：1997年、赤木、白川ら

により（配向後の薄膜のモルフォロジー；Figure 1-8 の(b)の SEM 写真を参照）

ネマティック液晶溶媒にキラル物質を添加すると、ヘリカル軸を持つねじれた構造が誘起されてキラルネマティック相 (N') が生じる。このヘリカル構造を有するキラルネマティック液晶を重合溶媒として重合を行い、ヘリカル構造を持つ薄膜を合成した。[107]



(a)

0.5 μm 

(b)

2 μm

Figure 1-8 Morphology of polyacetylene films synthesized under anisotropic reaction field with (a) nematic (N) liquid crystal solvent, and (b) chiral liquid (N^*) crystal solvent.

1-2-4 ポリアセチレン薄膜の物性評価

(1) 膜厚の評価

本研究で合成したポリアセチレン超薄膜は膜厚が 1000 \AA ($0.1 \mu\text{m}$) となり、
 現有の膜厚計では測定が困難である。従って、得られた薄膜の膜厚は下記の赤
 外吸収スペクトルの吸光度と膜厚の検量線から算出した。

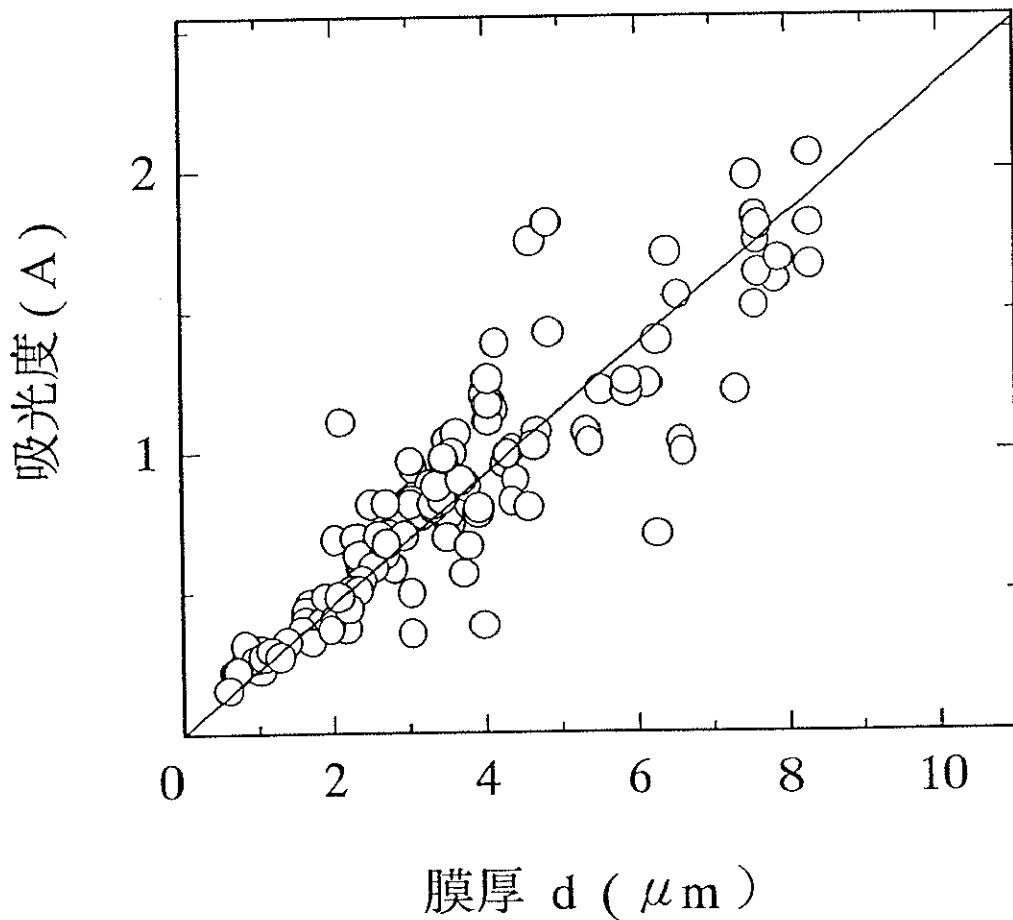


図 赤外吸収スペクトルの吸光度と膜厚の検量線 (資料提供：坂巻功一)

$$\text{膜厚 } d = A / 0.2302 \quad \text{、} \quad \text{吸光度 } A = 1.31 \times A_{cis} + A_{trans}$$

A_{cis} : シス型 C-H 面外変角振動 (740 cm^{-1}) の吸光度

A_{trans} : トランス型 C-H 面外変角振動 (1015 cm^{-1}) の吸光度

(2) 紫外・可視吸収スペクトルの考察

膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の薄膜について紫外・可視吸収スペクトルの測定を行った。以下に述べる薄膜の物性の変化は紫外・可視吸収スペクトルから考察できる。

共役系ポリエン化合物は共役鎖長の増加に伴って、主鎖の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギーは減少し、吸収は長波長側にシフトする。一般に無限系ポリエン鎖の遷移エネルギーは約 2 eV ($1.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) と見積もられている [71-73]。

シス型薄膜を真空中で加熱すると、 15000 cm^{-1} 付近の幅広い吸収帯が次第に大きくなる。それに伴って、熱処理前の最大吸収である 18300 cm^{-1} のピークは小さくなり、 17100 cm^{-1} のピークが最大となる。そして、トランス型ポリエン鎖が増えるにつれ振動構造が消えていく [75]。

これまでの多くの報告から、 $1.5 \sim 2.0 \text{ eV}$ ($1.2 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 付近はトランス型ポリエンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収帯であり、 $2.0 \sim 2.5 \text{ eV}$ ($1.6 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 付近はシス型ポリエンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収帯であると帰属されている [76-79]。これは、ポリアセチレンのバンドギャップはトランス型が 1.4 eV 、シス型が 2.0 eV であることと関係づけられる [2]。

シス型薄膜を熱処理すると、トランスへの熱異性化と共にポリエン鎖中に欠陥が生じ、ポリエン鎖が短くなる。吸収帯の幅はポリエン鎖の長さの分布に依存すると考えられる [78, 79]。そのため、トランスの吸収帯は幅広くブロードになり、すべての $\text{C}=\text{C}$ 振動構造が消えていく。

(3) シス含有率の測定

合成した薄膜のシス含有率は、赤外吸収スペクトルの吸光度から下記の式で算出した。

$$\text{シス含有率 (\%)} = (1.31 \times A_{cis}) / [(1.31 \times A_{cis}) + A_{trans}]$$

A_{cis} : シス型 C-H 面外変角振動 (740 cm^{-1}) の吸光度

A_{trans} : トランス型 C-H 面外変角振動 (1015 cm^{-1}) の吸光度

(T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 11 (1974) より)

(4) 薄膜のモルフォロジーの観察

走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) で薄膜のモルフォロジーを考察する。SEM は細い電子束で試料面を走査し、試料に導電性があれば入射線の過剰な電子はアースに流れ、試料面からの二次電子、反射電子の強度をもとにブラン管上を走査する輝点で拡大像をつくる。ポリアセチレンは未ドープ状態では半導体程度の導電性しかないため、導電性を持たせるための処理が必要である。導電性を持たせる方法として一般的なものは、試料表面に金属蒸着する方法である。二次電子量の多い Au が用いられることが多いが、蒸着粒子が大きい (数 nm 程度) ため、微細構造を調べるには不向きである。本研究では、二次電子量を多少犠牲しても、蒸着粒子の細かい Pt-Pd を用いた。

(5) 導電率 (σ) の測定

導電率はドーピングラインでヨウ素を気相でドーピングしながら測定した。測定は四端子法で一定電流を流した時の電圧を測定するという方法を用いた。通常、導電率の測定は試料膜の表と裏にそれぞれ電圧端子、電流端子を接着する。しかし、本研究において得られる超薄膜の膜厚は非常に薄いため、電流、電圧端子を同じ面に接着し、測定した。

膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の一般的な薄膜はサポーターをつけてない状態で測定を行い、一方、膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の超薄膜はテフロンシートをサポーターとして測定を行った。

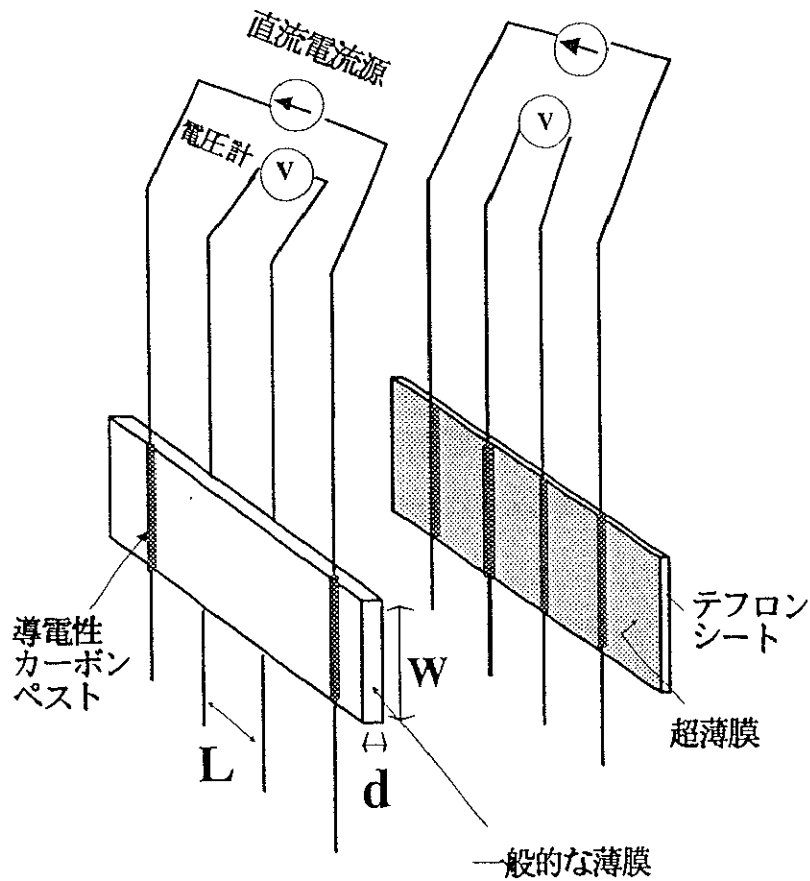


図 四端子法による導電率の測定

$$\text{導電率 } \sigma \text{ (S} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)} = [\text{L}/(\text{W} \times \text{d})] \times [\text{I}/\text{V}]$$

L(cm): 電圧端子間の距離、W(cm): 試料薄膜の幅、d(cm): 試料薄膜の厚さ

I(A): 電流値、V(V): 電圧端子間の電圧値

1-3 本研究の目的と内容

以上を要約すると、ポリアセチレンは不溶不融であるが故に、重合時に形成される固体構造はそのまま反応場の作り出す状態を反映する。本研究ではポリアセチレンに特異的な構造や機能を賦与することを目指して、等方性及び異方性反応場でのポリアセチレン薄膜の合成とそのモルフォロジーの制御を検討した。

(1) 等方性反応場でのポリアセチレン超薄膜の合成と性質 (第3章)

等方性反応場で合成したポリアセチレン薄膜は膜厚が薄くなると、フィブリルの面内配向効果が強まり、その結果、導電率が上昇すると予測されていた。またポリアセチレンでは共役二重結合の π 電子が分子鎖に沿って非局在化している。この非局在化は分子鎖がトランス型の方がシス型より起き易いが、実際にはドーピングしたポリアセチレンの導電率はシス型の方が高くなる。そこで、本研究では高いシス含有率の超薄膜の合成を検討した。合成した超薄膜に対して、膜厚、シス含有率、及び導電率などの物性を測定した。また、合成した薄膜の紫外吸収スペクトルの測定も行い、シス及びトランスの組成を評価した。

Ziegler-Natta 触媒の一つである $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ を用い、クメンを溶媒として、 $[\text{Al}] / [\text{Ti}] = 4$, $[\text{Ti}] = 0.1 \text{ mol/l}$ 均一系触媒液を熱処理した後、触媒液に適量の溶媒を加えて希釈した。重合温度 -77°C 、重合時間 1 分間、アセチレン重合開始圧を 700 Torr とし脱溶媒重合法で行った。脱溶媒後に触媒液膜の厚さを約 $1.5 \mu\text{m}$ にし、かつ高濃度触媒を調製し、その表面で重合を行った結果、膜厚が $500\text{\AA} \sim 1000\text{\AA}$ のポリアセチレン超薄膜を合成することができた。この薄膜のシス含有率は 80% 以上であった。

高濃度触媒表面での急激なアセチレン重合反応のために発生する反応熱により、ポリアセチレン骨格はシス型からトランス型へと熱異性化する。低いアセ

チレン圧力で重合を行うと、重合反応熱は小さく、シス型の薄膜が容易に合成できると考えられる。しかしながら、低圧で合成した薄膜の方が高圧の場合よりもむしろシス含有率はわずかに低下した。これは、アセチレンの重合圧が低くなると、重合速度も遅くなり、生成したシス型のポリエン鎖は熱的に安定なトランス型のポリエン鎖へと異性化するためと推察される。そのため、フィブリルにおけるポリエン鎖はトランス型のセグメントが多くなり、重合後の薄膜のシス含有率は低下する。

アセチレンの重合開始圧を 12 Torr として、重合温度をそれぞれ $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及び室温で重合を行い、重合圧力の変化を重合時間に対してプロットすることにより、アセチレン重合開始時の活性化エネルギーを 7.7 kJ/mol と算出した。

走査顕微鏡 (SEM) 観察により、得られた超薄膜のフィブリル直径は通常の薄膜のそれより小さく、2分の1から3分の1であることが分かった。そのため、膜厚が 1000 \AA オーダーの超薄膜においてもフィブリルのモルフォロジーは乱雑に絡みあっており、その結果、面内配向も実現されないことが分かった。

(2) 等方性反応場での薄膜のモルフォロジーの制御 (第4章)

SEM の観察によると、等方性反応場で合成した薄膜のモルフォロジーは重合溶媒、触媒の調製条件などの合成条件に大きく依存する。

薄膜のモルフォロジーは、触媒の熟成温度が高くなるにつれ、また触媒濃度の増加に伴い、フィブリル構造からグローブular構造に変化することが明らかになった。これは触媒の熟成温度または触媒の濃度が高くなるに伴い、触媒溶液の粘性も高くなる。そのため、アセチレンモノマーの触媒溶液への拡散が抑制されるのみならずポリエン鎖の結晶化も阻害されることが考えられる。

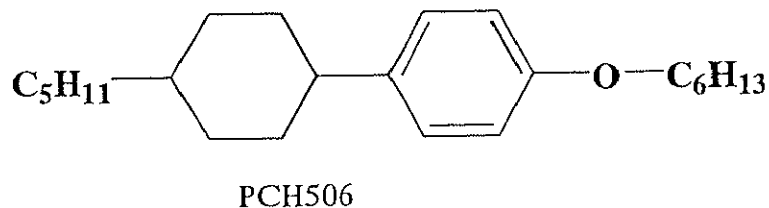
熱処理した触媒溶液で合成した薄膜のモルフォロジーを調べたところ、溶媒にクメン、デカリンを用いた場合にはグローブular構造であり、テトラリン、フェニルシクロヘキサンを用いた場合にはフィブリル構造と、溶媒に大きく依

存することが明らかになった。

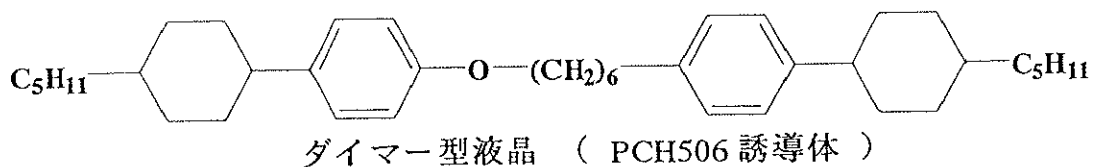
(3) 異方性反応場での垂直配向ポリアセチレン薄膜の合成 (第5章)

これまで、ネマティック液晶を重合溶媒として異方性反応場で合成した薄膜中ではフィブリルが膜面に対して平行に配向していた。

本研究では、スメクティック相を有する 4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-hexyloxybenzene (PCH506) を用い、そのスメクティック相を示す温度 (30°C) で重合を行った。その結果、膜面に対してフィブリルが垂直に配向したポリアセチレン薄膜を合成することができた。



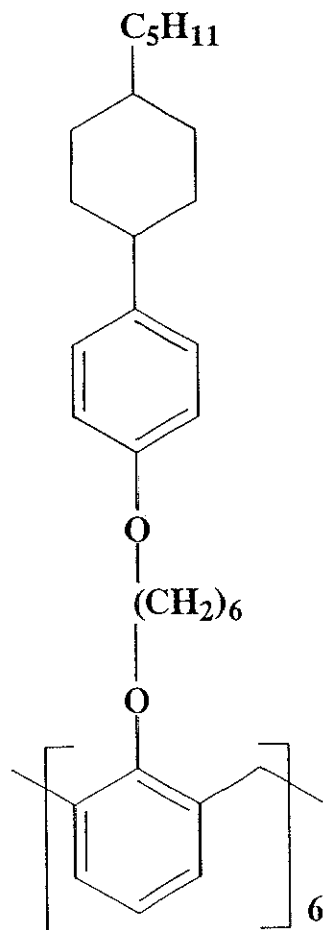
さらに、PCH506 誘導体であるダイマー型液晶を PCH506 に 10 重量%を添加した。混合した液晶を重合溶媒としてネマティック相を示す温度 (40°C) で薄膜を合成した。得られた薄膜ではフィブリルの垂直配向性が一層強まっていることを観察した。



一般に液晶の分子配列には分子の長軸の向きが基板に平行に配列したホモジニアス配向 (homogeneous alignment) と、分子の長軸の向きが基板に垂直に配列したホメオトロピック配向 (homeotropic alignment) がある。フィブリルの垂直配向を誘起させる原因としては、液晶がホメオトロピック配向していることが考えられる。

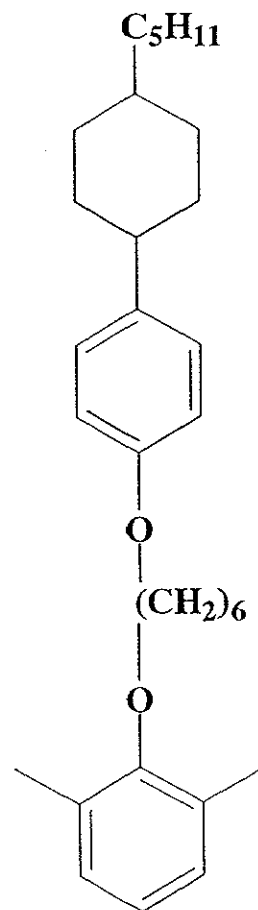
(4) アセチレンの異方性包接反応場の構築 (第6章)

近年、 α -シクロデキストリン (α -CD) 環状分子はポリエチレングリコール (PEG) のような鎖状ポリマーを取り込み包接錯体を形成することが報告されている。本研究では、一本のポリアセチレンを取り込む会合体の合成を最終の目標としてアセチレンの異方性包接反応場の構築を試みた。ここに、環状オリゴマーであるカリックス[6]アレンは α -シクロデキストリンのように分子の中に空孔が存在し、ホスト分子として期待される。また、ポリアセチレン上の π 電子とカリックス[6]アレンの六つのベンゼン環の π 電子雲との間で電子雲の重なりが生じることが考えられる。したがって本研究はまず、カリックス[6]アレンに液晶基を導入し、これを液晶溶媒に溶かし、アセチレンの異方性包接反応場の構築を試した。



包接化合物

PCH506-calix[6]arene



液晶溶媒

PCH506-DMP

ここでは、カリックス[6]アレンに六つのフェノール基の水素原子を上
述した PCH506 で置換して、カリックス[6]アレン誘導体である PCH506-
calix[6]arene を合成した。しかし、これは液晶性を示さなかった。そこで、
PCH506 のヘキシル基の末端に 2,6-dimethylphenol を置換し、PCH506 誘導
体である PCH506-DMP を合成した。これは、降温過程において室温領域で
ネマティック相を示した。また、この分子は先の PCH506-calix[6]arene の
一部の分子骨格と類似する。PCH506-calix[6]arene と PCH506-DMP を 1 対
10 の重量比で混合した混合液は PCH506-DMP のような液晶相を示した。
しかし、これまで合成された包接化合物である PCH506-calix[6]arene の量
は微量であり、異方性包接反応場を構築されることが困難になっている。
現時点では、この包接化合物およびその液晶溶媒を効率的に合成、分離及
び精製することに関する研究はまだまだ進行中である。

References

- [1] 高分子学会 編, 吉野進 著, 高分子新素材 One point ; 導電性ポリマー, 共立出版 (1987).
- [2] 緒方直哉 著, 導電性高分子, 講談社サイエンティフィック (1990).
- [3] T. Ito, H. Shirakawa, S. Iketa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1977**, 578
- [5] T. Yamamoto, K. Sanekika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9, (1980).
- [6] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. d. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1979**, 854.
- [7] V. G. Kulkani, L. D. Campbell, W. R. Mathew, *Synth. Met.*, **30**, 321 (1989).
- [8] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506 (1979).
- [9] R. H. Baughman, D. M. Ivory, G. G. Miller, L.W. Shacklette, R.R. Chance, *Org. Coating Plast. Chem.*, **41**, 139, (1979).
- [10] L.W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman, *Synth. Met.*, **1**, 307 (1980).
- [11] 白川英樹・山邊時雄 共編, 化学増刊 87 ; 合成金属, 化学同人 (1980).
- [12] H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987).
- [13] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, *Jpn. J. App. Phys.*, **39**, 125 (1990).
- [14] 高分子学会 編, 高分子機能材料シリーズ 5 ; 電子機能材料, 共立出版 (1987).
- [15] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, [8] **25**, 3 (1958).
- [16] H. C. Longuet-Higgins, L. Salen, *Proc. R. Soc. London Ser A*, **251**, 172 (1959).
- [17] M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polym. Sci.*, **51**, S26 (1961).
- [18] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1977**, 578
- [19] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 1098 (1977).

- [20] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098 (1978).
- [21] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
- [22] K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukon, T. Narahara, *Polym. J.*, **19**, 185 (1987)
- [23] G. Natta, G. Mazzanti and R. Corradini, *Atti. Acad. Naz. Lincei, Rend. Classe sri. fis. mat. enat.*, [8] **25**, 3 (1958).
- [24] H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 929 (1974).
- [25] W. H. Watson, Jr., W. C. McMordie, Jr. and L. G. Lands, *J. Polym. Sci.*, **55**, 137 (1961).
- [26] M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polym. Sci.*, **51**, s26 (1961).
- [27] S. Kambara, M. Hatano and T. Hosoe, *Kogyo Kagaku Zasshi.*, **65**, 720 (1962)
- [28] E. Angelescu, I. V. Nicolescu, *J. Polym. Sci. Part C.*, **22**, 203 (1968).
- [29] H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J.*, **2**, 231 (1971).
- [30] Z.-Q. Shen, M.-J. Yang, M.-X. Shi, Y.-P. Cai, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 411 (1982).
- [31] M. Catellani, S. Destri, A. Bolognesi and E. Albizzati, *Makromol. Chem.*, **187**, 1345 (1986).
- [32] I. Kmínek and J. Trekoval, *Makromol Chem., Rapid Commun.*, **7**, 53 (1986).
- [33] A. Munardi, N. Theophilou, R. Aznar, J. Sledz F Schue and H Naarmann, *Makromol. Chem.*, **188**, 395 (1987).
- [34] M. Soga, S. Hotta and N. Sonoda, *Synth. Met.*, **30**, 251 (1989).
- [35] S. Y. Oh, K. Akagi and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **32**, 245 (1989)
- [36] 青木良文, 1996年筑波大学工学研究科博士論文
- [37] L. B. Luttinger, *Chem. Ind, (London)*, I 135 (1960).
- [38] M. Monkenbusch, B. S. Morra, G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 69 (1982).
- [39] L. Terlemezyan, M. Mihailov, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 613 (1982).

- [40] M. Adissi, C. Linaya, J. Sledz, F. Schué, L. Giral, J. M. Fabre, M. Rolland, *Polym.*, **23**, 243 (1982).
- [41] N. Theophilou, A. Munardi, R. Azna, J. Sledz, F. Schué and H. Naarmann, *Eur. Polym. J.*, **23**, 15 (1987).
- [42] A. J. Amass, M. S. Beevers, T. R. Farren and J. A. Stowell, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, I 19 (1987).
- [43] K. Aoki, Y. Kakudate, S. Usuba, M. Yoshida, K. Tanaka, and S. Fujiwara, *Solid State Commun.*, **64**, 1329 (1987).
- [44] A. Aoki, Y. Kakudate, S. Usuba, M. Yoshida, K. Tanaka and S. Fujiwara, *Synth. Met.*, **28**, D91 (1989).
- [45] S.-A. Chen and H.-J. Shy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2441 (1981).
- [46] V. Rives-Arnau and N. Sheppard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1*, **76**, 394 (1980).
- [47] N. Kurokawa, M. Tabata and J. Soma, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 355 (1981).
- [48] K. Soga, Y. Kobayashi, S. Ibeda and S. Kawakami, *J. C. S., Chem. Commun.*, 931 (1980).
- [49] Y.V. Korshak, V. V. Korshak, G. Kanischka and H. Höcker, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 685 (1985).
- [50] F. L. Klavetter and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7807 (1988).
- [51] C. S. Marvel, J. H. Sample and M. F. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3241 (1939).
- [52] C. A. Finch, in *Polyvinyl Alcohol*, Wiley, New York, 1973, p. 477.
- [53] K. Maruyama, M. Take, N. Fujii and Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 13 (1986).
- [54] J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polym. Commun.*, **21**, 595 (1980).
- [55] T. M. Swager, D. A. Dougherty and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2973 (1988).
- [56] 伊藤武男, 白川英樹, 池田朔次, 高分子論文集, **33**, 339 (1976)
- [57] H. Shirakawa, M. Sato, A. Hamano, S. Kawakami, K. Soga, S. Ikeda, *Macromolecules*, **13**, 457 (1980).
- [58] K. Soga, S. Kawakami, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 523 (1980).

- [59] G. Wegne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 361 (1981).
- [60] G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, V. Enkelmann, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 621 (1980).
- [61] V. Enkelmann, G. Lieser, M. Monkenbusch, W. Müller, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **77**, 111 (1981).
- [62] J.C.W. Chien, J. Capistran, F.E. Karasz, M. Schen, J.-L. Fan, *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc.*, **23**, 76 (1982).
- [63] 日本化学会 編, 季刊 化学総説 42; 導電性低次元物質の化学, 学会出版センター (1983).
- [64] J.E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc.*, **A153**, 280 (1937)
- [65] C A Coulson, *ibid.*, **A164**, 383 (1938) ; **A169**, 413 (1939).
- [66] Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 1238 (1957) ; **14**, 747 (1959).
- [67] M. Tsuij, S. Huzinaga, T. Hashino, *Rev Mod. Phys.*, **32**, 425 (1960).
- [68] R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solids" , Clarendon Press, Oxford (1955) p.108.
- [69] R. H. Baughman, S. L. Hsu, G. P. Pez, A. J. Signorelli, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5405 (1978).
- [70] R. H. Baughman, S. L. Hsu, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **17**, 185 (1979).
- [71] N. A. Cade, *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 45 (1978) .
- [72] M. Kertesz , *Chem. Phys.*, **44**, 349 (1979).
- [73] R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3889 (1976).
- [74] H. Shirakawa, T. Ito, S. Iketa, *Polym. J.*, **4**, 460 (1973).
- [75] M. Tanaka, W. Watanabe, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3430 (1980).
- [76] I. Harada, M. Tasumi, H. Shirakawa, S. Ikeda , *Chem. Lett.*, (1978) 1411.
- [77] H. Eckhardt, *J. Chem. Phys.*, **79**, 2085 (1983).
- [78] T. Nishioka, K. Suruga, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L953 (1994).
- [79] K. Suruga, N. Natsume, T. Nishioka, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Synth. Met.*, **69**, 19 (1995).
- [80] S. Kuroda, M. Tokumoto, N. Kinoshita, H. Shirakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 693 (1982).
- [81] S. Kuroda, H. Shirakawa, *Solid State Commun.*, **43**, 519 (1982).

- [82] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol. Chem.*, **179**, 1565 (1978).
- [83] A. Snow, P. Brant, D. Weber, N.-Y. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 263 (1979).
- [84] J. C. W. Chien, F. E. Karasz, G.E. Wnek, A. G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 45 (1980).
- [85] P. Bernier, M. Rolland, C. Linaya, M. Disi, *Polymer*, **21**, 7 (1980).
- [86] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979); *Phys. Rev.*, **B22**, 2099 (1980).
- [87] M. J. Rice, *Phys. Lett.*, **71A**, 152 (1979).
- [88] H. Takayama, Y.R. Lin-Liu, K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21**, 2388 (1980).
- [89] I.B. Goldberg, H.R. Crowe, P. R. Newman, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **70**, 1132 (1979).
- [90] B. R. Weinberger, E. Ehrenfreund, A. Pron, A. J. Heeger, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4749 (1980).
- [91] M. Nechtschein, F. Devreux, R. L. Green, T.C. Clarke, G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 356 (1980).
- [92] 日本化学会 編, 季刊 化学総説 35; π 電子有機固体, 学会出版センター (1998).
- [93] Y. W. Park, M. A. Druy, C.K. Chiang, , A. G. MacDiarmid, A.J. Heeger, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 195, (1979).
- [94] C.R. Fincher, Jr., D.L. Peebles, A.J. Heeger, M.A. Druy, Y. Matsumura, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Solid State Commun.*, **27**, 489 (1978).
- [95] 赤木和夫, 高分子, **44**, 456 (1995)
- [96] H. Shirakawa, Y.-X. Zhang, K. Mochizuki, K. Akagi, H. Kyotani, Y. Tanabe, *Synth. Met.*, **41**, 13 (1991).
- [97] K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, Y. Tanabe, *Synth. Met.*, **28**, D1 (1989).
- [98] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, *Jpn. J. App. Phys.*, **39**, 125 (1990).
- [99] K. Akagi, K. Sakamaki, H. Shirakawa, H. Kyotani: *Synth. Met.*, **69**, 29 (1995)
- [100] T. Woerner, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, *J. Polym. Chem., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 305 (1982).

- [101] T. Woerner, A. G. MacDiarmid, A. Feldblum and A. J. Heeger,
J. Polym. Chem., Polym. Lett. Ed., **22**, 119 (1984).
- [102] M. Ozaki, Y. Ikeda, T. Akakawa, *J. Polym. Chem., Polym. Lett. Ed.*, **21**,
989 (1983).
- [103] Y. Yamashita, S. Nishimura, K. Shimamura, K. Monobe, *Makromol. Chem.*, **187**,
1757 (1986).
- [104] K. Araya, A. Mukon, T. Narahara, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **17**,
247 (1987).
- [105] K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukon, T. Narahara,
Synth. Met., **17**, 241 (1987).
- [106] A. Montaner, M. Rooland, J. L. Sauvvajol, M. Galtier, R. Almairac, J. I. Ribet,
Polymers, **29**, 1101 (1988).
- [107] 朴 光哲, 1998 年筑波大学工学研究科博士論文