

第3章 等方性反応場でのポリアセチレン超薄膜の合成と性質

3-1 序論

ポリアセチレンは π 電子が分子鎖に沿って非局在化すると大きな電気伝導が期待される。ドナーやアクセプターをドーピングすると、結合交替の不整部分が荷電ソリトンとなって分子鎖に沿って移動し、導電性高分子となる。分子鎖内の伝導機構は分子の末端で終了するが、分子間の伝導機構も導電率に重要な役割を果たす。ポリアセチレン薄膜は合成中にポリエチレン鎖の結晶化（相分離）が起こり、他の高分子では見られない伸びきり結晶のフィブリル構造をとっている。この不溶不融であるフィブリル構造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。しかし、最も触媒活性の高いTi(*O*-*n*-Bu)₄-Et₃Al系 Ziegler-Natta 触媒を用いて合成したポリアセチレン薄膜においても薄膜のフィブリル構造は無秩序に絡み合っているため、フィブリル間の接触抵抗により導電率が抑えられる [1, 2]。そこで、ポリアセチレンの単結晶を得られない現段階では、ポリアセチレンのフィブリル構造を高度に配向させることが、高導電性達成のための最大の課題となる。

これまでフィブリルを配向化させる方法として、(1) 等方性薄膜に対する機械的延伸法 [3-9]と、(2) 異方性反応場でフィブリルを重合時に直接配向させる方法（エピタキシャル重合法 [10-13]、液晶重合法 [14-17]）などが開発されている。一方、近年、等方性反応場で合成した薄膜は膜厚が薄くなるほど、Figure 3-1 に示すように、フィブリルの面内配向効果が強まることが明らかにされた [6, 18]。すなわち、薄膜中でのフィブリルの配向は三次元的乱雑さから二次元的な面内配向に変化する。したがって、より薄いフィルムの導電率はさらに増加することが期待される。そこで、本研究では、まず膜厚が1000Å以下の超薄膜を合成し、その合成条件や物性を評価した。

3 章 等方性反応場でのポリアセチレン超薄膜の合成と性質

ポリアセチレン薄膜の吸収スペクトルから推定したバンドギャップ (ΔE_G) の値はトランス型で 1.5 ~ 2 eV、シス型で 2 ~ 2.5 eV である [19-27]。したがって、 π 電子が分子鎖に沿って非局在化するのは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。これは第 1 章序論の 1-3 節に述べたように、シス型ポリアセチレンは主鎖に不整部を持たないことに起因する。

そこで、本研究では高いシス含有率の超薄膜の合成を行った。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可視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。

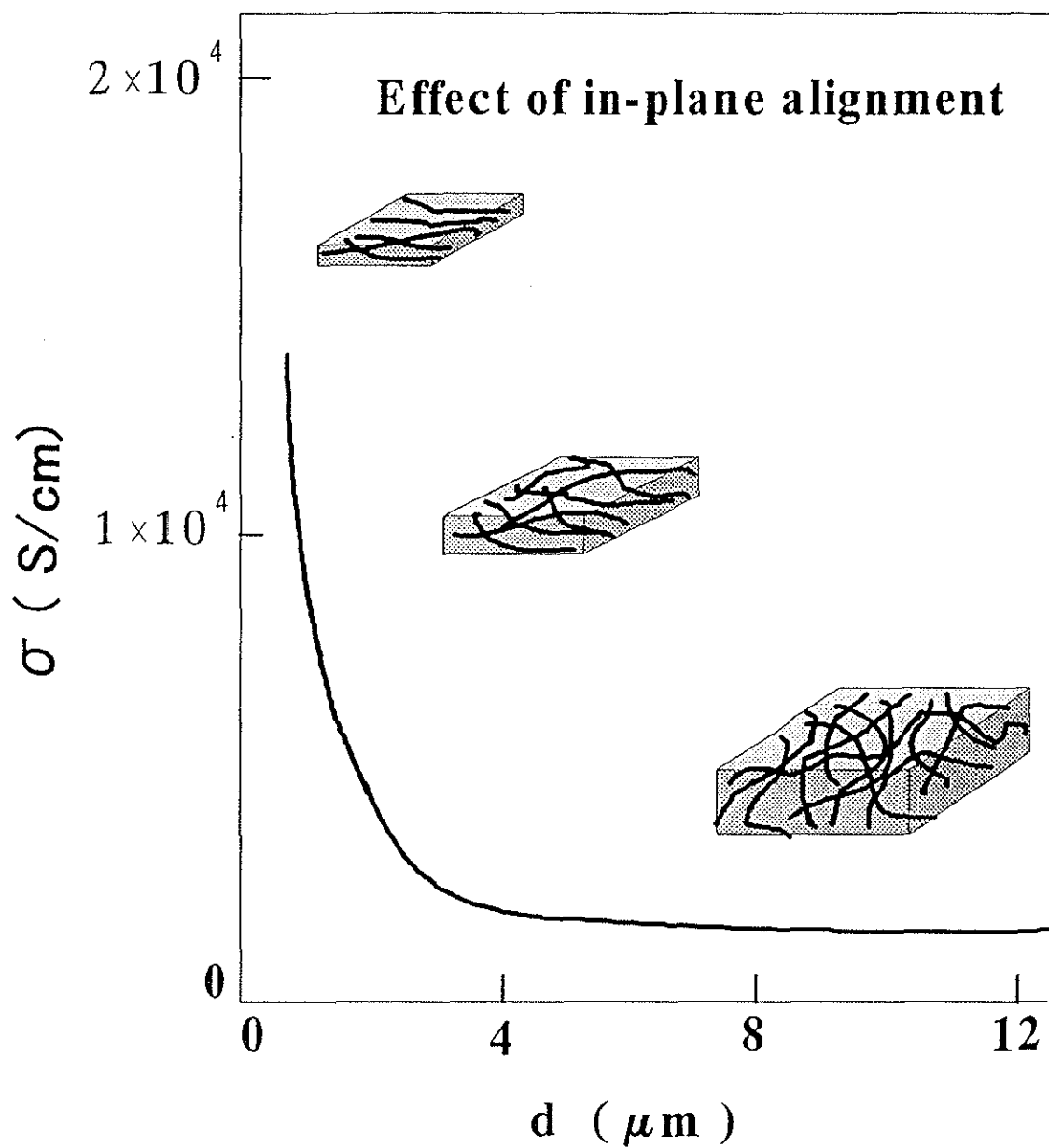


Figure 3-1 Relationship between electrical conductivity (σ) of iodine-doped unstretching $(\text{CH})_x$ films and film thickness (d).

3-2 ポリアセチレン超薄膜の合成

3-2-1 合成条件（触媒液膜の厚さ、アセチレン重合圧）の評価

ポリアセチレン薄膜の膜厚 (d) は、触媒の液膜の厚さ (d_{cat})、重合時間 (t)、及びアセチレンの重合圧 (P_0) など三つの合成条件を調節することによって、数百 nm から数 mm まで広い範囲で調節が可能である [32]。本研究では、まず重合時間を 30 分間で一定し、触媒の液膜の厚さを約 3 ~ 100 μm 、アセチレンの重合圧を約 500 Torr (高圧) に固定し、または約 20 Torr (低圧) として一連の重合を行い、超薄膜の最適な合成条件を調べた。

(1) 薄膜の合成

三方コック付きの容積約 100 ml のシュレンク型フラスコをアルゴンで置換した後、これに溶媒クメンを加え、さらに $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ と Et_3Al をこの順に加え、均一系触媒溶液を調製した。触媒の調製条件を $[\text{Al}] / [\text{Ti}] = 4$ 、 $[\text{Ti}] = 0.1 \text{ mol/l}$ と一定にした。室温で一時間の熟成、または、さらに 150 $^\circ\text{C}$ の温度で高温熟成を行った。熟成後の触媒溶液にクメンを適量加え、触媒溶液の濃度をさらに希釈した。シュレンクの内壁に触媒溶液を塗布しながら、アセチレンの導入の直前に溶媒を真空脱気することで高濃度の触媒液膜を得た (脱溶媒法 [4])。この時、ガラス上の触媒液膜の厚さ (d_{cat}) は、触媒溶液に加えた $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ と Et_3Al の量及び内壁に塗布した触媒液膜の面積から算出した。重合は -77 $^\circ\text{C}$ で 30 分間、アセチレン重合圧 500 Torr または 20 Torr の条件で行った。重合後、薄膜は -10 $^\circ\text{C}$ に冷やしたトルエンで十分に洗浄し、真空乾燥した。室温熟成した触媒で合成した薄膜を S 型、高温熟成後の触媒で合成した薄膜を N 型の薄膜とする。

(2) 合成条件（触媒液膜の厚さ、重合圧）と薄膜の膜厚との関係

ポリアセチレン薄膜の膜厚は触媒液膜の厚さが薄くなるほど薄くなる。また、触媒液膜の厚さが一定の場合、アセチレンの重合圧が低圧ほど薄い薄膜が合成される。

(Figure 3-2-a)

(3) 重合圧と薄膜のシス含有率との関係

高濃度触媒表面での急激なアセチレン重合のため、反応熱が発生する。このため、ポリアセチレンはシス型からトランス型へと異性化する。低いアセチレン圧で重合を行うと、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。ところが、実際に重合を行った結果は予想と逆になった。高いアセチレン圧で合成した薄膜の方がシス含有率が高くなった。(Figure 3-2-b)

(4) 超薄膜の最適な合成条件とその回収

アセチレンの重合圧を約 20 Torr かつ、触媒液膜が約 5 μm の薄い高濃度の触媒表面で重合を行った結果、膜厚が 0.1 μm の超薄膜ポリアセチレンフィルムを合成することができた。合成した超薄膜は -10 $^{\circ}\text{C}$ に冷やしたトルエンで十分に洗浄した後、Figure 3-3-a に示すような窓付きのテフロンシート上に展開し、室温で真空乾燥した。乾燥後の薄膜は異性化を防ぐためフリーザー内（約 -20 $^{\circ}\text{C}$ ）で保存した。その合成条件と物性を Table 3-1 にまとめる。

(5) 超薄膜の吸収スペクトル

得られた超薄膜の吸収スペクトルを Figure 3-3-b に示す。N 型と S 型の超薄膜の吸収スペクトルには、シス吸収帯の幅や最大吸収位置に差異が見られなかった。低い重合圧で合成した超薄膜では、共役鎖の長さやその分布はほぼ同じであると考えられる。しがし、膜の強さについては、S 型超薄膜の方が脆くかった。これは S 型薄膜は嵩密度の低いフィブリル構造からできていることで説明がつく。

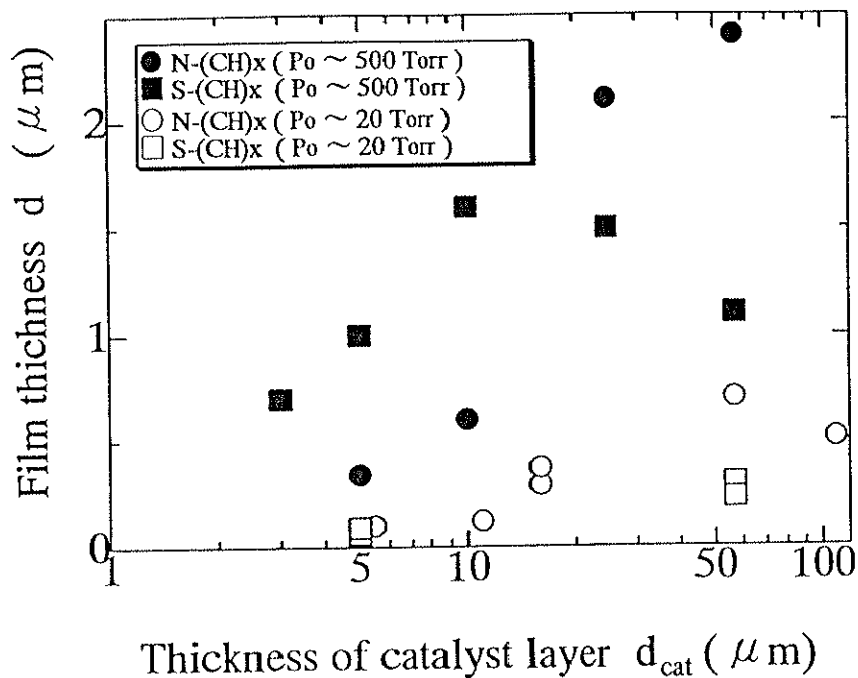


Figure 3-2-a Relationship between film thickness (d) and thickness of catalyst layer (d_{cat}).

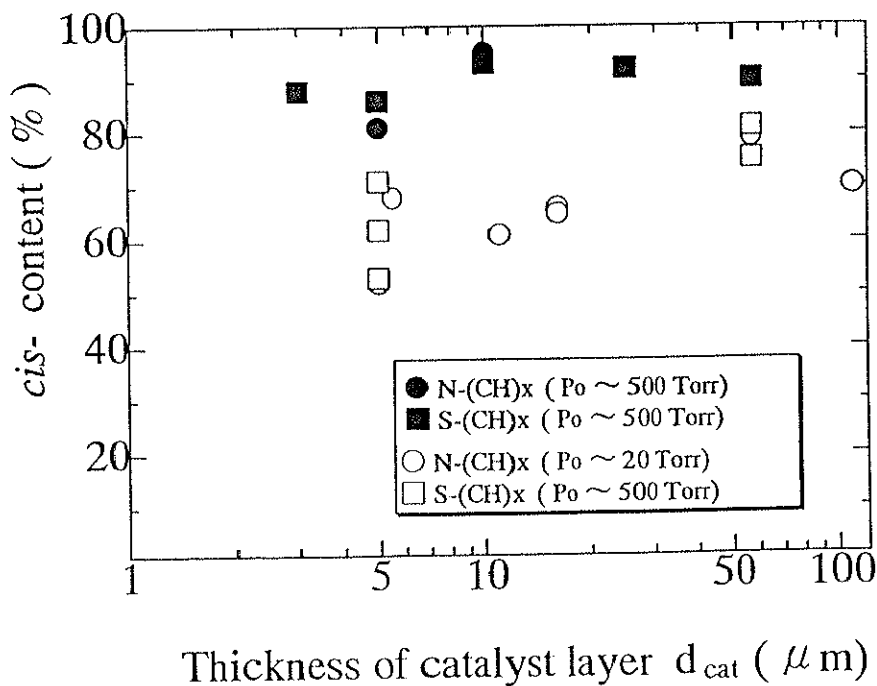


Figure 3-2-b Dependence of *cis*-content of $(\text{CH})_x$ film between high polymerization pressure of acetylene ($P_0 \sim 500$ Torr) and low polymerization pressure of acetylene ($P_0 \sim 20$ Torr).

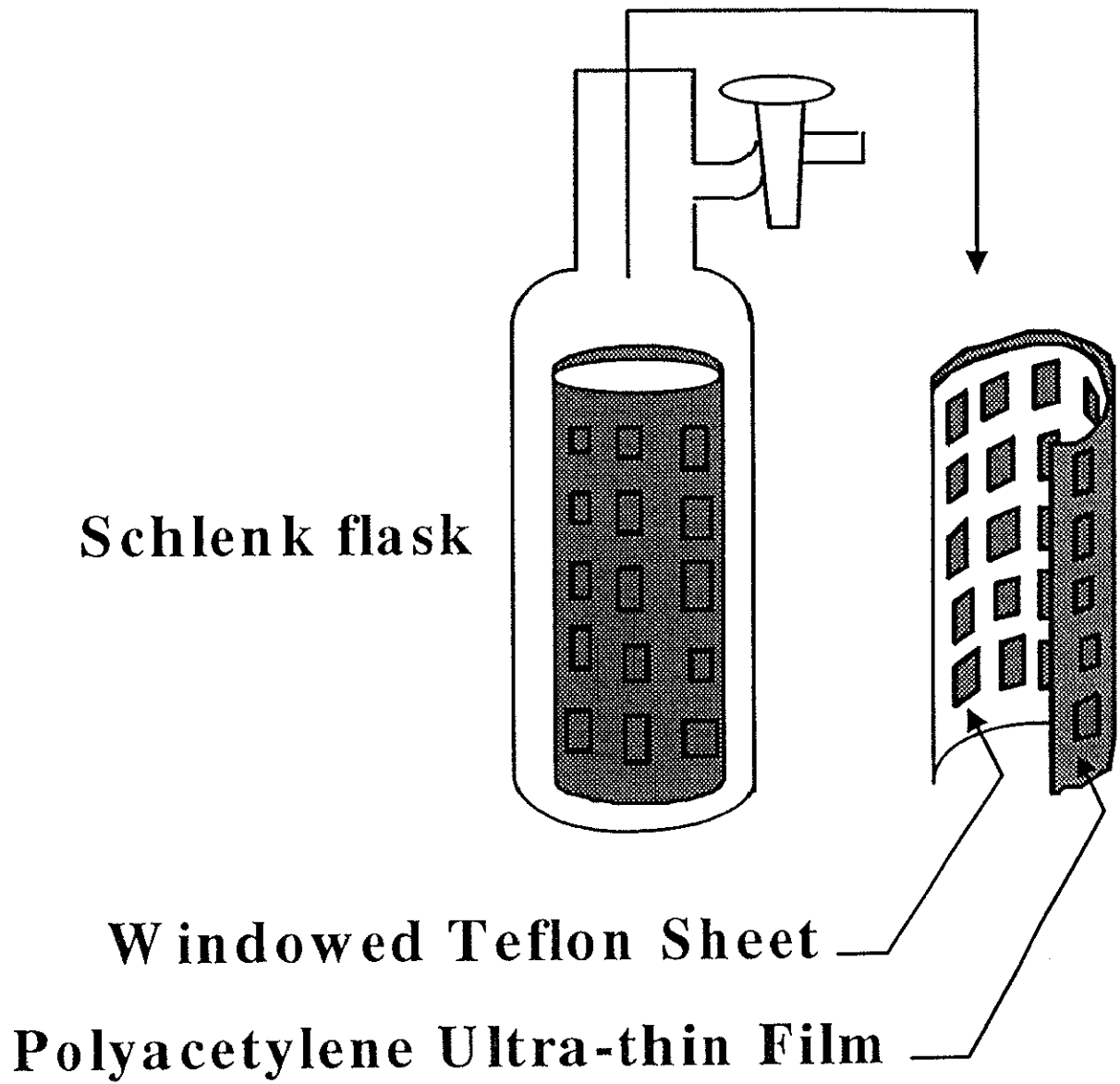


Figure 3-3-a Striping a $(\text{CH})_x$ ultra-thin film from a reactor wall

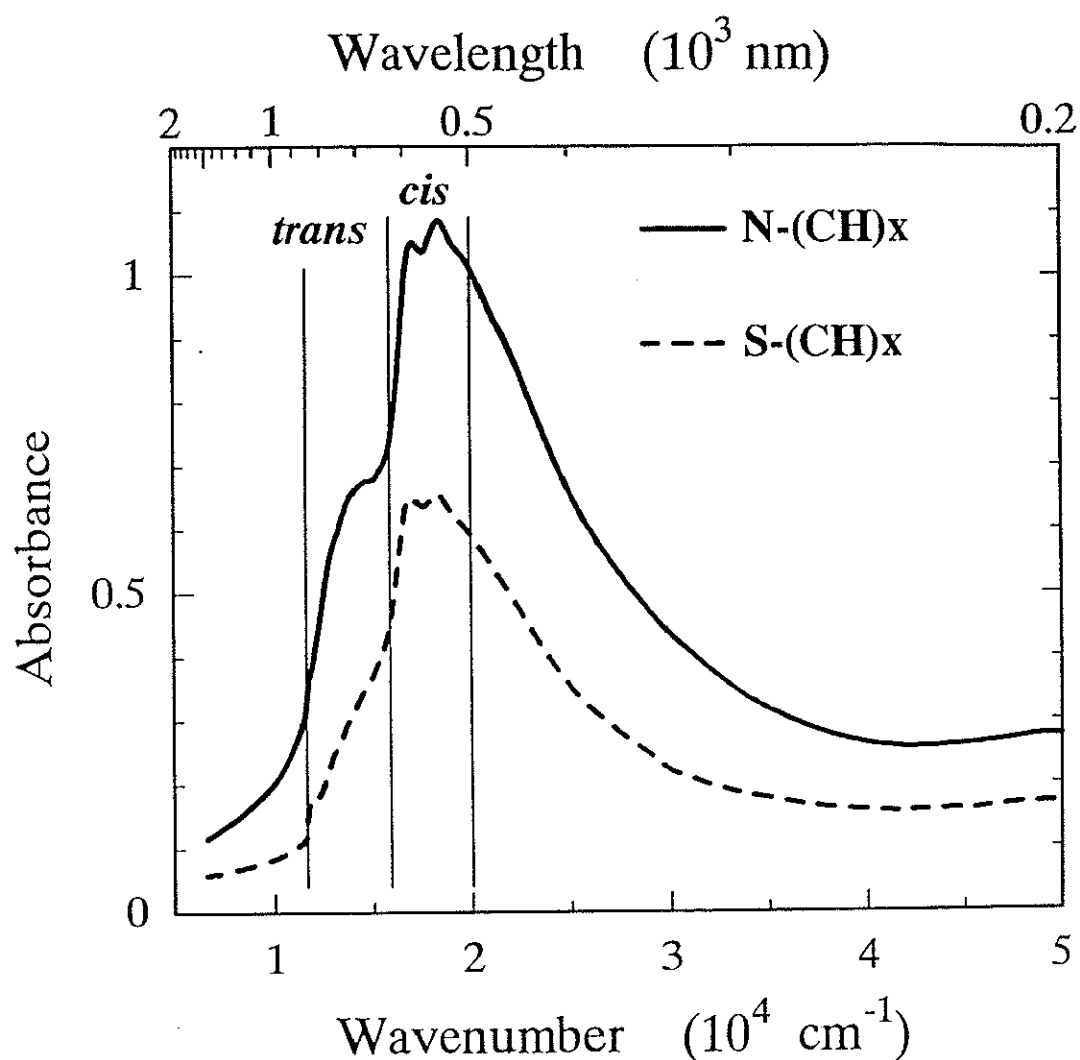


Figure 3-3-b Absorption spectra of N-(CH)_x ultra-thin film and S-(CH)_x ultra-thin film synthesized under low acetylene pressure ($P_0 \sim 20$ Torr).

Table 3-1 Synthetic conditions and properties of (CH)_x ultra-thin films with thickness $d \approx 1000 \text{ \AA}$

Film	P_0 (Torr)	d_{cat} (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min.)	cis-content (%)	(I ₂ doped) σ (S/cm)
N-(CH) _x	23	5.5	-77	30	68	~ 1200
S-(CH) _x	20	5.0	-77	30	62	~ 600

3-2-2 薄膜の膜厚とシス含有率との関係

合成した薄膜のシス含有率は、フィルムの膜厚が薄くなるほど低下した。重合圧が低いときに、このような現象は顕著に現れた (Figure 3-4)。これは、薄膜が薄すぎると熱異性化が容易に起こるためと考えられる。

3-2-3 薄膜の膜厚と導電率との関係

得られた超薄膜の膜厚が 1000\AA ($0.1\ \mu\text{m}$) 以下になっても、その導電率は予想値 ($10^4\ \text{S/cm}$) より低かった (Figure 3-5)。これは、薄膜が薄すぎるほど熱異性化が起こりやすく、そのため、有効共役鎖長が短くなったためと考えられるが、超薄膜においてはフィブリルの面内配向効果が現れなかったことも考えられる。

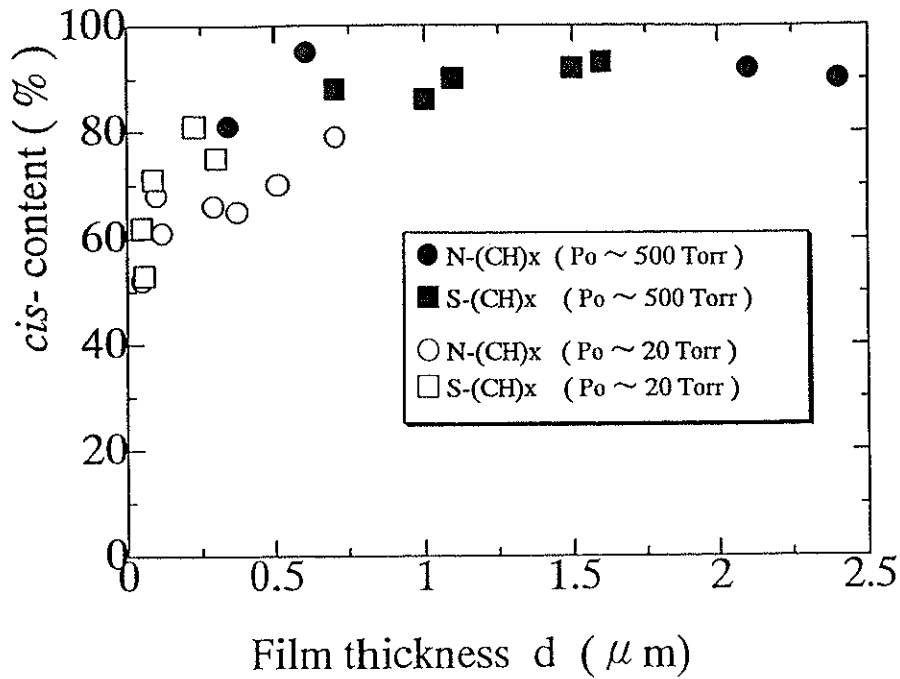


Figure 3-4 Relationship between *cis*-content of films and film thickness (d)

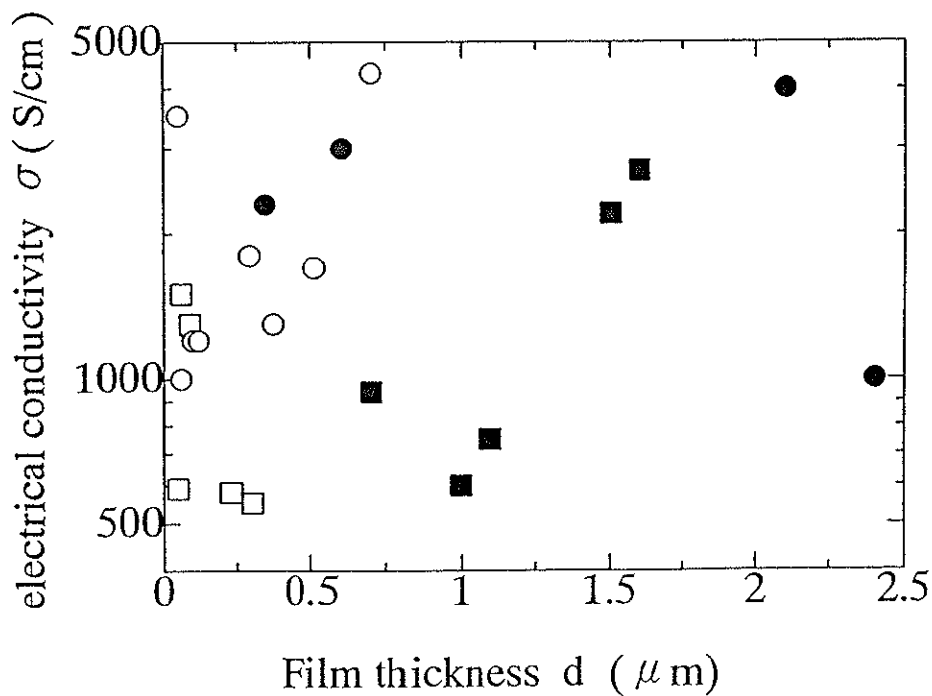


Figure 3-5 Relationship between electrical conductivity (σ) of iodine-doped $(\text{CH})_x$ films and film thickness (d).
(Meanings of \bullet , \blacksquare , \circ and \square were the same as those in Figure 3-4)

3-3 高シス含有率の超薄膜の合成

前節で述べたように、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。ところが、高いアセチレン圧力で重合を行った方が高シス含有率薄膜が合成できた。そこで、本研究では、重合時間を30分間から2~3分間に短縮し、触媒液膜の厚さを $5\mu\text{m}$ 更に薄くし、逆にアセチレン重合圧を約700 Torrの高圧にして、超薄膜の合成を行った。触媒の失活を防ぐため、本実験では、触媒を調製する器具や重合用シュレンクなどを十分に洗浄し、重合用アセチレンガスも予め精製した。また、S型薄膜の強度は比較的弱かったので、本実験では高い嵩密度のグローブラー構造を持つN型超薄膜を合成した。

3-3-1 合成条件（アセチレン重合圧）の評価

$\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒を用い、クメンを溶媒として、 $[\text{Al}] / [\text{Ti}] = 4$, $[\text{Ti}] = 0.1 \text{ mol} / \text{l}$ の均一系触媒液を調整した。これを熱処理した後、触媒液に適量の溶媒を加えて希釈した。重合温度 (T) $-77\text{ }^\circ\text{C}$ 、重合時間 (t) 1分間、アセチレン重合開始圧 (P_0) 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 (d_{cat}) を約 $1.5\mu\text{m}$ にし、その表面で重合を行った結果、膜厚 (d) 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。一方、同様な触媒の調製、熟成条件で、所定量の触媒を用い、触媒液膜の厚さを約 $1.5\mu\text{m}$ にし、重合温度 $-77\text{ }^\circ\text{C}$ 、重合時間 5分間、アセチレン重合開始圧を11 Torrとし重合を行った結果、同じく膜厚が $500\text{\AA}\sim 1000\text{\AA}$ の高シス含有率の超薄膜が合成した。合成した超薄膜は $-77\text{ }^\circ\text{C}$ に冷やしたトルエンで洗浄、回収した。合成条件と超薄膜のシス含有率 (*cis* %) 及び導電率 (σ) を Table 3-2 にまとめる。

3-3-2 超薄膜の吸収スペクトル

二種類の超薄膜の紫外可視吸収スペクトルを測定した。Figure 3-6 に示すように、高圧で合成した超薄膜の方がシス吸収帯の幅が狭くなっている。この吸収帯の幅の広さはポリアセチレンの有効共役鎖長の分布に依存している[19-24]。これにより、高圧で合成した超薄膜の方が、共役鎖長さが均一であることが示唆される。これは、アセチレンの重合速度は重合圧力が高くなるほど速くなり、速度論的生成物であるシス型が優先的に生成し、そのため、共役鎖長を一様にそろっていると考えられる。

3-3-3 重合圧力とシス含有率との関係

高いシス含有率の超薄膜は膜厚が 1000\AA 以下になると、洗浄、回収するときに熱異性化が起こりやすい、一連の物性を評価するため、膜厚が $1000\text{\AA} \sim 1500\text{\AA}$ になる超薄膜を合成した。重合圧力 (P_0) 及び触媒液膜の厚さ (d_{cat}) を約 12Torr と $5.5\mu\text{m}$ 、及び 700Torr と $1.5\mu\text{m}$ として、重合温度 (T) を -77°C 、 0°C 及び室温とした。重合時間 (t) は重合温度の増加と共に短くして重合を行った。これにより膜厚が $1000\text{\AA} \sim 1500\text{\AA}$ の超薄膜を合成した。高圧及び低圧で合成した超薄膜の合成条件とそのシス含有率、導電率 (σ) を Table 3-3 及び Table 3-4 にまとめる。重合温度と超薄膜のシス含有率との関係を Figure 3-7 に示す。これより、高圧で合成した薄膜の方がシス含有率が高くなることが分かった。

高いアセチレン圧で重合を行うと、高濃度触媒表面での急激なアセチレン重合のために発生する反応熱により、ポリアセチレンはシス型からトランス型へと熱異性化し、合成した薄膜はシス含有率が落ちると予想される。一方、低いアセチレン圧で重合を行った場合、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、実験の結果では低いアセチレン圧(約 10 Torr) で合成した薄膜の方が、高圧(約 700 Torr) 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へと異性化するためと推察される。そのため、ポリエン鎖はトランス型のセグメン

トが多くなり、薄膜のシス含有率は低下すると考えられる。

3-3-4 重合温度と超薄膜の吸収スペクトル

重合圧力 (P_0) を約 700 Torr または 12 Torr として、重合温度 (T) を $-77\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 及び室温とした場合の超薄膜の吸収スペクトルを Figure 3-8 と Figure 3-9 に示す。高圧で合成した超薄膜の吸収スペクトルの変化は、Figure 3-8 に示すように、重合温度が $-77\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 及び室温へと高くなるにつれて、トランス吸収帯の強度比は次第に増加する。低圧で合成した場合でも同じような吸収強度の変化が見られた (Figure 3-9)。Figure 3-9 のシス吸収帯の 17100 cm^{-1} と 18300 cm^{-1} の二つ吸収帯を Figure 3-10 に拡大した。この二つの吸収帯は重合温度が高くなるにつれ長波長側へシフトした。これは低圧で重合を行った場合、反応速度定数 k は重合温度に大きく影響されることを意味する。

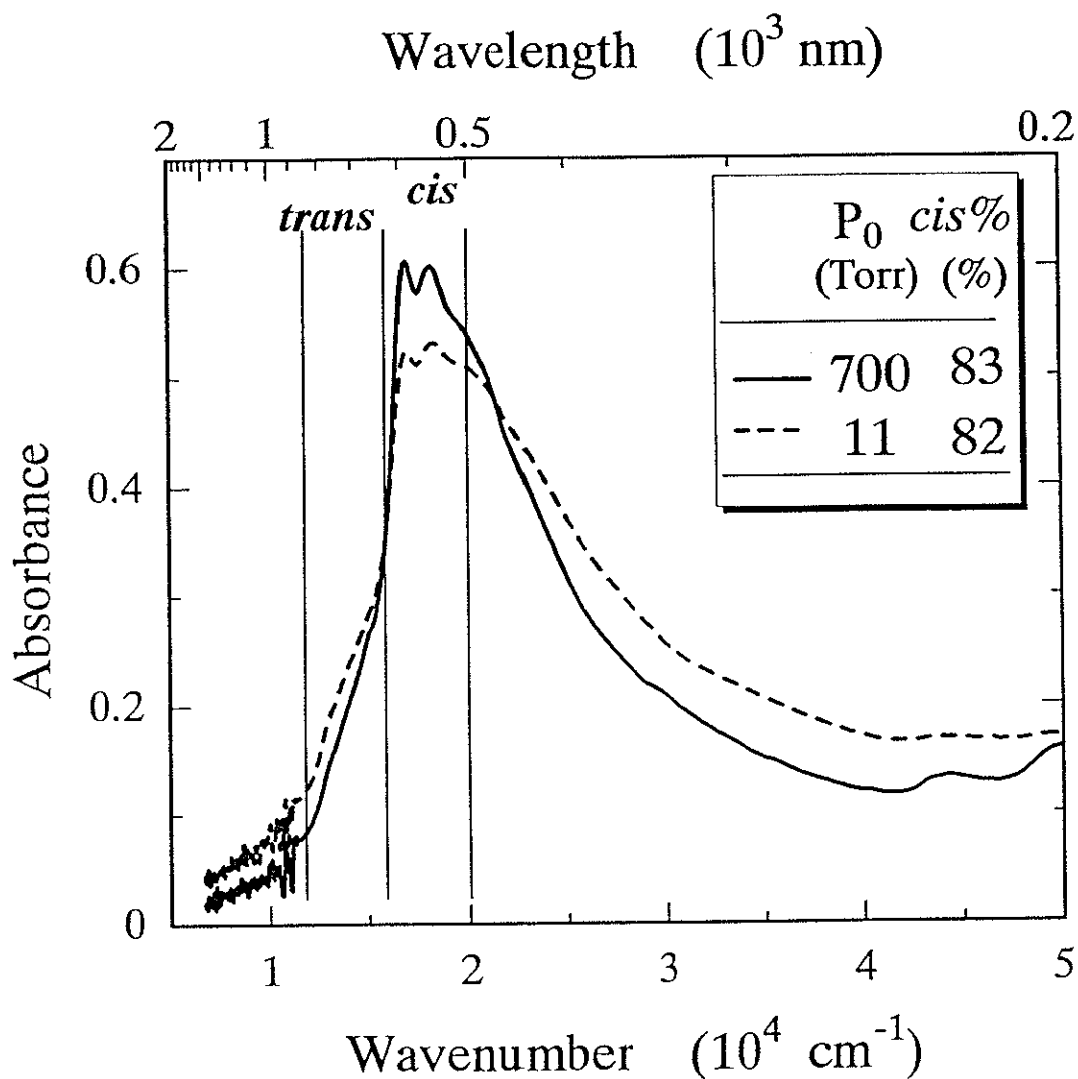


Figure 3-6 Absorption spectra of $N-(CH)_x$ ultra-thin films ($d = 500 \sim 1000 \text{ \AA}$) synthesized under $P_0 \approx 700 \text{ Torr}$ and $P_0 \approx 11 \text{ Torr}$.

Table 3-2 Synthetic conditions and properties of $N-(CH)_x$ ultra-thin films with thickness ($d = 500 \sim 1000 \text{ \AA}$).

Run	P_0 (Torr)	d_{cat} (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min.)	<i>cis</i> -content (%)	(I_2 -doped) σ (S/cm)
HP	700	1.5	-77	1	83	~ 1500
LP	11	5.5	-77	5	82	~ 1200

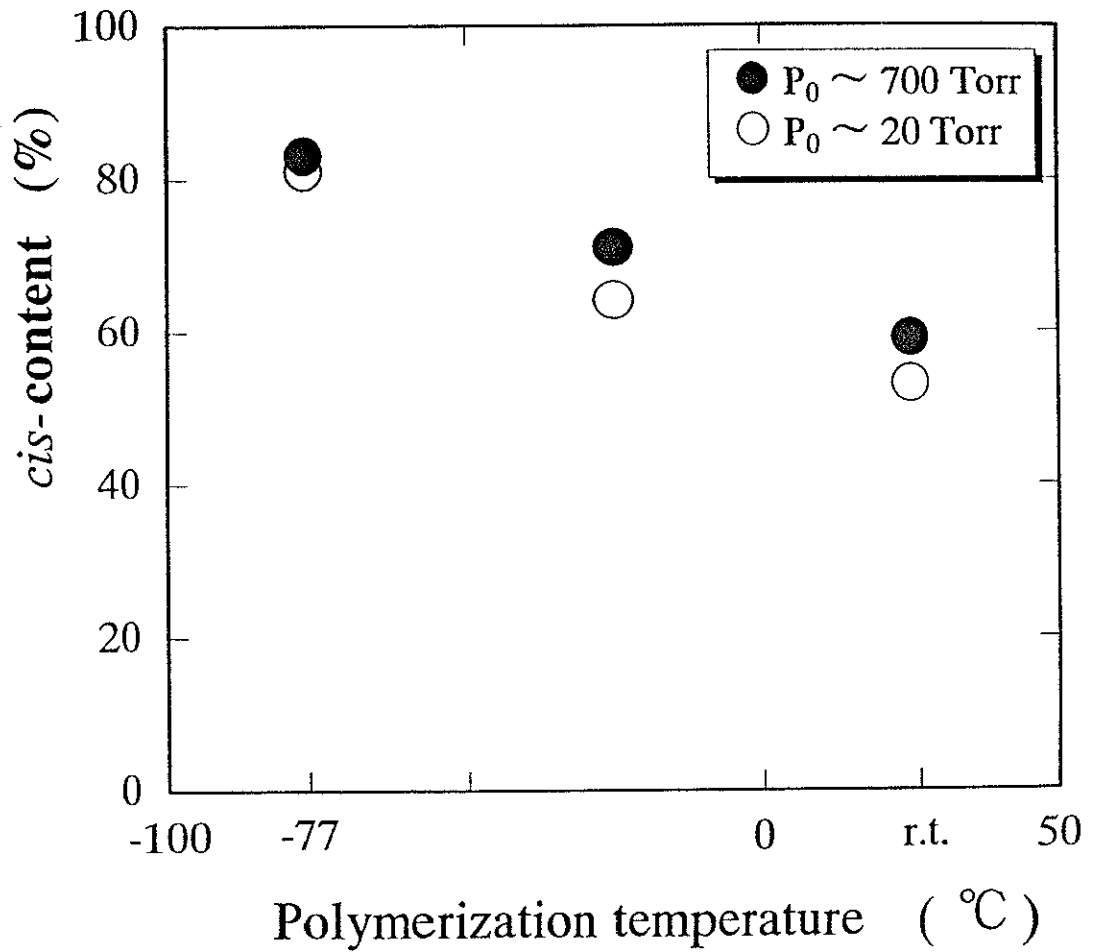


Figure 3-7 *Cis*-content of $N-(CH)_x$ ultra-thin films synthesized under different polymerization temperature (T) with high and low acetylene pressure.

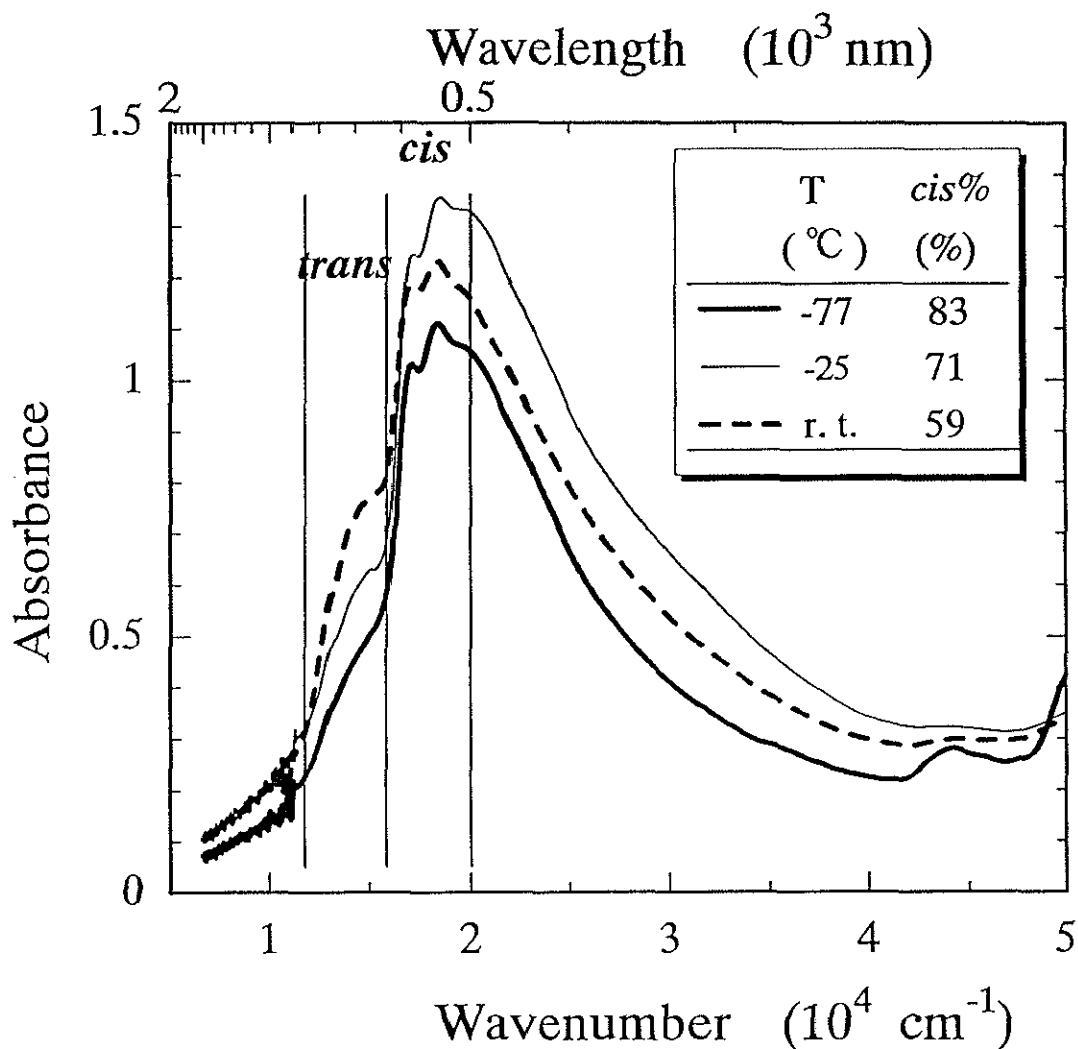


Figure 3-8 Absorption spectra of $N-(CH)_x$ ultra-thin films ($d = 1000 \sim 1500 \text{ \AA}$) synthesized under variant polymerization temperature (T) with high acetylene pressure ($P_0 \approx 700 \text{ Torr}$).

Table 3-3 Synthetic conditions and properties of $N-(CH)_x$ ultra-thin films with thickness ($d = 1000 \sim 1500 \text{ \AA}$) under $P_0 \cong 700 \text{ Torr}$.

Run	T (°C)	d_{cat} (μm)	t (min.)	cis-content (%)	(I_2 -doped) σ (S/cm)
HP1	-77	1.5	3	83	~ 2500
HP2	-25	1.5	2	71	~ 1500
HP3	r.t.	1.5	1.5	59	~ 800

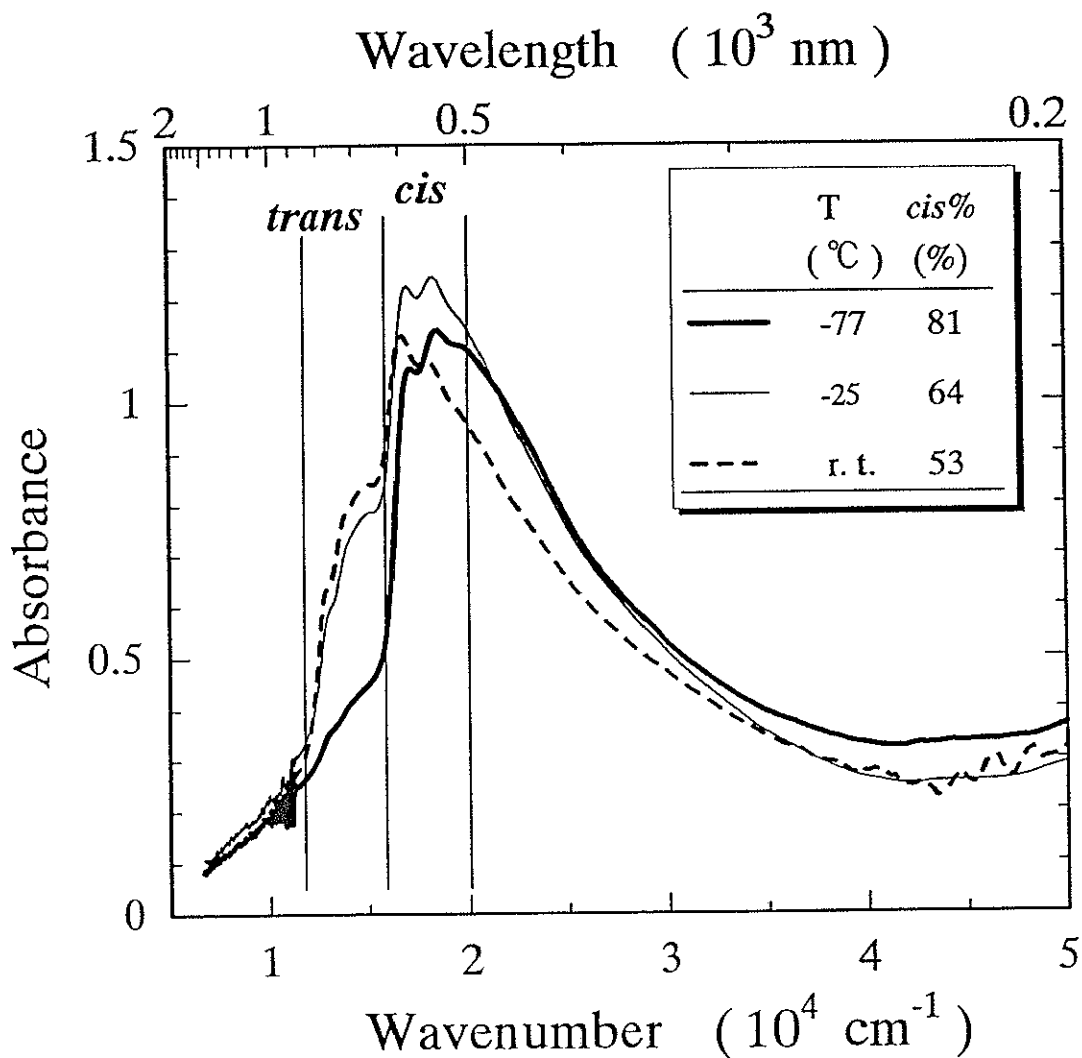


Figure 3-9 Absorption spectra of $N-(CH)_x$ ultra-thin films ($d = 1000 \sim 1500 \text{ \AA}$) synthesized under different polymerization temperature (T) with low acetylene pressure ($P_0 \approx 12 \text{ Torr.}$)

Table 3-4 Synthetic conditions and properties of $N-(CH)_x$ ultra-thin films with thickness ($d = 1000 \sim 1500 \text{ \AA}$) under $P_0 \approx 12 \text{ Torr.}$

Run	T ($^{\circ}\text{C}$)	d_{cat} (μm)	t (min.)	cis-content (%)	(I_2 -doped) σ (S/cm)
LP1	-77	5.5	23	81	~ 2500
LP2	-25	5.5	15	64	~ 1500
LP3	r.t.	5.5	8	53	~ 700

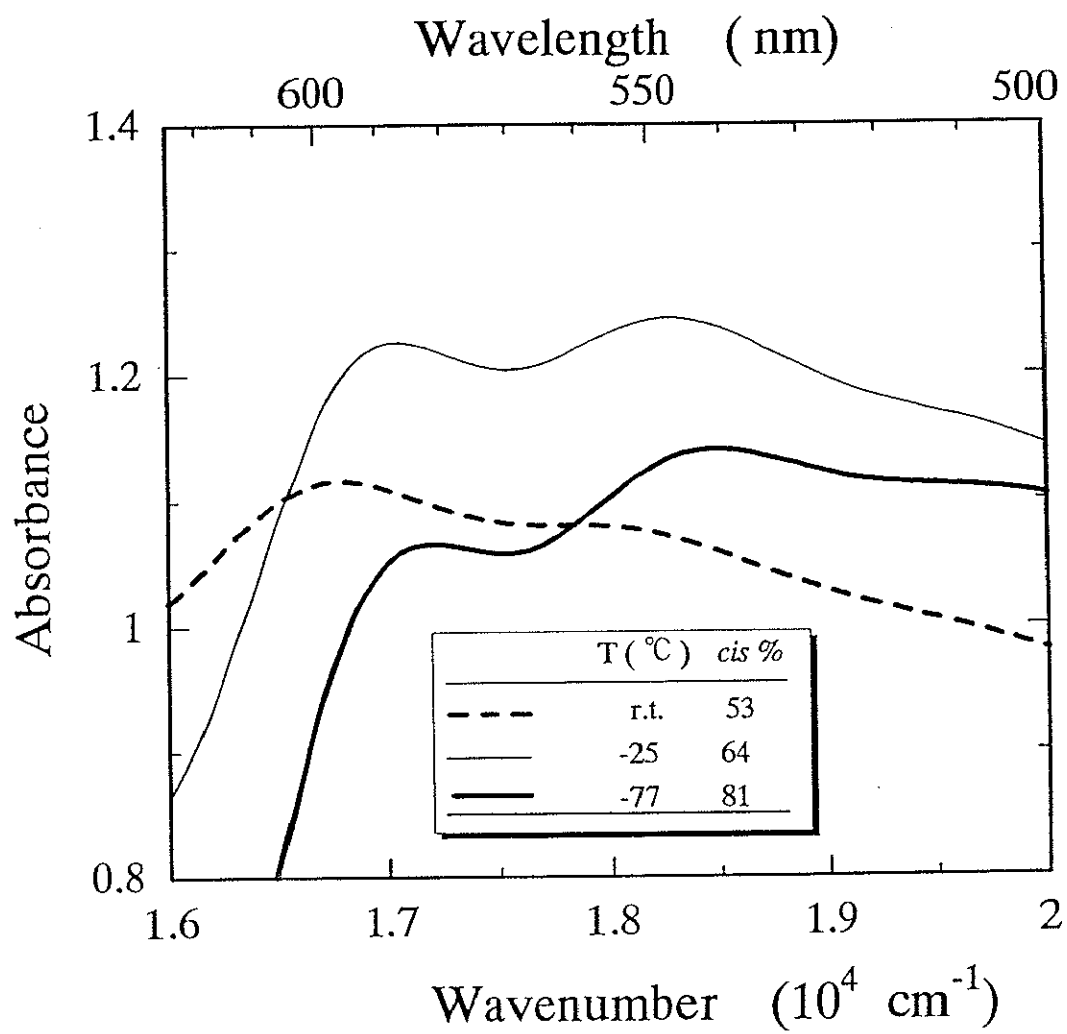


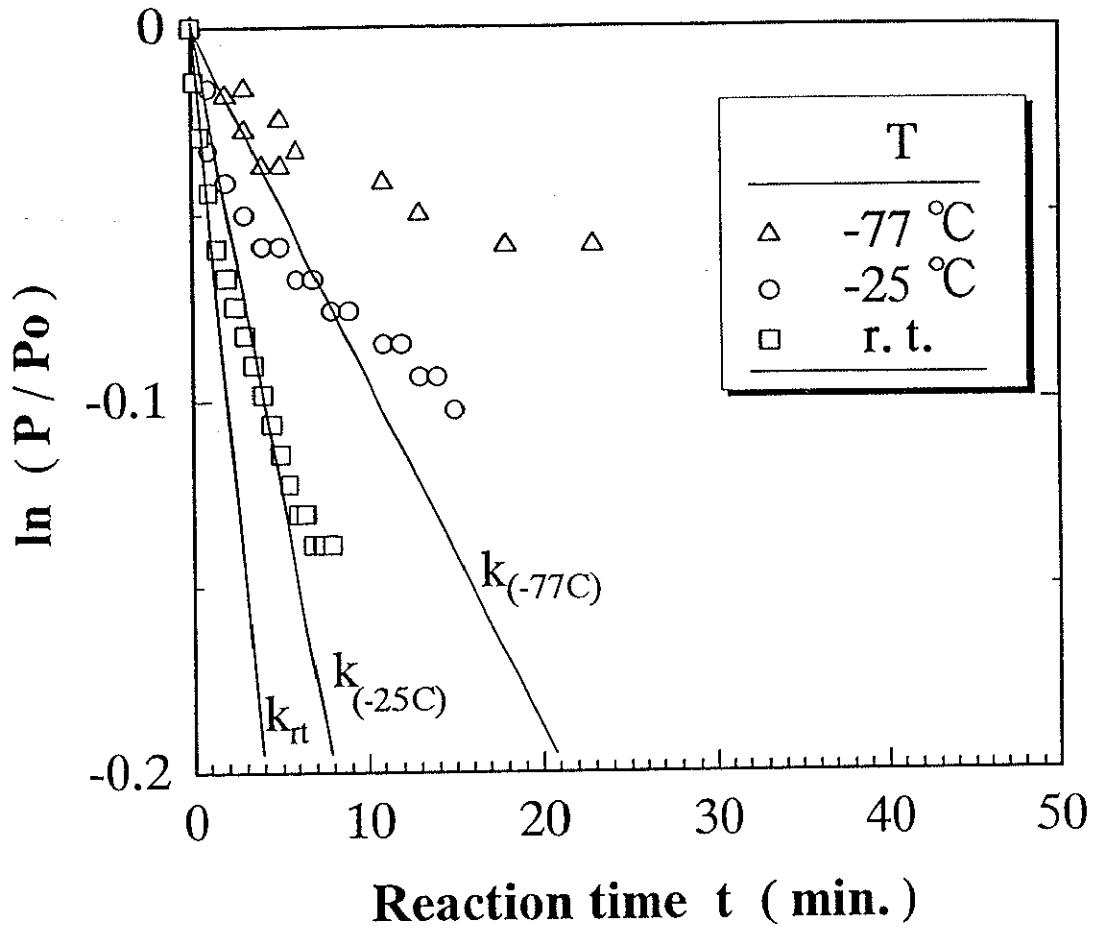
Figure 3-10 Magnified absorption spectra Figure 3-9.

3-4 アセチレン重合の活性化エネルギー

通常のアセチレンの重合では、高濃度触媒表面での急激な重合反応のために反応熱が発生する。そのため、反応系におけるガス圧は重合開始直後の暫く上昇する。しかし、低圧で重合を行ったところ、重合反応熱が比較的小さい、その現象は見られなかった。そこで、低圧重合の場合、重合反応の進行に伴う圧力の減少は、重合に消費されたアセチレンの量とみなすことができる。本実験では、アセチレンの重合開始圧 (P_0) を 12 Torr、重合温度を $-77\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 及び室温で重合を行い、一次速度反応式 $d[A]/dt = -k[A]$ を変形した $\ln(P/P_0) = -kt$ の式に従い、重合圧力の変化 $\ln(P/P_0)$ を重合時間 t に対してプロットし、各温度での重合速度定数 k を見積った。その結果を Figure 3-11 に示す。続いて、Arrhenius の式 $\ln k = \ln A - (E_a/RT)$ に従って、重合速度定数 $\ln k$ を重合温度 T^{-1} に対してプロットした (Figure 3-12)。その結果、アセチレン重合開始時の活性化エネルギー (E_a) を約 7.7 kJ/mol (1.84 kcal/mol)、頻度因子 A を約 $1.8 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ と算出した。

また、Chien らはトルエンを含む $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒溶液を用いてアセチレンの重合 ($P_0 = 456\text{ Torr}$, $t = 2\text{ hr.}$) を行い、反応中に生成したポリアセチレンの量によって一次速度反応式 $d[A]/dt = -k[A]$ と Arrhenius の式により、アセチレン重合開始から終了までの活性化エネルギー (E_a) を 4.2 kcal/mol と算出した [33]。これと比べて、アセチレン重合開始時の活性化エネルギー ($E_a = 1.84\text{ kcal/mol}$) はアセチレン重合開始から終了までの活性化エネルギー ($E_a = 4.2\text{ kcal/mol}$) より小さくなることが明らかになった。

ちなみに、ポリアセチレン薄膜のシーストランス熱異性化の活性化エネルギーは、脱溶媒法による薄膜が 28 kcal/mol (117.1 kJ/mol)、無溶媒法による薄膜が 25 kcal/mol (104.6 kJ/mol) と算出されている [34]。これと比較すると、アセチレン重合開始時の活性化エネルギー (E_a) はポリアセチレン薄膜の熱異性化の活性化エネルギーより一桁下回る (14分の1から15分の1) ことがわかった。

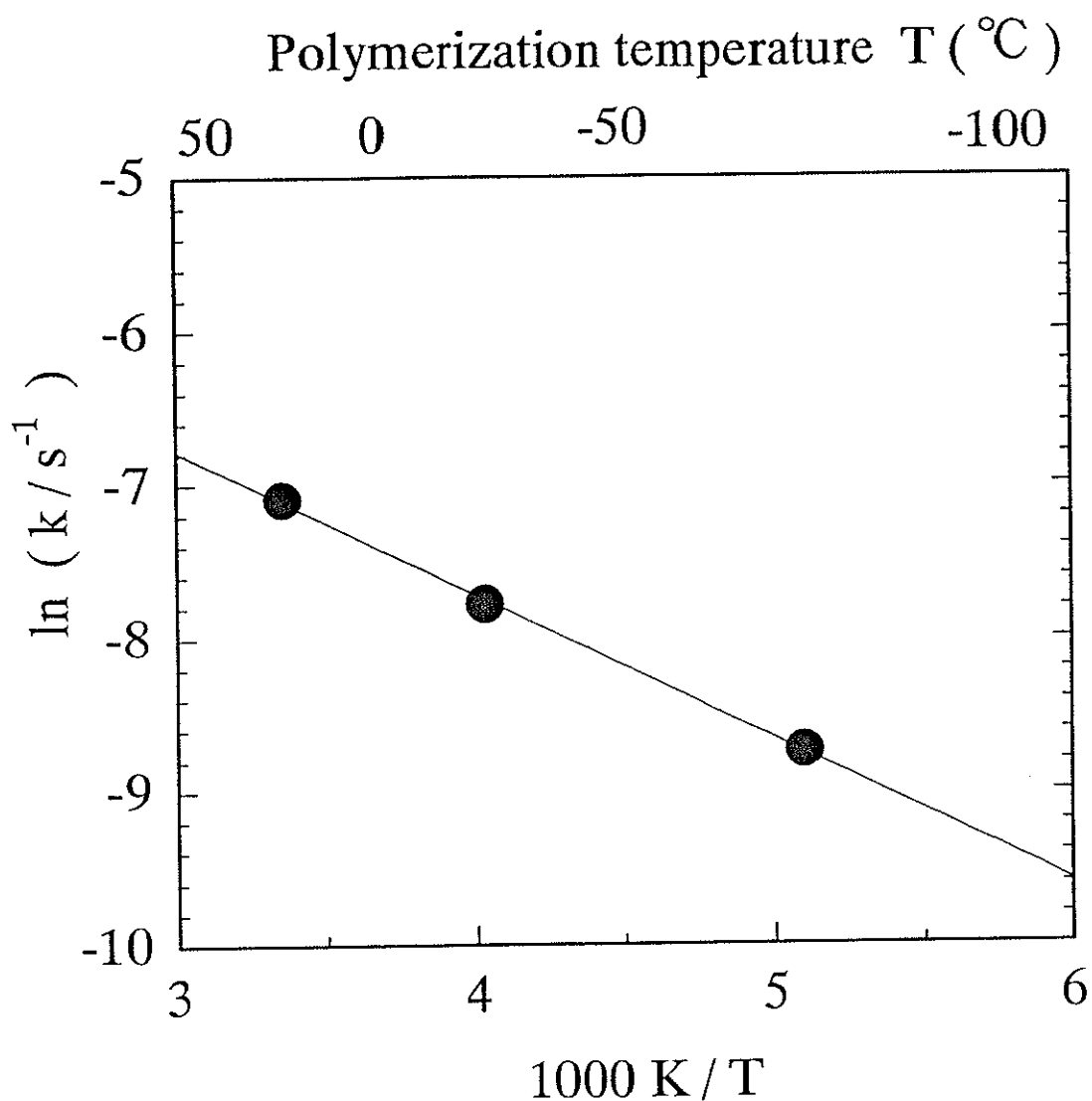


$$k_{(-77C)} \cong 1.6 \times 10^{-4} \quad (\text{s}^{-1})$$

$$k_{(-25C)} \cong 4.2 \times 10^{-4} \quad (\text{s}^{-1})$$

$$k_{(\text{r. t.})} \cong 8.3 \times 10^{-4} \quad (\text{s}^{-1})$$

Figure 3-11 Rate constant k during initial acetylene polymerization under low acetylene pressure $P_0 \approx 12$ Torr and $d_{\text{cat}} = 5.5 \mu\text{m}$.



$E_a \approx 7.7 \text{ kJ/mol}$ and $A \approx 1.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

were estimated by Arrhenius equation :

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

Figure 3-12 Plot of $\ln k$ vs. $1/T$ under $P_0 \approx 12 \text{ Torr.}$ and $d_{\text{cat}} = 5.5 \mu\text{m.}$

3-5 超薄膜のモルフォロジーと導電率との関係

クメンを重合溶媒として脱溶媒法で合成した通常の $N-(CH)_x$ 薄膜のモルフォロジーは、次の章に述べるようにグローブular構造になる。しかし、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により、得られた $N-(CH)_x$ 超薄膜のモルフォロジーは緻密なフィブリル構造になる。そのフィブリル直径は通常の溶媒法で合成した $N-(CH)_x$ 薄膜のそれより小さく、2分の1から3分の1であることが分かる。超薄膜の SEM 写真を Figure 3-13 に、通常の脱溶媒法と溶媒法による $N-(CH)_x$ 薄膜の SEM 写真を Figure 3-14(b)と(c)に示す。

膜厚が 1000\AA オーダーの超薄膜においても、Figure 3-15 に示すように、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。

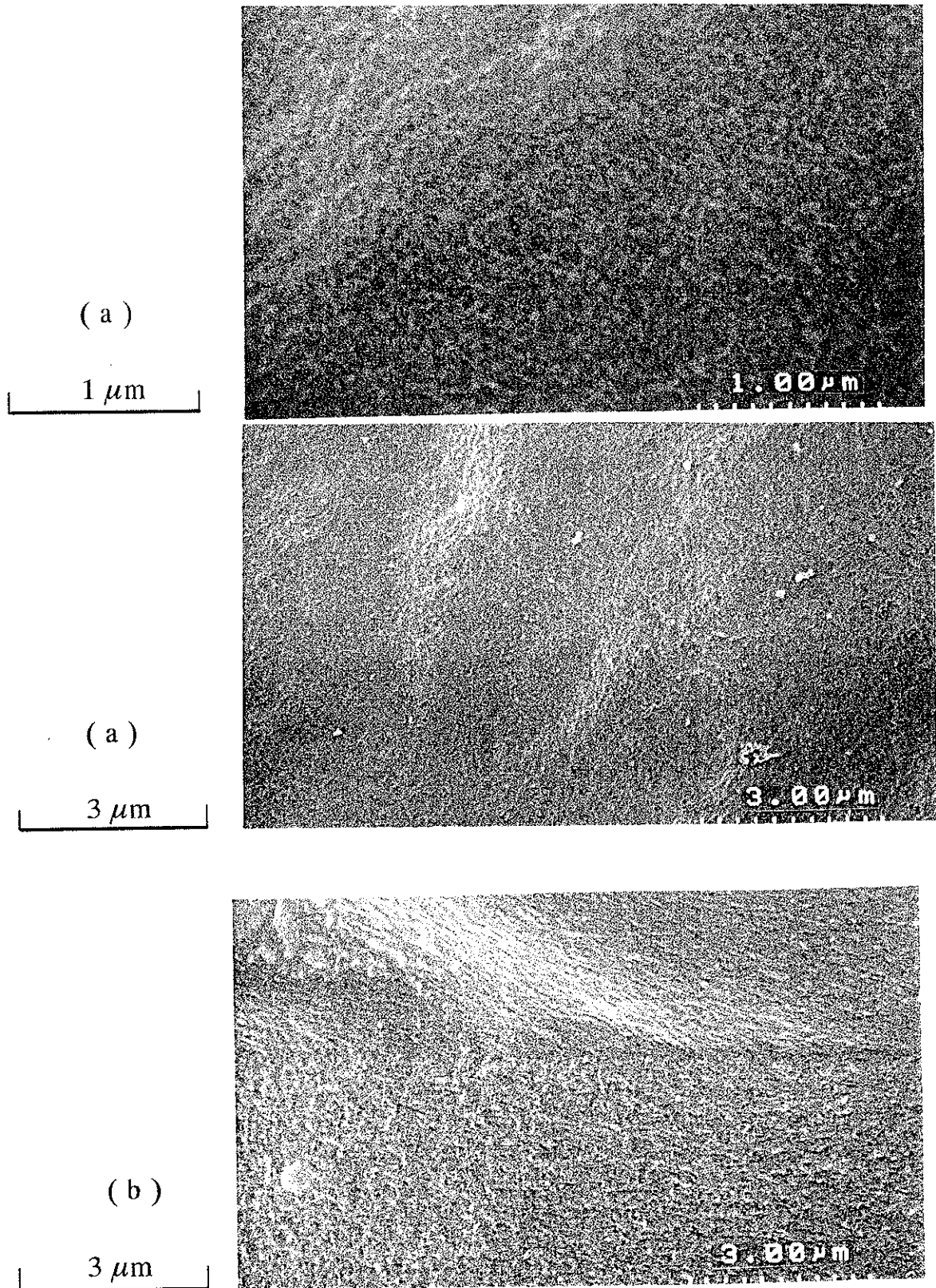


Figure 3-13 Morphology of $\text{N}-(\text{CH})_x$ Ultra-thin film.
(a) Free surface exposed to the gas monomer
(b) Surface that was contact with the reactor wall

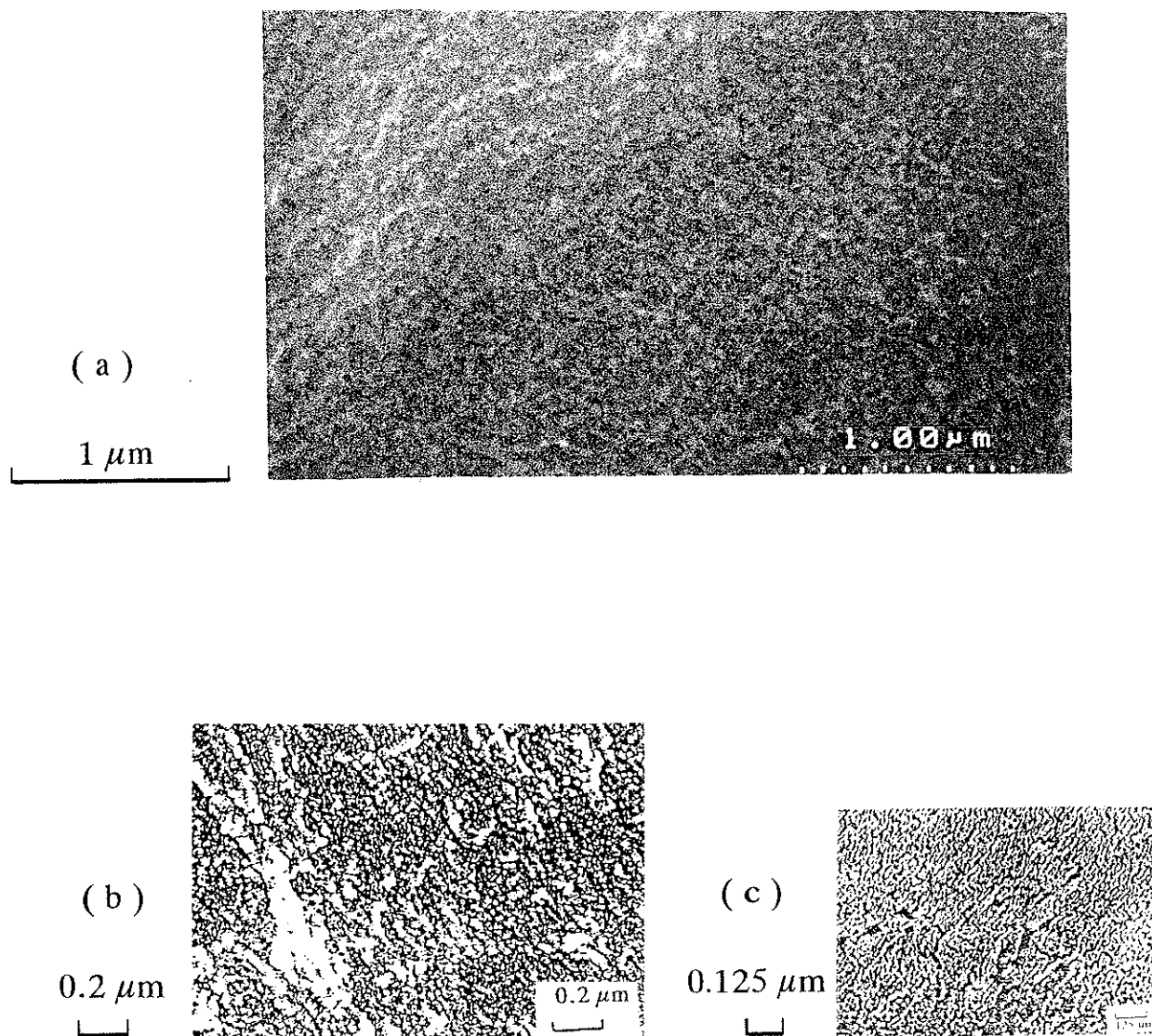


Figure 3-14 Morphology of $\text{N}-(\text{CH})_x$ films

(a) Ultra-thin film

(b) Usual film, which was synthesized by the solvent evacuation method (solvent: cumene, $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=2$, $[\text{Ti}]=0.8 \text{ mol / l}$, aging temperature = 140°C).

(c) Usual film, which was synthesized by the solution method

(solvent: cumene, $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=2$, $[\text{Ti}]=0.8 \text{ mol / l}$, aging temperature = 140°C).

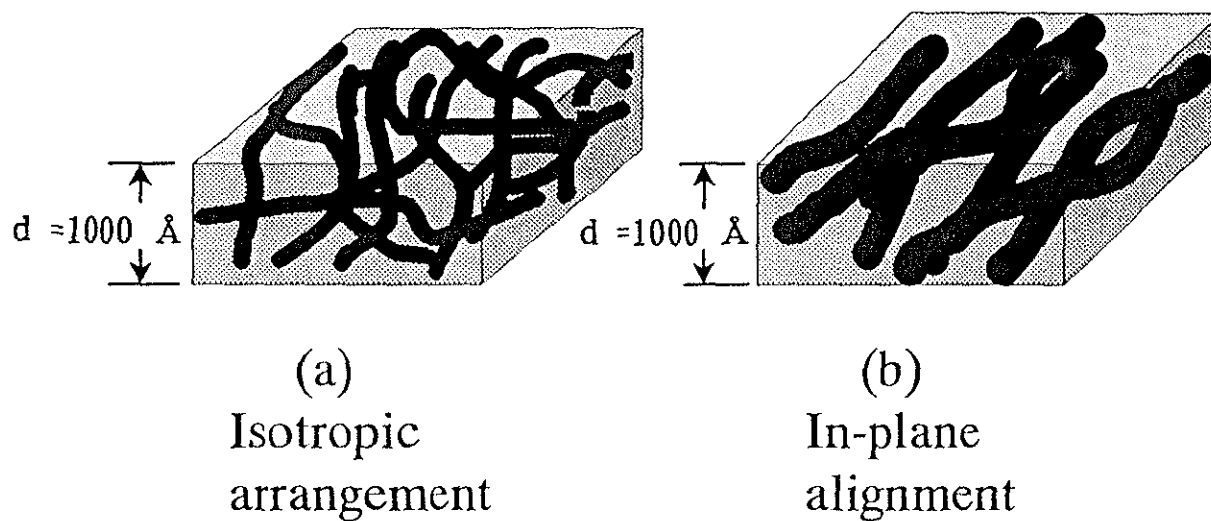


Figure 3-15 Alignment of fibrils in $(CH)_x$ ultra-thin films

(a) observed by SEM photographs .

(b) predicted for usual polyacetylene.

References

- [1] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- [2] H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Commun.*, 578 (1977).
- [3] H. Narrman, N. Theophilos, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987).
- [4] K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, Y. Tanabe *Synth. Met.*, **28**, D1 (1989).
- [5] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, *Jpn. J. App. Phys.*, **39**, 125 (1990).
- [6] H. Shirakawa, Y.-X. Zhang, K. Mochizuki, K. Akaki, H. Kyotani, Y. Tanabe *Synth. Met.*, **41**, 13 (1991).
- [7] K. Akagi, K. Sakamaki, H. Shirakawa, *Macromolecules*, **25**, 6725 (1992).
- [8] K. Akagi, K. Sakamaki, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **55**, 779 (1993).
- [9] K. Akagi, K. Sakamaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, *Synth. Met.*, **69**, 29 (1995).
- [10] T. Woerner, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Polym. Chem., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 305 (1982).
- [11] T. Woerner, A. G. MacDiarmid, A. Feldblum, A. J. Heeger, *J. Polym. Chem., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 119 (1984).
- [12] M. Ozaki, Y. Ikeda, T. Akakawa, *J. Polym. Chem., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 989 (1983).
- [13] Y. Yamashita, S. Nishimura, K. Shimamura, K. Monobe *Makromol. Chem.*, **187**, 1757 (1986).
- [14] K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara *Polym. J.*, **19**, 185 (1987).
- [15] K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara *Synth. Met.*, **17**, 241 (1987).
- [16] K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, K. Akagi, H. Shirakawa *Synth. Met.*, **17**, 247 (1987).
- [17] A. Montaner, M. Rooland, J. L. Sauvajol, M. Galtier, R. Almarirac, J.L. Ribet *Polymers*, **29**, 1101 (1988).
- [18] K. Akagi, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **60**, 85 (1993).
- [19] 白川英樹・山邊時雄 共編, 合成金属, 化学同人 (1980).

- [20] I. Harada, M. Tasumi, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1411(1978).
- [21] M. Tanaka, W. Watanabe, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3430 (1980).
- [22] H. Eckhard, *J. Chem. Phys.*, 79, 2085 (1983).
- [23] T. Nishioka, K. Suruga, K. Ishikawa, H. Takeoze, A. Fukuda
Jpn. J. Appl. Phys., 33, L953 (1994)
- [24] K. Suruga, N. Natsume, T. Nishioka, K. Ishikawa, H. Takeoze, A. Fukuda
Synth. Met., 69, 19 (1995)
- [25] R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 64, 3889 (1976).
- [26] N. A. Cade, *Chem. Phys. Lett.*, 53, 45 (1978).
- [27] M. Kertesz, *Chem. Phys.*, 44, 349 (1979).
- [28] 白川英樹, 応用物理, 56, 1460 (1987)
- [29] 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)
- [30] 雀部博之 監修, R&D レポート No. 42; 導電性高分子材料
株式会社 シーエムシー (1983)
- [31] 日本化学会 編, 季刊 化学総説 35; π 電子系有機固体
学会出版センター(1998)
- [32] 緒方直哉 編, 導電性高分子, 講談社 (1991)
- [33] James. C. W. Chien, "Polyacetylene", Academic Press, 66 (1984)
- [34] 坂巻功一, 平成 5 年 筑波大学工学研究科修士論文