

共役性ポリ芳香族を用いる
有機薄膜の作製とその物性

朝倉 俊 英

共役性ポリ芳香族を用いる
有機薄膜の作製とその物性

THE PREPARATION AND THE PROPERTIES OF THE ORGANIC
THIN FILM OBTAINED FROM CONJUGATING AROMATICS
POLYMERS

東京大学工学部工業化学科

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,

The University of Tokyo

戸嶋研究室

Toshima Lab.

朝倉 俊英

Asakura, Toshihide

序文 (PREFACE)

共役系ポリ芳香族は、分子全体に広がる π 電子共役系を持ち、導電性、発光、電気化学活性など様々な物性を発現させることのできる物質として、多大の研究者の関心が集まっている物質である。この物質を、例えば電子デバイスなど応用することを考えたとき、その薄膜の作製、物性発現に関する知見は必要不可欠なものとして強く求められている。

本研究では、この強く求められている共役系ポリ芳香族を用いた有機薄膜の作製と、物性発現について検討した。共役系ポリ芳香族は、トルエン重合体、ポリ(*p*-フェニレン)、ポリチオフェンについて、薄膜作製法は、キャスト法、真空蒸着法について検討した。

本論文は、全6章から成る。第1章では、本論文の序論として、過去の関連研究についてまとめるとともに、本研究の意義について述べる。第2章では、キャスト法による、トルエン重合体とエンジニアリングプラスチックを用いた、ポリマーブレンド膜の作製と、導電性発現について検討する。第3、第4章では、真空蒸着法による、ポリ(*p*-フェニレン)を原料とした薄膜の作製と、物性、特に発光、非対称性について検討する。第5章では、ポリチオフェンを原料とした、真空蒸着法による薄膜の作製と、物性、特に発光、電気化学活性について述べる。最後に、第6章で、以上各章で行った検討結果についてまとめ、本論文の結論を述べる。

1994年3月
東京大学工学部工業化学科
戸嶋研究室

朝倉俊英

論文の内容の要旨

論文題目 共役系ポリ芳香族を用いる有機薄膜の作製とその物性

氏名 朝倉俊英

ポリ芳香環化合物は、 π 電子共役系が分子全体に拡っており、一般に耐熱性を有するため、有用な有機電子材料として注目されている。しかし、容易に多量のポリマーが得られる化学的重合法によるものは、その多くが不溶不融のため加工性に問題があり、高分子であることの特長を活かしきれない。電解重合法を用いることで、膜の形で得ることができ、多量に得るには特別な工夫を必要とする。本研究は、化学的重合法により得たポリ芳香環化合物の低加工性を克服することを目的として行ったものである。第一のアプローチとして、ベンゼン重合体に置換基を導入し、可溶化したトルエン重合体を用い、エンジニアリングプラスチック（エンブラ）とのブレンド膜を作製し電気伝導性について検討した。第二のアプローチとして、不溶不融のポリマーから、真空蒸着によって薄膜を作製した。3つの異なる方法で合成したポリ-p-フェニレン（PPP）から、真空蒸着法によってそれぞれ薄膜を作製し、得られた薄膜の発光特性を中心に検討した。

1. トルエン重合体（PT）とエンブラとのブレンド膜

PTはトルエンを塩化アルミニウム、塩化銅(I)で重合させたものを用い、ブレンドするエンブラとしては、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)(PPO)、ポリカーボネート(PC)をそれぞれ用いた。ブレンド膜の作製は、PPSの場合には α -ジクロロメタンを、PPO、PCの場合にはクロロホルムを溶媒としてキャスト法で行った。走査電子顕微鏡(SEM)でモルフォロジー観察をし、表面導電率の測定を、非ドーブ状態と塩化アンチモン(V) (SbCl_5) でドーピングした状態で行った。その結果、まず、PT単独では、極めて不連続な膜しか得られないが、エンブラとのブレンドによって良好な膜が得られることが明らかとなった。ブレンド膜の破断面のモルフォロジーは、PPS、PCの場合には一様であったが、PPOの場合では不規則な形をしていた。表1

に、各ポリマーの単独膜およびブレンド膜の非ドーブ状態での表面導電率の値を示す。その値は、PCとのブレンド膜の場合が最も高い。エンブラ単独膜とブレンド膜の導電率の比も同様にPCの場合が最も高く

表1 ポリマー膜の非ドーブ状態での表面導電率に対するブレンドの効果

Plastic	Surface conductivity (S)		
	Pure	PT Blend	Blend/Pure
PT	5×10^{-13}	—	—
PPS	5×10^{-13}	5×10^{-12}	10
PPO	4×10^{-14}	2×10^{-15}	0.05
PC	2×10^{-14}	10^{-10}	5000

5000倍にもなっている。これは、PCのもつアニオン性のカルボキシル基がPTにドーピングに似た状態を作り出したためと考えられる。PPOの場合にブレンド化によって逆に導電性が低下したのは、上述の不規則なモルフォロジーに由来すると考えられる。ドーピング状態での導電率はPPOとのブレンド膜の場合が最も高いが、PPOは長時間ドーピングすることで膜自体が流動化し、形を失う欠点を有する。

2. ポリ-p-フェニレン (PPP) 薄膜

蒸着の原料となるPPPは3種類の方法で合成した。ベンゼンを塩化アルミニウム、塩化銅(I)で重合させたものをPPP-K、1,4-ジプロモベンゼンをニッケル錯体触媒でGrignardカップリングさせたものをPPP-Y、ベンゼンを塩化銅(I)/塩化アルミニウム/酸素系触媒で重合させたものをPPP-Tとする。蒸着は、へき開KBr単結晶または無蛍光石英板を基板として、 2×10^{-5} Torrで開始した。平均 $1^\circ\text{C}/\text{sec}$ の昇温速度で、PPP-T、PPP-Kで

680℃、PPP-Yで480℃まで加熱して蒸着した。へき開KBr単結晶上に作製した薄膜についてFT-IR測定を、無蛍光石英板上に作製した薄膜について光吸収、発光および発光励起スペクトル測定を行なった。

1) PPP薄膜のIRスペクトルと分子量 3種類のPPPを原料として作製した薄膜の、それぞれのIRスペクトルで、PPPの特性吸収帯を観察し、まず、真空蒸着法によってPPPの薄膜を作製できることを確認した。しかし、分子鎖末端に相当する吸収強度は薄膜の方が原料粉末よりも相対的に大きかった。これは、真空蒸着によって分子量が低下することを示している。得られた薄膜が、THFおよびクロロホルムに一部可溶であった事実も、分子量の低下を支持するものである。この分子量の低下は、C-C結合の開裂により進んだと考えられる。

2) PPP薄膜の光吸収 薄膜の電子スペクトルは、PPP-Yでは、220および288nmにピークが観測された。これに対し、PPP-TとPPP-Kはほとんど同じで、208および332nmにピークが観測され、さらに、332nmより長波長側に肩ピークが認められた。一方、薄膜のクロロホルム可溶部の溶液の電子スペクトルでは、PPP-Yは309nmに1本のピークがあるのに対し、PPP-KおよびPPP-Tでは、それぞれ311および307nmに主ピークが認められる他に、より長波長側にいずれも肩ピークが認められた。

PPP-Yは、1,4-ジプロモベンゼンより合成されるので、1,4-置換ベンゼン環のみが存在すると考えられ、溶液での309nmのピークは、PPP本来の π 電子系の光吸収ピークと同定できる。一方、PPP-KおよびPPP-Tの場合には、PPP-Yでも現われた310nm付近の吸収の他に長波長側に肩ピークが見られる。これは、PPP-KおよびPPP-Tがベンゼンの酸化重合によって合成されるため、1,2-フェニレンや、さらに分子内架橋した縮合環構造が形成される可能性があり、このような構造を薄膜内にも含んでいるため、主ピークより長波長側に肩ピークが現われたと考えられる。

3) PPP薄膜の発光 図1にはPPP薄膜の、図2にはPPP薄膜より調製したクロロホルム溶液の、それぞれ発光および発光励起スペクトルを示す。図1に示す3種の薄膜の発光スペクトルは大きく異なっているように見える。しかし、図2を見ると、薄膜から調製した溶液の発光スペクトルでは、PPP-K(図2b)とPPP-Y(図2c)は極めて類似している。そこで、図1を再び注意深く観察すると、いずれの発光スペクトルにも425、

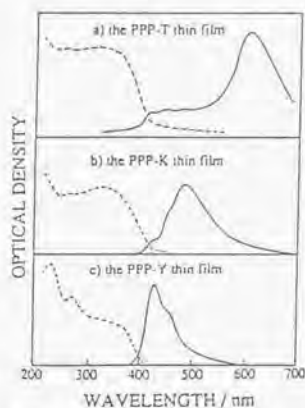


図1 石英板上に作製したPPP薄膜の室温における発光スペクトル(実線)と発光励起スペクトル(破線)。a) PPP-T薄膜 ($\lambda_{ex} = 280\text{nm}$, $\lambda_{em} = 615\text{nm}$)、b) PPP-K薄膜 ($\lambda_{ex} = 280\text{nm}$, $\lambda_{em} = 488\text{nm}$)、c) PPP-Y薄膜 ($\lambda_{ex} = 270\text{nm}$, $\lambda_{em} = 425\text{nm}$)。

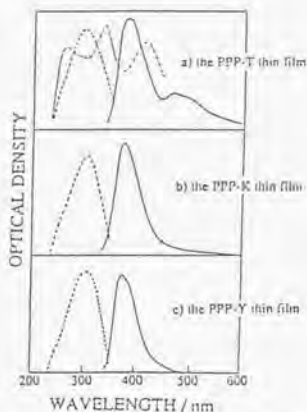


図2 PPP薄膜のクロロホルム溶液の発光スペクトルと発光励起スペクトル。a) PPP-T薄膜溶液 ($\lambda_{ex} = 300\text{nm}$, $\lambda_{em}(\cdots) = 380\text{nm}$, $\lambda_{em}(\cdots) = 465\text{nm}$)、b) PPP-K薄膜溶液 ($\lambda_{ex} = 305\text{nm}$, $\lambda_{em} = 375\text{nm}$)、c) PPP-Y薄膜溶液 ($\lambda_{ex} = 305\text{nm}$, $\lambda_{em} = 375\text{nm}$)。

455、490nm付近にピークがあり、その相対強度が異なるだけである。に図1bは図1cと比べて短波長側が再吸収により消光されているとして理解できる。すなわち、PPP-YおよびPPP-K薄膜の発光は、PPP分子の $S_1 \rightarrow S_0$ の電子遷移に伴う発光であり、 S_0 の振動準位により分裂していると考えられる。これに対し、PPP-T薄膜の発光では、短波長側の3つのピークは同様に理解されるが、605nmのピークはこの考え方では説明できない。PPP-T薄膜より調製した溶液の発光スペクトルも、PPP-YやPPP-Kとは異なり、より長波長の発光ピークが観測されている。この事実は、PPP-T薄膜が、PPP以外の発光種を含んでいることを示している。また、PPP-TとPPP-K薄膜では発光が全く異なるにもかかわらず、その励起スペクトルはほぼ同じであることは、光吸収はPPP分子が担っており、励起PPP分子から異発光種へ励起状態が移行していることを示唆する。しかし、溶液の長波長発光ピークの波長は薄膜の長波長ピークとはかなり異なっており、この異なる発光種が単独で発光しているということでは薄膜の

発光は説明できない。従って、この異なる発光種がPPP結晶内に共有結合で取り込まれて、PPPのバンドギャップ間に新たな準位を形成することによってより長波長の発光が観測されるようになると考えられる。

4) 非対称PPP膜の発光

PPP-T膜特有の現象として、PPP-T膜の基板近くと基板から離れた部分で異なる発光スペクトルを示すことを見出した。すなわち、図3に示すように、基板近くでは長波長発光が強いが、離れた部分では長波長発光に比べて短波長側のバイプロニック発光の強度が強くなる。この膜を熱処理(N₂下、200℃、1時間)すると、バイプロニック発光の強度が低下した。この際の膜表面のモルフォロジー変化をSEMで観察したところ、加熱により結晶が成長していることが観察された。このことから、

結晶性が低い部分から短波長のバイプロニック発光が、高い部分から長波長発光が生起すると考えられる。

3. ポリチオフェン (PTh) 薄膜

原料ポリマーはビチオフェンをモノマーとして、塩化銅(I)-塩化アルミ-酸素系触媒で化学的に合成したものを用いた。真空蒸着操作は、 2×10^{-5} Torrで開始し、15℃/minの昇温速度で300~350℃まで加熱して行なった。その結果、得られた薄膜のIRピークは原料とほぼ一致するが、クロロホルムに対する溶解性は向上することが認められた。これは、PPPと同様に、蒸着により分子量が低下したためと考えられる。電子スペクトルは、薄膜では326nmに、クロロホルム溶液は337nmにピークが観測された。溶液の発光スペクトルでは、434および456nmにピークが観測

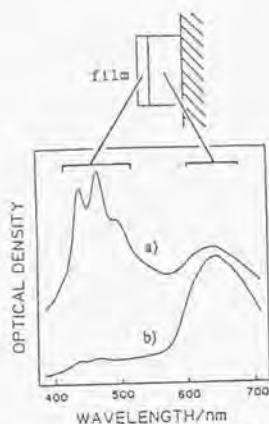


図3 非対称PPP-T薄膜の発光スペクトル ($\lambda_{ex} = 260\text{nm}$)。a) 励起光を膜表面から入射させた場合、b) 励起光を基板側から入射させた場合。

された。これらの事実から、この薄膜の構成分子の共役長はチオフェン環3つ程度であると評価される。薄膜のCV測定では、 $I_{pa}=1.1V$ vs. Ag/AgClにピークが現われ、かなり高電位であったことも、この考え方を支持する。しかし、発光では504、600および636nmにピークが観測された。この事実から、共役長が短いにもかかわらず、共役部間の相互作用によってバンド構造を作っていると考えられる。

以上をまとめると、加工が困難であるポリ芳香族の性質を克服するために、2種の方法で薄膜を作製した。まず、溶媒可溶なトルエン重合体をエンジニアリングプラスチックとブレンドすることで良好な膜を得、興味深い導電率の上昇を発見した。次に、不溶不融のポリ(p-フェニレン)を原料として真空蒸着法により、薄膜を作製しその発光特性について検討した結果、特異的な長波長の発光と非対称性発光を発見し、その機構についての新しい知見を得ることができた。

目次 (TABLE OF CONTENTS)

Page

序文 (PREFACE)	i
要旨 (ABSTRACT)	ii
目次 (TABLE OF CONTENTS)	viii

第1章 序論 (OVERALL INTRODUCTION)1

1.1. 研究の背景 (Backgrounds)1

1.2. 研究史 (History)4

1.2.1. ポリアセチレン (Polyacetylene)4

1.2.2. ポリ (p-フェニレン) (Poly(p-phenylene))5

1.2.3. ポリチオフェン (Polythiophene)17

1.2.4. 蒸着蒸着法による高分子薄膜 (Polymer thin films by vacuum deposition)19

1.3. 研究の方針 (Research Principle)20

第1章の文献 (Reference for chapter 1)20

第2章 可溶性トルエン重合体とエンジニアリング

プラスチックのポリマーブレンド膜

(POLYMER BLEND FILM OF SOLUBLE TOLUENE POLYMER

AND ENGINEERING PLASTICS)	25
2.1. 要旨 (Abstract)	25
2.2. 緒言 (Introduction)	25
2.3. 膜作成材料の調製 (The synthesis of materials for film preparation) ..	26
2.3.1. トルエン重合体の合成試薬 (Reagents used for the synthesis of toluene polymer)	26
2.3.2. トルエン重合体の合成手順 (The procedure of the synthesis of toluene polymer)	26
2.3.3. トルエン重合体の一般的性質 (The general properties of toluene polymer)	27
2.3.4. エンジニアリングプラスチックの調製 (The preparation of engineering plastics)	29
2.3.5. その他の試薬 (Other reagents)	29
2.4. 実験 (Experimentals)	29
2.4.1. キャスト法による膜の作製 (The preparation of films by casting method)	29
2.4.2. 膜のモルフォロジーの観察 (The observation of film morphology) ..	31
2.4.3. 膜の表面導電率の測定 (The measurement of the surface conductivity of films)	31
2.4.4. ESR 測定 (ESR Measurement)	32
2.4.5. 混合比を変化させたポリマーブレンド膜 (The polymer blend films at different blending ratio)	33
2.5. 結果 (Results)	33

2.5.1. トルエン重合体のキャスト膜の外観 (The appearance of casted film of toluene polymer)	33
2.5.2. ポリマーブレンド膜の外観(The appearance of polymer blend films)...	34
2.5.3. 膜のモルフォロジー (Film morphology)	34
2.5.4. 非ドーブ膜の表面導電率(The surface conductivity of undoped films)...	36
2.5.5. ドーブ膜の表面導電率(The surface conductivity of doped films).....	36
2.5.6. ESRスペクトル (ESR spectra)	36
2.5.7. PT含有率を変化させたブレンド膜の導電率 (The conductivity of polymer blend films at various PT content)	39
2.6. 考察 (Discussion)	39
2.6.1. 非ドーブ状態での膜の表面導電率 (The surface conductivity of films in undoped state)	39
2.6.2. ドーブされた状態での表面導電率 (The surface conductivity of films in doped state)	43
第2章の文献 (Reference for Chapter 2)	44

第3章 真空蒸着法によるポリ(p-フェニレン)薄膜の 作製と物性 (PREPARATION AND PROPERTIES OF ORGANIC THIN FILMS OBTAINED BY VACUUM DEPOSITION OF POLY(p-PHENYLENE) SYNTHESIZED BY VARIOUS CHEMICAL METHODS)	45
3.1. 要旨 (Abstract)	45

3.2. 緒言 (Introduction)	46
3.3. 薄膜作成の材料 (Materials for Film Preparation)	46
3.3.1. 酸化カチオン重合法によるPPP (1) (PPP synthesized by oxidative cationic polymerization (1))	46
3.3.2. 酸化カチオン重合法によるPPP (2) (PPP synthesized by oxidative cationic polymerization (2))	48
3.3.3. グリニャールカップリング法によるPPP (PPP synthesized by Grignard coupling)	49
3.3.4. 得られたポリマーの同定(The characterization of obtained polymer)...	50
3.4. 実験 (Experiments)	50
3.4.1. 真空蒸着法による薄膜の作製 (The preparation of thin films by vacuum deposition)	50
3.4.2. IRスペクトル測定 (IR spectra measurement)	52
3.4.3. 薄膜の電子スペクトルと発光スペクトル測定 (The measurement of the UV-vis absorption spectra and the luminescence spectra of thin films)	53
3.4.4. ESRスペクトルの測定 (The measurement of ESR spectra)	53
3.4.5. 原料と薄膜の導電率測定 (The measurement of the conductivity of source materials and thin films)	54
3.4.6. PPPとポリエチレンとの共蒸着膜 (The co-deposited film of PPP and polyethylene)	54
3.4.7. PPPとナフタセンの共蒸着膜 (The co-deposited film of PPP and naphthalene)	55
3.5. 結果 (Results)	55

3.5.1. PPP薄膜の一般的性質 (The general properties of PPP thin films)	55
3.5.2. IRスペクトル (IR spectra)	56
3.5.3. PPP薄膜のUV-Vis吸収スペクトル (The UV-Vis absorption spectra of PPP thin films)	56
3.5.4. PPP薄膜の発光および励起スペクトル (The Luminescence and the luminescence excitation spectra of PPP thin films)	59
3.5.5. PPP薄膜溶液のUV-vis吸収スペクトルと発光スペクトル (The UV-Vis absorption spectra and the luminescence spectra of the solution of PPP thin films)	62
3.5.6. 薄膜のESRスペクトルとスピン濃度 (The ESR spectra and spin density of thin films)	66
3.5.7. 薄膜の導電性 (The conductivity of thin films)	66
3.5.8. ポリエチレンとの共蒸着膜の発光 (The luminescence of co-deposited thin film of PPP and polyethylene)	66
3.5.9. PPPとナフタセンとの共蒸着膜の発光 (The luminescence of co-deposited thin film of PPP and naphthacene)	66
3.6. 考察 (Discussion)	71
3.6.1. 蒸着機構 (The mechanism of evaporation)	71
3.6.2. 副生成物の存在 (The existence of by-product)	72
3.6.3. PPP溶液の発光 (The luminescence of PPP solution)	74
3.6.4. PPP薄膜の発光の機構 (The mechanism of the luminescence of PPP thin films)	75
第3章の文献 (Reference for Chapter 3)	78

第4章 非対称性ポリ(p-フェニレン)薄膜 (ASYMMETRIC THIN FILM OF POLY(p-PHENYLENE) PREPARED BY VACUUM DEPOSITION)	80
4.1. 要旨 (Abstract)	80
4.2. 緒言 (introduction)	80
4.3. 実験 (Experimentals)	81
4.3.1. 原料PPPの合成、同定 (The preparation and characterization of source PPP)	81
4.3.2. 真空蒸着の基本的操作 (The general procedure of vacuum deposition)	81
4.3.3. 基板温度を制御したPPP薄膜の作製 (The preparation of PPP thin film with controlling substrate temperature)	82
4.3.4. 再蒸着による薄膜の作製 (The preparation of a thin film by re-deposition)	83
4.3.5. 蒸着プロセスの段階を制御したPPP薄膜の作製 (The preparation of a PPP thin film at the last stage of evaporation process)	83
4.3.6. 薄膜作製後の熱処理 (The heat treatment of thin films after preparation)	83
4.3.7. PPP薄膜の異方性発光の測定 (The measurement of the asymmetric luminescence of PPP thin films)	84
4.3.8. PPP薄膜表面の発光の観察 (The observation of the luminescence of PPP thin films)	84
4.3.9. PPP薄膜表面のモルフォロジー観察 (The observation of surface	

morphology of thin films)	84
4.4. 結果 (Results)	84
4.4.1. PPP薄膜の非対称性発光 (The asymmetric luminescence of PPP thin film)	84
4.4.2. 再蒸着膜の発光 (The luminescence of the re-deposited thin film)	86
4.4.3. 蒸着プロセスの最後の段階で作製したPPP薄膜の発光 (The luminescence of the PPP thin film prepared at the last stage of deposition process)	89
4.4.4. 基板温度を変化させて作製したPPP薄膜の発光 (The luminescence of PPP thin films prepared at different substrate temperature)	89
4.4.5. 作製後に熱処理したPPP薄膜の発光 (The luminescence of the PPP thin film treated by heat after preparation)	89
4.4.6. PPP-T薄膜表面のモルフォロジー (The morphology of the surface of PPP-T thin films)	93
4.4.7. 他のPPP薄膜表面のモルフォロジー (The morphology of the surface of other PPP thin films)	93
4.4.8. 薄膜のX線回折パターン(The X-ray diffraction patterns of thin films) ..	96
4.5. 考察 (Discussion)	96
4.5.1. PPP-T薄膜の非対称性と表面発光 (The asymmetric property and the surface emission of a PPP-T thin film)	96
4.5.2. PPP-T薄膜の表面発光 (The surface emission of a PPP-T thin film)	97
4.5.3. PPP-T薄膜の非対称性と分子配列 (The asymmetric property and the molecular alignment of a PPP-T thin film)	97

4.5.4. カラム状構造体 (Columnner structures).....	98
第4章の文献 (References for Chapter 4)	100
第5章 真空蒸着法によるポリチオフェン薄膜の物性 (PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE THIN FILM PREPARED BY VACUUM DEPOSITION)	101
5.1. 要旨 (Abstract)	101
5.2. 緒言 (Introduction)	102
5.3. 薄膜作製の材料 (Materials for Thin Film Preparation)	102
5.3.1. チオフェンを用いたPThの合成 (The Synthesis of PTh from thiophene)	102
5.3.2. ビチオフェンを用いたPThの合成 (The synthesis of PTh from bithiophene)	104
5.3.3. 得られたポリマーの分析 (The analysis of obtained polymer)	105
5.4. 実験 (Experimentals)	106
5.4.1. 蒸着薄膜の作製(The preparation of thin films by vacuum deposition).....	106
5.4.2. IRスペクトル測定 (The measurement of IR spectra)	107
5.4.3. 薄膜のモルフォロジー観察 (The observation of the morphology of a thin film)	107
5.4.4. 薄膜のUV・Vis吸収スペクトルと発光スペクトル測定 (The measurement of the UV・Vis absorption spectra and the luminescence spectra of a thin film)	107

5.4.5. 薄膜のサイクリックボルタンメトリー (The cyclic voltammetry of a thin film)	108
5.4.6. UV-Visスペクトルのin-situ測定 (The in-situ measurement of UV-Vis spectra)	109
5.5. 結果 (Results)	109
5.5.1. PTh薄膜の一般的性質 (General properties of PTh thin films)	109
5.5.2. IRスペクトル (IR spectra)	109
5.5.3. PTh薄膜のモルフォロジー (The morphology of a PTh thin film)	111
5.5.4. PTh薄膜および薄膜溶液のUV-Vis吸収スペクトル (The UV-Vis absorption spectra of a PTh thin film and the solution of a PTh thin film)	111
5.5.5. PTh薄膜および薄膜溶液の発光スペクトル (The luminescence spectra of a PTh thin film and the solution of a thin film)	111
5.5.6. PTh薄膜のCVカーブとUVスペクトル(in-situ) (The CV curves and the UV-Vis spectra (in-situ) of a PTh thin film)	113
5.6. 考察 (Discussion)	117
5.6.1. PTh-1の構造 (The structure of PTh-1)	119
5.6.2. PTh-2の構造 (The structure of PTh-2)	120
5.6.3. PTh-2薄膜の発光 (The Luminescence of the PTh-2 thin film)	120
5.6.4. PTh-2薄膜の電気化学的活性 (The electrochemical activity of the PTh-2 thin film)	121
第5章の文献 (Reference for Chapter 5)	122

第 6 章 結論 (CONCLUSION)	123
-----------------------------	-----

発表状況 (Published Results)	125
--------------------------------	-----

公表論文 (Published paper)

総説 (Review)

口頭発表(Oral presentation)

謝辞 (A knowledge)	127
------------------------	-----

第1章 序論 (OVERALL INTRODUCTION)

1.1. 研究の経緯 (Backgrounds)

1964年にLittleが有機高温超伝導体モデル¹⁾を提唱して以来、有機導電体には多大な関心が集まり、有機低分子化合物、有機電荷移動錯体、有機高分子等について活発な研究が行われ、様々な成果が得られてきた。それらの中で、有機高分子は、通例導電性高分子 (Conducting Polymer) と総称されている。この導電性高分子は、汎用高分子に金属粉を分散させたものなどを含む場合もあるが、通常、分子全体に広がる π 電子共役系を持つ高分子のことを指す。その代表的なものとしては、ポリアセチレン、ポリ(*p*-フェニレン)、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどがあり、それらの構造式を図1-1に示す。これらの中で、ポリアセチレンについての研究が端緒となったが、現在では、ポリアセチレンは化学的安定性が低いことなどの理由で、研究の中心は、ポリ(*p*-フェニレン)、ポリチオフェンなどの共役性ポリ芳香族に移っている。これらの物質は、純粋な状態での導電性は高くなく、ドーピングと呼ばれる電子的な酸化 (または還元) によって、不純物を含むことによって、半導性または高い導電性が発現する。

しかしながら、単純に、従来の導電体、例えば、銅、銀をはじめとする金属や、シリコンに代表されるような無機半導体の役割を、導電性高分子が取って代わるということは考え難い。また、ごく初期に期待されたような臨界温度の高い超伝導物質もいまだ発見されてはいない。そこで、導電性高分子に期待されることは、無限の種類があり得る分子構造を活かして、導電性、半導性に加えて、様々な物性を発現させることである。

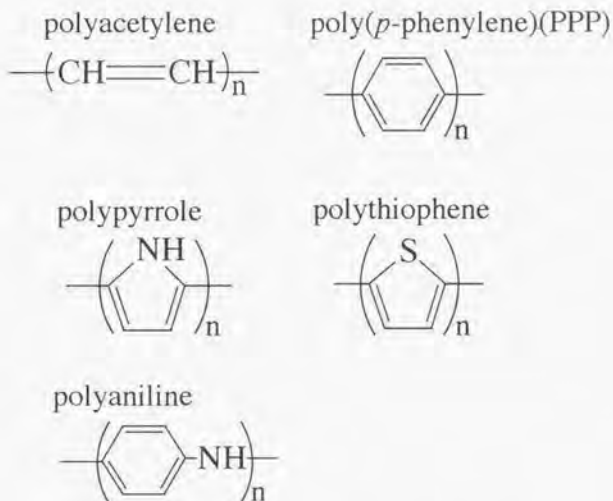


Fig. 1-1 Molecular structures of conducting polymer.



Fig.1-2 The positively charged soliton model for polyacetylene.

それを実現するためには、2つの課題を解いていくことが必要となる。その1つは、自由に分子を構成する「分子設計」の概念である。そして、いま1つの必要な概念が、「構造制御」である。様々な性質を持つ導電性高分子は、それらを何らかの形、多くの場合固体、にすることによって物性を発現させることが可能になる。例えば、単に導電性高分子で電線を作る場合であっても、電線の形に自由に成形できることが必要であるし、デバイスに利用するならば、デバイスに適した形、例えば薄膜、に成形できることが必要である。これは、広い意味で「構造制御」に含まれる。また、設計通りの物性を発現させるためには、分子配列、短距離秩序、結晶構造、高次構造などの狭い意味での「構造制御」が必要となる場合が多い。

導電性高分子の構造制御について考えた場合、高分子の特徴である可塑性の点で、従来の導電性高分子は、不融性で可塑性の低いものが多く、溶媒にも不溶性のものが多いため、その構造制御は困難な場合が多い。そのため、導電性高分子を利用したデバイス作製などはあまり進展していない。そこで、この構造制御を可能にすることが、導電性高分子に求められる課題となる。

この課題の具体的な解決法として、2つが考えられる。その一は、導電性高分子自体の成形性を改良することによって、その構造制御を容易にするという方法である。具体的には、様々な分子構造の物質が合成できるという利点を活かし、導電性高分子に側鎖、例えばアルキル基やエステル基、を導入して、その可溶性を高め、湿式プロセスであるキャスト法で成形することを可能にするというものである。この考え方に基づき、様々な可溶性導電性高分子が合成されている。

その二は、汎用高分子の場合によく用いられる注型成形やキャスト成形といった成形法から離れて、他の成形法を用いることである。乾式プロセスである真空蒸着法は、薄膜作成に頻繁に用いられる方法で、無機物質、有機低分子

物質について長い研究の蓄積がある。これを導電性高分子に応用することが可能になれば、たとえばデバイス作製などが非常に容易になり、さらなる発展が期待できる。

本研究では、以上の2つの方法による導電性高分子の膜作成と、得られた膜の物性発現について検討し、導電性高分子の応用に関する指針を得ることを目指す。まず、不溶、不融性の導電性高分子の代表としてポリ(p-フェニレン)を取り上げ、その不溶性を解決するという意味で、可溶性のトルエン重合体について、キャスト膜の作製と導電性について検討した。つぎに、ポリ(p-フェニレン)の低い成形性を直接解決するという意味で、真空蒸着法を用いて薄膜を作製し、得られた薄膜の物性について検討した。さらに、真空蒸着法の応用範囲を広げる意味で、ポリ(p-フェニレン)と同様に成形性の低いポリチオフェンの薄膜作製とその物性について検討した。

1.2. 研究史 (History)

この節では、研究の背景となる導電性高分子について、その合成法、物性に関する既存の研究を概観する。

1.2.1. ポリアセチレン (Polyacetylene)

1970年、白川らによって、フィルム状ポリアセチレンが合成されたことは、その後、導電性高分子とよばれる物質の研究が大きく発展する契機となった。ポリアセチレンには、化学的安定性が低く、大気中では酸化されて導電率が低下する欠点があり、現在では実用性は必ずしも高くないとされている。しかし、学問的、歴史的意義は大きく、本研究では取り扱ってはいないが、簡単に触れておく。

アセチレン重合体そのものは、それまでも合成され、物性も調べられていた²⁾が、粉末体状の形でのみ得られ、成形が困難であったため、さほどの興味を集めてはいなかった。白川らの方法³⁾は、Ziegler-Natta 触媒を溶解させた触媒溶液の気液界面でアセチレンガスを付加重合させるもので、この方法で得られるポリアセチレンはフィルム状で、ヨウ素ドーブによって、 $360\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の導電率⁴⁾を示した。フィルムの構造は、微少なフィブリルが集まった構造⁵⁾をしており、延伸処理を施すことによって延伸方向の導電率を向上させることができる⁶⁾。ポリアセチレンにおける導電機構は、図1-2に示した、荷電ソリトンとよばれる構造がポリアセチレン分子間を移動することによって説明されている。ポリアセチレンは、導電性高分子の中で最高の導電率の値を示しており、液晶中で合成して配向させたり、 sp^3 軌道を含まない系にすることによって $10^4\sim 2\times 10^5\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ という、金属銅に近い導電性を示す⁷⁾。

1.2.2. ポリ(p-フェニレン) (Poly(p-phenylene))

(1) 概要

ポリパラフェニレン (PPP) は、多数のベンゼン環が、互いに直接1,4結合した形を持つ単純な炭化水素ポリマーである (図1-1)。このポリマーは、極めて高い耐熱性 (400℃以上) と、良好な耐薬品性 (事実上このポリマーを溶解する有機溶媒は存在しない) を有している。また、ベンゼン環による豊富な π 電子雲を有し、電気物性等の点で興味深い存在である⁸⁾。

このような物質を理解する上において、一つの近似的な考え方として、一種の半導体として扱い、そのバンド構造から議論するという方法がある。Bredasらによると、VEH (Valence Effective Hamiltonian) を用いてab-initio 法による量子化学計算を行なうと、PPP の場合の各バンドパラメーターは、イオン化ポテンシャル5.6eV、荷電子バンド幅3.5eV、バンドギャップ3.2eVとなる⁹⁾。こ

のバンドギャップの値はかなり大きく、電気伝導性はさほど高くないと考えられ、実際、PPP単独での導電率は絶縁体の領域に入る¹⁰⁾。

PPPの同定は、元素分析、光学吸収スペクトル、X線回折パターンによってなされている。PPPは単純な炭化水素ポリマーなので、元素分析においては、C/H原子のモル比でのみ同定され、その理論値は1.5になる。光学吸収においては、以下の吸収ピークで同定される。赤外光領域での吸収ピークは805-807 cm^{-1} 、1000 cm^{-1} 、1480 cm^{-1} にあり¹¹⁾、それぞれ、パラ二置換ベンゼンのC-H面外変角振動、C-H面内変角振動、ベンゼン環のC-C結合の伸縮振動に相当する。紫外光領域の3.43 eVには $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に相当する吸収ピークがある¹²⁾。CuK α 線のX線回折パターンでは、面間隔が4.53、4.00、3.52 Åに回折ピークが存在し¹³⁾、それぞれ単斜晶系における(110)、(200)、(210)面の面間隔に相当する。

(2) 歴史的合成法

ベンゼン環を多数、特にパラ結合(1,4-結合)させた、ポリフェニレン構造を持つ物質を合成しようという試みは、古くは19世紀末からすでに行なわれていた。たとえば、1886年にはGoldschmeid¹⁴⁾がp-ジブロモベンゼンのWurtz-Fittig反応による縮合重合を用いてポリフェニレンを合成した。今世紀の1946年にはFanta¹⁵⁾がUllmann反応を応用してポリフェニレンを合成した。この合成法では、p-ジヨードベンゼンと銅粉末を反応させている。1955年には、Edwardsら¹⁶⁾が、Wurtz-Fittig反応を応用してポリフェニレンを合成した。この合成法では、パロジクロルベンゼンをナトリウム-カリウム合金と反応させている。1959年には、Marvelら¹⁷⁾によってもポリフェニレンが合成された。この合成法では、Ziegler-Natta触媒を用いて1,3-シクロヘキサジエンを重合させ、このポリマーを臭素を用いて脱臭化水素化、芳香化させることによってポ

リフェニレンを得ている。

(3) 合成法

PPPの合成法としては、大きく分けて2種類の方法が用いられている。その一つは、従来の化学的重合法で、いま一つは、電気化学的方法による電解重合法である。

〔化学的重合法〕

i) Kovacic 法 化学的重合法の中で最も代表的なものは、1963年にKovacicらによって開発された、通称Kovacic法と呼ばれる重合法¹⁸⁾である。この方法によって得られるPPPは、淡褐色の比較的結晶性のよい¹⁹⁾粉末体である。

Kovacic法には、合成の歴史であげたそれまでの合成法にはない優れた点がある。その第一は、それまでの方法では、パラベンゼン誘導体¹⁴⁻¹⁶⁾ないしは非芳香族化合物¹⁷⁾を出発原料としなければならなかったのに対し、この方法を用いれば、ベンゼンを出発原料として直接ポリマーを合成することができることである。その第二は、極めて温和な条件下(40℃以下)、短時間(2時間以上)で、高収率(60-90%)のポリマーが得られる¹⁹⁾ことである。

Kovacic法では、塩化銅(II)-塩化アルミニウム系の触媒を用いる。精製した触媒を、精製したベンゼン中に入れ、適当な温度で数時間攪拌するだけで、ベンゼンが重合しポリマーを得ることができる。この反応式を図1-3に示す。この反応は酸化カチオン重合と呼ばれ、以下にその反応機構を詳述する。重合開始段階(initiation step)では、ルイス酸である塩化アルミニウムがベンゼン分子からの電子を引き抜くことによって、ベンゼンのラジカルカチオンが生成する²⁰⁾。このラジカルカチオンが重合の活性種となる。成長段階

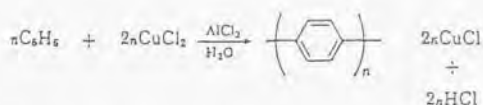


図 1-3 Kovacic 法によるポリパラフェニレンの合成

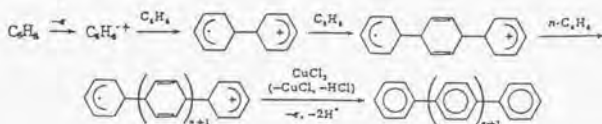


図 1-4 Kovacic 法によるポリパラフェニレン合成機構

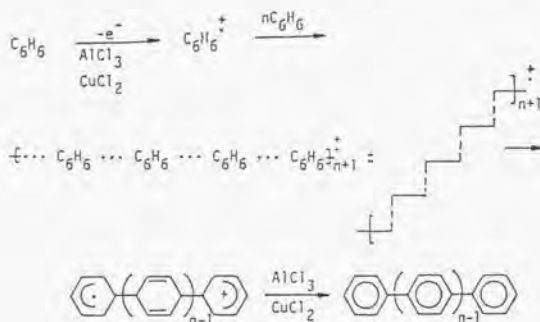


図 1-5 Stair-Step 機構

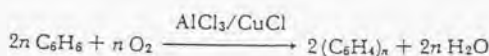


図 1-6 塩化銅(Ⅰ)―塩化アルミニウム―酸素系触媒によるポリパラフェニレンの合成

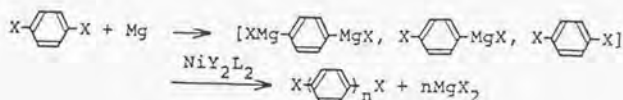


図 1-7 山本法によるパラフェニレンの合成

(propagation step) では、ラジカルカチオンが、豊富な π 電子雲を持つベンゼン分子を求電子的 (electrophilic) に攻撃して C-C 結合を形成する。この際に、ラジカルは攻撃した側の環に残り、正電荷は攻撃を受けた側の環に移る。その後のポリマー鎖の成長は、この正電荷がベンゼン分子を求電子的に攻撃する、カチオン重合として理解される²⁰⁾。この成長段階において、芳香環構造は一旦失われるが、塩化銅 (II) が、水素を引き抜いて塩化水素と塩化銅 (I) となることによって芳香環構造が再生される¹⁹⁾。この様子を図1-4に式で示す。成長段階は、上述のように逐次的にポリマー鎖が成長すると考えるのが最もわかりやすいが、理論計算²¹⁾ や重ベンゼンの重合²²⁾ などの結果から、stair-step 機構と呼ばれる成長様式 (図1-5) も提唱されている。

PPPは不溶、不融であるため、通常の方法で直接分子量が測定できず、赤外吸収の強度から推定する方法²³⁾ が行われている。PPPは、 760cm^{-1} 、 800cm^{-1} 付近に、それぞれ単置換フェニル環およびパラ置換フェニル環のC-H面外変角振動に相当する吸収ピークがあり¹¹⁾、それぞれがPPP分子の末端、および内部のフェニル環の数に比例した吸光度を持つと考えられている。この赤外吸収強度から推定した重合度は9である。その後、Friedel-Crafts反応でアルキル化したPPPのVPO測定から、平均重合度はもっと高く $15^{24)}$ とされている。

また、sheer-flow法と呼ばれる工学的手法を用いると、Kovacic法によってPPPフィルムを得ることもできる。具体的には、円筒状のハウジングの中で、円柱状の回転子を同軸で回転させ、ハウジングと回転子の間の空間で重合させるという手法で、回転子上にフィルム状ポリマーを生成させることができる。

ii) 戸嶋法 Kovacic 法には、反応生成物として大量 (反応したベンゼンのモル量の2倍量) の塩化水素ガスが発生するという欠点がある。そこで、戸嶋らは、1987年に、このKovacic法を改良した方法を開発した²⁵⁾。塩化銅 (I) - 塩化アルミニウム-酸素系触媒を用いる方法で、Kovacic法と同様に、ベンゼ

ンからPPPを合成することができる(図1-6)。この方法を用いると、反応生成物として水が生成し塩化水素は発生しない。この方法では、均一に近い系であるため、粒径の揃った(10 μ m弱)PPP粉末を得ることができる。この粉末は、Kovacic法よりも濃い暗褐色をしており、結晶性は低い。重合反応機構は、Kovacic法と同様のラジカルカチオン重合機構が提案されている。

iii) 山本法 1977年に、山本らによって、通称山本法と呼ばれる方法^{26, 27)}が開発された。この方法は、Wurtz-Fittig反応の改良型で、パラジハロベンゼンとマグネシウムから調製したGrignard試薬を、ニッケル錯体を触媒としてカップリング反応を行なわせるものである(図1-7参照)。この方法で得られるPPPは、淡黄色の、結晶性のよい粉末体で、化学重合法で得られるPPPの中で、もっとも反応副生成物が少ないものと考えられている。分子鎖末端にハロゲンが残るため、元素分析によって容易に平均重合度を推定することが可能で、約24の重合度が得られる。

iv) その他の化学的重合法 1,3-シクロヘキサジエンポリマーを芳香化してPPPを得る方法でも、改良された方法が開発されている。Ballardらが開発した方法²⁸⁾では、生物化学的にベンゼンを酸化して作ったジヒドロカテコールを原料物質として用いる。この方法では、中間物質として可溶性のポリマーが得られるため、フィルム状に成形することが可能で、このフィルムを芳香化することによってPPPフィルムを得ることができる(図1-8)。このPPPフィルムの結晶性は非常に高い。この方法では、モノマーとしてジヒドロカテコールのエステルを用いる。これを、ラジカル重合開始剤を用いて重合させて、中間体ポリマーを得る。この中間体ポリマーは、各種有機溶媒に可溶であり、様々な形に成形することが可能である。中間体ポリマーを熱処理することによって、エステルが脱離してPPPが得られる。もっとも優れた脱離基は、メトキシカルボニルであると報告されている。

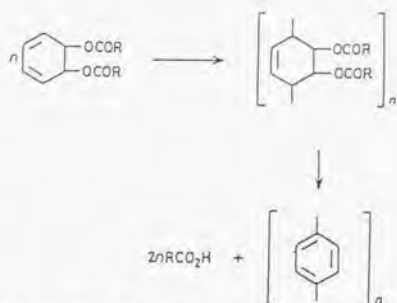


図 1-8 可溶性中間ポリマーからのポリパラフェニレン合成

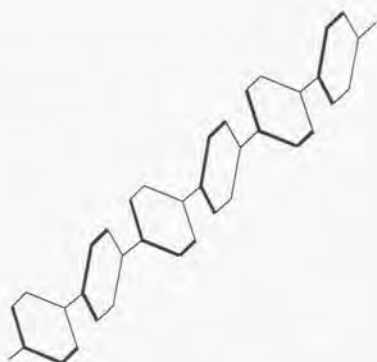


Fig. 1-9 PPP molecule.

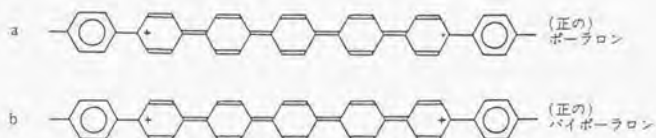


図 1-10 ポリパラフェニレンの伝導機構

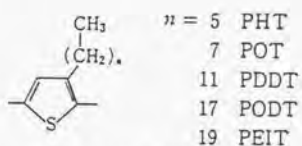


図 1-11 可溶性ポリチオフェン

〔電解重合法〕

電解重合法は比較的新しい重合法で、1980年代から開発されたものである。この方法を用いると、陰極上にフィルム状のPPP得ることができる。電解重合の代表的なものは、吉野らによって開発された方法²⁹⁾である。モノマーとしてはベンゼンを用いる。ニトロベンゼンを溶媒とし、これに電解質として塩化銅(II)、六フッ化リチウムヒ素を加える。15~30Vの電圧をかけると、陰極上に電解PPPフィルムが析出する。析出したPPPフィルムは、酸化された状態で存在し、対アニオンとして六フッ化ヒ素アニオンが含まれている。このため、合成したままの状態の高い導電率の値を示す。また、ジエトキシフッ化ホウ素を電解質として用いると、高い結晶性と配向性を持ったPPPフィルムが得られると報告されている³⁰⁾。

その他の電解重合法としては、Rubinsteinによるもの³¹⁾があげられる。この方法では、電解溶媒として液体フッ化水素を用いる。これをモノマーであるベンゼンとの二相混合系にして電解を行なうと、陰極上にアモルファスのPPPフィルムが得られる。この重合に必要な電圧は、液体フッ化水素の高い極性のため1.1Vですむ。

(4) 導電性の発現とドーピング

PPPは、導電性高分子と呼ばれる物質の一つで、物性的には、電気的物性に最も興味が持たれている。しかし、純粋なPPPの導電率の値は絶縁体の領域に入る¹⁰⁾。ところで、やはりPPPと同じような共役系ポリマーであるポリアセチレンにおいて、「ドーピング」という概念が導入され、高い導電率の値が得られることがわかった⁴⁾。これがPPPの場合にも用いられ、多くの研究が行なわれた。

このドーピングという概念は、言葉としては、半導体における不純物添加すなわちドーピングと同一であるが、その意味するところはかなり異なる。導電性ポリマー、たとえばPPPのような共役系ポリマーにおけるドーピングとは、基本的にはポリマー鎖の化学的な酸化還元反応である。すでに述べたように、PPPは分子鎖全体に広がった π 電子雲を持ち、このような電子雲は、通常の半導体における荷電子バンド＝結合軌道、伝導バンド＝反結合軌道というバンド構造で考えることができる。このような物質を酸化するということは、結合軌道から電子を取り去ってその後電子のない軌道をつくる、すなわち正孔(hole)を荷電子バンド内につくり出すことを意味する。この場合、主たる電流担体(carrier)はこの正孔になりp型導電体となる。そこで、酸化反応はp型ドーピングとも呼ばれる。同様な意味で、還元反応＝電子を与える、はn型ドーピングと呼ばれる。これらのドーピングの方法には、化学的な方法と電気化学的な方法がある。

[化学的ドーピング]

化学的ドーピングは、試料の形状を選ばない汎用性の高い方法で、試料ポリマーとそれと反応させたい物質(＝半導体の場合になぞらえてドーパントと呼ばれる)を気-固、液-固系などで化学的に接触させて行なう。常温で気体の物質、たとえば五フッ化ヒ素^{32, 33)}は、そのままPPPと気-固接触させる。常温で液体、揮発性の物質は、五塩化アンチモン³⁴⁾のように溶媒(ニトロメタン)に溶かしてPPPと接触させたり、五フッ化アンチモン³⁵⁾のように減圧気化させて接触させる。揮発性の固体、たとえば塩化アルミニウム³⁶⁾の場合には減圧気化させて接触させる。不揮発性の固体、たとえば金属カリウム^{32, 33)}では、細かく砕いた固体を適当な溶媒(THF)中に分散させてPPPと接触させてドーピングを行なう。p型ドーピング＝酸化反応の場合、ドーパント＝電

子受容体 (acceptor) としては、五フッ化ヒ素^{32, 33)}、五塩化アンチモン³⁴⁾、五フッ化アンチモン³⁵⁾、塩化アルミニウム³⁶⁾等の強力なルイス酸が用いられる。PPPの場合、他の導電性ポリマーの場合によく用いられるヨウ素はドーパントとしてはあまり用いられてない。その理由は、PPPが比較的大きなイオン化ポテンシャル (5.6eV) を持っており、あまり高い導電率の値が得られないためである。n型ドーピング=還元反応の場合、ドーパント=電子供与体 (donor) としては、カリウム^{32, 33)}等の、アルカリ金属が用いられる。導電率の値は、五フッ化ヒ素の場合で最も高い値が得られており、 $500\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と報告されている³³⁾。

【電気化学的ドーピング】

もう一つのドーピングの方法は、電気化学的な方法によるものである。この方法は、電極上にフィルム状に成形できる試料にしか用いることができない。PPPをフィルム状にして電極につけ、電解液に浸し適当な電位に保って電流を流すことによって行い、酸化の場合にはポリマー鎖から電子が引き抜かれて、それとともに電解液中のアニオンがカウンターイオンとしてフィルムに取り込まれてドーピングが行なわれる。合成法のところで述べたように、六フッ化リチウムヒ素を支持電解質としてベンゼンを電解重合をさせた場合、重合と同時にドーピングも行なわれ、生成したフィルム中には六フッ化ヒ素イオンがカウンターイオンとして含まれる。それゆえ、このフィルムは、合成直後の状態で $100\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ という高い電気伝導性を示す²⁹⁾。

【バイポーラロン】

上で述べたように、ドーピングはPPPの酸化還元反応である。そこで、酸化還元反応によってPPPの化学形がどのように変化するのか、ということに関心

が持たれる。結論を先に述べると、現在では、PPPは酸化ないし還元された場合、バイポーラロンという形で存在していると考えられている^{37, 38)}。

固体物理学では、ポーラロンという概念は、格子歪みを伴った電荷の波として記述される。これをPPPの場合に即して説明する。

PPPのポリマー鎖の立体的構造は、各ベンゼン環が、それらを結合させているC-C単結合を軸として回転できるため、ベンゼン環平面がある角度で交互に傾いた形になっていると考えられている³⁹⁾ (図1-9)。このポリマー鎖の、あるベンゼン環から電子を一つ取り去る(あるいは与える)ことを考えると、PPPの分子は、図1-10のaのようになり、分子内に電荷と不対電子が存在した状態になる。この図の中で、2, 5-の位置に二重結合があり、1, 4-の位置で相互に二重結合で結ばれている炭素六員環構造は通常のベンゼンの芳香環に対してキノイド(Quinoid)環構造と呼ばれる。このようなキノイド環構造では、環と環の間はC-C二重結合で結ばれているため、ベンゼン環構造の場合のように回転できず、キノイド環はすべてほぼ同一平面上にある。しかし、PPPの隣接するベンゼン環平面のはある角度をなしているので、このような平面キノイド環構造がある部分では、格子が歪んでいることになる。このような電荷と格子の歪みがポリマー鎖間で次々に移動していくのが、PPPの場合のポーラロンである。ポーラロンには不対電子があるので、ポーラロンは、スピン1/2のラジカルとして振舞う。

バイポーラロンとは、ポーラロンで不対電子があった位置に、もう一方の端にあったのと同符号の電荷があるもので、二電子移動で生じるものである(図1-10b)。バイポーラロンには、ポーラロンとは異なり不対電子がないため、バイポーラロンのスピンは0である。このバイポーラロンという概念は、単一ポリマー鎖で二電子移動が起こった場合、それが二つのポーラロンとして存在するよりも対を作ってバイポーラロンとして存在した方が全エネルギーが低い

という量子化学的要請からきている⁴⁰⁾。

バイポーラロンの存在は、ドーピングされたPPPで、キャリアがスピンを持たないことが見いだされたために考えられた。その大きさについては、量子化学計算から、一方の荷電した環の端（単結合を含まない）からもう一方の荷電した環の端までの長さは15–20 Åとされている。キノイド環構造と芳香環構造とでは、電子エネルギー的にも差異があり、量子化学計算からキノイド環は芳香環より、結合軌道のエネルギー準位が高く反結合軌道のエネルギー準位が低いことがわかっている⁴¹⁾。このことから、バイポーラロンが形成されれば、通常吸収のないバンドギャップエネルギー以下の領域で新たな光吸収が現われることは容易に推測できる。PPPを金属カリウムでドーピングした場合について、電子エネルギー損失スペクトル（EELS）の測定から直接この二つのエネルギー準位に基づくエネルギー吸収が観測されている³⁸⁾。

[その他]

PPPは、ドーピングしない状態でも、ごくわずかに電流を流す。その際の電気伝導度は、明確な熱活性型の温度依存性を示す。電気伝導度の対数を、 $1/T$ に対してプロットすることにより求められる活性化エネルギーは、0.8–1.9 eV の範囲に分布^{10, 42)} しており、かなり試料依存性が高いと考えられる。ここで得られる熱活性化エネルギーは、PPPのバンドギャップを直接反映したものではなく、たとえば、粒界抵抗や、粒界内での結晶相とアモルファス相の間の界面抵抗のバリアーの高さを表わしていると解釈されている。ドーピングによって、この熱活性型の温度依存性の挙動はかなり弱くなり、重ドーピングされた状態では、温度による電気伝導度の変化はほとんど認められなくなるが、それでも、わずかに熱活性型の挙動は残る^{33, 43)}。

(5) その他の物性

冒頭の同定のところでも述べたように、PPPの結晶格子は単斜晶系であるとされている³⁹⁾。X線(CuK α 線)回折パターンで約19°、23°、28°、43°に現われる回折ピーク^{10, 13)}は、それぞれMiller指数で(110)、(200)、(210)、(002)の各面間隔に相当するものとされている。PPPの結晶性は、用いた合成法によってかなり異なる。Kovacic法では、比較的結晶性の良好なPPPが得られる(23%)¹⁹⁾。山本法で得られるPPPは、かなり結晶性が高いようである。ジヒドロカテコール誘導体ポリマーを前駆体としたPPPでは、結晶性が特に高く、60-80%に達する²⁸⁾。電解重合法では、一般的にはアモルファスのPPPが得られるが、合成系の選択によって、結晶性のPPPを合成できる³⁰⁾。バイポーラロンについての説明からも明らかなように、PPPの結晶性はドーピングによって低下し、重ドーピング状態ではアモルファスになる。

PPPは、共役 π 電子系を持つのでその発光は可視光領域に入り、その光発光スペクトルは合成法によって異なる。Kovacic法によるPPPの発光スペクトルには、600nm以上のかなり長い波長領域に最大ピークがあるが、山本法によるPPPは400-500nmの比較的短い波長領域にピークがあると報告されている⁴⁾。一方、電解重合によるPPPは、500nm以上の比較的長い波長領域にピークがあり、しかも励起光の波長によって発光ピークが変化すると報告されている⁴⁵⁾。この、合成法による発光の違いは、不純物の含有率によると考えられている⁴⁴⁾。

1.2.3. ポリチオフェン (Polythiophene)

ポリチオフェン(以後PThと略称)は、ポリピロールとともに、炭素以外のヘテロ原子を芳香環内に含むポリマーの代表的なものである(図1-1)。これらはPPPよりも耐熱性の点では劣るが、ドーピングによる導電性の向上が容易であ

り、加工性、成形性に優れたものが見つかり、大きな期待がよせられている。これらのPThなどは、ポリアセチレンに比べて化学的安定性が高く、より実用性の高い物質である。

PThは、チオフェンの電解重合^{46, 47)}によってからフィルム状に合成される。一方、化学的な合成法も開発されており、チオフェンから塩化鉄(III)触媒⁴⁸⁾、塩化銅(I)-塩化アルミニウム-酸素系触媒⁴⁹⁾によって、また、2,5-ジハロチオフェンからニッケル錯体触媒^{27, 50)}によって粉末として合成される。PPPのところでも述べたのと同様、電解重合では合成と同時にドーピングも行なわれ、重合に用いた電解質中のアニオンが対イオンとしてフィルム中に取り込まれる。得られるフィルム状ポリマーは合成直後の状態でも高い電気伝導性を持っている。今までに得られた導電率の最大値は $200\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ である⁸⁾。PThの導電機構もPPPと同様にバイポーラロンモデルによって説明される。

PThの有機溶媒への可溶性を上げ、フィルムなどへの成形加工性を上げるため、アルキル基などの置換基をつけたポリマーが開発されている⁵¹⁾。図1-11に可溶性ポリチオフェンの構造式を示す。これらは化学重合法でも合成可能であるが、電解重合の方が、高分子量（ \bar{M}_n で重合度230）のものが得られる。

PThは電気化学的活性を示し、 $0.1\text{M}(\text{Et})_4\text{N}\cdot\text{BF}_4$ アセトニトリル溶液中でのサイクリックボルタメトリーでは、 $+0.96\text{V vs. SCE}$ （SCE:飽和カロメル電極）に酸化ピーク、 $+0.9$ および 0.6V vs. SCE 付近に還元ピークが観測されている^{52, 53)}。ポリ(3-メチルチオフェン)では、 0.1M LiClO_4 アセトニトリル溶液中で、酸化ピークが $+0.80\text{V vs. SCE}$ に、還元ピークが $+0.75$ および 0.30V vs. SCE とPThより低電位になる⁵³⁾。

光物性では、非ドーブ状態のPThの発光は可視光域に入り、 $1.8-2\text{eV}$ に鋭いピークをもつ。光吸収端は 2.1eV で、 2.6eV に吸収ピークを持つ。電気化学的な酸化（ドーピング）によって吸収スペクトルが変化し、 $0.6-0.7$ 、 $1.5-1.8\text{eV}$

に新たなピークが現れ、2.6eVのピークは減少する⁵⁴⁾。また、酸化によって発光強度も減少する⁵⁵⁾。

1.2.4. 蒸着蒸着法による高分子薄膜 (Polymer thin films by vacuum deposition)

高分子の薄膜の作製法には、キャスト法、スピンコート法、LB法、真空蒸着法などがある。この中で、真空蒸着法は、湿式プロセスである他の方法とは異なり、高分子を溶かす溶媒が必要ない乾式プロセスで、デバイス作製などには最も適している方法である。また、導電性高分子の薄膜を得る方法としては、1.2.2、1.2.3節の合成法の所で述べた電解重合法がよく知られているが、この方法も湿式プロセスであり、しかも、電極上にしか薄膜を作製できないため、真空蒸着法の優位性は明かである。

代表的な高分子であるポリエチレンの真空蒸着法による薄膜の研究は、かなり以前から行われている⁵⁶⁾。アルカリハライドを基板にすると、基板温度によってポリエチレン分子の基板に対する配向性、結晶形態が変化することが報告されている⁵⁷⁾。基板温度が室温の場合には、結晶のc軸は基板に平行に配向し、膜は網目状結晶から成る。基板温度を100℃に上げると、配向性は変化しないが、膜は一面に連なりはっきりした外形を示さない。基板温度を150-200℃まで上げた場合には、結晶のc軸は基板に垂直に配向し、円板状結晶が見られる。また、ポリエチレンの分子量は、蒸着によって低下する。

真空蒸着法によって、化学的に合成されたPPPおよびPThを原料として、薄膜が作製できることが報告されている⁵⁸⁻⁶⁰⁾。PPPの蒸着薄膜は、網目状のモルフォロジーを持ち、結晶のc軸が基板に対して垂直に配向した微結晶によって構成される⁵⁸⁾。また、基板の温度を150℃にすることによって結晶性が向上する⁶⁰⁾。PThの蒸着薄膜においても、結晶のc軸が基板に対して垂直に配向

する60)。

1.3. 研究の方針 (Research Principle)

化学重合法による π 共役系ポリ芳香族は、PPPを始めとして、その多くが不溶、不融の粉末で、成形が困難である場合が多い。本研究では、1.1.で述べた課題を念頭に置いて、不溶、不融性の π 共役系ポリ芳香族の代表的なものとしてまずPPPを取り上げ、湿式プロセスのキャスト法と、乾式プロセスの真空蒸着法による薄膜の作製について検討する。第2章では、PPP自体は不溶性でキャスト法による製膜は不可能であるため、PPPを可溶化したものと位置付けられるトルエン重合体について、キャスト法による膜作成と導電性等の物性発現について検討する。第3、4章では、第2章の湿式プロセスに対する乾式プロセスという意味で、真空蒸着法を用いて、不溶、不融のPPPの薄膜の作製を試み、得られた薄膜の発光、非対称性などの物性発現についての知見を得ることを目指す。さらに、第5章において、2~4章でのPPPに対して、ポリチオフェンについて真空蒸着法による薄膜作製を試み、薄膜の発光、電気化学的活性等の物性発現について検討する。

第1章の文献 (Reference for Chapter 1)

- 1) W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134**, 1416(1964).
- 2) For example: M. Hatano, S. Kambara, and S. Okamoto, *J. Polym. Sci.*, **51**, S26(1961); W. H. Watson, Jr., W. C. McMordie, Jr., and L. G. Lands, *J. Polym. Sci.*, **5**

- 5, 137(1961); L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.*, **27**, 1591(1962); W. E. Daniels, *J. Org. Chem.*, **29**, 2936(1964); I. V. Nicolescu and E. Angelescu, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 1227 (1965), *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 2963(1966).
- 3) H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J.*, **2**, 231(1971).
- 4) C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Loius, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013(1978).
- 5) T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11(1974).
- 6) Y. W. Park, M. A. Druy, C. K. Chiang, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 195(1979).
- 7) 斎藤省吾、雀部博之、筒井哲夫、応用物理学会編、応用物理学シリーズ「有機電子材料」、p.35、オーム社、東京(1990)。
- 8) 高分子学会編、「導電性ポリマー」、共立出版、東京(1987)。
- 9) J.L.Brédas, R. R. Chance, R. H. Baughman, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3 673(1982).
- 10) H. T. Chiu, T. Tsutsui, and S. Saito, *Polym. Commun.*, **26**, 61(1985).
- 11) R. C. Doss and P. W. Solomon, *J. Org. Chem.*, **29**, 1567(1964).
- 12) L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4098(1980).
- 13) A. Bolognesi, M. Catellani, S. Destri and W. Porzio, *Polymer*, **26**, 1628(1985).
- 14) G. Goldschmiedt, *Monatsh.*, **7**, 40(1886).
- 15) P. E. Fanta, *Chem. Revs.*, **38**, 139(1946).
- 16) G. E. Edwards and G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.*, **16**, 589(1955).
- 17) C. S. Marvel and G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 448(1959).
- 18) P. Kovacic and A. Kyryakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454(1963).

- 19) P. Kovacic, M. B. Feldman, J. P. Kovacic, J. B. Lando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1735(1968), P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.*, **87**, 357(1987).
- 20) G. G. Engstrom and P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2453 (1977).
- 21) S. Milosevich, K. Saichek, L. Hinchey, W. B. England, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1088(1983).
- 22) C.-F. Hsing, I. Khoury, M. D. Bezoari, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3313(1982).
- 23) P. Kovacic, L.-C. Hsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **4**, 5(1966).
- 24) M. B. Jones, P. Kovacic, and D. Lanska, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 89(1981).
- 25) N. Toshima, K. Kanaka, A. Koshirai, H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2551(1988).
- 26) T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 353(1977).
- 27) T. Yamanoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Kanbara, and K. Sanechika, *Polym. J.*, **22**, 187(1990).
- 28) D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, and S. C. Taylor, *Macromolecules*, **21**, 294(1988).
- 29) M. Satoh, M. Tabata, K. Kaneto, and K. Yoshino, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **195**, 206(1985).
- 30) T. Ohsawa, T. Inoue, S. Takeda, K. Kaneto, and K. Yoshino, *Polym. Commun.*, **27**, 246(1986).
- 31) I. Rubinstein, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3035(1983), *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1506(1983); S. W. Feldberg and I. Rubinstein, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **240**, 1(1988).

- 32) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughmann, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506(1979).
- 33) L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughmann, *Synth. Met.*, **1**, 307(1979/80).
- 34) L. Kreja, M. Dyrda, and W. Czerwinski, *Angew. Makromol. Chem.*, **127**, 33 (1984).
- 35) K. Kaeriyama, M. Sato, K. Sumeno, and S. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1199(1984).
- 36) W. Czerwinski, W. Bala, and L. Kreja, *Angew. Makromol. Chem.*, **132**, 123 (1985).
- 37) R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, *Chem. Rev.*, **82**, 209(1982).
- 38) J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309(1985).
- 39) K. N. Baker, A. V. Fratini, T. Resch, H. C. Knachel, W. W. Adams, E. P. Succi, and B. L. Farmer, *Polymer*, **34**, 1571(1993).
- 40) J. L. Brédas, R. R. Chance, and R. Shilbey, *Phys. Rev. B*, **26**, 5843(1983).
- 41) L. D. Kispert, J. Joseph, G. G. Miller, and R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 313(1985).
- 42) K. Yoshino, H. Ueno, F. Uesugi, M. Satoh, *J. Appl. Phys.*, **61**, 1493(1987).
- 43) M. Tabata, M. Satoh, K. Kaneto, and K. Yoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 1305(1986).
- 44) A. Heim, G. Leising, and H. Kahlert, *J. Lumin.*, **31-32**, 573(1984).
- 45) J. J. Aaron, S. Aeiyaeh, and P. C. Lacaze, *J. Lumin.*, **42**, 57(1988).
- 46) G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **135**, 173(1982).

- 47) K. Kaneto, K. Yoshino, and Y. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L567(1982).
- 48) K. Yoshino, S. Hayashi, and R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L899 (1984).
- 49) 戸嶋直樹、田柳順一、機能材料、10、11(1990)。
- 50) T. Yamamoto, K. Sanechita, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9(1980); T. Yamamoto, K. Sanechita, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497(1983).
- 51) 佐藤正昭、田中 進、高分子、37、538(1988)。
- 52) R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1459(1983).
- 53) G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **161**, 51(1984).
- 54) K. Kaneto, Y. Kohno, and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **51**, 267(1984).
- 55) S. Hayashi, K. Kaneto, and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **61**, 249(1987).
- 56) Y. Miyoshi, K. Takahashi, and N. Saito, *R. P. Polym. Phys. Jpn.*, **X**(1967); T. Takizawa, T. Takano, C. Shibuya, and S. Hayashi, *R. P. Polym. Phys. Jpn.*, **XI**(1968); P. P. Luff and M. White, *Thin Solid Films*, **6**, 175(1970).
- 57) 服部幸和、芦田道夫、渡辺禎三、日本化学会誌、496(1975)。
- 58) M. Komakine, T. Namikawa, and Y. Yamazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 139(1986).
- 59) T. Yamamoto, T. Kanbara, and C. Mori, *Chem. Lett.*, 1211(1990).
- 60) T. Yamamoto, C. Mori, H. Wakayama, Z.-H. Zhou, T. Maruyama, R. Ohki, and T. Kanbara, *Chem. Lett.*, 1483(1991).

第2章 可溶性トルエン重合体とエンジニアリング プラスチックのポリマーブレンド膜 POLYMER BLEND FILM OF SOLUBLE TOLUENE POLYMER AND ENGINEERING PLASTICS

2.1. 要旨 (Abstract)

塩化銅 (I) - 塩化アルミニウム-酸素系で合成したトルエン重合体は製膜性が低いため、ポリフェニレンスルフィド、ポリ (2,6-ジメチルフェニレンオキシド)、ポリカーボネートとのポリマーブレンド膜にすることで、その製膜性を改善することを試みた。キャスト膜のモルフォロジーをSEMを用いて観察し、直流二端子法によって、その表面導電率を測定したところ、ポリカーボネートとのブレンド膜は、相溶性も比較的良好ではかの2種のポリマーの場合とは異なり、非ドーブ状態とドーブ状態のいずれでも、ブレンドにより電気伝導率が特異的に上昇することを見いだした。

2.2. 緒言 (Introduction)

本章は、汎用高分子の場合に頻繁に用いられる、湿式プロセスであるキャスト法によるPPPの膜作成と位置付けられる。PPPそれ自体は不溶性で、そのままではキャスト法を用いることは不可能であるため、PPPに側鎖を導入して可

溶化したものであるトルエン重合体¹⁾を用いた。このトルエン重合体には、キャスト法による膜では、多くの亀裂の入った、非常に脆弱な膜しか得られないという欠点がある。そこで、この問題を解決するために、耐熱性を有するエンジニアリングプラスチックとのポリマーブレンド膜を作製して、その物性について検討した。エンジニアリングプラスチックとしては、それ自体導電性高分子の1種であるポリフェニレンスルフィド(PPS)とポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキド)(PPO)、および絶縁性高分子で異種の高分子との相溶性が高いことが期待されるポリカーボネート(PC)の3種類を用いてポリマーブレンド膜を作製した。作製した膜について物性を検討するために、その表面導電率測定、ESR測定を行った。

2.3. 膜作成材料の調製

(The synthesis of Materials for Film Preparation)

2.3.1. トルエン重合体の合成試薬 (Reagents used for the synthesis of toluene polymer)

ポリマー原料であるトルエンは、乾燥窒素下、金属ナトリウム上で加熱還流、脱水した後、蒸留精製したものを用いた。第一の重合触媒である塩化銅(I)は、小宗化学薬品製の特級試薬を、塩酸-水で再沈精製し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄した後、100℃で加熱真空乾燥したものを用いた。第二の重合触媒である塩化アルミニウムは、キシダ化学工業製の特級試薬を、昇華管を用いて真空中で加熱、昇華し、脱水精製したものを用いた。

2.3.2 トルエン重合体の合成手順 (The procedure of the synthesis

of toluene polymer)

トルエン重合体合成の反応式を、図2-1に示しておく。反応容器(100ml ニコナスフラスコ)に、乾燥窒素下で塩化銅(I)を0.835g(8.43mmol)、塩化アルミニウムを3.38g(25.3mmol)とった。これに、窒素気流下、シリンジを用いてトルエンを13.5ml(127mmol)加え、窒素下、室温で2時間攪はんした。この時、塩化銅(I)は全てトルエンに溶解したが、過剰分の塩化アルミニウムは溶解せずに残った。反応液は深い緑色を呈し、残った塩化アルミニウムを除いて均一な溶液となった。反応容器の気相を、乾燥酸素(ボンベからモレキュラーシーヴ3A乾燥塔、および五酸化リン-青色シリカゲル乾燥塔を通して供給)でフロー置換した後、酸素下、50℃で12時間反応させた。反応の過程で、溶液の色は深緑色から徐々に暗い赤褐色に変化した。反応開始12時間後に、塩化アルミニウムを2.82g(21.1mmol)追加して、さらに12時間反応させた。計24時間の反応の後、反応を停止させるために塩酸を加えて触媒を溶解させた。生成ポリマーをろ別し、加熱した塩酸で数回、沸騰水で数回洗浄した後、100℃で加熱真空乾燥した。

2.3.3. トルエン重合体の一般的性質(The general properties of toluene polymer)

トルエン重合体は、暗い赤褐色をした粉末(トルエン不溶)として得られ、クロロホルム、THF、DMF、四塩化炭素等、種々の有機溶媒に可溶であった。融点は認められなかった。示差熱分析では、30-1000℃に明確なガラス転移点は認められなかった。熱重量分析では、加熱速度10℃・min⁻¹の場合、750℃での初期重量に対する重量減少は20.1%であった。その分子構造は、元素分析、IR、NMRの結果から、単純にトルエンが直鎖状につながったものではなく、未芳香化環や分子内架橋を含むかなり複雑なものが提唱されている¹⁾

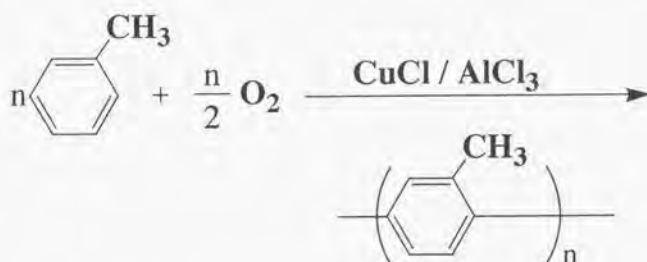


Fig. 2-1 Reaction scheme of toluene polymerization.

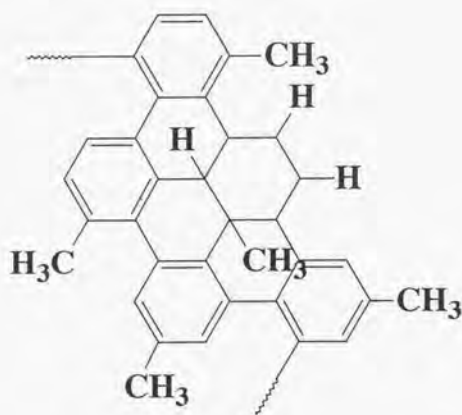


Fig. 2-2 Supposed PT molecular structure.

(図2・2)。

2.3.4. エンジニアリングプラスチックの調整 (The preparation of engineering plastics)

ポリマーブレンド膜調製に用いるエンジニアリングプラスチックとしては、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリ (2,6-ジメチル1,4-フェニレンオキシド) (PPO)、ポリカーボネート (PC) の3種類を用いた。それらの構造式を図2・3に示す。PPSはAldrich社製のものをそのまま、PPOおよびPCは、それぞれAldrich社製のものを、クロロホルムに溶解してアセトン中で再沈精製して用いた。

2.3.5. その他の試薬 (Other reagents)

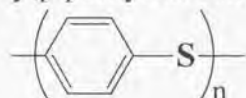
キャスト溶媒としては、クロロホルム (PT単独膜、PPOおよびPCの各単独膜及び各ブレンド膜)、または α -メチルナフタレン (PPS単独膜及びブレンド膜)を用いた。クロロホルムは半井化学薬品製の特級試薬を、 α -メチルナフタレンは東京化成工業製の特級試薬をそのまま用いた。ドーバントの五塩化アンチモン (SbCl_5) は、ヨツハタ化学工業製の化学用試薬をそのまま用いた。

2.4. 実験 (Experimentals)

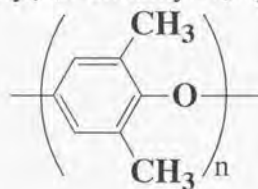
2.4.1. キャスト法による膜の作製 (The preparation of films by casting method)

PT単独膜の場合には、PT20mgをクロロホルム1mlに溶解させ、スライドガラスまたはテフロン基板上にキャストし、デシケーター中で自然乾燥させて膜

poly(p-phenylene sulfide)



poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)



polycarbonate

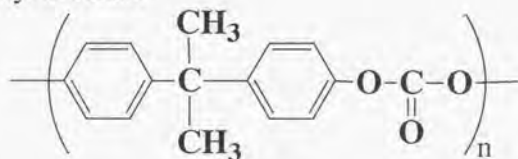


Fig. 2-3 The molecular structure of engineering plastics.

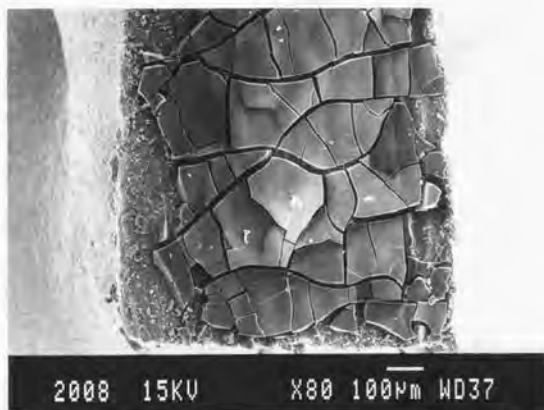


Fig. 2-4 The SEM photograph of toluene polymer film on teflon substrate, Mag. $\times 80$.

とした。この膜は非常に脆弱なため、基板につけたまま測定、観察に用いた。

PPSの場合には、常温では有機溶媒に溶けないため、まずPPS50mgを α -メチルナフタレン（沸点244.78℃）1ml中に分散させた分散液を調製した。PPS単独膜は、この液を、あらかじめホットプレート上で約250℃に加熱しておいたスライドガラス上にキャストしてPPSを溶解させ、そのまま大気下で溶媒を除去することでキャスト膜を調製した。PTとPPSとのブレンド膜は、PPS分散液に、さらにPT20mgを溶解させた分散溶液を調製し、PPS単独膜と同様のキャスト法で調製した。膜のモルフォロジー観察は基板から剥離して、電気的測定は基板につけたままで行なった。PPOまたはPCの各単独膜は50mgのエンブラを、PTとPPO、またはPTとPCとの各ポリマーブレンド膜は、PT20mgとエンブラ50mgを1mlのクロロホルムに溶解させ、スライドガラス上にキャストし、デシケーター中で自然乾燥させて膜を調製した。膜のモルフォロジー観察、電気的測定等は基板から剥離して行った。

2.4.2. 膜のモルフォロジーの観察 (The observation of film morphology)

調整した膜のモルフォロジー観察は、日本電子製のJSM-840走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて行った。PT単独膜以外の膜は基板から剥離して、PT単独膜はテフロン基板に付けたまま、10 ϕ の真ちゅう製試料台に、銀ペーストで固定し、これに小型バッタリング装置を用いて、Pd-Pt合金をターゲットとして200-400Åの膜を付けて導通を取り、検鏡試料とした。

2.4.3. 膜の表面導電率の測定 (The measurement of the surface conductivity of films)

膜の物性評価の指標として、単独膜、ブレンド膜それぞれについて、その室温での表面導電率を測定した。

【測定試料の調製】 導電率測定用の試料は、キャスト基板から剥離できるもの（PPO、PC各単独膜、PTとPPO、PTとPCのポリマーブレンド膜）は基板から剥離し、それ以外（PT、PPS単独膜及びPTとPPSのポリマーブレンド膜）は基板に付けたまま調整した。導電率測定試料には、1 mm幅のマスクをかけて膜の片面だけに金を蒸着して電極とし、0.1 mm ϕ の金線を銀ペーストでつけて導線を出した。タケダ理研（現アドバンテスト社）製TR-8601直流電源とTR-6142高絶縁計を用いて、直流2端子法で測定した。

【非ドーブ状態の導電率測定】 測定は、300 mlセパラブルフラスコ中で行った。フラスコ内部に突き出したタングステン端子に、銀ペーストを用いて導電率測定試料の金リード線を固定し、フラスコ内を油回転ポンプで排気し、真空下、室温で測定した。所定の電圧を印加した後、充分な時間が経過した後の平衡電流値から導電率を算出した。

【ドーブされた状態の導電率】 非ドーブ状態の測定に用いた試料をそのままドーピングにも用いた。フラスコに SbCl_5 を数ml加え、フラスコを閉じた後、測定しながら排気して、内部を SbCl_5 蒸気で満たした。排気直後から電流値が上昇し始め、充分な時間（3-24時間）経過して電流値の上昇が飽和した時の値から導電率を算出した。

2.4.4. ESRスペクトル測定 (ESR spectra measurement)

トルエン重合体単独の粉末、ポリカーボネートのキャスト膜、およびトルエン重合体とポリカーボネートとのポリマーブレンド膜について、ESR測定を行った。トルエン重合体、ポリカーボネート、およびポリマーブレンド膜（重量比5:2）それぞれ30.9 mg、49.6 mg、および69.0 mgを、5 ϕ のESR管に入れ

て行った。日本電子製のJES-PE-1型ESRスペクトロメーターを用いて、共鳴周波数9.418-9.422GHz、出力5mW、室温で行った。シグナルのg値を、磁場強度から直接計算した。また、測定したESRスペクトルを図上積分し、積分ピークの面積を切抜き重量法でESRのシグナル強度を決定した。これを、トルエン重合体単位質量当たりの相対スピン濃度に換算した。

2.4.5. トルエン重合体混合比を変化させたポリマーブレンド膜 (The polymer blend films of different blending ratio)

トルエン重合体とポリカーボネートとについて、混合比を変化させたポリマーブレンド膜を作製し、その導電率を測定した。粉末の状態では、ポリカーボネートとトルエン重合体を、全質量に対するトルエン重合体の比率を1、5、10、29、50%にして混合し、混合粉末7mgを1mlのクロロホルムに溶解し、スライドガラス基板上にキャストして膜を調製した。膜を基板から剥離して、2.4.3.と同様に電極、リード線を付けて、非ドーブ状態の表面導電率を測定した。

2.5. 結果 (Results)

2.5.1. トルエン重合体のキャスト膜の外観 (The appearance of casted film of toluene polymer)

図2-4に、テフロン基板上に作成した、トルエン重合体単独のキャスト膜のSEM写真を示す。倍率は80倍である。この図から分かるように、トルエン重合体を単独でキャスト製膜すると、肉眼でも確認出来る程度のマクロな亀裂が入った、不連続で極めて脆弱な膜しか得られなかった。

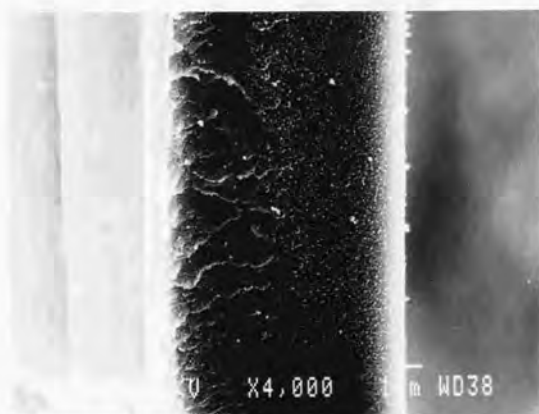
2.5.2. ポリマーブレンド膜の外観 (The appearance of polymer blend films)

トルエン重合体とエンジニアリングプラスチックとのポリマーブレンド膜の場合、PPS、PPO、PCのいずれとのブレンド膜の場合でも、肉眼で確認できる亀裂のない、PT単独膜と比べると極めて強い膜が得られた。ブレンド膜の中では、PPSとのブレンド膜はやや脆く、基板からうまく剥離できなかったが、PPO、PCとのブレンド膜は容易に剥離できた。

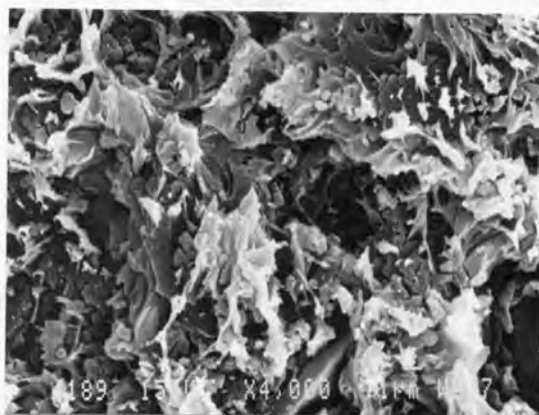
PTは暗褐色を有しており、肉眼で観察すると、ブレンド膜では、濃淡は認められるが、その色自体は変化しなかった。光学顕微鏡を用いて観察すると、いずれのブレンド膜の場合でも、PTは、光学顕微鏡で観察できる程度のかかなり大きな粒子に固まっている部分と、PT由来の暗褐色が認められるだけのミクロな状態で分散している部分とが存在することが認められた。

2.5.3. 膜のモルフォロジー (Film morphology)

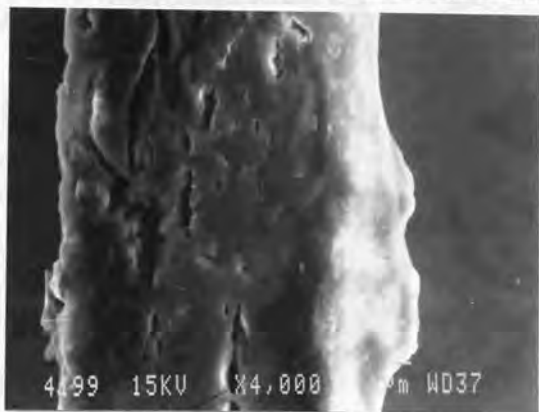
図2-5に、3種類のポリマーブレンド膜の破断面のSEM写真を示す。ブレンド膜は、いずれもエンジニアリングプラスチックの重量5に対してPTの重量2でブレンドして作製した。倍率はいずれも4000倍である。図2-5aは、PTとPPSのブレンド膜の破断面のSEM写真である。破断面は、一様ではあるが、粒子様の構造がある部分と、波のようになっている部分とがあったことがわかる。膜厚は均一で、およそ $12\mu\text{m}$ であった。図2-5bは、PTとPPOのブレンド膜の破断面のSEM写真である。この写真から明らかなように、破断面は不規則で、極めて複雑な構造をしていたことがわかる。この膜の膜厚も均一で、およそ $65\mu\text{m}$ であった。図2-5cは、PTとPCとのブレンド膜の破断面のSEM写真である。この写真から、破断面には穴が認められるが、一様で、微細な構造がなかったこと



a) PT-PPS
blend



b) PT-PPO
blend



c) PT-PC
blend

Fig. 2-5 The SEM photographs of blend films.

がわかる。膜厚はあまり均一ではなく、15-22 μm の範囲にあった。

図2-6に、PPO(a)およびPC(b)それぞれの単独膜の破断面のSEM写真を示す。倍率は、いずれも4000倍である。図2-6aを図2-5bと比較すると、PPO単独膜では、破断面が一様で、微細な粒子($\sim 0.2 \mu\text{m}$)で構成されていたのに対し、ブレンド膜では、それと異なり、複雑な構造になっていたことがわかる。膜厚は均一でおよそ66 μm であった。一方、図2-6aを図2-5bと比較すると、PC単独膜の破断面には、ブレンド膜のような穴がなく、ブレンド膜と同様に、一様で微細な構造がなかったことがわかる。この膜の膜厚は、ブレンド膜よりも均一で9-10 μm であった。

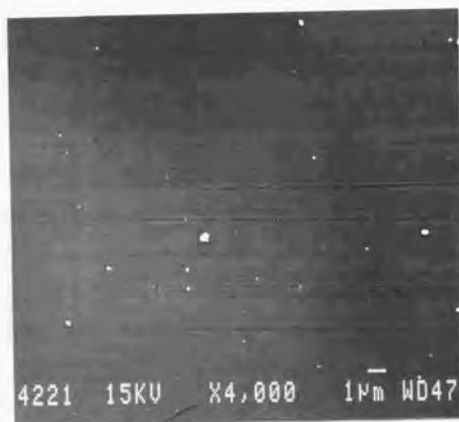
2.5.4. 非ドーブ膜の表面導電率 (The surface conductivity of undoped films)

表2-1に、各ポリマーの単独膜および各ブレンド膜の、非ドーピング状態の表面導電率の値を示す。ブレンドの効果を、トルエン重合体を添加したことによる、エンジニアリングプラスチックの導電率の上昇という視点でまとめた。

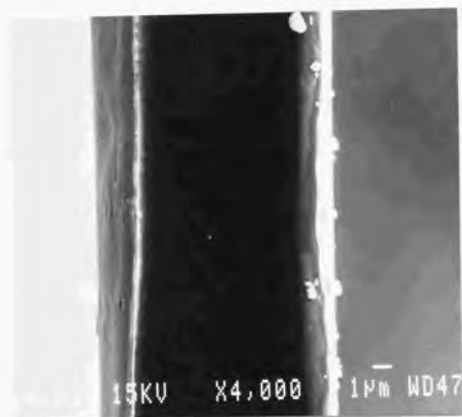
2.5.5. ドーブ膜の表面導電率 (The surface conductivity of doped film)

表2-2に各ブレンド膜を5塩化アンチモン(V)でドーピングした場合の、表面導電率、及びエンジニアリングプラスチックブレンドの効果を比較した。非ドーブ状態と同様に、ブレンドの効果を併せて示す。PPO単独膜、ブレンド膜の場合には、最終的に膜が流動化して破断した。表の値は、破断直前のものである。

2.5.6. ESRスペクトル (ESR spectra)



a) PPO film



b) PC film

Fig. 2-6 The SEM photographs of casted films of a) PPO, and b) PC, Mag. $\times 4000$.

Table 2-1 The effect of blending on the surface conductivity of the polymer film at an un-doped state

plastic	surface conductivity (S)		
	pure	PT blend	blend/pure
PT	5×10^{-13}	—	—
PPS	5×10^{-13}	5×10^{-12}	10
PPO	4×10^{-14}	2×10^{-15}	0.05
PC	2×10^{-14}	10^{-10}	5000

Table 2-2 The effect of blending on the surface conductivity of the polymer film at a SbCl_5 -doped state

plastic	surface conductivity (S)		
	pure	PT blend	blend/pure
PT	2×10^{-9}	—	—
PPS	2×10^{-10}	2×10^{-10}	1
PPO	10^{-8}	2×10^{-7}	20
PC	8×10^{-14}	10^{-8}	125000

トルエン重合体粉末、およびトルエン重合体とポリカーボネートのブレンド膜ではESRシグナルが観測できた。トルエン重合体粉末、およびポリカーボネートとのブレンド膜のESRシグナルの g 値は、それぞれ2.0029と2.0034で通常の有機ラジカルの値であった。図2・7には、トルエン重合体粉末のESRスペクトルを示す。一方、ポリカーボネート粉末からはESRシグナルが観測できなかった。トルエン重合体の単位質量当りに換算した相対スピン濃度は、トルエン重合体を1とすると、ポリカーボネートとのブレンド膜では0.40で、ブレンド膜の方が相対的にスピン濃度が低かった。

2.5.7. PT含有率を変化させたブレンド膜の導電率 (The conductivity of polymer blend films at various PT content)

図2・8に、PT含有率に対するブレンド膜の表面導電率の変化を示す。膜厚は測定しなかった。この図から、PT含有率にともなって表面導電率の値が指数関数的に上昇していることがわかる。

2.6. 考察 (Discussion)

2.6.1. 非ドーブ状態での膜の表面導電率 (The surface conductivity of films in undoped state)

表2・1に示したPTの表面導電率の値は、亀裂の入った膜のそれであるにもかかわらず、各々のエンジニアリングプラスチックの値以上である。従って、PT本来の導電性は、亀裂がなければ各エンブラよりも高い。よって、PTとのブレンドにより、ブレンド膜の導電率の値は、エンブラ中にPTが分散することでエンブラ単独膜よりも上昇することが期待できる。

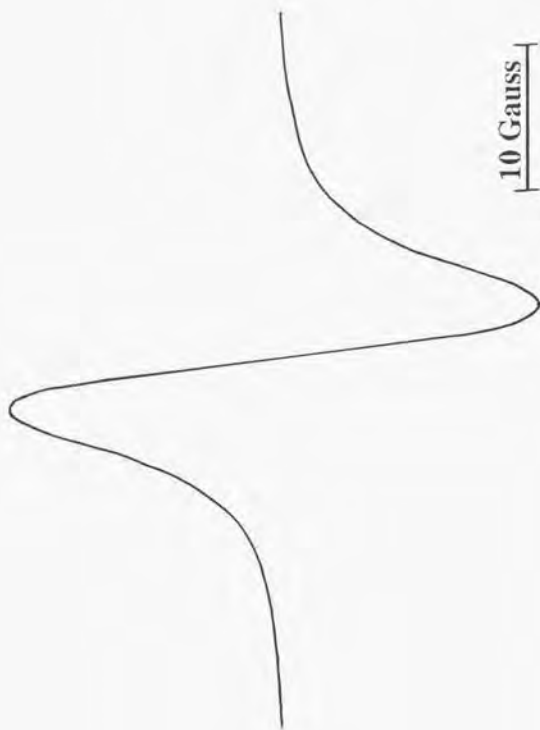


Fig. 2-7 The ESR signal of PT powder, R.F.: 9.422 GHz, micro wave power: 5 mW, at room temperature.

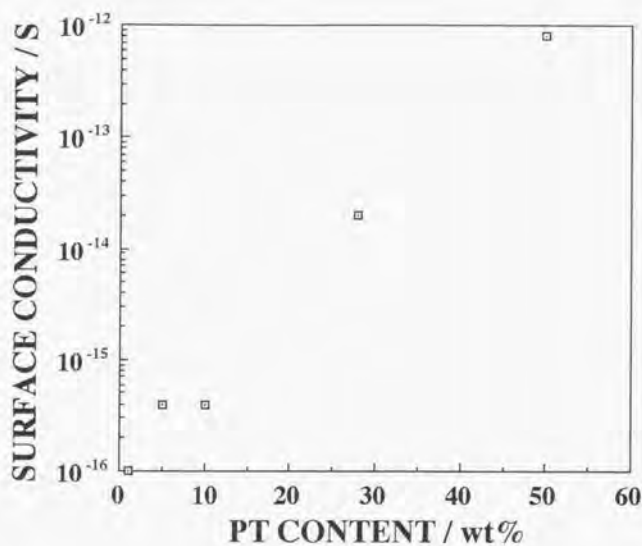


Fig. 2-8 The surface conductivity of PT/PC blend films at various content of PT, at room temperature, under vacuum.

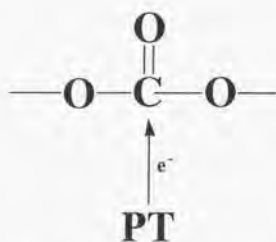


Fig. 2-9 Model for PC-PT interaction.

しかし、表2-1から明らかなように、PPOとPTとのブレンド膜の非ドーパ状態の表面導電率は、期待に反してPPO単独膜よりも1桁低かった。その理由は、図2-5bに示したブレンド膜のモルフォロジーで説明できる。図2-5bに見られるような、複雑な、比較的大きい構造体によって構成される膜の電気伝導を考えた場合、この構造体の内部は電氣的に連続であるが、構造体の間はその表面の限られた部分でのみ互いに電氣的に接続されていると考えられる。これに対し、図2-6aから明らかなように、PPO単独膜ではそのようなことがなく、膜全体が電氣的に連続であると考えてよい。これは、ブレンド膜内の導電パスが単独膜よりも少いことを意味し、従って、ブレンド膜の方が単独膜よりも導電率が低くなる。

これに対し、図2-5aおよびcから期待されるように、モルフォロジー的に連続なPPSおよびPCとのブレンド膜の表面導電率の値は、PPSおよびPCそれぞれの単独膜より高かった。しかし、その変化の程度はPPSとPCとではかなりの差があった。PPSとのブレンド膜の表面導電率の値は、PPS単独膜の値より1桁高いのみであるのに対し、PCとのブレンド膜の場合では、PC単独膜より4桁も上昇しており、しかも、その値自体もPPSとのブレンド膜よりも2桁高かった。PPSおよびPC単独膜それぞれの表面導電率は、PPSの方がPCよりも高かったことから、この差異がPPSとPC本来の電気伝導性の差によるものではないことは明らかである。

この、PCの場合の、特異的な電気伝導性の上昇の理由について以下で考察する。図2-5で示したモルフォロジーでは、PCブレンド膜とPPSブレンド膜との間に違いが認められる。PPSブレンド膜には微細な構造が認められるが、PCブレンド膜には微細な構造が認められず一様である。これは、PCの方がPTとの相溶性が良いこと意味し、PCとのブレンド膜の方が導電性が高いことの理由の一つになる。また、PCとPTの間には強い相互作用が存在すると考えられる。

PCとポリビロールおよびポリチオフェンとのブレンド膜についても、PCとポリビロールおよびポリチオフェンとの間に強い相互作用があることが報告されている²⁾。この報告では、その相互作用を水素結合として説明している。しかし、PTの場合には水素結合は考えにくい。PCには、炭酸と同じ構造を持つカルボニル基が存在し、このカルボニル基に電子を引き付ける能力があると考えられる。それが、たとえば図2・9に模式的に示したような相互作用をして、PTに豊富に存在する π 電子雲から電子を引きつける。この相互作用が、一種のドーピングとしてPT中のキャリア濃度をあげる効果をもち、ブレンド膜の導電率が高くなったと考えられる。

2.6.2. ドープされた状態での表面導電率 (The surface conductivity of films in doped state)

表2・2で、PPSの場合、ブレンド膜の導電率はPPS単独膜の場合と同じで、変化がみられなかった。また、その値が不連続なPT単独膜よりも小さかったこともこの表からわかる。ところで、PPSは導電性高分子の1種で、ドーピングによって電気伝導性が向上することはよく知られている³⁾。これらを考え併せると、PPSとのブレンド膜では、PTはドーピングされにくくPPSだけがドーピングされているか、または、PTはドーピングされているが、ブレンド膜の電気伝導にはほとんど寄与していないと考えられる。

表2・2で、導電率の値は、PPOの場合が単独膜、ブレンド膜のいずれでも最も高かった。これは、PPOの場合、五塩化アンチモン(V)の蒸気中に長時間さらすことによって膜自体が流動化することの効果と考えられる。しかし、ブレンドによる導電率の上昇の効果という点では、単独膜より1桁上昇しているにすぎなかった。

PPS、PPOは、いずれもそれ自体導電性高分子で、ドーピングによって導電

性が向上する性質を持つ。これに対し、表2-2からも明らかなように、PCは本来絶縁性高分子で、それ自体はドーピングによって導電性が向上する性質を持たない。しかし、PCは、PTとのブレンドによってPPO単独膜と同程度の導電性を示すようになることが、表2-2からわかる。また、本来絶縁性であるPCの導電性の向上という点では、ブレンドによって導電性が5桁向上している。

第2章の文献 (Reference for Chapter 2)

- 1) N. Toshima, K. Kanaka, N. Ishiyama, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 2201(1989).
- 2) H. L. Wang, L. Troppare, and J. E. Fernandez, *Macromolecules*, 23, 1053 (1990)
- 3) L. W. Shaklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, H. Eckhardt, J. E. Frommer, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 75, 1919(1981).

第3章 真空蒸着法によるポリ(p-フェニレン) 薄膜の作製と物性

PREPARATION AND PROPERTIES OF THIN FILMS OF POLY(p-PHENYLENE) OBTAINED BY VACUUM DEPOSITION

3.1. 要旨 (Abstract)

3つの異なる方法で合成したポリ(p-フェニレン) (略称PPP)、すなわち、p-ジブロモベンゼンをグリニャール・カップリングさせたもの(これをPPP-Yと称する)と、ベンゼンから2種類の酸化カチオン重合により合成したもの($\text{CuCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ 系によるものをPPP-K、 $\text{CuCl} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{O}_2$ 系によるものをPPP-Tと称する)を原料として、真空蒸着法により種々の薄膜を作製した。単置換ベンゼン環に相当する 760cm^{-1} のIR吸収帯は、PPP薄膜の場合の方が、原料PPPよりも強くなっていた。また、得られた薄膜はTHFとクロロホルムにその一部が溶解した。PPP-KとPPP-Tの薄膜の溶液の場合には、 410nm 付近に肩ピークが認められたが、一方、PPP-Yの薄膜の溶液では全く認められなかった。PPP-KとPPP-Yの薄膜の溶液の発光スペクトルでは 375nm に1つピークがあった。これに対し、PPP-Tの薄膜の溶液の発光スペクトルでは 380nm にあるピークの他に、 465nm と約 500nm にあり、さらに 465nm のピークの励起スペクトルは 380nm のピークのそれとは全く異なっていた。薄膜の場合には、PPP-KとPPP-Yでは $400-500\text{nm}$ に発光ピークがあったのに対し、PPP-Tでは $400-500\text{nm}$ の他に 615nm にもピークがあった。

3.2. 緒言 (Introduction)

本章は、第2章の湿式プロセスに対して、乾式プロセスによるPPPの膜作成と位置付けられる。第2章ではPPPの誘導体であるトルエン重合体を用いたのに対して、本章では、不溶、不融のPPPをそのまま用いて、薄膜を作製することを試みた。異なる3種類の方法で化学合成したPPPを原料として薄膜を作製し、得られた薄膜について、IR、UV-Vis、光発光などのスペクトル測定を行い、物性発現について検討した。

3.3. 薄膜作成の材料 (Materials for Film Preparation)

薄膜作製の原料として用いるPPPは、以下に述べる3種類の方法で合成した。図3-1に、それらの合成法を示す。

3.3.1. 酸化カチオン重合法によるPPP (1) (PPP synthesized by oxidative cationic polymerization (1))

この方法は、2章で取り扱ったトルエン重合体を合成した方法と、同じ触媒系を用いた方法¹⁾である。

試薬 ポリマー原料であるベンゼンは、乾燥窒素下、金属ナトリウム上で加熱還流、脱水した後、蒸留精製したものを用いた。第一の重合触媒である塩化銅(I)は、小宗化学薬品製の特級試薬を、塩酸-水で再沈精製し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄した後、100℃で加熱真空乾燥したものを用い

[Toshima's Method]: PPP-T, new method



oxidative cationic polycondensation

starting material: benzene
catalyst: $\text{CuCl}-\text{AlCl}_3$
oxidant: O_2

[Kovacic's Method]: PPP-K



oxidative cationic polycondensation

starting material: benzene
catalyst: AlCl_3
oxidant: CuCl_2

[Yamamoto's Method]: PPP-Y



Grignard coupling polycondensation

starting material: p-dibromobenzene
catalyst: $\text{NiCl}_2(2,2'\text{-bipyridine})$
reagent: Mg

Fig. 3-1 The synthetic methods of PPP powder.

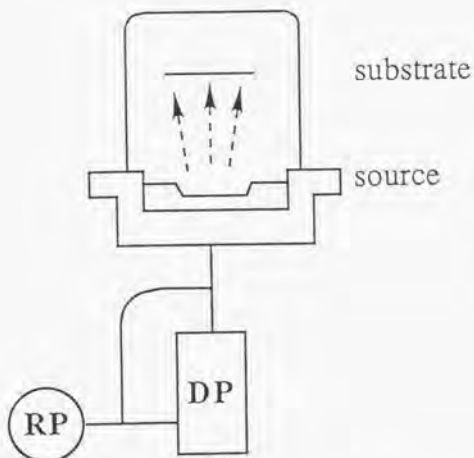


Fig. 3-3 The apparatus for vacuum deposition.

た。第二の重合触媒である塩化アルミニウムは、キシダ化学工業製の特級試薬を、昇華管を用いて真空中で加熱、昇華し、脱水精製したものを用いた。

合成手順 反応容器(200ml二口ナスフラスコ)に、乾燥窒素下で塩化銅(I)を5.0g(50mmol)、塩化アルミニウムを20g(150mmol)とった。これに、窒素気流下、シリンジを用いてベンゼンを89ml(1mol)加え、窒素下、室温で2時間攪はんした。このとき反応液は暗い赤褐色を呈した。反応容器の気相を、乾燥酸素(ボンベからモレキュラーシーヴ3A乾燥塔、および五酸化リン-青色シリカゲル乾燥塔を通して供給)でフロー置換した後、酸素下、60℃で24時間反応させた。その後、反応を停止させるために塩酸を加えて触媒を溶解させた。沈澱をろ別し、加熱した塩酸で数回、沸騰水で数回洗浄した後、100℃で加熱真空乾燥した。暗い赤褐色のポリマー5.2gを得た。さらに、THF中で24時間攪拌することによって、有機溶媒に可溶性低分子量成分を除去して精製した。このポリマーをPPP-Tと称する。

融点は認められなかった。示差熱分析では、30-1000℃に明確なガラス転移点は認められなかった。熱重量分析では、加熱速度10℃・min⁻¹で、750℃での初期重量に対する重量減少は25%であった。

3.3.2. 酸化カチオン重合法によるPPP (2) (PPP synthesized by oxidative cationic polymerization (2))

この方法は、通例Kovacic法と称される方法²⁾である。

試薬 ベンゼンは3.3.1.と同様の手順で精製したものを用いた。酸化剤である塩化銅(II)は半井化学薬品製の特級試薬を、重合触媒である塩化アルミニウムはキシダ化学工業製の特級試薬をそのまま用いた。

手順 窒素下にした反応容器(500ml二口ナスフラスコ)に、塩化アルミニウムを33g(0.25mol)、塩化銅(II)を17g(0.13mol)とり、ベンゼン89ml(1

mol) をシリンジを用いて加えた。これを50℃で2時間攪拌した後、塩酸を加えて金属塩を溶解し、反応を停止させた。ろ別した沈澱を、加熱した塩酸で数回、沸騰水で数回洗浄し、100℃で真空乾燥することにより、ポリマー3.0gを得た。さらにTHF中で24時間攪拌し、有機溶媒に可溶な成分を取り除いた。これを、PPP-Kとする。

3.3.3. グリニャールカップリング法によるPPP (PPP synthesized by Grignard coupling)

この方法は、通例山本法と称される方法³⁾である。

試薬 ポリマー原料であるp-ジブロモベンゼンは、東京化成工業製の特級試薬をエタノール溶媒から再結晶、精製したものをを用いた。グリニャール試薬調製のマグネシウムリボンは、をそのまま用いた。重合およびグリニャール試薬調製用溶媒のTHFは、半井化学薬品製の特級試薬を、塩化カルシウムで予備乾燥後、ナトリウム上で脱水、蒸留したものをを用いた。重合触媒の原料であるビビリジンは、東京化成工業製の特級試薬をエタノール-水溶媒から再結晶して精製したものを、塩化ニッケル6水和物は、和光純薬工業製の特級試薬をそのまま用いた。触媒調製用溶媒のエタノールは半井化学薬品製の特級試薬をそのまま用いた。

重合触媒調製 エタノール100mlに2.3gの塩化ニッケル6水和物を溶解した溶液に、55mlのエタノールに1.51gのビビリジンを溶解した溶液を25分間で滴下した。滴下の過程で、塩化ニッケル溶液は当初の黄緑色から深緑色に変化した。この溶液を22.5時間攪拌して得られた淡緑色の沈澱をろ別して、0.9gのニッケル錯体触媒を得た。

合成手順 反応容器(200 ml 二口ナスフラスコ)にマグネシウムリボン11.2gを分取し、窒素下で12時間攪拌した。これに、THF60mlにp-ジブロモベンゼ

ン11.2gを溶かした溶液を加え、3時間攪拌した。このとき溶液は、緑色の懸濁液に変化した。これに、触媒を50mg加えると、液は直ちに暗紫色に変化した。この溶液を加熱すると白褐色の懸濁液に変化し、これを加熱還流して2時間反応させた。これに塩酸を加えて反応を停止させ粗製ポリマーをろ別した。得られた黄白色の沈澱をトルエンで30時間ソックスレー抽出し、精製ポリマー3.6gを得た。

元素分析の結果は、C:76.47%、H:5.17%、Br:10.44%でHがかなり多く、ソックスレー抽出のトルエンが含まれていた。さらにTHF中で24時間攪拌し、有機溶媒に可溶な成分を取り除いた。これを、PPP-Yとする。

3.3.4. 得られたポリマーの同定 (The characterization of obtained polymer)

3.3.1-3.3.3.で合成したPPPの同定はIRスペクトル⁴⁾によって行った。PPPの特性吸収ピークは、1460cm⁻¹:ベンゼン環C-C伸縮振動、1000cm⁻¹:ベンゼン環C-H面内変角振動、800cm⁻¹:パラ置換ベンゼン環C-H面外変角振動、760cm⁻¹:単置換ベンゼン環C-H面外変角振動で、3.3.1-3.3.3.で合成したPPPのいずれでもこれらの特性吸収が確認された。それぞれPPPのIR透過スペクトルを図3-2に示す。

3.4. 実験 (Experimentals)

3.4.1. 真空蒸着法による薄膜の作製 (The preparaion of thin films by vacuum deposition)

真空蒸着装置 真空蒸着装置は、真空機工製VPC-260Fを用いた。本装置

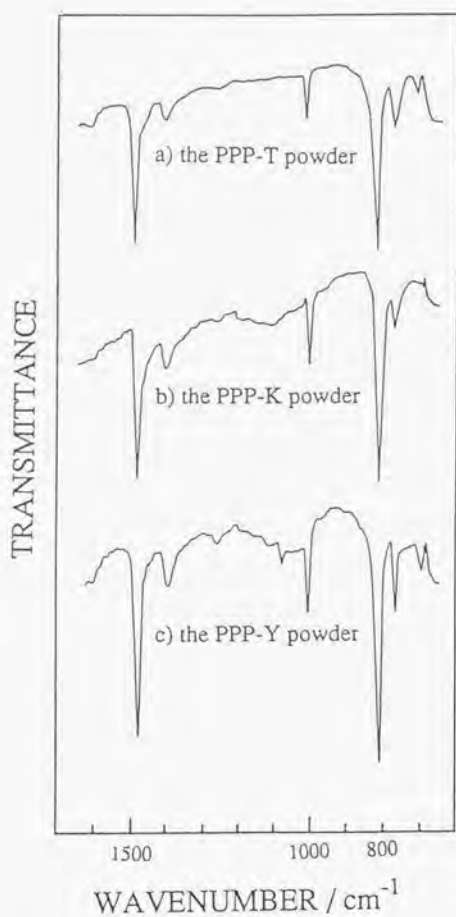


Fig. 3-2 The IR spectra of a) the PPP-T powder, b) the PPP-K powder, and c) the PPP-Y powder.

は、排気系に油回転ポンプ・油拡散ポンプ系を用い、油拡散ポンプの冷却に、一般的な水冷ジャケットによるものではなく、強制空冷ファンによる冷却方式を用いている。最高到達真空度は 10^{-6} Torrで、蒸着源の加熱は200V交流の電流加熱式による。膜厚モニターとしては、ULVAC社製のCRTM-1000水晶振動子膜厚モニターを装備し、蒸着源としてはNilaco製SS-1-1形Moボートを用いた。図3-3に本装置の概念図を示す。

基板 FT-IR測定用の薄膜試料を調製する場合には、片刃カミソリの刃を用いて劈開した、臭化カリウム単結晶板を基板として用いた。電子スペクトル、発光スペクトル、電子スピン共鳴 (ESR) 測定用の薄膜試料を調製する場合には、無蛍光石英板を基板として用い、電子スペクトル、発光スペクトル測定用には $12\text{mm} \times 32\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ のものを、ESR測定用には $3\text{mm} \times 25\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ のものをを用いた。

蒸着操作 蒸着源に50-100mgの原料を装填し、基板を蒸着源から4-11cmの距離に置いた。真空槽内を 2×10^{-5} Torrまで排気した後に、蒸着源を $1^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ の加熱速度で、室温から昇温を開始した。PPP-K、PPP-Tの場合には 680°C まで、PPP-Yの場合には 480°C まで加熱したところで、槽内の蒸気圧が低下し殆ど蒸着しなくなったので、その時点で終了とした。この方法で、原料50mgから数1000ÅのPPP膜が得られた。蒸着膜厚は、水晶振動子膜厚モニターを用いて測定した。その際に必要な、薄膜のかさ密度の値としては、ベンゼン6量体であるp-セキシフェニルの結晶データ^{5, 6)} から計算した $1.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を用いた。また、膜厚モニターが使用できなかった場合には、320nmにおける薄膜の吸光度から膜厚を推算した。

3.4.2. IRスペクトル測定 (IR spectra measurement)

薄膜のFT-IRスペクトル測定には、島津理化器械製のFTIR-4000フーリエ

変換赤外分光光度計を用いた。厚紙製のホルダーで、劈開臭化カリウム単結晶板上に作成した薄膜を保持し、分光光度計の試料ホルダーに装着した。空気を対照として、積算回数400-800回で測定した。6量体であるp-ヘキサフェニルの薄膜を作成し、そのIRスペクトルを測定した。

粉末体のIRスペクトルは、日本分光製のIR-2を用いて、臭化カリウム錠剤法で測定した。

3.4.3. 薄膜の電子スペクトルと発光スペクトル測定 (The measurement of the UV-vis absorption spectra and the luminescence spectra of thin films)

電子スペクトル測定には、日立340形自記分光光度計を、発光スペクトル、励起スペクトルの測定には、日立MPF-4蛍光光度計を用いた。励起スペクトルは、付属のスペクトル補正装置を用いて、ローダミンBを対照として補正した。スペクトル測定はすべて室温で行った。薄膜溶液の溶媒であるクロロホルムは、半井化学薬品製の蛍光スペクトル用特製試薬を用いた。

3.4.4. ESRスペクトルの測定 (The measurement of ESR spectra)

原料として用いた3種類のPPPと、それらから作製した薄膜について、ESRスペクトルの測定を行った。ESR分光計としては、日本分光 (JEOL) 製JES-PE-1を用いた。原料粉末の場合には、試料を秤量後テフロンチューブに充填したものを用いることで、測定試料の物質量を確定した。薄膜の場合には、薄膜作製時に日電アネルバ製のEVM-32B型水晶振動子膜厚モニターを用いて膜圧を測定することで測定試料の物質量を決定した。

ESRスペクトルの測定は、マイクロ波出力1 mW、マイクロ波周波数9.445-9.452GHzで、室温で行った。

スピン濃度決定の基準物質としては、2,2'-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) を用いた。DPPH 3.5 mg を、3.856 g のNaCl と混合し、5.0 mg 秤量してテフロンチューブに充填し、ESR試料管に入れた。薄膜、粉末、DPPH 各々のESRスペクトル測定時に、同時に Mn^{2+} マーカを測定して、マーカと各々のESRピークの高さの比を算出した。この比を用いて、DPPHと薄膜、粉末のESRピークの高さの比を決定し、スピン濃度を算出した。

3.4.5. 原料と薄膜の導電率測定 (The measurement of the conductivity of source materials and thin films)

PPP-Tについて、粉末と薄膜の体積導電率を測定した。原料は10φ、厚さ1.05mmのペレットにして、両面に金を9φの円形に蒸着して電極とし導電率測定の試料とした。薄膜は、洗浄したスライドガラス上に、幅0.1mmの間隔を開けて金を所定の厚さだけ蒸着し、金によるリークのないもののみを基板として、その間隙を中心とした部分に薄膜を金の厚さ以上の厚さだけ蒸着して導電率測定の試料とした。この方法で薄膜の導電率の値の上限値が得られる。いずれの場合も、アドバンテスト(旧タケダ理研) 製TR-8601高絶縁計を用いて、真空中で測定した。

3.4.6. PPPとポリエチレンとの共蒸着膜 (The co-deposited film of PPP and polyethylene)

汎用高分子である高密度ポリエチレンと、PPP-Tについて共蒸着膜を作成し、その発光スペクトルを測定した。ポリエチレンをアルミナるつぽに、PPPを10mgモリブデンボートに入れ、真空槽内を 1.7×10^{-5} Torrまで排気した。シャッターを閉じて、アルミナるつぽを加熱し380℃に保持した後、シャッターを開いて、ポリエチレンを7分間で970Å蒸着した($2.3 \text{ Å} \cdot \text{sec}^{-1}$)。そのま

ま、ボートの加熱を開始し、約 $1.4^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ の速度で 95°C から 530°C まで加熱してPPP-Tを蒸着した。その後、シャッターを閉じて蒸着を終了した。共蒸着膜の膜厚は 2100\AA で、蒸着速度から推算するとポリエチレンは 1800\AA に相当する。

3.4.7. PPPとナフタセンの共蒸着膜 (The co-deposited film of PPP and naphthalene)

低分子化合物のナフタセンと、PPP-Kについて共蒸着膜を作成した。ナフタセンは東京化成工業製の特級試薬をそのまま用いた。あらかじめナフタセンの蒸着速度を測定し、ナフタセンとPPP-Kとの混合比を調節した。ナフタセン薄膜のかさ密度は $1.35\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ とした。

基板と蒸着源との間は遮蔽されるが、膜厚モニターと蒸着源との間は遮蔽されない位置にシャッターを置き、真空槽内を $2\times 10^{-5}\text{Torr}$ まで排気した。ナフタセン蒸着源（タングステンバスケット加熱、アルミナるつぼ）を 130°C に調節し、一定になったナフタセンの蒸着速度（ $9\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ）を測定した。その後、PPP-K蒸着源（モリブデンボート）の加熱を開始し、蒸着源温度が 475°C まで上昇したところで、シャッターを開き3分間共蒸着した。作成した共蒸着膜の膜厚を測定し、ナフタセンの蒸着速度（ $9\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ）と蒸着時間（3分間）から、共蒸着膜内のナフタセン含有量（3.6wt%）を決定した。この膜について、発光および発光励起スペクトルを測定した。

3.5. 結果

3.5.1. PPP薄膜の一般的性質 (The general properties of PPP thin

films)

PPP-T薄膜の色は膜厚によりオレンジから褐色を呈し、PPP-K、PPP-Yの薄膜には明確な色は認められなかった。蒸着薄膜を基板ごとTHFまたはクロロホルムに数分漬けると、薄膜は基板からはがれ、一部は沈澱として残るが、一部は溶解した。原料PPPは、THFで十分に洗浄することによりTHF可溶部を取り除いている。

3.5.2. IRスペクトル (IR spectra)

図3-4は、PPP-T (a)、PPP-K (b)、およびPPP-Y (c) それぞれの、KBr単結晶板の劈開面上に作製した蒸着薄膜のIRスペクトルである。3種類の薄膜のIRスペクトルで、いずれでもすでに報告されているPPPの特性吸収⁴⁾が1480、1000、810 cm^{-1} に確認された。したがって、真空蒸着法によって、3種類のPPPのいずれを原料としても、PPP薄膜を作製することができることが確認された。

3.5.3. PPP薄膜のUV-Vis吸収スペクトル (The UV-Vis absorption spectra of PPP thin films)

図3-5a)、b)、c)は、それぞれPPP-T、PPP-K、PPP-Y薄膜のUV-Vis吸収スペクトルである。PPP-T薄膜と、PPP-K薄膜のスペクトルはほぼ同じで、210 nm と 330 nm 前後の二本のピークがスペクトルの主な部分を成している。さらに、PPP-Kの場合には、290 nm、410 nm に肩ピークが存在する。PPP-Tの場合、410 nm、460 nm、520 nm に肩ピークが認められる。330 nm のピークの短波長側が少し上がっているのも、おそらく、290 nm 付近にもピークがある。

PPP-Y 薄膜の場合にはこれらとは少し異なり、220 nm、288 nm にピークがあり、330 nm 付近のピークは明確ではない。また400 nm以降の波長域に肩ピーク

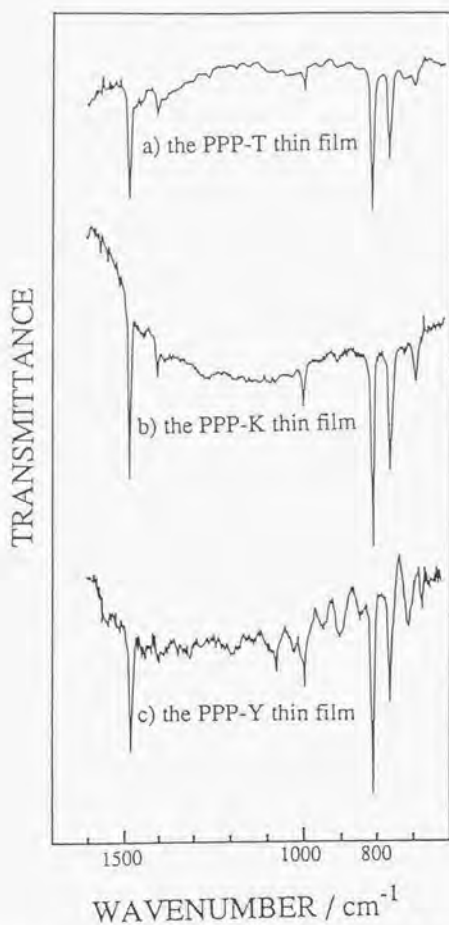


Fig. 3-4 The FT-IR spectra of a) the PPP-T thin film, b) the PPP-K thin film, and c) the PPP-Y thin film, deposited on KBr cleavage surface.

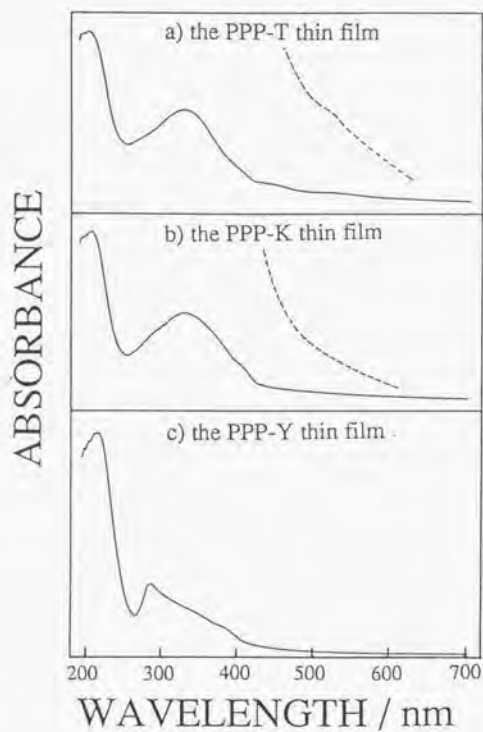


Fig. 3-5 The UV-Vis absorption spectra of a) the PPP-T thin film, b) the PPP-K thin film, and c) the PPP-Y thin film, deposited on fused quartz substrates.

クはまったく存在しない。

3.5.4. PPP薄膜の発光および励起スペクトル (The Luminescence and the luminescence excitation spectra of PPP thin films)

図3-6は3種類のPPPそれぞれから作製した薄膜の発光および発光励起スペクトルである。以下3種類それぞれについて詳述する。図3-6a)は、PPP-T薄膜の発光および発光励起スペクトルである。PPP-T粉末体は、他の2つに比べて発光強度が極めて弱く、測定はかなり困難であった。そのスペクトルでは、670nmにピークがあり、430、470nm付近に極めて弱いピークが認められた。その発光スペクトルを、薄膜と共に図3-7に示す。薄膜の場合には、粉末体よりも発光強度が強く、測定は比較的容易であった。PPP-T薄膜の発光スペクトルは、粉末体のそれとかなり類似しており、最大発光ピークは645nmにあった。また、437、466nmに粉末の場合と同様微弱なピークが認められた。発光励起スペクトルでは、約270nmと約320nmに2つピークが観測された。

PPP-K粉末体の発光スペクトルは、600nmに最大ピークがあり、435、458nmに中程度の強度のピークが、490nmと約520nm付近に肩ピークが認められた。そのスペクトルを、薄膜と共に図3-8に示す。既報のもの⁷⁾と比べると、最大ピークの位置がより短波長側にあること以外は、ほぼ同じものであった。図3-6b)は、PPP-K薄膜の発光および発光励起スペクトルである。PPP-K薄膜の発光スペクトルは、488nmに最大発光ピークがあり、425、453nmにもピークがある。驚くべきことに、粉末の場合に存在した600nmのピークは観測されなかった。励起スペクトルは、発光波長(488nm)が異なるにもかかわらず、PPP-T薄膜の場合(発光波長645nm)とほとんど同じであった。

図3-6c)は、PPP-Y薄膜の、発光および励起スペクトルである。PPP-Y粉末体の発光スペクトルでは、456、484nmにピークがあり、430nmと520nm付近に肩

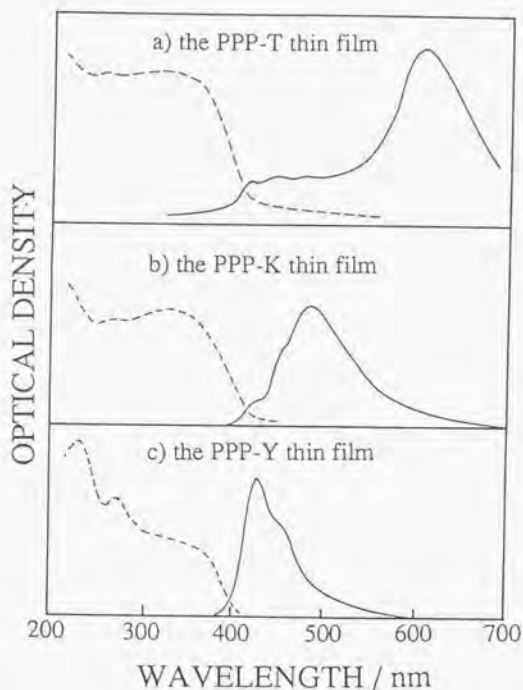


Fig. 3-6 The photoluminescence and their's excitation spectra of a) the PPP-T thin film ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$), b) the PPP-K thin film ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$), c) the PPP-Y thin film ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$), deposited on fused quartz substrates, at room temperature.

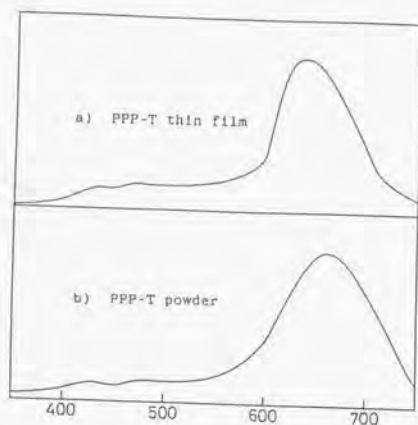


Fig. 3-7 The photoluminescence spectra of a) the PPP-T thin film and b) the PPP-T powder.

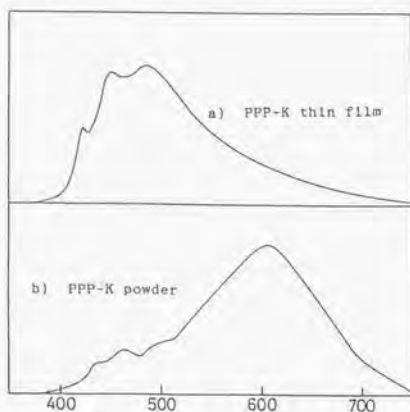


Fig. 3-8 The photoluminescence spectra of a) the PPP-K thin film and b) the PPP-K powder.

ピークが認められた。その発光スペクトルを薄膜と共に図3-9に示す。これは、既報⁷⁾と同じであった。PPP-Y薄膜の発光スペクトルでは、425、452nmの2つのピークが観測された。薄膜にすることによって、ピーク位置はほとんど変化していないが、粉末体の場合よりも短波長ピークがより強く観測されるようになったことがわかる。PPP-Y薄膜の励起スペクトルでは、235、277 nmにピークがあり、370nm付近にも肩ピークが認められる。

3.5.5. PPP薄膜溶液のUV-vis吸収スペクトルと発光スペクトル (The UV-vis absorption spectra and the luminescence spectra of the solution of PPP thin films)

原料のPPP粉末が、有機溶媒にほとんど溶けないのに対し、蒸着薄膜は、THF、クロロホルムに一部は溶解し、一部は沈殿となった。図3-10は、各々のPPP薄膜のクロロホルム溶液の電子スペクトルである。PPP-Y薄膜の溶液では、310nmに1つピークがあるのみである。これに対し、PPP-K、PPP-T薄膜の溶液の場合には、310nmの主ピークの他に、より長波長に肩ピークが存在し、PPP-Tで410および530nm付近に、PPP-Kで410nmに観測された。

図3-11は、各PPP薄膜溶液のクロロホルム溶液の発光およびその励起スペクトルである。PPP-Y、PPP-K薄膜の溶液の発光スペクトルは、375nmにピークを持つ。この発光ピークに対応する励起ピークは305nmである。このピークの位置は、それぞれの溶液の吸収スペクトルの最大吸収の位置とはほぼ一致している。これに対し、PPP-T薄膜の溶液の発光スペクトルでは、380nmの他に、465および500nm付近にピークが現われる。380nmの発光ピークに対応する励起スペクトルのピークは300nmであるが、465nmの発光ピークに対応する励起ピークは266、338、416nmで、380nmの励起ピークと異なっているという特徴がある。

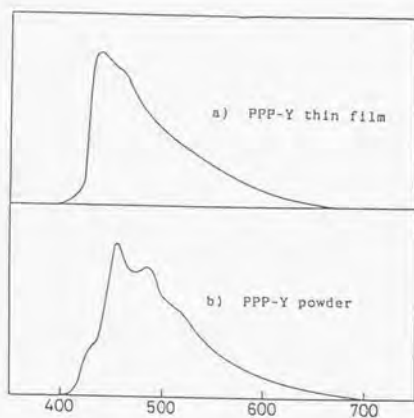


Fig. 3-9 The photoluminescence spectra of a) the PPP-Y thin film and b) the PPP-Y powder.

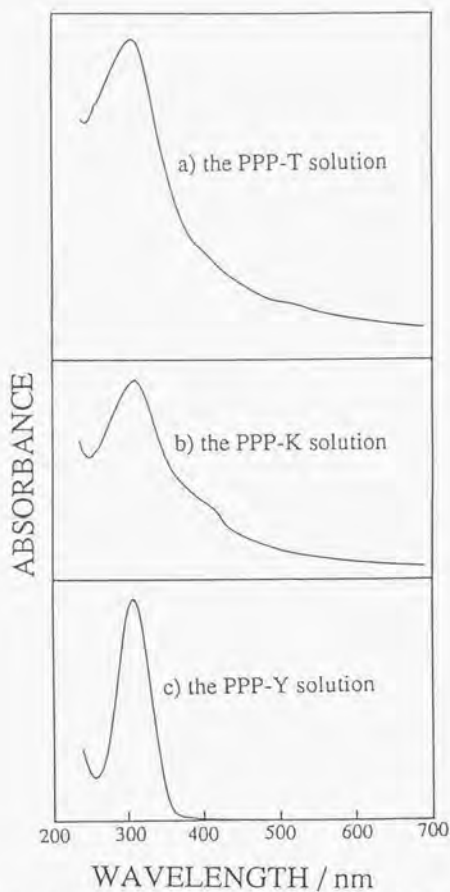


Fig. 3-10 The UV-Vis absorption spectra of the solution obtained from a) the PPP-T thin film, b) the PPP-K thin film, and c) the PPP-Y thin film, in chloroform, at room temperature.

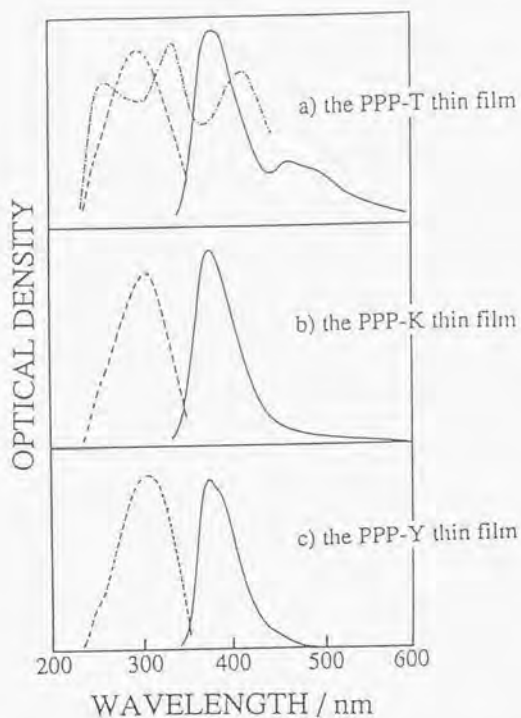


Fig. 3-11 The photoluminescence spectra and their's excitation spectra of the solution obtained from a) the PPP-T thin film ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = (-\cdot-): 385 \text{ nm}$, $(-\cdot-): 465 \text{ nm}$), b) the PPP-K thin film ($\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 385 \text{ nm}$), and c) the PPP-Y thin film ($\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 375 \text{ nm}$), in chloroform, at room temperature.

3.5.6. 薄膜のESRスペクトルとスピン濃度 (The ESR spectra and spin density of thin films)

図3-12に、PPP-T粉末と薄膜のESRスペクトルを示す。また、3種類のPPP粉末と薄膜について、表3-1にそれぞれのESRシグナルのg値を、表3-2にそれぞれのスピン濃度を示す。ESRシグナルのg値は、いずれも通常の有機ラジカルの値である。スピン濃度は、PPP-T、PPP-Kでは粉末の方が薄膜よりも高かったが、PPP-Yでは、逆に薄膜の方が粉末よりも高かった。

3.5.7. 薄膜の導電性 (The conductivity of thin films)

PPP-Tの粉末の導電率は $3 \times 10^{-15} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、PPP-T薄膜では $10^{-11} - 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値が得られた。

3.5.8. ポリエチレンとの共蒸着膜の発光 (The Luminescence of co-deposited thin film of PPP and polyethylene)

図3-13は、高密度ポリエチレンとPPP-Tの共蒸着膜の発光スペクトルである。PPP-T薄膜の場合とほとんど同じスペクトルが得られた。

3.5.9. PPPとナフタセンとの共蒸着膜の発光 (The Luminescence of co-deposited thin film of PPP and naphthacene)

図3-14は、膜厚770 ÅのナフタセンとPPP-Kとの共蒸着膜の発光スペクトルおよび発光励起スペクトルである。426、452、492nmのピーク位置は、PPP-K薄膜の発光スペクトルでも観測されるピーク位置とほとんど一致している。しかし、492nmのピークは、明らかにPPP-K薄膜の場合よりも強くなっている。526、568nmのピークは、共蒸着膜で新たに現れた、明らかにナフタセン由来のピークである。共蒸着薄膜の発光スペクトルは、ナフタセン薄膜のスペ

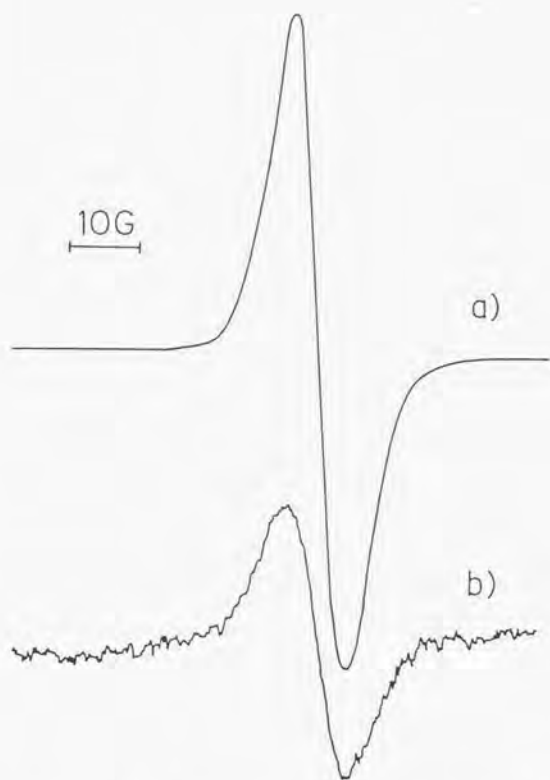


Fig. 3-12 The ESR signals of a) the PPP-T powder, 0.7 mg and b) the PPP-T thin film deposited on a fused quartz substrate, 0.1 mg, intensity: $\times 20$.

Table 3-1 The g-values of PPP powder and thin films

PPP	g-value	
	powder	thin film
PPP-T	2.0034 ± 0.0001	2.003 ± 0.005
PPP-K	2.0032 ± 0.0001	2.003 ± 0.005
PPP-Y	2.005 ± 0.005	2.003 ± 0.005

Table 3-2 The spin density of PPP powder and thin films

PPP	powder			thin film		
	spin density (spins/g)	line width (gauss)	lumin.*	spin density (spins/g)	line width (gauss)	lumin.*
PPP-T	2.1×10^{18}	8	long	4.1×10^{17}	8	long
PPP-K	6.3×10^{17}	5	long	1.2×10^{17}	5	short
PPP-Y	1.3×10^{15}	†	short	5.1×10^{16}	5	short

* long: 600 nm —, short: 400–500 nm.

† unable to estimate.

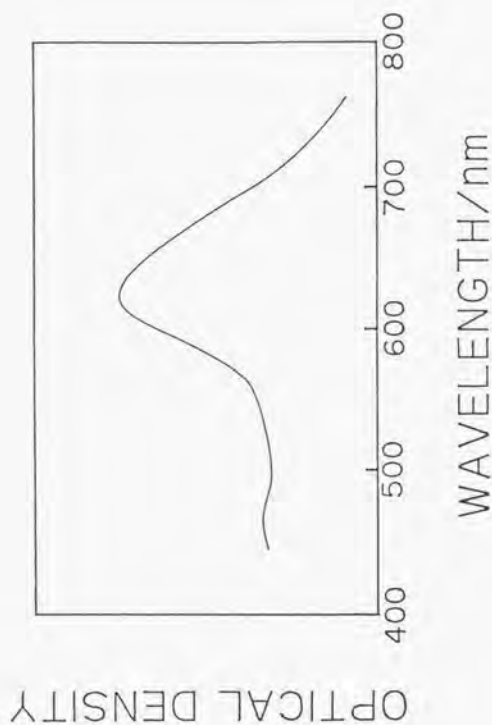


Fig. 3-13 The photoluminescence spectrum of the thin film of PPP-T co-deposited with high-density polyethylene on a fused quartz substrate, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm, at room temperature.

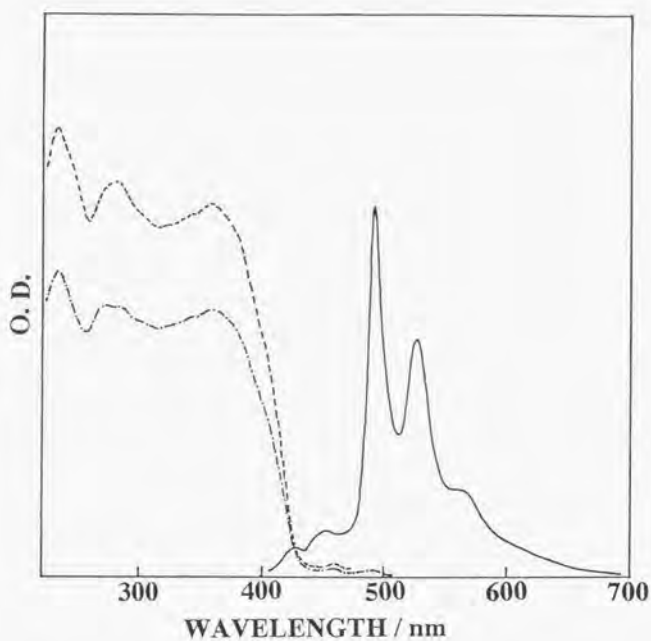


Fig. 3-14 The photoluminescence spectrum and excitation spectra of the thin film of PPP-K co-deposited with naphthalene on a fused quartz, $\lambda_{ex} = 300$ nm, $\lambda_{em} =$ (---): 492 nm, (—): 526 nm, at room temperature.

クトルとはあまり似ておらず、発光励起スペクトルは、明らかにナフタセン由来の発光ピーク (526nm) であっても、PPP-K薄膜の発光励起スペクトルとよく似ており、ナフタセン薄膜の発光励起スペクトルとは異なった。

3.6. 考察 (Discussion)

3.6.1. 蒸着機構 (The mechanism of evaporation)

薄膜と原料粉末のIRスペクトルを比較することにより、その分子量について一定の知見を得ることができる。760cm⁻¹付近に現われる単置換ベンゼン環のC-H面外変角振動 (分子鎖末端に相当) のピーク強度を810cm⁻¹付近のバラ置換ベンゼン環面外変角振動 (分子鎖内に相当) のピーク強度と比較すると、薄膜の場合の方が原料粉末の場合よりも単置換のものの方が相当に強い。これは、分子鎖末端にあるベンゼン環が、薄膜の方がより多いことをあらわしており、薄膜作製の際に重合度が低下していることを示している。

高分子の蒸着では、熱分解と類似の過程で、C-C結合の開裂が起き、分子自体が小さくなって気化し基板に蒸着すると考えられている⁸⁾。開裂の際にモノマーレベルまで解重合して飛んでいき、基板上で再重合して重合体の薄膜を与える可能性も指摘されたが、たとえばポリスチレンの蒸着でタクティシティが変化しないという事実⁹⁾は、たとえ基板上で一部再重合が起こって分子量の向上があるとしても、モノマーレベルまでは分解していず少なくともオリゴマーで蒸着することを示している。

PPPの蒸着では、原料の粉末はTHFによる抽出前処理を行っており、原料には有機溶媒に可溶性の低分子量の成分はほとんど含まれていないと考えてよい。従って、薄膜が有機溶媒に部分的に可溶になることも、蒸着の際に開裂が起こ

り、重合度が低下したことを示している。

さらに、ESRの結果も、蒸着による重合度の低下と一致している。すなわち、もともとスピン濃度が低いPPP-Yでは、蒸着することによってスピン濃度が上昇しており、結合開裂によるラジカル生成を直接意味している。一方、もともとラジカル濃度の高いPPP-T、PPP-Kでは、蒸着によってスピン濃度が低下している。これは、重合度が低下することによって安定に存在できるラジカルの濃度が低下したためであると考えられる。

重合度の値については、PPP-K粉末では 15^{10} 、PPP-Tではそれよりやや低い値¹⁾が提案されている。PPP-Y粉末は、モノマーの未反応Brが重合体末端に残っていると仮定すると、元素分析値のC/Br比=49より16量体と考えられる。一方、薄膜については、6量体であるp-セキシフェニル粉末のIRスペクトル(図3-15)の強度比を基準に考えると、薄膜のPPPの重合度はおよそ10程度と考えられる。したがって、蒸着により重合度は、15-16から10程度にまで低下したことになる。

3.6.2. 副生成物の存在 (The existence of by-product)

図3-10の吸収スペクトルを3種類のPPPについて比較すると、大きく2種類にわかれることがわかる。すなわちPPP-KとPPP-Tは互いによく似ているのに比べると、PPP-Yはこれらとは異なっている。PPP-Yは310nmに1つピークがあるのみであるのに対し、PPP-TとPPP-Kでは310nmピークの長波長側の裾がかなり長波長域まで拡っており、410nm (PPP-K) や410、530nm (PPP-T) に肩ピークが認められる。

ベンゼンのp-結合オリゴマーの電子スペクトルについてはすでに報告されている¹¹⁾。例えば、ベンゼンでは254nm (39300cm^{-1})、ビフェニルで277nm (35980cm^{-1})、p-テルフェニルでは290nm (34500nm) に吸収ピークを持

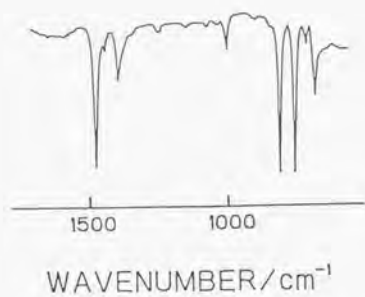


Fig. 3-15 The IR spectrum of the *p*-sexiphenyl powder.

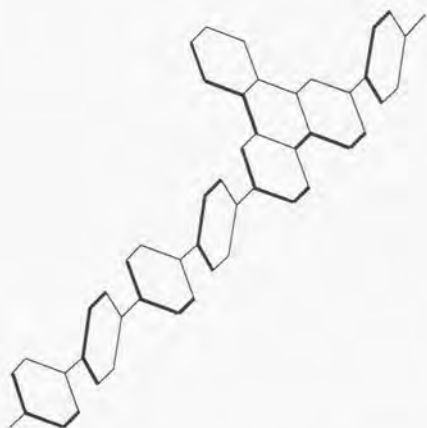


Fig. 3-16 The supposed structure of by-produced molecule.

つ。また、その高重合体については、量子計算から340nm (3.5eV) 付近が吸収端になると予想されている¹²⁾。この位置は、310nmのピークの吸収端に近い。これらをあわせて考えると、吸収スペクトルからPPP-Yはほぼ理想的なPPP構造を持っているといえる。これに対し、PPP-TとPPP-Kでは、理想的なPPP以外の化合物が混入していると考えられる。

この差異は、2種類の合成法の違いによって説明される。PPP-Yの場合は1,4-ジプロモベンゼンのグリニャールカップリング反応によって合成されるものであることから、PPP-Y分子は1,4-置換ベンゼン環のみが結合した完全な形のPPPに近い分子構造であると考えられ、310nmのピークは、このPPP本来の π 電子系の光吸収ピークであると考えられる。これに対して、PPP-T、PPP-Kの場合には、ベンゼンの酸化カチオン重合によって合成されるものであることから、分子鎖の成長過程で1,4-結合のみでなく、1,2-結合が形成される可能性や、それに伴う分子内架橋による縮合環構造が形成される可能性が指摘されており¹³⁾、このような構造を含んだ分子(図3-16)が薄膜内に含まれていることが予想される。410nmや530nmのピークは、これらの副生した縮合多環分子等の光吸収によると考えられる。

3.6.3. PPP溶液の発光 (The luminescence of PPP solution)

図3-11に示すPPP溶液の発光スペクトルは、2種類に分けることができる。その別れ方は、電子スペクトルでは、PPP-KとPPP-Tが類似していて、PPP-Yが異なっていたが、発光スペクトルではPPP-YとPPP-Kが類似し、PPP-Tが異なっている。PPP-YとPPP-Kの発光スペクトルでは、376nmに1つピークがあるのみであるのに対し、PPP-Tでは380nmの他に465nmと約500nmにもピークがある。PPP-Y、PPP-Kの場合の376nmのピークや、PPP-Tの場合の380nmのピークはPPP本来の発光ピークであると考えられる。

PPP-Tの場合、このPPP本来の380nmのピークの他に、465nm、500nm付近にもピークがある。これは、3.6.2節で述べた副生成縮合多環分子の発光ピークであると考えられる。事実、380nmの発光の励起スペクトルは、PPP-YやPPP-Kの場合と同じ300nmにピークがあるが、465nmの発光ピークに対する励起スペクトルは、これとはまったく異なり、416nmにピークの一つがある。この位置は、溶液の電子スペクトルの肩ピークの位置とほぼ一致している。

しかし、PPP-Kの場合、吸収スペクトルからは副生成物の存在が予想されるにもかかわらず、発光スペクトルではPPP-Tのようなピークが見られない。従って、PPP-Kの場合には、薄膜に含まれる副生成分子の構造がPPP-Tの場合と異なっており、そのため副生成分子が発光しないと考えられる。例えば、PPP-Kについては塩素化した分子が存在することが指摘されている¹⁴⁾。塩素化した分子では、 $n-\pi$ 電子遷移によって吸収は起こるが、発光が起こらないことが有り得る。PPP-K溶液の吸収は、この塩素化された分子によるものと考えられる。

3.6.4. PPPの発光の機構 (The mechanism of the luminescence of PPP thin films)

短波長発光(400–500nm)と長波長発光(600nm–)では、発光の機構が異なる。以下に、それぞれについて説明する。

短波長発光(400–500nm) 短波長発光は、3種類のPPPの、粉末、薄膜のいずれでも観測される。特に、PPP-Yの場合、粉末、薄膜のいずれの状態でも、その発光はこの短波長発光のみである。3.6.2節で述べたように、PPP-Yには副生成物がほとんど含まれていないと考えられる。したがって、この短波長発光がPPP本来の発光である。その機構は、PPP結晶の励起 π 電子バンド(あるいは伝導バンド)にある電子が、基底バンド(あるいは荷電子バンド)

にあるホールと再結合することに伴う発光であると考えられる(図3-17)。発光ピークが複数に別れるのは、基底分子のC=C伸縮振動により、基底バンドでのホールの準位が分裂することによる。

長波長発光(600nm) 図3-7で、PPP-Tの発光スペクトルは、薄膜と粉末体とで大きな差異はなく、600nmの長波長ピークがスペクトルの主要な部分を成している。3.6.2節で述べたように、PPP-Tには縮合環分子が含まれている。しかし、この縮合環分子は、単独で存在しているのではなく、PPP構造と化学結合し、部分縮合PPP分子と呼ぶべき形で存在していると考えられる。ところで、PPP-T薄膜の溶液の発光スペクトル(図3-11)で、縮合環分子による発光ピークはPPP本来のピークよりも低エネルギーになっている。薄膜において部分縮合PPP分子は、PPP構造部でPPP分子と共に結晶を作り、縮合環分子の励起準位はPPPのエネルギー・ギャップの中間の位置にエネルギー準位を形成すると考えられる。PPP-T薄膜の発光の機構は、励起PPP分子からこの準位にエネルギーが移動してこの準位から基底準位に電子遷移することにより発光すると考えられる(図3-17)。図3-6で、PPP-T薄膜とPPP-K薄膜の発光励起スペクトルが、発光波長が異なるにもかかわらずほとんど同じであることはこの考え方を支持する。また、図3-14で、ナフタセンとPPP-K共蒸着薄膜の発光励起スペクトルがPPP-K薄膜とよく似ていたことも、PPP-ナフタセン間のエネルギー移動があることを意味し、上述の考え方と一致する。

図3-8で、PPP-Kの発光スペクトルは粉末と薄膜とでは大きく異なっている。粉末体のスペクトルではPPP-Tと同様に長波長ピークが主であるのに対して、薄膜のスペクトルでは、この長波長ピークは消失し、短波長域のPPP本来の発光のみになっている。これは、PPP-K薄膜には3.6.3節で述べたように、PPP-K薄膜には、縮合環構造がほとんど含まれておらず、副生成物としては、たとえば塩素化された分子のみが含まれていることによると考えられる。

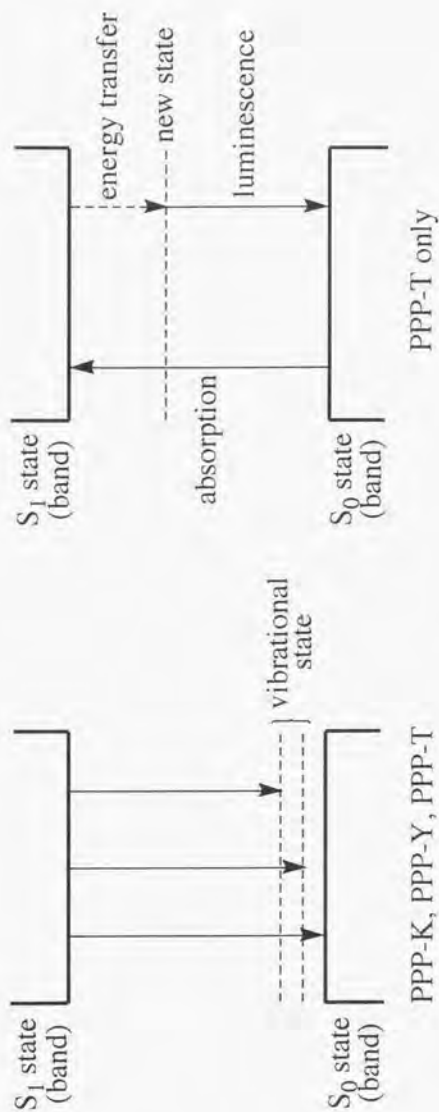


Fig. 3-17 The possible mechanism of luminescence.

元素分析の結果¹⁾では、PPP-K粉末の方がPPP-T粉末C/H比が低い。このことは、もともとPPP-K粉末の方が、PPP-T粉末よりも縮合環構造が少ないことを示唆している。それゆえ、PPP-Kの場合には、蒸着の過程で、縮合環構造が失われたか、または蒸着せずに残って、薄膜にはほとんど含まれなかったと考えられる。

第3章の文献 (Reference for Chapter 3)

- 1) N. Toshima, K. Kanaka, A. Koshirai, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2551(1988).
- 2) P. Kovacic and A. Kyryakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454(1963).
- 3) T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 353(1977); T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Kanbara, and K. Sanechika, *Polym. J.*, **22**, 187(1990).
- 4) R. C. Doss and P. W. Solomon, *J. Org. Chem.*, **29**, 1567(1964).
- 5) C. J. Toussaint, *Acta Crystallog.*, **21**, 1002(1966).
- 6) K. N. Baker, A. V. Fratini, T. Resch, H. C. Knachel, W. W. Adams, E. P. Succi, and B. L. Framer, *Polymer*, **34**, 1571(1993).
- 7) A. Heim, G. Leising, and H. Kahlert, *J. Lumin.*, **31-32**, 573(1984).
- 8) M. Ashida, Y. Ueda, and T. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 179(1978).
- 9) S. Tanishima, Thesis for Masters Degree of the Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 1989.
- 10) M. B. Jones, P. Kovacic, and D. Lanska, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 89(1981).

- 11) J. B. Birks ed., "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley Monographs in Chemical Physics, pp. 70-75, Wiley & Sons Ltd. New York(1970).
- 12) J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Shilbey, G. Nicolas, and Ph. Durand, *J. Chem. Phys.*, **77**, 371(1982).
- 13) C. E. Brown, P. Kovacic, C. A. Wilkie, R. B. Cody, Jr., and J. A. Kinsinger, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 453(1985).
- 14) N. R. Lerner, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2477(1974); C. E. Brown, P. Kovacic, C. A. Wilkie, J. A. Kinsinger, R. E. Hein, S. I. Yaniger, and R. B. Cody, Jr., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 255(1986).

第4章 真空蒸着法によって作製した 非対称性ポリ(p-フェニレン)薄膜 ASYMMETRIC THIN FILM OF POLY(p-PHENYLENE) PREPARED BY VACUUM DEPOSITION

4.1. 要旨 (Abstract)

ポリ(p-フェニレン)を原料として薄膜を作製し、薄膜の表面付近では短波長(400-500nm)に、基板近くでは長波長(600nm)に発光するという非対称性を見いだした。この非対称性は、作製時の基板温度が低い場合に現われ、基板温度が高い場合(150℃)や、作製後に熱処理(200℃、N₂下、1時間)した場合には消失した。この非対称性と表面のモルフォロジーとは対応しており、非対称性がある場合には薄膜を構成している粒子の境界が明瞭ではなく、フィラメント状の構造体が認められた。非対称性がない場合には、粒子の境界が明確化しており、フィラメント状構造体は認められなかった。

4.2. 緒言 (Introduction)

第3章では、原料によってPPP薄膜の発光が大きく2つの発光領域に分けられることについて述べた。本章では、薄膜の物性についてさらに検討し、薄膜の構造と物性発現についての関係を明らかにし、構造制御による物性発現の指

針を得ることを目指す。PPP-T薄膜の場合にのみ特異的に、基板近くでは主として長波長の発光が観測されるが、表面付近ではPPP本来の発光に近い短波長域での発光が強いという非対称性を見だし、それと薄膜の構造との関連について、第3章で述べた薄膜の発光機構と関連付けて考察した。膜の厚さ方向での非対称性は、低分子系ではこれまでも報告されているが¹⁾、高分子膜では最初の例である。

4.3. 実験 (Experimentals)

4.3.1. 原料PPPの合成、同定 (The preparation and the characterization of source PPP)

薄膜作製の原料として用いるPPPの合成、同定については、3章、3.3節で詳しく述べており、ここでは簡単に触れるに留める。薄膜作製の原料となるPPPは、 $\text{CuCl}_2\text{-AlCl}_3\text{-O}_2$ 系によるベンゼンの酸化カチオン重合によるもの²⁾を用いた。これを、以後PPP-Tと称する。その他に、ジブロモベンゼンをグリニャール・カップリング反応によって縮重合させたもの³⁾、およびベンゼンを $\text{CuCl}_2\text{-AlCl}_3$ 系で酸化カチオン重合させたもの⁴⁾も原料として用いた。これらを、それぞれ、PPP-YおよびPPP-Kと称する。3種類のポリマーは、いずれも、IRスペクトル測定結果を文献⁵⁾と比較することによってPPPと同定した。

4.3.2. 真空蒸着の基本的操作 (The general procedure of vacuum deposition)

真空蒸着の基本的な操作についても、3章、3.4.1節で述べており、この節では簡単に触れるに留める。蒸着源には、Nilaco製SS-1-10形穴あきモリブデン

ボートを用い、これに50mgの原料ポリマーを装填した。基板としては厚さ1.1 mm×12mm×42mmのスパラジル無蛍光石英板を用いた。基板と蒸着源との距離は4-14cmにし、蒸着操作は、真空槽内の圧力が 2×10^{-5} Torr以下に下がってから開始した。

4.3.3. 基板温度を制御したPPP薄膜の作製 (The preparation of PPP thin film with controlling substrate temperature)

薄膜の構造、とくに結晶性には基板の温度が大きな影響を与えるということが多くの場合に報告されている。基本的な蒸着操作では、薄膜作製時の基板温度は特に制御をせず、基板温度は、蒸着源からの輻射熱によって、蒸着源と基板との距離、蒸着操作に掛ける時間に応じて上昇した。ここでは、薄膜作製時に行った基板温度の制御について述べる。

制御された温度として、低温と高温の2つの条件を設定した。

〔高温条件〕 山本らの報告⁶⁾では、PPP-Yを原料として基板温度150℃で真空蒸着することによって、結晶性の高いPPP薄膜が得られるとされている。ここでも、それに基づき、基板温度は150℃とした。基板は、セラミックヒーターを付けたホルダーに固定し、蒸着源から11-14cmの距離に置いた。この条件では、蒸着源からの輻射による基板温度の上昇は、80℃程度までで、ヒーターを温度調節器で制御することによって、蒸着中の基板温度を150℃に保持することができる。

〔低温条件〕 低温条件下では、基板の温度が、極力低温で一定になるようにした。基板を、真空槽内に配置された膜圧モニター用の水冷配管に取付けて、流水によって基板を冷却しながら蒸着を行った。さらに、蒸着源の加熱速度を4℃/sに上げて蒸着操作にかかる時間を短縮し(27℃から680℃まで3分、さらに680℃に1分間保持した後蒸着源の発熱を停止して放冷)、蒸着源

からの熱輻射による基板加熱を防いだ。この条件下での基板の温度は、蒸着開始時で21℃、蒸着終了時で26℃であった。

4.3.4. 再蒸着による薄膜の作製 (The preparation of a thin film by re-deposition)

石英基板上に作製した薄膜を、基板ごとモリブデンボートに乗せた。その1 cm上方に別の石英板を置き、再蒸着膜の基板とした。真空槽内を 6×10^{-6} Torr まで排気し、蒸着源を $0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ で 630°C まで加熱して、再蒸着を行った。

4.3.5. 蒸着プロセスの最後の段階でのPPP薄膜の作製 (The preparation of a PPP thin film at the last stage of evaporation process)

基本的な蒸着操作では、装置付属のシャッターは常に開放された状態で、揮発してくる物質をすべて基板の上に捕集していた。この場合には、シャッターを始めは閉じておいて、蒸着源を 25°C から 475°C まで13分で加熱した。加熱の過程でPPPの揮発が始まり、真空槽内の圧力が 10^{-3} Torr 程度まで上昇したが、PPPはシャッターに遮られて、基板には付着しなかった。 475°C で直ちにシャッターを開き、蒸着を開始した。シャッターを開いてから、蒸着源を 680°C まで4分で加熱し、その温度で9分間保持した。膜厚は、吸光度から 1000 \AA と計算された。

4.3.6. 薄膜作製後の熱処理 (The heat treatment of thin films after preparation)

薄膜を、作製後、 200°C 、 N_2 下で、1時間熱処理した。熱処理前後で、発光スペクトルを比較測定した。

4.3.7. PPP薄膜の非対称性発光の測定 (The measurement of the asymmetric luminescence of PPP thin films)

発光スペクトル測定には、日立MPF-4蛍光分光光度計を用いた。非対称性薄膜の発光スペクトル測定では、薄膜、光学系、測定系の配置を図4-1のようにして行った。薄膜は回転させることができ、薄膜に対する励起光の方向を、図中のa、b、cのように変えることができるようにした。

4.3.8. PPP薄膜表面の発光の観察 (The observation of the luminescence of PPP thin films)

薄膜表面を、リントフリーのティッシュペーパーでこすって、膜表面付近の物質を除去し、新たに現れた表面の発光を観察した。

4.3.9. PPP薄膜表面のモルフォロジー観察 (The observation of surface morphology of thin films)

電子顕微鏡観察は日立H-520型走査形電子顕微鏡を用い、Auを30 Åスパッタリングして観察した。

4.4. 結果 (Results)

4.4.1. PPP薄膜の非対称性発光 (The asymmetric luminescence of PPP thin film)

第3章でも述べたように、PPP-T、PPP-KおよびPPP-Yの、3種類のPPPを原料として真空蒸着により作製した薄膜の発光スペクトルでは、それぞれ、

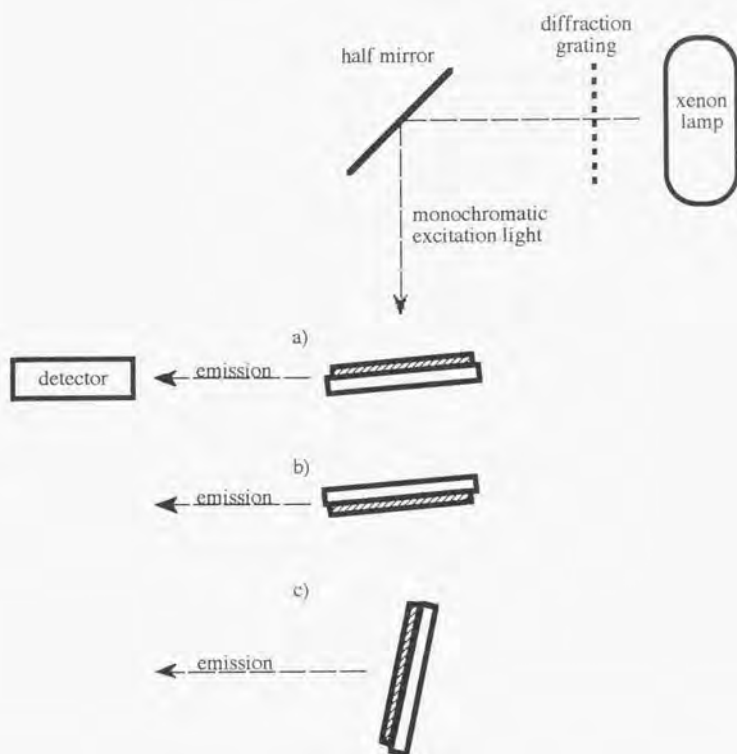


Fig. 4-1 The schematic illustration of the composition of the system for luminescence measurements.

PPP-Yで425nm、PPP-Kで488nm、PPP-Tで600~650nmに最大発光ピークがある。これらの中で、長波長に発光ピークを持つ、PPP-Tの場合にのみ特異的に、膜の表と裏とで発光スペクトルが異なるという、興味深い非対称発光性の膜が得られた。即ち、励起光を膜の表面側から照射して、励起光と直角の方向から発光スペクトルを観測した場合（図4-1a）と、基板を裏返して、励起光を無蛍光石英基板を通して照射して発光スペクトルを観測した場合（図4-1b）とでは異なるスペクトルが得られた。

図4-2に、最も典型的に非対称性の現われたPPP-T膜の発光スペクトルを示す。この薄膜は基板との距離4cmで、基本的な方法で作製したものである。膜厚は、320nmにおける吸光度から算出したところ4400Åであった。図4-2のスペクトルaは、石英基板側から360nmの励起光を入射させた場合の発光スペクトルで、645nmに最大ピークが観測された。437、466nmにもピークが見られるが、645nmのピークに比べると極めて弱かった。この発光は、第3章で述べた、PPP-T薄膜にのみ特有のもので、肉眼ではオレンジ色に観察された。一方、図4-2bの、膜表面側から直接励起光を入射させた場合の発光スペクトルでは、465nmのピークが最大で、438および492nmに現われるピークも、645nmのピークより高かった。この発光は肉眼では青く見え、基板を通して励起した場合と完全に異なっていた。これらの発光ピークは、スペクトルaの、弱い短波長ピークとはほぼ同一波長であった。

この薄膜の、表面物質を除去後新たに現われた表面からは、基板を通して励起光を入射させた場合と同様の、オレンジ色の発光が観察された

4.4.2. 再蒸着膜の発光 (The luminescence of the re-deposited thin film)

図4-3aに再蒸着前の、図4-3bに再蒸着後の薄膜の発光スペクトルを示す。再

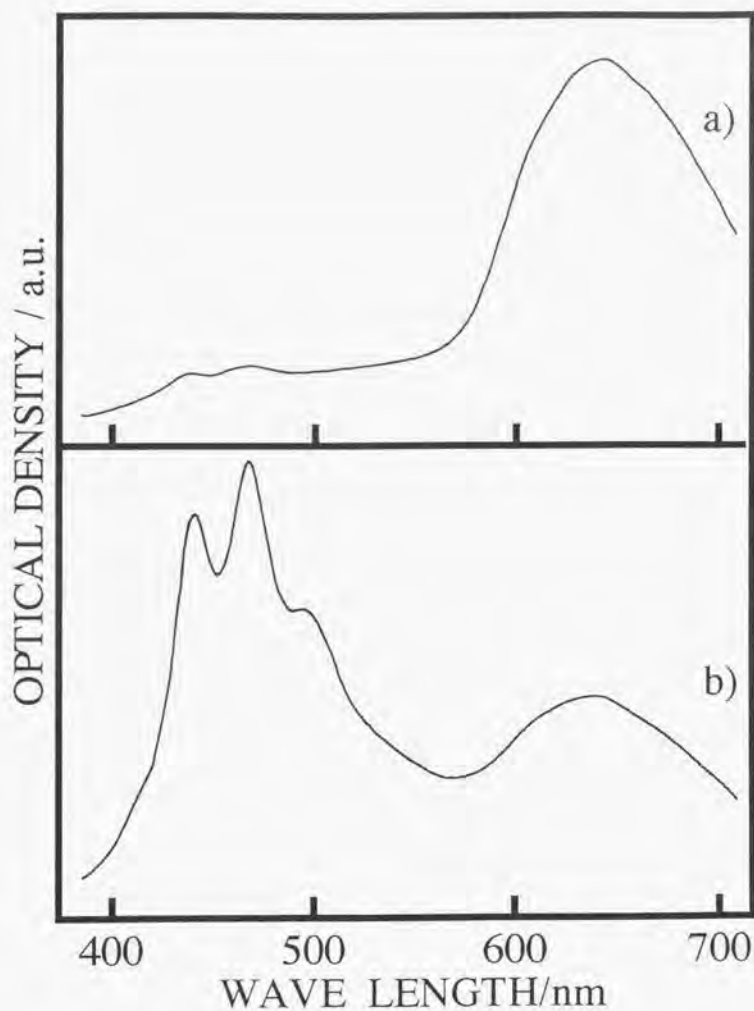


Fig. 4.2 The luminescence spectra of the PPP-T thin film with asymmetric property. a) Excited by the light through the substrate of the thin film (Fig. 4-1b), and b) excited by the light directly incident on the surface of the thin film (Fig. 4-1a). $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, at room temperature.

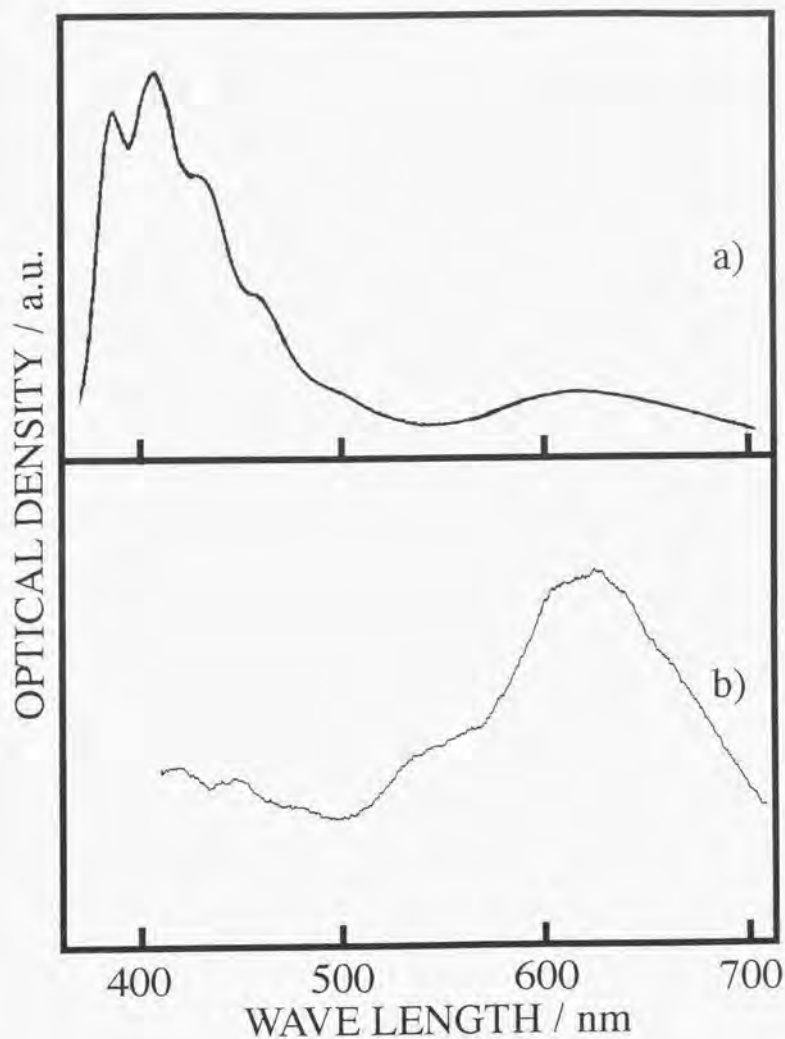


Fig. 4-3 a) The luminescence spectrum of the thin film with asymmetric property, $\lambda_{ex} = 290$ nm. b) The luminescence spectrum of the re-deposited thinner film, prepared from the thin film of a), $\lambda_{ex} = 280$ nm. Measured by the system shown in Fig. 4-1c at room temperature.

蒸着後の薄膜からは、図4-2aと同様の長波長の発光が主となったスペクトルのみが観測され、強い短波長域の発光は観測されなかった。

4.4.3. 蒸着プロセスの最後の段階で作製したPPP薄膜の発光 (The luminescence of the PPP thin film prepared at the last stage of deposition process)

図4-4に、蒸着の最後の段階で作製した薄膜の発光スペクトルを示す。この図から明らかなように、蒸着の最後の段階で得られた薄膜からは、長波長の発光が主となったスペクトルのみが観測された。

4.4.4. 基板温度を変化させて作製したPPP薄膜の発光 (The luminescence of PPP thin films prepared at different substrate temperature)

図4-5aは、蒸着中基板を26℃以下に保って作製した薄膜の発光スペクトルである。スペクトルは、表面付近での発光を明確に観測するために、図4-1cに示したように、薄膜の表面側から表面に対してほぼ平行に励起光を入射させて測定した。この図から明らかなように、表面付近では短波長域の発光が強かった。図4-5bは、蒸着中基板を150℃に保持しながら作製した薄膜の発光スペクトルである。これを図4-5aと比較すると、bの方が相対的に短波長の発光が弱いことがわかる。

4.4.5. 作製後に熱処理したPPP薄膜の発光 (The luminescence of the PPP thin film treated by heat after preparation)

図4-6に200℃、N₂下で1時間熱処理を行った薄膜の発光スペクトルを示す。熱処理前のスペクトルは図4-3aである。これらのスペクトルを比較する

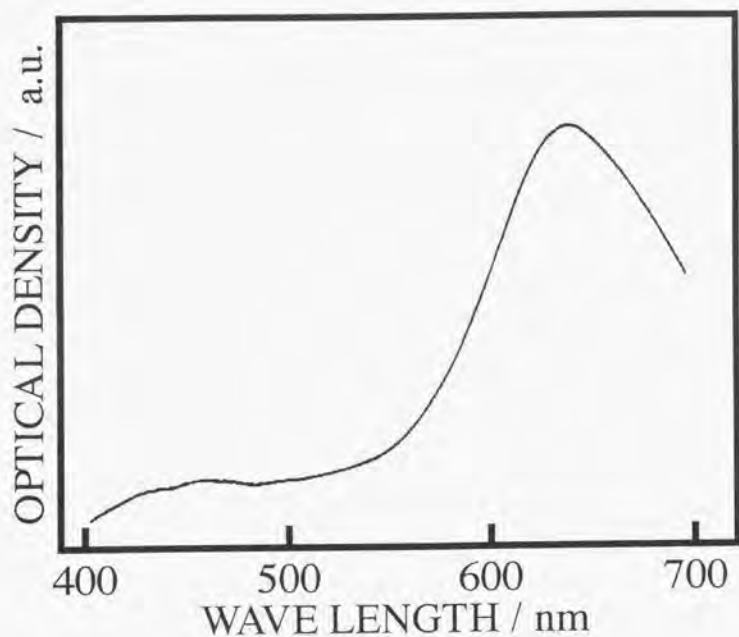


Fig. 4-4 The luminescence spectrum of the thin film obtained at the last stage of the vacuum deposition process. $\lambda_{ex} = 265$ nm, measured by the system shown in Fig. 4-1c at room temperature.

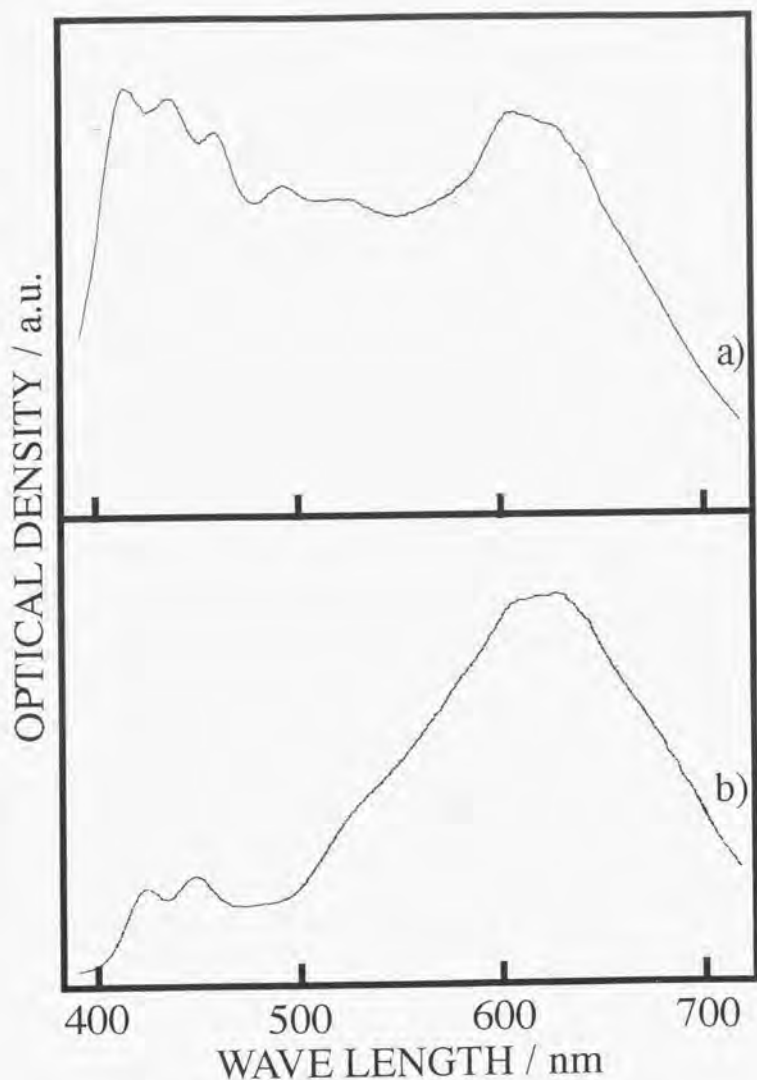


Fig. 4.5 The effect of the substrate temperature during vacuum deposition upon the luminescence spectra. a) The luminescence spectrum of the thin film prepared at the substrate temperature under 26 °C, $\lambda_{ex} = 280$ nm. b) The emission from the thin film surface prepared at the substrate temperature of 150 °C, $\lambda_{ex} = 340$ nm. Measured by the system shown in Fig. 4-1c at room temperature.

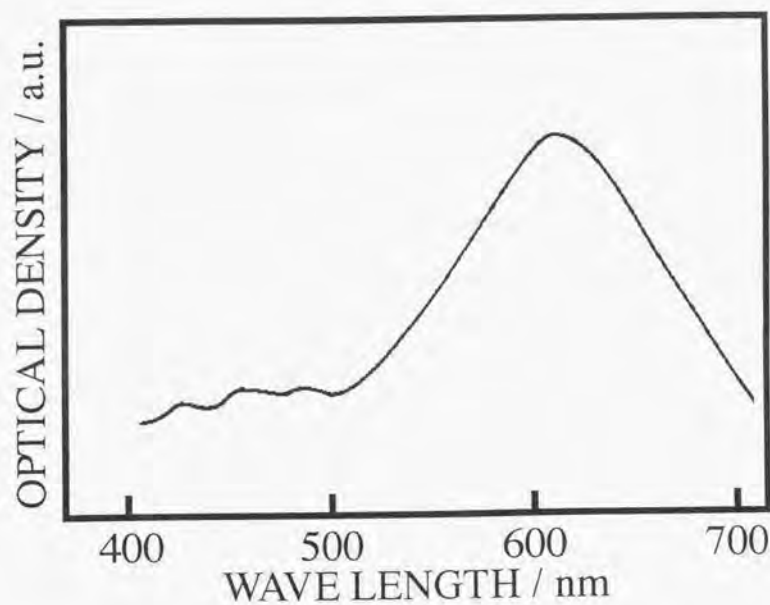


Fig. 4-6 The luminescence spectrum of the same thin film as Fig. 4-3a after heat treatment at 200 °C under N₂ for 1 h. λ_{ex} = 280 nm, measured by the system shown in Fig. 4-1c at room temperature.

と、熱処理後には、表面付近の短波長の発光が、熱処理前と比較して、発光強度が相対的に弱く、長波長の発光が相対的に強くなったことが分かる。

4.4.6. PPP-T薄膜表面のモルフォロジー (The morphology of the surface of PPP-T thin films)

図4-7aは、低温の条件下で作製したPPP-T薄膜表面のSEM写真である。この写真からは、薄膜は球状の粒子によって構成されているが、写真のコントラストが小さいことからそれぞれの粒子間の境界は明瞭ではないことが分かる。さらにこの薄膜表面には、長さ $0.3-2\mu\text{m}$ の、ひげ状の構造体が形成されていることが観察された。この薄膜の発光スペクトルは、図4-5aである。図4-7bは、この薄膜に、 200°C 、窒素下で、1時間熱処理を施したあとの薄膜表面のSEM写真である。この写真を図4-7aと比較すると、写真のコントラストが高くなり、粒子のつながった網状の構造が成長していることがわかる。

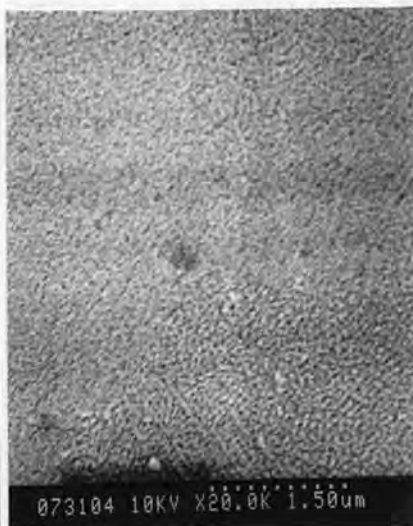
図4-7cに、蒸着中、基板を 150°C に保持して作製したPPP-T薄膜の表面のSEM写真を示す。この写真では、微細で複雑な網状構造が薄膜表面を構成していることが分かる。さらに、この薄膜の表面には、図4-7aで見られたようなフィラメント様構造体は全く認められなかった。この薄膜の発光スペクトルは図4-5bである。

4.4.7. 他のPPP薄膜表面のモルフォロジー (The morphology of the surface of other PPP thin films)

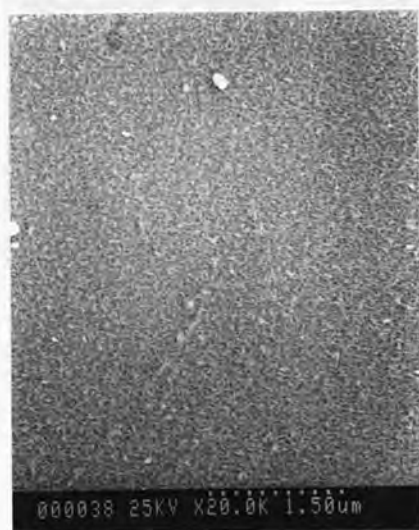
図4-8aに、基板を冷却して、蒸着中 $21-22^{\circ}\text{C}$ に保持して作製したPPP-K薄膜表面のSEM写真を示す。この図から、PPP-K薄膜の表面は、明瞭な境界をもつ粒子によって構成され、この粒子が互いにつながって網状の構造を形成していることがわかる。また、図4-7aと同様に、長さ $0.3-2\mu\text{m}$ の、ひげ状の構造体



a)

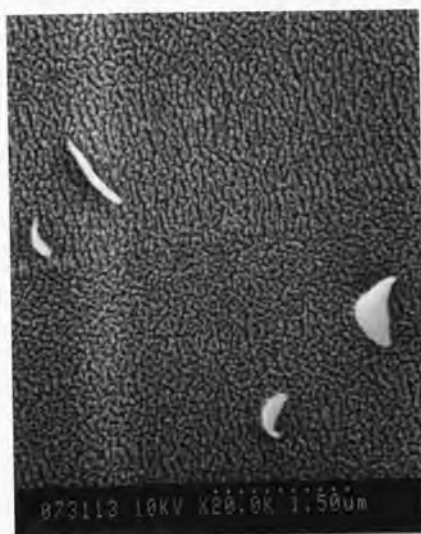


b)



c)

Fig. 4-7 The SEM (scanning electron microscope) photographs of the surface of a) the PPP-T thin film prepared with keeping the substrate temperature under 26 °C, b) that of a) treated by heat at 200 °C for 1 h under N₂, and c) that prepared at the substrate temperature of 150 °C. Mag. × 20,000.



a)



b)



c)

Fig. 4-8 The SEM photographs of a) the PPP-K thin film prepared with the substrate temperature at 21–22 °C, b) the PPP-K thin film prepared with the substrate temperature at 150 °C, and c) the PPP-Y thin film prepared with the substrate temperature at 27–30 °C. Mag. $\times 20,000$.

が成長していることもわかる。しかし、この構造体の単位面積あたりの数は、図4-7aよりも少なかった。図4-8bには、蒸着中基板温度を150℃に保持して作製したPPP-K薄膜表面のSEM写真を示す。この図からは、図4-7cに似た網状構造が成長し、複雑になっていることがわかる。また、図4-8aのひげ状構造体とは異なり、ほぼ同一の形と同一のサイズ（長さ約0.3 μ m）を持つ、カラム状の構造体が存在することもわかる。

図4-8cは、基板を冷却して、蒸着中27-30℃に保持して作製したPPP-Y薄膜表面のSEM写真を示す。この図はかなり複雑であるが、よく観察すると、カラム状の構造体が集まり、互いにつながって表面を構成していることがわかる。このカラムの形とサイズは、図4-8bで見られたカラム状構造体とよく似ている。

4.4.8. 薄膜のX線回折パターン (The X-ray diffraction patterns of thin films)

エックス線回折パターンの測定を、PPP-T、PPP-Y薄膜それぞれ、比較的低い温度（80℃以下）で蒸着したものと、高い温度（150℃）で蒸着したものについて行ったが、いずれでも回折パターンを確認することはできなかった。

4.5. 考察 (Discussion)

4.5.1. PPP-T薄膜の非対称性と表面発光 (The asymmetric property and the surface emission of a PPP-T thin film)

図4-2に示した薄膜の、表面付近の物質を除去して現れた新たな表面からは、もはや短波長の発光が観測されなかった事実は、明らかにこの薄膜の表面

付近の物質が、438、465、492nmの短波長域で強く発光していることを示す。励起波長の260nmにおけるこの薄膜の吸光度は1.44で、これを換算すると、基板側から励起光を入射させた場合の薄膜表面まで到達する光量は、表面側から入射させた場合の光量に比べて3.6%にしかならず、図4-2に示したような、入射光の方向により発光スペクトルが異なるといった非対称性が観測されることは可能であると考えられる。

4.5.2. PPP-T薄膜の表面発光 (The surface emission of a PPP-T thin film)

表面付近の物質が、438、465、492nmの短波長域で強く発光する理由には、2つのことが考えられる。第1の可能性としては、蒸着過程の最後の段階で、PPPとは明らかに異なる、短波長域に発光する別の物質が揮発して膜の表面に局在的に析出したということが考えられる。第2の可能性として、発光している物質はPPPそのものであるが、その構造、例えば結晶性などがバルクと異なるため、PPP本来の発光に近い短波長域の発光が観測されたということが考えられる。

再蒸着した薄膜と、蒸着過程の最後の段階で作製した薄膜のいずれの場合でも、つよい短波長発光が観測されず、長波長発光が主であった事実は、PPP以外の物質の物質が表面付近に偏在して短波長発光を与えるという第1の考え方を明確に否定する。従って、薄膜の表面付近では、その構造が基板近くとは異なっているために異なる発光が観測されたと考えなければならない。

4.5.3. PPP-T薄膜の非対称性と分子配列 (The asymmetric property and the molecular alignment of a PPP-T thin film)

PPP-T薄膜の、非対称性発光と表面モルフォロジーの関係をまとめると、以

下ようになる。薄膜表面のモルフォロジーで、球状の粒子が明瞭に区別されず、ひげ状の構造体が存在していた場合には表面付近からの短波長の発光が観測され、これに対し、球状粒子が明確に区別でき、網状構造が認められ、ひげ状の構造体がなかった場合には短波長の発光が観測されない。

まず、網状構造については、PPP-K薄膜のTEMによるモルフォロジー観察⁷⁾で、図4-7c、図4-8bと良く似た網状の構造がみられている。この薄膜は、電子線回折の結果から結晶であることが提案されており、図4-7cや図4-8bの網状構造は表面の結晶性を強く示唆する。一方、図4-7aのような、明確な構造単位のない表面は、非晶質の特徴を示しているものと考えられる。

次に、ひげ状の構造体については、このような構造体が存在するということは、表面に、膜が成長しやすい部分と、成長が抑制される部分とがあること、言い換えれば、表面がかなり不均一であることを意味する。不均一性は、結晶よりはむしろ非晶質の特徴と考えられ、ひげ状構造体の存在は、表面の結晶性が低いことを示していると考えられる。

以上の議論をまとめると次のようになる。すなわち、結晶性の表面からは強い短波長域の発光が観測されず、非晶質の表面から強い短波長域の発光が観測される。これに基づいて、非対称性PPP-T薄膜の構造を模式的に表したのが、図4-9である。非対称性PPP-T薄膜の表面付近では、分子の配列が図4-9のように乱れているため、励起PPP分子から縮合環部分へのエネルギー移動が起こりにくく、PPP本来の発光に近い短波長の発光のみが観測される。それ以外の部分では、そのようなことがないため従来の長波長の発光が観測される。

4.5.4. カラム状構造体 (Columnar structures)

図4-8bおよび図4-8cで、ほとんど同じ形と大きさのカラム状構造体が観察された。PPP-Yは、その合成法などから考えて副生成物をほとんど含まず、その

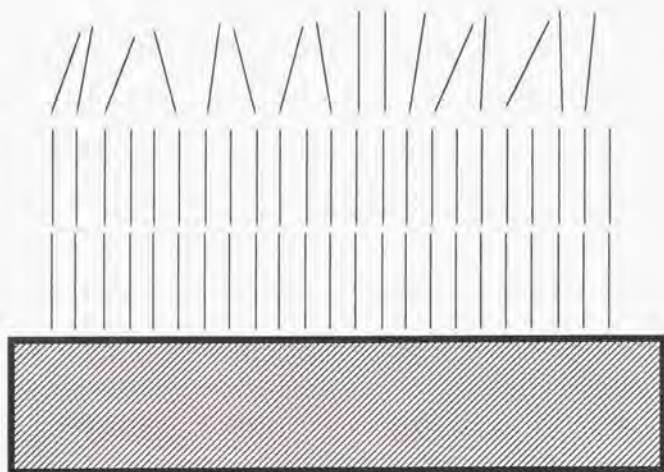


Fig. 4-9 Model for the molecular alignment of asymmetric thin film.

結晶性は高いことが期待できる。従って、図4-8cおよび図4-8bで見られたカラム状構造体は、かなり大きく成長したPPP結晶であると考えられる。

第4章の文献 (References for Chapter 4)

- 1) S. Tanishima, K. Ohno, Y. Sakakibara, and N. Toshima, *Chem. Exp.*, **5**, 153 (1990).
- 2) N. Toshima, K. Kanaka, A. Koshirai, and H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2551(1988).
- 3) T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 353(1977); T. Yamanoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Kanbara, and K. Sanechika, *Polym. J.*, **22**, 187(1990).
- 4) P. Kovacic and A. Kyrakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454(1963).
- 5) R. C. Doss and P. W. Solomon, *J. Org. Chem.*, **29**, 1567(1964).
- 6) T. Yamamoto, T. Kanbara, and C. Mori, *Chem. Lett.*, 1211(1990).
- 7) M. Komakine, T. Namikawa, and Y. Yamazaki, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 139(1986).

第5章 真空蒸着法による

ポリチオフェン薄膜の物性

PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE THIN FILM PREPARED BY VACUUM DEPOSITION

5.1. 要旨 (Abstract)

塩化銅 (I) - 塩化アルミニウム - 酸素系触媒を用いることによって、チオフェン、ピチオフェンを重合させることができる。チオフェンを原料として合成したポリチオフェン (PTh-1) から、真空蒸着法を用いることで薄膜を作製できるが、得られた薄膜は、不均一なものであった。これに対し、ピチオフェンを原料として合成したポリチオフェン (PTh-2) からは、 2×10^{-6} Torr、500℃で真空蒸着法を用いることにより、均一な薄膜を作製することに成功した。得られた薄膜のFT-IR透過スペクトルは、原料の粉末とほぼ一致した。SEMによる薄膜の表面のモルフォロジー観察から、薄膜の表面はかなり密で、非常に微細な粒子 (数10nm程度) が集まってできていることがわかった。また、得られた薄膜はクロロホルムに可溶であった。薄膜のUV-Vis吸収スペクトルでは、326nmに、クロロホルム溶液のUV-Vis吸収スペクトルでは、337nmにピークが認められた。薄膜の光発光スペクトルでは、600、636nmに、発光励起スペクトルでは400nmにピークが認められた。クロロホルム溶液の光発光スペクトルでは434、456nmに、発光励起スペクトルでは268、394nmにピークが観測された。薄膜のサイクリックボルタンメトリー測定では、第1サイクル目では1.1 V vs. Ag/AgClに酸化ピークが現れたが、サイクル数が増

加するのに伴って、ピークが減少した。in-situ UV-Vis 吸収スペクトル測定で、電位掃引に伴うスペクトルの変化が観測された。サイクル数の増加に伴って、吸収ピークが長波長に移動し、電位掃引に伴うスペクトルの変化が小さくなることが観測された。

5.2. 緒言 (Introduction)

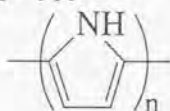
本章は、第3、4章で得られた、PPPの真空蒸着薄膜に関する知見に基づいて、原料をPThに変えて真空蒸着法の応用範囲を広げたものと位置付けられる。PThの導電性以外の物性としては、電解重合によって合成された膜の光発光、電気化学的活性などが知られており、真空蒸着法によるPThについて、これらの物性を検討する。また、その発現機構についても考察する。

5.3. 薄膜作製の材料 (Materials for Thin Film Preparation)

塩化銅(I)-塩化アルミニウム-酸素系触媒を用いることで、ピロールやチオフェンなどのヘテロ環化合物を化学重合させることができる¹⁾。図5-1に、ポリピロール(PPy)、ポリチオフェン(PTh)の構造式を示しておく。薄膜作製の材料には、この方法で合成したPThを用いる。

5.3.1. チオフェンを用いたPThの合成 (The synthesis of PTh from thiophene)

polypyrrole



polythiophene

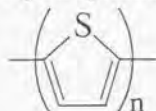


Fig. 5-1 Molecular structure of PPy and PTh.

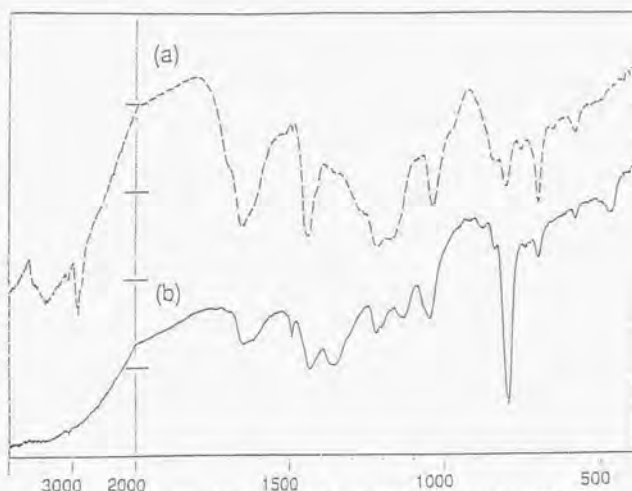


Fig. 5-2 The IR spectra of a) PTh-1, and b) PTh-2.

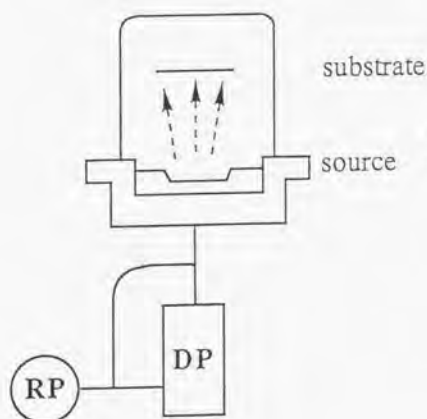


Fig. 5-3 The apparatus for vacuum deposition.

試薬 ポリマー原料であるチオフェンは、水素化カルシウムを加えて密栓下1昼夜置いた後、蒸留精製したものを用いた。第一の重合触媒である塩化銅(I)は、小宗化学薬品製の特級試薬を、塩酸-水で再沈精製し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄した後、100℃で加熱真空乾燥したものを用いた。第二の重合触媒である塩化アルミニウムは、キシダ化学工業製の特級試薬を、昇華管を用いて真空下で加熱、昇華し、脱水精製したものを用いた。重合溶媒であるニトロメタンは、水素化カルシウムを加えて密栓下1昼夜置いた後、蒸留精製したものを用いた。

合成手順 反応容器(50ml二口ナスフラスコ)に、乾燥窒素下で塩化アルミニウムを2.0g(15mmol)とった。これに、窒素気流下、シリンジを用いてニトロメタンを13ml(250mmol)加え、さらに塩化銅(I)を0.50g(5.0mmol)加えた後、窒素下、室温で1時間攪拌した。その後、窒素気流下、シリンジを用いてチオフェンを2.0ml(25mmol)加え、さらに、窒素下、室温で2時間攪拌した。反応容器の気相を、乾燥酸素(ボンベからモレキュラーシーヴ3A乾燥塔、および五酸化リン-青色シリカゲル乾燥塔を通して供給)でフロー置換した後、酸素下、70℃で24時間反応させた。その後、反応を停止させるために、メタノール・濃塩酸混合液に反応容器の内容物をあけ、触媒を溶解した。沈澱をろ別し、約6Mの塩酸およびメタノールで交互に数回洗浄した後、さらに、ろ液のpHが7になるまでメタノールおよび純水で交互に洗浄し、100℃で加熱真空乾燥した。このポリマーをPTh-1と称する。

5.3.2. ビチオフェンを用いたPThの合成 (The synthesis of PTh from bithiophene)

試薬 ポリマー原料である2,2'-ビチオフェンは、減圧下、蒸留精製したものを用いた。第一の重合触媒である塩化銅(I)は、小宗化学薬品製の特級試薬

を、塩酸一水で再沈精製し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄した後、100℃で加熱真空乾燥したものを用いた。第二の重合触媒である塩化アルミニウムは、キシダ化学工業製の特級試薬を、昇華管を用いて真空下で加熱、昇華し、脱水精製したものを用いた。重合溶媒であるニトロメタンは、水素化カルシウムを加えて密栓下1昼夜置いた後、蒸留精製したものを用いた。

合成手順 反応容器(50ml二口ナスフラスコ)に、乾燥窒素下で塩化アルミニウムを3.2g(12mmol)とった。これに、窒素気流下、シリンジを用いてニトロメタンを11ml(200mmol)加え、さらに塩化銅(I)を0.40g(4.0mmol)加えた後、窒素下、室温で1時間搅拌した。その後、窒素気流下、2,2'-ビチオフェンを1.7g(10mmol)加え、さらに、窒素下、室温で2時間搅拌した。反応容器の気相を、乾燥酸素(ボンベからモレキュラーシーヴ3A乾燥塔、および五酸化リン-青色シリカゲル乾燥塔を通して供給)でフロー置換した後、酸素下、70℃で24時間反応させた。その後、反応を停止させるために、メタノール・濃塩酸混合液に反応容器の内容物をあけ、触媒を溶解した。沈澱をろ別し、約6Mの塩酸およびメタノールで交互に数回洗浄した後、さらに、ろ液のPHが7になるまでメタノールおよび純水で交互に洗浄し、100℃で加熱真空乾燥した。このポリマーをPTh-2と称する。

5.3.3. 得られたポリマーの分析 (The analysis of obtained polymer)

元素分析の結果では、PTh-1(モノマー:チオフェン)の組成式は $C_{4.56}H_{4.33}S$ 、PTh-2(モノマー:ビチオフェン)の組成式は $C_{4.37}H_{2.25}S$ であった。また、図5-2に、PTh-1およびPTh-2それぞれのIRスペクトルを示す。

5.4. 実験 (Experimentals)

5.4.1. 蒸着薄膜の作製 (The preparation of thin films by vacuum deposition)

[真空蒸着装置] 真空蒸着装置は、真空機工製VPC-260Fを用いた。本装置は、排気系に、最も一般的な油回転ポンプ・油拡散ポンプ系を用いているが、油拡散ポンプの冷却に、一般的な水冷ジャケットによるものではなく、強制空冷ファンによる冷却方式を用いている(図5-3)。最高到達真空度は 10^{-6} Torrで、蒸着源の加熱は200V交流の電流加熱式による。膜圧モニターとして、ULVAC社製のCRTM-1000水晶振動子膜厚モニターを装備する。蒸着源としてはNilaco製SS-1-1形Moボートを用いた。

[基板] FT-IR測定用の薄膜試料を作製する場合には、片刃カミソリの刃を用いて劈開した、臭化カリウム単結晶板を基板として用いた。電子スペクトル、発光スペクトル測定用の薄膜試料を作製する場合には、 $12\text{mm} \times 32\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ の無蛍光石英板を基板として用いた。サイクリックボルタンメトリー(CV)測定用の薄膜試料を作製する場合には、 $12\text{mm} \times 15\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ のITO (Indium Tin Oxide、透明電極) - 石英板 (10Ω) を基板として用いた。

[蒸着操作] a) PTh-1薄膜の作製 蒸着源(Moボート)に約100mgのPTh-1を装填し、基板を蒸着源から8cmの距離に置いた。真空槽内を 1.2×10^{-5} Torrまで排気した後、シャッターを開いた状態でボートの加熱を開始し、5.5分で24℃から301℃まで加熱した(平均昇温速度は約 $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。b) PTh-2薄膜の作製 蒸着源(Moボート)に58mgのPTh-2を装填し、基板を蒸着源から11cmの距離に置いた。シャッターを閉じて、真空槽内を 1.2×10^{-5} Torrまで排気した後、ボートの加熱を開始した。12分で25℃から284℃まで加熱した後(平均昇温速度は約 $22^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)、シャッターを開いて蒸着を開始し、5分で284℃

から369℃まで加熱して（平均昇温速度は約17℃・min⁻¹）シャッターを閉じ、蒸着を終了した。この方法で、5分間で約420 Å（平均製膜速度1.4 Å/sec）の薄膜が得られた。膜厚は、ULVAC社製のCRTM-1000水晶振動子膜厚モニターを用いて測定し、薄膜のかさ密度の値としては、のX線回折による結晶データ²⁾（斜方晶系、7.80 Å×5.50 Å×8.03 Å）から計算した1.57・cm⁻³を使用した。

5.4.2. IRスペクトル測定 (The measurement of IR spectra)

IR透過スペクトルを、PTh-2粉末体の場合には臭化カリウム錠剤法で、PTh-2薄膜はそのまま、島津理化学器械製のFTIR-4000フーリエ変換赤外分光光度計を用いて測定した。空気を対照として測定し、粉末体は80回、薄膜は400回積算してスペクトルを得た。

5.4.3. 薄膜のモルフォロジー観察 (The observation of the morphology of a thin film)

PTh-2の薄膜について、日立製作所製のS-450DX走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）を用いてその表面のモルフォロジー観察を行った。試料ホルダーにカーボンペーストを用いて薄膜を固定し、これに30 Å程度の金をスパッタ蒸着して検鏡試料とし、25KVの加速電圧で観察した。

5.4.4. 薄膜のUV-Vis吸収スペクトルと発光スペクトル測定 (The measurement of the UV-Vis absorption spectra and the luminescence spectra of a thin film)

PTh-2の薄膜について、UV-Vis吸収スペクトルと、発光スペクトルおよび

発光励起スペクトルを測定した。UV-Vis吸収スペクトル測定には、日立340形自記分光光度計を、発光スペクトルおよび発光励起スペクトルの測定には、日立MPF-4蛍光光度計を用いた。発光励起スペクトルは、付属のスペクトル補正装置を用いて、ローダミンBを対照として補正した。スペクトル測定はすべて室温で行った。薄膜溶液の溶媒であるクロロホルムは、半井化学薬品製の蛍光スペクトル用特製試薬を用いた。

5.4.5. 薄膜のサイクリックボルタンメトリー (The Cyclic voltammetry of a thin film)

PTh-2の薄膜について、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。ITO-石英基板上に作製したPTh-2薄膜 (500 Å) に、5mm程度被覆を剥離して銅線部を露出させたエナメル線を、銀ペーストを用いてITO電極と導通を取った。2液混合式のエポキシ樹脂接着剤を用いて、エナメル線を基板に固定し、さらにテフロンテープでシールして銅線部と電解液とを絶縁した。

参照電極にはAg/AgCl電極を、対極には白金線を用い、電解液としては、テトラ (n-ブチル) アンモニウム過塩素酸塩 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ の0.1Mアセトニトリル CH_3CN 溶液を用いた。

石英の1cm角セルに電解液、試料、参照電極、対極を入れ、ポテンシオスタットと結線した後、電解液を10分程度窒素でバブリングし、溶存酸素を追いつ出した。バブリングを止めて、 $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の一定の電位掃引速度でCV測定を行った。第1、2サイクルでは、0V vs. Ag/AgClで開始し、+1.2Vまで電位を掃引した後、-0.5Vまで逆掃引し、0Vまで掃引してサイクルを終了した。第3サイクルから第9サイクルまでは、0Vで開始し、+1.2Vまで電位を掃引した後、0Vまで逆掃引してサイクルを終了した。第10サイクルは、+0.4Vで開始し、+1.4Vまで電位を掃引した後、+0.4Vまで逆掃引してサイクルを終了し

た。

5.4.6. UV-Visスペクトルのin-situ測定 (The in-situ measurement of UV-Vis spectra)

5.4.5.で述べたCV測定と同時に、大塚電子製のMCPD-1000を用いて、第2、第9、第10各サイクルで、UV-Visスペクトルを測定した。電位掃引開始から5 secごと (0.1Vごと) に、第2サイクルでは、300-600nmの範囲の、第9、10サイクルでは350-650nmの波長域でのスペクトルを測定した。1回のスペクトル測定に要した時間は第2サイクルで600msec、第9、10サイクルで560msecであった。

5.5. 結果 (Results)

5.5.1. PTh薄膜の一般的性質 (General properties of PTh thin films)

PTh-1 (モノマー：チオフェン) を原料とした場合に得られた薄膜は、目視でまだらに見える不均一なものであったため、この薄膜については、これ以上の実験は行わなかった。

これに対し、PTh-2 (モノマー：ピチオフェン) を原料とした場合には、目視で均一な、良好な薄膜が得られた。この薄膜は、橙色を示し、クロロホルムに可溶であった。

5.5.2. IRスペクトル (IR spectra)

PTh-2を原料として用い、真空蒸着法によって劈開臭化カリウム単結晶板上に作製した薄膜のFT-IRスペクトルを図5-4に示す。あわせて、原料として用いたPTh-2粉末のFT-IRスペクトルを示す。これらの図から、薄膜のスペクトル

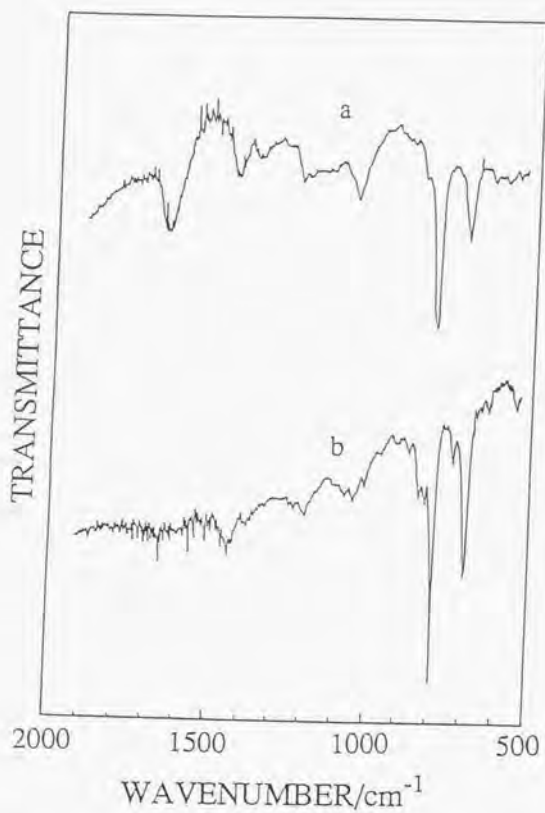


Fig. 5-4 The FT-IR spectra of a) the original polythiophene powder and b) the thin film obtained from a), deposited on a KBr substrate.

ルでは、792cm⁻¹および694cm⁻¹に主要なピークがあり、原料のPTh-2粉末のそれと一致していることが分かる。さらに、原料粉末にみられた1600cm⁻¹付近の比較的ブロードなピークが、薄膜の場合にはないことも分かる。

5.5.3. PTh薄膜のモルフォロジー (The morphology of a PTh thin film)

図5-5に、石英基板上に作製したPTh-2薄膜のSEM写真を示す。この写真から、薄膜の表面はかなり密で、非常に微細な粒子(数10nm程度)が集まってできていることがわかる。

5.5.4. PTh薄膜および薄膜溶液のUV-Vis吸収スペクトル (The UV-Vis absorption spectra of a PTh thin film and the solution of a PTh thin film)

図5-6に、石英基板上に作製したPTh-2のUV-Vis吸収スペクトルを示す。この図から、薄膜のスペクトルには、326nmに主要ピークがあり、252nmに明瞭なショルダーピークが、568nmに弱い小さなショルダーピークがあることがわかる。あわせて、図5-6に薄膜をクロロホルムに溶かした溶液のUV-Vis吸収スペクトルを示す。この図からクロロホルム溶液では337nmにピークがあることがわかる。また、薄膜でみられた568nmのショルダーは、溶液では観測されなかった。

5.5.5. PTh薄膜および薄膜溶液の発光スペクトル (The luminescence spectra of a PTh thin film and the solution of a thin film)

図5-7に、石英基板上に作製したPTh-2薄膜の発光スペクトルおよび発光励



Fig. 5-5 The SEM photograph of PTh-2 thin film deposited on fused quartz substrate, mag.x20000.

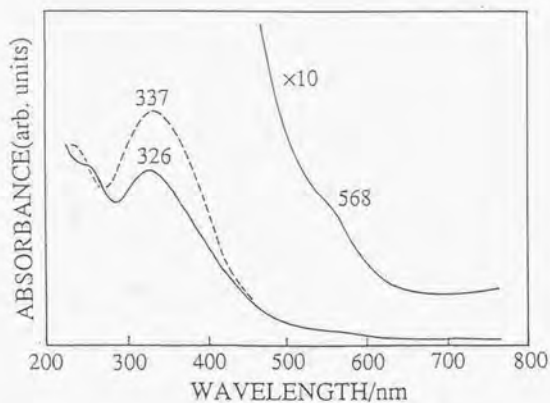


Fig. 5-6 The UV-Vis absorption spectra of the polythiophene thin film, (—) : the thin film deposited on a fused quartz substrate, (---) : the chloroform solution of the thin film.

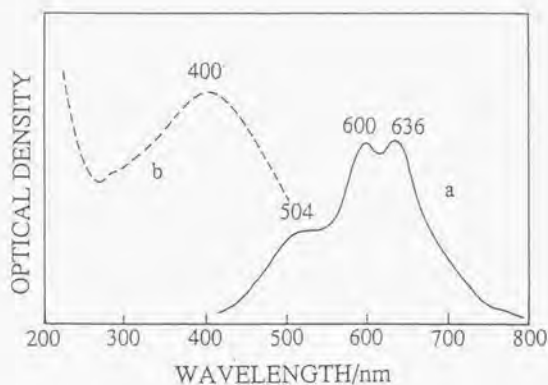


Fig. 5-7 a) The photoluminescence and b) its excitation spectra of the polythiophene thin film deposited on a fused quartz substrate, $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 620\text{nm}$, at r.t.

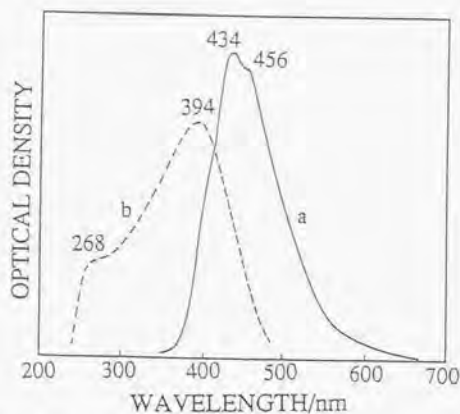


Fig. 5-8 a) The photoluminescence and b) its excitation spectra of the polythiophene thin film dissolved in chloroform, $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 500\text{nm}$, at r.t.

起スペクトルを示す。発光スペクトルには振動構造が認められ、600、636nmにピークがあり、504nmにはショルダーピークが観測された。発光励起スペクトルには、400nmにピークが観測され、図5-6のUV-Vis吸収スペクトルと比較すると、ピークがより長波長であったことがわかる。図5-8には、PTh-2薄膜を、クロロホルム溶液に溶かした溶液の発光スペクトルおよび発光励起スペクトルを示す。発光スペクトルでは、434、456nmにピークが観測され、図5-7の薄膜固体の発光スペクトルと比較すると、ピークは明らかに波長の短い領域であったことがわかる。発光励起スペクトルには394nmにピークがあり、268nmにショルダーピークが観測された。図5-6に示した、溶液のUV-Vis吸収スペクトルと比較すると、ピークがより長波長であったことがわかる。

5.5.6. PTh薄膜のCVカーブとUVスペクトル(in-situ) (The CV curves and the UV-Vis spectra (in-situ) of a PTh thin film)

図5-9aに、ITO-石英基板上に作製したPTh-2薄膜の、過塩素酸テトラ(n-ブチル)アンモニウムの0.1Mアセトニトリル溶液中での、第1サイクル目のCVカーブを示す。電位掃引は-0.4-+1.2V vs. Ag/AgClの範囲で行い、電位掃引の開始、終了はいずれも0V vs. Ag/AgClにした。このカーブでは、+1.1V vs. Ag/AgClに酸化ピーク(アノードピーク)が現われていることがわかる。図5-9bは、同様の電位掃引を行った第2サイクル目のCVカーブで、それと同時に測定したin-situ UVスペクトルを、図5-10に示す。まず、これらのスペクトルのうち、電位掃引開始前のスペクトルを、全く電気化学的測定を行っていない図5-6のスペクトルと比較すると、ピークが326nmから、424nmに移動していることがわかる。次に、図5-10から、電位掃引に伴ってスペクトルが変化したことがわかる。すなわち、0V vs. Ag/AgCl(電位掃引開始時)では425nm付近にピークがあるが、電位が高くなるのに伴ってピークは減少し、また600nm

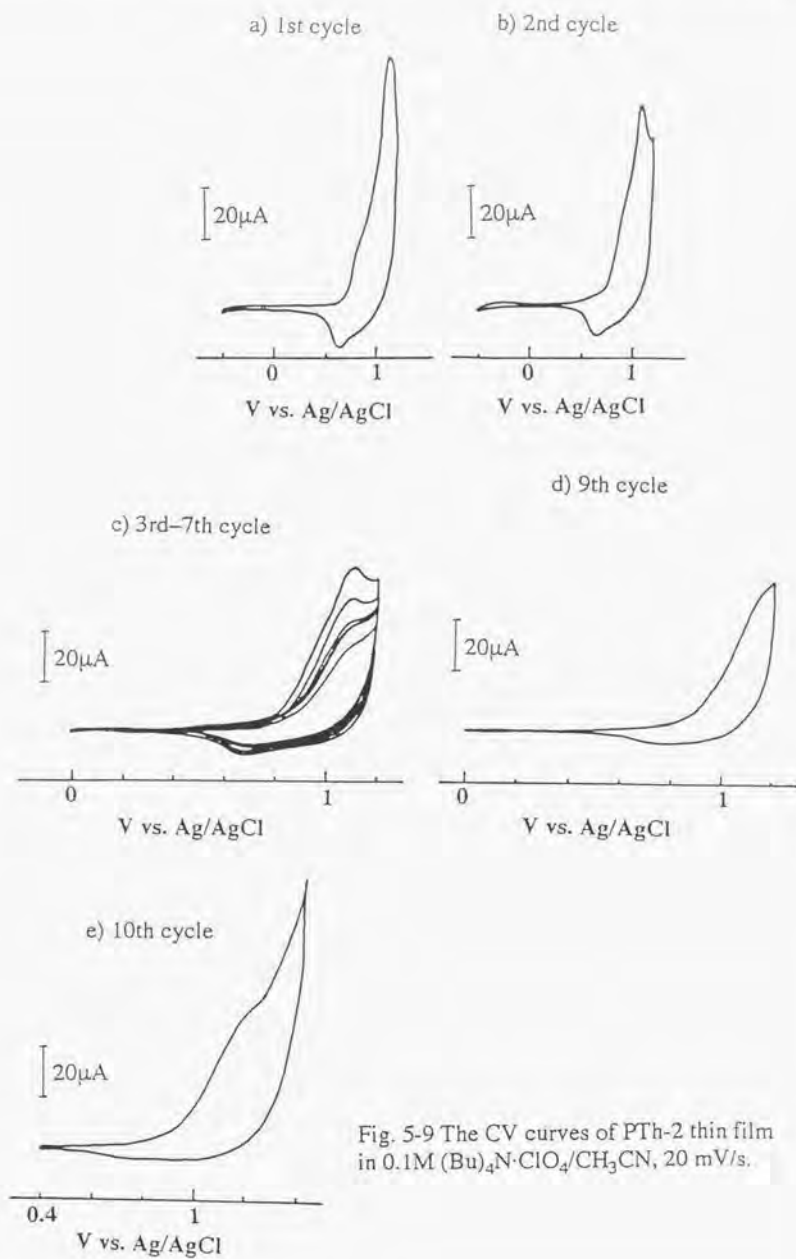


Fig. 5-9 The CV curves of PTh-2 thin film in 0.1M $(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-/\text{CH}_3\text{CN}$, 20 mV/s.

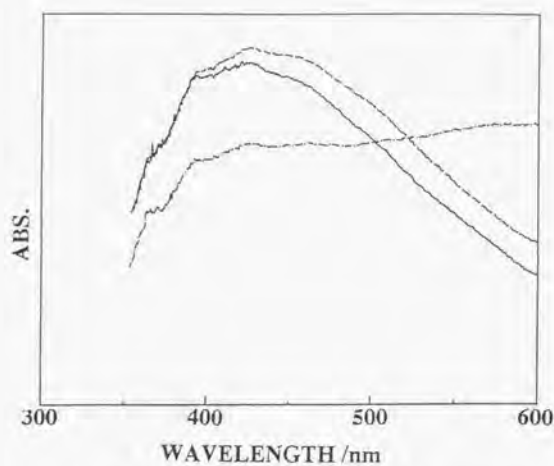


Fig. 5-10 In-situ UV for the 2nd CV cycle.
—:0 V,---:1.2 V,-·-:0 V.

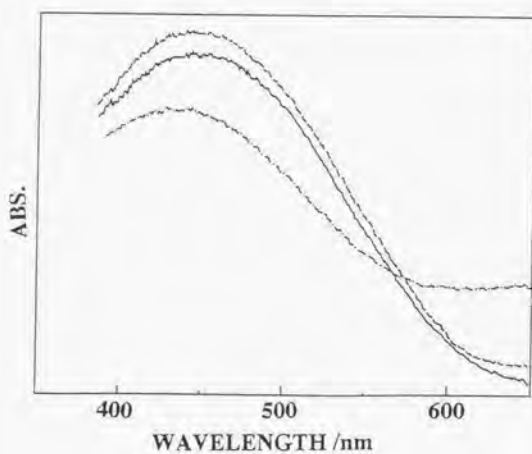


Fig. 5-11 In-situ UV for the 9th CV cycle.
—:0 V,---:1.2V,-·-:0 V.

以上の波長に現れた新しいピークが増加し、 $+1.2\text{V vs. Ag/AgCl}$ で最大になった。引き続いて、電位が低くなると、それに伴って新しいピークは減少し、もとのピークが増加する。さらに図5-10からは、スペクトルは電位掃引前と電位掃引後では一致せず、電位掃引前には 424nm にピークがあったのに対し、電位掃引後にはピーク波長がやや長波長に移動し 427nm がピークとなったこと、電位掃引後に、スペクトル全体で吸光度が電位掃引前よりも高くなったことがわかる。

図5-9cには、電位掃引の範囲を $0 - +1.2\text{V vs. Ag/AgCl}$ に変えて、電位掃引を繰り返した、第3サイクルから第7サイクルまで、および図5-9dに第9サイクルのCVカーブを示す。これらの図からは、サイクル数の増加にしたがって $+1.1\text{V vs. Ag/AgCl}$ の酸化ピークが減少して行くことがわかる。図5-11に、第9サイクル目のCV測定に伴うUV-Visスペクトルの変化を示す。図5-10の第2サイクル目と比較すると、第9サイクル目では、電位掃引前のピーク波長が 443nm で、第2サイクル目よりも長波長になっており、電位掃引に伴う吸光度の変化が、第2サイクル目よりも小さかったことがわかる。

図5-9eには、電位掃引の範囲を $+0.4 - 1.4\text{V vs. Ag/AgCl}$ に変えた、第10サイクル目のCVカーブを示す。この図から、 $+1.2\text{V vs. Ag/AgCl}$ 付近にショルダーピークが現れたことがわかる。図5-12には、第10サイクル目の電位掃引に伴うUV-Visスペクトルの変化を示す。電位掃引の最高電位を高くすることによって、第9サイクルよりも吸光度の変化が大きくなったことがわかる。また、電位掃引によって現れる新しいピークの波長は、第2サイクル目より長波長に移動しているように見える。

5.6. 考察 (Discussion)

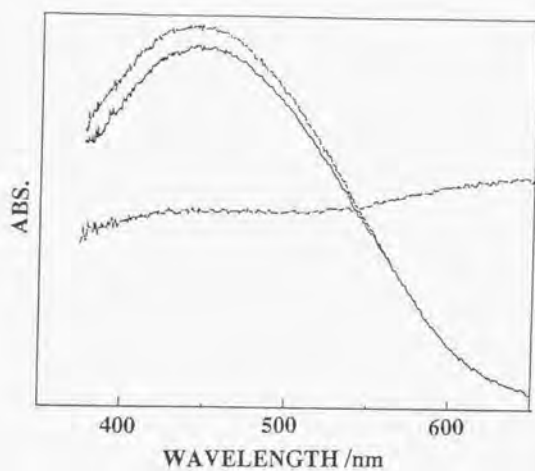


Fig. 5-12 In-situ UV for the 10th CV cycle.
—:0 V, - - : -1.4V, - · - : 0 V

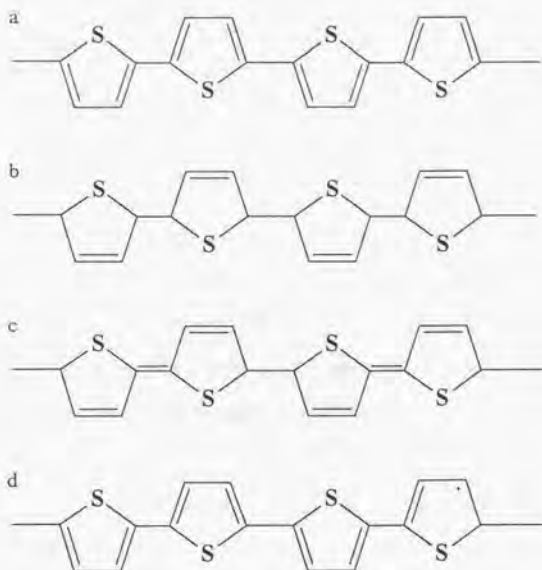


Fig. 5-13 Model formula for PTh-1 and PTh-2.

5.6.1. PTh-1 の構造 (The structure of PTh-1)

5.5.1.節で述べたように、PTh-1 (モノマー：チオフェン) を原料として用いた場合には良質な膜が得られなかった。その理由については、明らかではないが、考えられることとして、原料の分子構造自体が、PTh-1 と PTh-2 とでは異なっていることがあげられる。

すでに5.3.3.節で述べたように、PTh-1 と PTh-2 では、元素分析により決定した組成式が異なっていた。PTh-1 の場合、その組成式は $C_{4.56}H_{4.33}S$ で、これはモノマーであるチオフェンの C_4H_4S に非常に近い。このことは、PTh-1 が、チオフェンの縮重合ではなく、付加重合によって生成したことを示している。チオフェンの、ルイス酸触媒による付加重合は、オレフィンのルイス酸触媒による付加重合と同様に考えらるることから、PTh-1 の分子構造は、図5-13のaではなく、bであり、PTh-1 にはチオフェンの芳香環構造がほとんどないと考えられる。

高分子の真空蒸着の過程では、高分子鎖の切断が起きると考えられている。さらに、3章で述べたように、PPP の場合にも、分子鎖切断が起きていることが見いだされた。PTh-1 の真空蒸着においても、同様に分子鎖の切断が起きていると考えられる。図5-13のbのような高分子の分子鎖の切断について考えた場合、5員環の間をつなげているC-C単結合だけが切断されるとは考えられず、5員環内のC-C単結合が切断されることも考えられる。従って、基板上に蒸着する分子が様々な構造を持つため、膜が不均一になったと考えられる。

これに対し、良好な薄膜が得られる例えばポリエチレンや3章で述べたPPPの場合には、状況が異なっている。ポリエチレンの場合、もともとC-C結合に1種類しかなく、その切断によって生成する分子の構造は明らかに一様になる。PPPの場合には、C-C結合には、ベンゼン環の間をつなぐC-C単結合と

ベンゼン環を構成するC-C結合の2種類がある。しかし、ベンゼン環を構成するC-C結合は非常に安定であるため、加熱によってそれが切断されることは考えにくく、ベンゼン環の間をつなぐC-C単結合のみが切断されと考えられる。従って、切断によって生成する分子の分子構造も一樣になる。

5.6.2. PTh-2の構造 (The structure of PTh-2)

PTh-1 (モノマー:チオフエン) からは、良好な薄膜が作製できなかったのに対し、PTh-2 (モノマー:ピチオフエン) からは、良好な薄膜が得られた。その理由は、PTh-2の組成式が $C_{4.37}H_{2.25}S$ で、PTh-1よりも理想的なPT (図5-13a) に近く、従って分子の構造も理想的なPThに近いことによると考えられる。ピチオフエンの付加重合体 (図5-13c) からの水素原子の引抜きを考えると、5員環4つあたり3原子の水素が引き抜かれた構造は、形式的に図5-13dのように表せ、その組成式は $C_4H_{2.25}S$ となる。これは、PTh-2の組成の実測値に近く、PTh-2の構造もおおよそ図5-13dのようになっていると考えられる。

5.6.3. PTh-2薄膜の発光 (The Luminescence of the PTh-2 thin film)

薄膜の吸収ピークの位置 (326nm) は、報告されている電解重合膜のピーク位置 (2.6eV:約460nm) ³⁾ よりもかなり短波長である。薄膜の溶液吸収ピーク (337nm)、発光ピーク (434、456nm) は、ターチエニル (チオフエン3量体) ⁴⁾ に近く、薄膜を構成している分子の共役長はチオフエン環3つ程度であると考えられる。これは、図5-13dの式から期待される共役長と一致する。

これに対し、薄膜の発光では504、600および636nmにピークがあり、これ

は電解重合膜の発光ピーク (1.95、1.85eV;それぞれ615、645nm) にかかなり近く、共役長3程度に相当するとは考えられない。そこで、第3章で述べたPPP薄膜の長波長発光の機構を参考に考えると、PTh薄膜においても、共役長3程度の分子の S_1 、 S_0 準位 (バンド) 間に、中間的な準位が存在することは確かである。しかし、発光励起スペクトルが吸収スペクトルとあまり良く一致していないことから、PPP-T薄膜の長波長発光の場合と同様に、共役長3程度の分子から中間準位へのエネルギー移動が起こるとは考えにくい。また、PTh薄膜溶液の発光、吸収スペクトルで、主ピークよりも長波長の発光が観測できなかったことから、PPP-T薄膜のように、長波長発光を生ずる分子 (この場合には共役長が3よりもかなり長い分子) が含まれたことも考えにくい。そこで、PTh薄膜の場合には、3量体程度の共役部が、相互作用によってバンド構造を作るため、吸収スペクトルのショルダーピークと、長波長の発光ピークが観測されたと考えられる。

5.6.4. PTh-2薄膜の電気化学的活性 (The electrochemical activity of the PTh-2 thin film)

酸化によって生じる長波長の吸収 (600nm-) は、電解重合膜の酸化状態の吸収³⁾に近く、酸化によってポーラロン状態あるいはバイポーラロン状態に近い状態が生成することを示していると考えられる。薄膜のCVカーブで酸化側の方が還元側よりも大きいことから、PTh-2薄膜では不可逆的に酸化反応が進行すると考えられる。しかし、還元によって長波長の吸収が酸化前と同程度まで減少していることは、還元によってこのポーラロン類似の状態はほとんどなくなることを意味し、酸化による不可逆的变化は、ポーラロン類似の状態の生成以外の反応を考えなければならない。これは、PTh-2薄膜には共役部と不完全部が存在することから、不完全部の不可逆的酸化反応であると考えら

れる。サイクルを繰り返すことによりCVカーブが小さくなり、反応が起こりにくくなるのも、主として、反応する不完全部が減少することによると考えられる。サイクル数の増加にともなって吸収ピークが長波長に移動することは、共役長が長くなることを示していると考えられ、不完全部は酸化によって共役化すると考えられる。

以上の考察をまとめると、以下のようになる。

- 1) 酸化によって不可逆部が反応し、ポーラロン類似の状態になる。
- 2) 還元によって、ポーラロン類似の状態は消失し、不可逆部は共役化する。

第5章の文献 (Reference for Chapter 5)

- 1) 戸嶋直樹、田柳順一、*機能材料*、**10**、11(1990)。
- 2) T. Yamamoto, T. Kanbara, and C. Mori, *Synth. Met.*, **38**, 399(1990).
- 3) K. Kaneto, Y. Kohno, and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **51**, 267(1985).
- 4) J. P. Reyftmann, J. Kagan, R. Santus, and P. Morliere, *Photochem. Photobiol.*, **41**, 1(1985).

第6章 結論

Conclusion

最後に、結論として本研究全体を総括する。

第1章で、研究の背景として導電性高分子、共役系ポリ芳香族についての研究の歴史について概観し、共役系ポリ芳香族の課題を膜作製と物性発現に置いて、本研究の位置付けを明らかにした。

第2章では、不溶、不融性のPPPの湿式プロセスによる膜作成と位置付けられる、可溶性トルエン重合体とエンジニアリングプラスチックを用いたポリマーブレンド膜の作製とその物性について検討した。その結果、ポリカーボネートとトルエン重合体のポリマーブレンド膜では、相溶性がよく、特異的な導電率の向上が起こることを見いだした。その機構は、ポリカーボネートのカルボニル基とトルエン重合体との相互作用であると考えられる。

第3章は、第2章の湿式プロセスに対し、乾式プロセスによるPPPの薄膜作製と位置付け、真空蒸着法による、3種類の異なる化学的方法で合成したPPPを原料とした薄膜の作製とその物性について検討した。その結果、3種類のいずれのPPPを原料として用いても、真空蒸着法によりPPP薄膜が作製できることを明らかにした。薄膜の赤外吸収および可溶性から、蒸着過程で重合度の低下が起こることを示した。PPP薄膜の発光スペクトルは、原料によって異なることを明かにし、薄膜の溶液の発光スペクトルから、合成時の副生成物の存在によって、発光スペクトルの差異が生じることを示し、さらに薄膜の発光の機構を提案した。

第4章では、第3章の結果をふまえて、真空蒸着法によるPPP薄膜の非対称性について検討した。3種類のPPPのうち1つを原料とした場合のみ特異的に、薄膜の表面付近とバルクとで発光スペクトルが異なるという非対称性を見

いだした。作製後に熱処理した薄膜と、基板温度を変化させて作製した薄膜の発光と表面モルフォロジーから、薄膜の構造による非対称性の発現を提案した。

第5章は、さらに真空蒸着法の応用範囲を広げたものと位置付け、化学重合法によって合成したPThを原料とした、真空蒸着法による薄膜の作製とその物性について検討した。その結果、2,2'-ピチオフェンから合成したPThを原料として、真空蒸着法によって薄膜が作製できることを明らかにした。薄膜の紫外可視吸収、薄膜の溶液の紫外可視吸収および発光スペクトルから、薄膜を構成するPThの共役長は3量体程度であることを示した。さらに、薄膜の発光スペクトルが電解重合法によるPThに近いものであることを明らかにし、電気化学的酸化によって不可逆反応が起きることを示した。これを、薄膜を構成するPThの構造と関連付けた。

以上の結果を総括して、本研究によって、共役性ポリ芳香族を用いた薄膜の作製し、期待する物性を発現させるための指針が得られたと結論する。

発表状況 (Published Results)

公表論文 (Published paper)

- 1) Naoki TOSHIMA and Toshihide ASAKURA, "Polymer Films Prepared by Blending Engineering Plastics and Toluene Polymer Which Had Been Synthesized in a Copper(I) Chloride-Aluminum Chloride-Oxygen Catalytic System", *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 357(1990)
- 2) Naoki TOSHIMA and Toshihide ASAKURA, "Preparation and Luminescence Properties of Organic Thin Films Obtained by Vacuum Deposition of Poly(*p*-phenylene) Synthesized by Various Chemical Methods", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 948(1993)
- 3) Toshihide ASAKURA and Naoki TOSHIMA, "Asymmetric Thin Film of Poly(*p*-phenylene) Prepared by Vacuum Deposition, *J. J. of Appl. Phys.*, accepted.
- 4) Toshihide ASAKURA, Hiroshi MURATA, and Naoki TOSHIMA, "Polythiophene, new chemical synthesis and the vacuum deposited thin film.", in preparation.

総説 (Review)

触媒工業協会編、「先端技術を支える新高分子素材と触媒に関する動向調査」、第2章、2-4節、1985年。

口頭発表 (Oral presentation)

1. 国際学会 (International)

- 1) "Properties of poly(*p*-phenylene) thin film by vacuum deposition", Toshihide ASAKURA and Naoki TOSHIMA, the 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, HAWAII, Dec. 1990.

2. 国内学会 (Domestic)

- 1) 「塩化銅 (I) - 塩化アルミニウム - 酸素系で合成したポリ芳香環化合物の物性」、戸嶋直樹、朝倉俊英、日本化学会第56春季年会、1988年4月、東京、4VIA40。
- 2) 「塩化銅 (I) - 塩化アルミニウム - 酸素系で合成したポリ芳香環化合物の物性 (2)」、朝倉俊英、戸嶋直樹、日本化学会第57秋季年会、1988年10月、仙台、1D420。
- 3) 「真空蒸着法によるポリ-*p*-フェニレン薄膜の作製とキャラクターゼーション」、朝倉俊英、戸嶋直樹、日本化学会第58春季年会、1989年4月、京都、3IIC03。
- 4) 「真空蒸着法によるポリ-*p*-フェニレン薄膜の作製とその物性」、朝倉俊英、戸嶋直樹、第38回高分子年次大会、1989年5月、神奈川、13L-23。
- 5) 「真空蒸着法によって作製したポリ-*p*-フェニレン薄膜の発光特性」、朝倉俊英、戸嶋直樹、第38回高分子討論会、1989年10月、福井、4J-05。
- 6) 「真空蒸着法によって作製したポリ芳香環化合物薄膜の発光特性」、朝倉俊英、戸嶋直樹、日本化学会第60春季年会、1990年4月、神奈川、2A217。
- 7) 「真空蒸着法によって作製したポリ-*p*-フェニレン薄膜の発光と膜構造」、朝倉俊英、戸嶋直樹、日本化学会第61秋季年会、1990年10月、広島、1E208。
- 8) 「真空蒸着法によるポリチオフェン薄膜の作製」、朝倉俊英、村田博、斎藤泰和、戸嶋直樹、日本化学会第62春季年会、1991年4月、京都、2B330。

謝辞 (Acknowledgement)

本研究は、1988年4月から1993年3月に渡って、東京大学工学部工業化学科戸嶋直樹助教授のご指導の下で行われたものであります。本研究を遂行するに当り、終始適切な御指導と多大の御支援を賜った戸嶋直樹助教授に、深く感謝の意を表させていただきます。

ご多忙中にもかかわらず、本論文について議論していただき、有益な御助言を頂いた、東京大学工学部斎藤泰和教授、奥原敏夫助教授、橋本和仁助教授、本間格講師に、深く感謝の意を表させていただきます。

1994年3月

朝倉俊英

