Column8

導電性高分子の電気伝導度の最高値は？

“PEDOT の電気伝導度はいくつ位か？”と聞かれることがあるが、“電気伝導度を特定することはできないが、報告されている最高値を言うことはできます”と答えている。導電性高分子の電気伝導度は重合条件、後処理方法、ドーパントの種類およびドーピング方法など非常に多くの因子の影響を受けるため、これらの条件を一定にしない限り電気伝導度を特定することは困難である。しかし当然のことながら、報告されている最高の電気伝導度を示すことはできる。表に筆者の知る範囲で今までに報告されている代表的な導電性高分子の最高の電気伝導度を示した。

表　　報告されている導電性高分子の最高の電気伝導度

導電性高分子の種類	ドーパント	電気伝導度 (S/cm)	備考	文献
ポリアセチレン	I_2	50,000	延伸	1)
ポリアニリン	AMPSA	1,950	延伸	2)
ポリピロール	pTSA	2,215	配向基板上	3)
PEDOT	pTSA	4,500	気相重合法	4)

AMPSA: 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, pTSA: p-toluenesulfonic acid

この表をもとに導電性高分子の電気伝導度を向上させる方法について考えてみたい。ドーピングされた導電性高分子には部分的に配向した分子鎖がπ－πスタックした構造を持った金属的な高い電気伝導度を示すドメイン（導電性ドメイン）とそれ以外の電気伝導度が低い領域（非導電性ドメイン）が混在している。この構造は、カーボンブラック等の導電性フィラーと絶縁性ポリマーからなる導電性コンポジットの構造と類似はしているものの、導電性ドメインと非導電性ドメインが明確に区分されていないという点で導電性コンポジットとは決定的に異なっている。

導電性高分子のキャリアの導電パスとして(1) 分子鎖内、(2) 分子鎖間および (3) 導電性ドメイン間の 3 つが考えられる。一方、電気伝導度(σ)はキャリア数(n)、移動度(η)およびキャリアの電荷(e)の積 $\sigma = n \times \eta \times e$ で与えられる。キャリア数はドーピング率に比例するので、結合不整のない高分子量のポリマーを合成することによってドーピング率を上げキャリア数を増やすことも可能ではあるが、ドーピング率の上限は高々20~30 モル%であり、大幅に増やすことは不可能である。従って、電気伝導度を上げるには移動度をいかにして上げるかにかかっている。導電パスの(1)は導電性高分子固有の値でありその移動度は十分早いと考えられるので、残りの導電パス(2)と(3)でのキャリア移動度を向上されば良いことになる。導電パス(2)および(3)の移動度を上げるには分子鎖の配向が効果的であることは自

明である。表でも PEDOT を除き他の導電性高分子のいずれも分子鎖の配向により最高の電気伝導度が報告されている。

では、次に PEDOT が気相重合で最高値が得られていることについて考えてみる。文献に記載されている範囲では PEDOT の分子鎖の配向は起こっているとは考えがたい。他の導電性高分子と違いは PEDOT は未ドープの状態でも分子の平面性が高くかつ、PEDOT の重合度が高々10 程度であることである。重合度が低いことは分子量分布が狭いことにもつながり分子の平面性の高さとも相まって、導電性ドメインはコンパクトで規則性の高いπ－πスタック構造を持っている可能性が高い。即ち、ドメインの大きさが均一でかつ、ドメイン内での移動度も高い。一方、PEDOT 以外の導電性高分子の重合度はいずれも 1,000 以上で分子量分布の広いと考えられるので、導電性ドメインの大きさは不均一でかつ、ドメイン内での移動度にもばらつきがあり、ドメインによってはかなり低い場合もあると考えられる。

ポリアセチレンは導電性高分子のなかで最も高い電気伝導度である 50,000 S/cm という値を示すが残念ながら空気中での酸化安定性が悪く工業的に使用するには問題がある。だいぶ古い文献ではあるが Heeger らは trans-(CH)x の固有の電気伝導度を 2×10^6 S/cm と見積もっている[5]。この値は銅の 4 倍である。酸化安定性に優れた PEDOT が 50,000 S/cm という電気伝導度を達成するには現在の最高値をさらに 1 桁向上させる必要があるが、ここ数年の大幅な電気伝導度の向上をみるとあながち不可能とは思えない（Column1 を参照）。

＜文献＞

[1] T. Tsukamoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.,* 1990, *29*, 125

[2] P. Monkman et al., *Adv. Mater.,* 1998, *10,* 1351

[3] V. P. Menon et al., *Chem. Mater.,* 1996, *8,* 2382

[4] J.-Y. Kim et al., *Adv. Mater.*, 2007, *19,* 3501

[5] A. J. Heeger et al., *Synth. Met.,* 1988, *22*, 371

以上

HP のトップへ：http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/