

ポリアニリンへのプロトン注入による導電性の付与

絶縁体のポリアニリンにプロトンを注入することにより、半導体レベルのポリアニリンを作成できました。この手法は、注入するプロトンのエネルギーを変化させる事で、導電性を持つ領域を制御することができます。

ポリアニリンの構造

導電性ポリアニリンは、二次電池や帯電防止材、電磁波シールド材としての利用が進んでいますが、ポリアニリンには、酸化還元状態によって、4つの構造があります(図1参照)。このうち、ロイコエメラルジン(還元状態)、エメラルジン塩基(半分酸化状態)、ペルニグラニン(酸化状態)は絶縁性であり、エメラルジン塩(エメラルジン塩基をプロトン化した状態)のみが導電性を持ちます¹⁾。ポリアニリンが導電性を持つためには、エメラルジン塩基をプロトン化する必要があります。

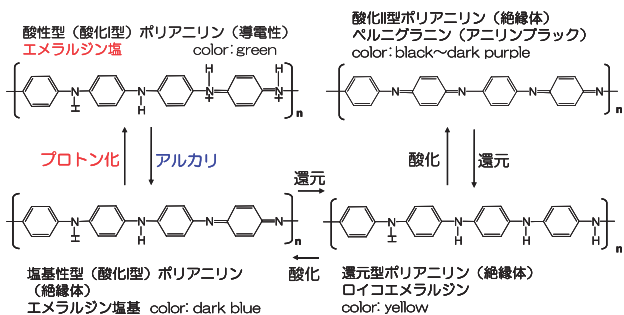


図1 ポリアニリンの化学構造

導電性ポリアニリンの合成方法

導電性ポリアニリンの合成方法は、触媒による化学重合と電気化学重合が知られています。化学重合では、pHが低い(~1.0)酸性水溶液にアニリンを溶解し、低温で(~5℃)過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムなどの酸化剤(触媒)の水溶液を加えることによってポリアニリンの粉末が得られます¹⁾。電気化学重合では、酸性水溶液(pH<1)にアニリンを溶解し、白金板や導電ガラスを電極として0.7~1.0Vの定

電位で酸化を行うことによって、正電極上にポリアニリンのフィルムが生成します²⁾。

このように、従来の方法では化学薬品を使用するため、生成した導電性ポリアニリンの分離・精製が必要です。

プロトン注入法のメリット

図2に示すように、イオン加速器からのプロトンを注入することにより、ポリアニリンをプロトン化することができれば、化学薬品を使わずに導電性を持たせることができると考えられます。

イオン加速器では、注入するイオンのエネルギーを変化させると、イオンのドーピングされる深さを制御することができます。また、マスキングやイオンビームを絞ることで描画も可能です(図3参照)。これらの技術を使えば、部分的に導電性を付与できる事も期待でき、多様な電子回路の設計の可能性が広がります。

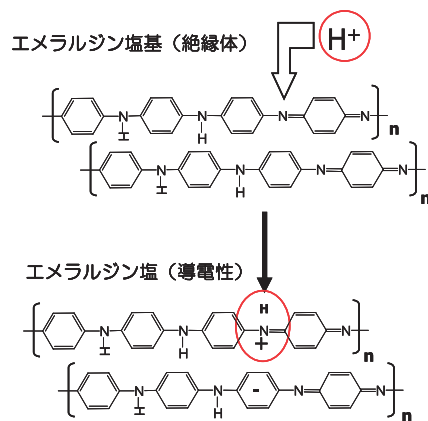


図2 プロトン注入による導電性ポリアニリンの生成

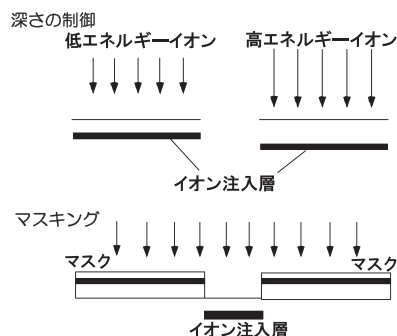


図3 プロトン注入法のメリット

プロトン注入による抵抗率の減少

エメラルジン塩基のポリアニリンをペレット状に固め、プロトンを注入しました(図4参照)。フルエンス(注入したイオン数)に対する抵抗率の変化を図5に示します。未注入では、 $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 程度あった抵抗率が、フルエンス $1 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 程度のプロトン注入で $50 \Omega \text{cm}$ 程度(半導体レベル)まで減少しました。



図4 ペレット状ポリアニリンへのプロトン注入

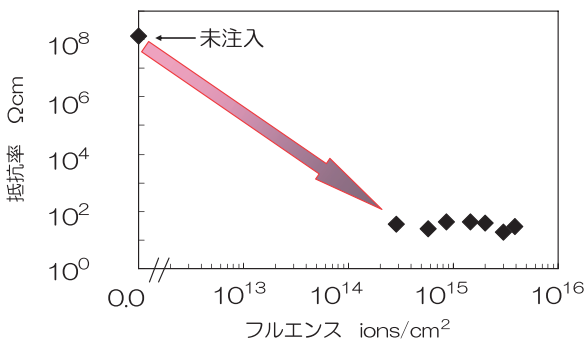


図5 プロトン注入による抵抗率の変化

また、抵抗率のフルエンス率(注入したイオンの単位時間あたりの数)依存性を図6に示します。フルエンス率が低いほど、抵抗率が低くなるのがわかります。

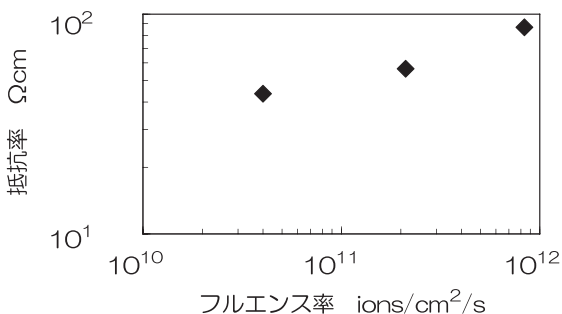


図6 フルエンス($1 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$)でのフルエンス率による抵抗率の変化

図7に、プロトン注入前後の赤外吸収スペクトルを示します。プロトン注入により、

1026cm^{-1} に新たなピークが出現していることがわかります。このピークは、アゾベンゼンホルン酸をドーパした導電性ポリアニリンでも確認され³⁾、 $\text{N}^+\text{-H}$ とベンゼン環を含んだ負イオン部位の相互作用によって現れたと考えられます。

さらに、これらの効果がプロトン注入によるものである事を確認するために、シリコンイオンの注入も行いましたが、抵抗率の減少や赤外吸収スペクトルの変化は確認されませんでした。

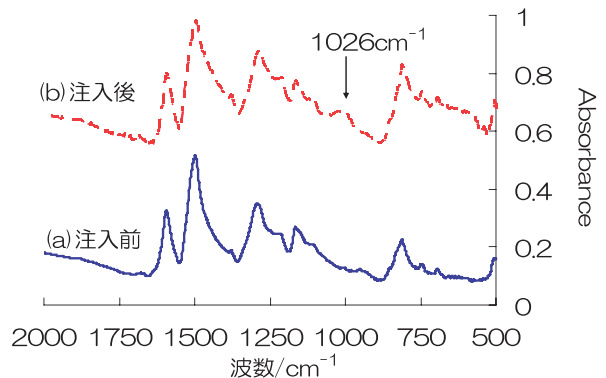


図7 プロトン注入による $\text{N}^+\text{-H}$ の生成

以上の結果から、絶縁型ポリアニリンにプロトン注入することにより、半導体レベルの導電性が出現することが確認できました(特許出願準備中)。

この研究は、広島大学との共同研究で実施したものです。駒沢支所では、イオンビームや γ 線など放射線を利用した試験・研究に取り組んでいます。下記の連絡先までお問い合わせください。

参考文献

- 1) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Q. Wu, and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173 (1985).
- 2) R. Noufi, A. J. Nozik, J. White, and L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2261 (1982).
- 3) M. Jayakannan, P. Anilkumar, and A. Sanju, *Europ. Polymer J.*, 42, 2623 (2006).

開発本部開発第二部

ライフサイエンスグループ <駒沢支所>

中川清子 TEL 03-3702-3115

E-mail: nakagawa.seiko@iri-tokyo.jp