

金属調光沢を発現する  
水溶性 3-メトキシチオフェン重合体の合成と  
その塗布膜の物性

2021年8月

千葉大学大学院 融合理工学府  
先進理化学専攻 物質科学コース  
立木 美奈子

(千葉大学審査学位論文)

金属調光沢を発現する  
水溶性 3-メトキシチオフェン重合体の合成と  
その塗布膜の物性

2021年8月

千葉大学大学院 融合理工学府  
先進理化学専攻 物質科学コース  
立木 美奈子

---

---

# 目次

## 第 1 章 序論

金属光沢および金属色の特徴	1
現在実用の金属調光沢塗料（メタルエフェクト塗料）の問題点と、 それに代わる非金属の金属調光沢塗料の候補材料	3
金属調光沢を発現する 3-メトキシチオフェン重合体の研究	4
酸化剤滴下時間が塗布膜の色に与える影響	6
本研究の目的	6
本論文の構成	7
第 1 章の参考文献	7

## 第 2 章 試薬、装置および測定方法

はじめに	11
2-1. 試薬など	11
2-2. 重合体の合成方法	13
2-3. 塗布膜の作製方法	15
2-4. 測定方法	16
2-5. 種々の計算方法	28
第 2 章の参考文献	34

## 第 3 章 塩化鉄を用いて重合した 3-メトキシチオフェン重合体および塗布膜の物性

はじめに	35
3-1. 重合体の合成	35
3-2. 塗布膜の作製	37
3-3. 重合体の物性	38
3-4. 塗布膜の物性	42
3-5. 塗布膜のステイン領域の組成	57
3-6. 脱ドーブによる Oligomer 1 の水溶性の消失	61
3-7. 塗布膜の熱処理、低圧処理および低湿度処理による物性変化	63
3-8. 重合体水溶液のゲル化	79
第 3 章のまとめ	81
第 3 章の参考文献	82

---

---

---

---

<b>第 4 章 酸化剤滴下時間が重合体およびその塗布膜の物性に与える影響</b>	
はじめに	84
4-1. 重合体の合成	84
4-2. 塗布膜の作製	86
4-3. 重合体の物性	86
4-4. 塗布膜の物性	90
第 4 章のまとめ	104
第 4 章の参考文献	105
<b>総括</b>	107
<b>本研究に関する発表</b>	110
<b>謝辞</b>	112
<b>付録</b>	

---

---

# 第 1 章

## 序論

### 金属光沢および金属色の特徴

金属面は金属光沢をもち、ガラス、塗膜面または紙などの非金属材料のものと感覚上明らかに異なる。Hasunuma は、物理的な観点における金属光沢の特徴を 2 つ述べている<sup>1)</sup>。1 つは、正反射率が著しく高いことである。例えばガラスなどの反射では、垂直反射では正反射率 5%程度であるのに対して、金属では垂直入射での正反射率が 50%以上 となることが多い。もう 1 つは、金や銅など色のある金属の場合、正反射光が着色されていることである。この着色は、可視域において正反射スペクトルが波長によって大きく変化することによって由来する。一方、ガラスなどの一般的な非金属材料の場合、金属に比べて可視波長域において正反射スペクトルは波長によって大きく変化しないため、正反射光は着色しない。参考に、Fig. 1.1 に金蒸着膜および表面が滑らかな黄色紙の反射スペクトルを示す。Fig. 1.1d において、黄色紙の正反射率はいずれの波長においても 4%であるのに対して、Fig. 1.1c 金蒸着膜の反射率はおよそ 500 nm 以上で非常に高く、一方 500 nm 以下では反射率が比較的低い。すなわち黄色紙の正反射光は着色しておらず、一方で金蒸着膜は、赤、橙、黄、黄緑の光を強く反射し、かつ青緑、青、紫の光はあまり反射せず、その結果反射光の色が黄色となっている。

また、感性工学の観点から、金属光沢の特徴として、対象物の反射光のうち拡散反射成分が少なく正反射成分が多いことも挙げられる。Daira らは、照明条件を変化させ、映り込みの無い状態とある状態で金メッキスプーンを撮影した画像を被験者に評価させる実験をおこない、金色を人間が認識するには対象物表面での映り込みの存在が必要であると結論付けた<sup>2)</sup>。さらに Miyatani らは、映り込みに対する妨害要素（曇り）に注目し、鏡の上に黄色セロファンを置き、その上に曇りを付加するために ABS 樹脂薄板やラミネートシート等の遮蔽物を上に配置した対象物について「金色・鏡・黄色・白・その他」のいずれに見えるかを被験者に評価させる実験をおこない、その結果、黄色被覆鏡面は金色と認識される一方、その上に配置する遮蔽物のヘーズ値（曇り度合い）および枚数が増すにつれて金色と認識されなくなる傾向を得た<sup>3)</sup>。遮蔽物のヘーズ値が増えることは反射光のうち拡散反射成分が増えることに対応することから、対象物の反射光のうち拡散反射成分が少なく正反射成分が多いことが、映り込みの発生要件のひとつであり、金色認識につながると考えられる。

以上のように、人間が金属光沢と認識する表面の物理的特徴は「反射光のうち拡散反射成分が少なく正反射成分が多いこと」「正反射率が高いこと」「(色のある金属の場合) 正反射スペクトルが波長により大きく変化すること」である。この特徴を満たす表面であれば、

実際の金属表面でなくとも、人間はその表面の光沢を金属光沢と認識する。

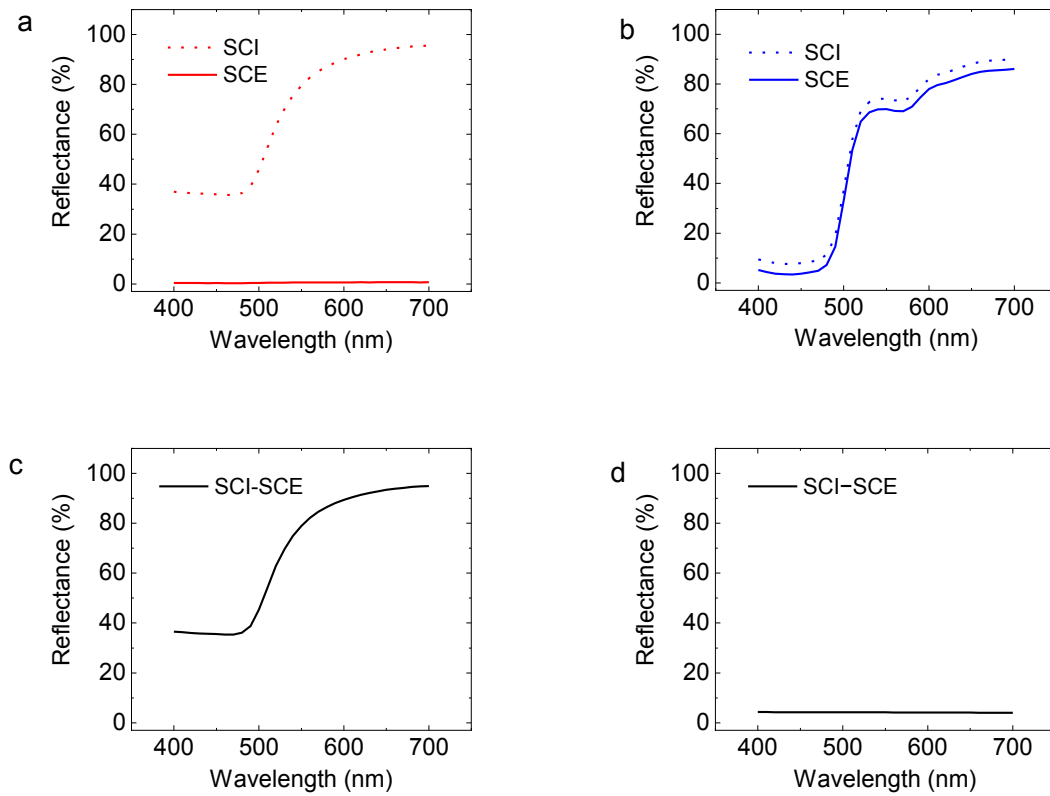


Fig. 1.1. 金属（金蒸着膜）と非金属（滑らかな黄色紙）の反射スペクトル  
a, c は金蒸着膜の測定結果であり、b, d は滑らかな黄色紙の測定結果である。a および b は、SCI スペクトル（正反射+拡散反射）および SCE スペクトル（拡散反射）を示す。c および d は SCI-SCE スペクトル（正反射）を示す。これは SCI スペクトル（正反射+拡散反射）から SCE スペクトル（拡散反射）を差し引くことで得た。測定は分光測色計分光測色計(Konica minolta CM-600d)を用いておこなわれた。

## 現在実用の金属調光沢塗料（メタルエフェクト塗料）の問題点と、それに代わる非金属の金属調光沢塗料の候補材料

金、銀および銅に代表される金属色は、“優秀”、“高級”、“希少”等の付加価値を付与するはたらきを持つため、書籍の表紙や高級パッケージ等の加飾や<sup>4)</sup>、トロフィーや自動車等の塗装<sup>5)</sup>に利用されている。そのような製品の工業的塗装には、金や銀といった高価な貴金属の代わりに、メタルエフェクト塗料が使用されている<sup>5-7)</sup>。メタルエフェクト塗料では、バインダー材料中に、厚さ 0.1-1 μm 以下、大きさ数十マイクロメートルのアルミニウムなどの金属フレークが分散しており、塗布したときにそのフレークが配向するため金属光沢の特徴である高い正反射率（55~75%<sup>7)</sup>）が再現される<sup>5, 6)</sup>。また、バインダー塗料中に含まれる材料中に含まれる着色剤やアルミフレーク表面に物理的もしくは化学的に吸着された着色顔料により、反射光が着色される<sup>8)</sup>。そのようにして反射光を黄色やオレンジ色に着色することにより金や銅といった金属光沢を再現するだけでなく、反射光を赤色、緑色、青色、紫色などに着色することで実在する金属色の枠を超えた様々な光沢色を発現することも可能となっている<sup>39)</sup>。しかし、メタルエフェクト塗料には、金属フレークを含むがゆえにいくつかの問題点が存在する。金属フレークは塗料中において沈殿する傾向にあり、保管中において塗料を攪拌し続ける必要がある。また、これら塗料を用いて作られたコーティング層は、比重の高い金属を含有するために非常に重くなる<sup>9, 10)</sup>。

したがってこれら問題点を解決するために、メタルエフェクト塗料に代わる非金属材料のみを用いることで金属調光沢を発現させる試みがなされてきた。非金属塗料の候補としては、ポリアセチレン膜<sup>11)</sup>やポリチアジル結晶<sup>12)</sup>、ポルフィリン-アントラセンポリマーフォイル<sup>13)</sup>、ポリアニリン類似体ポリマーキャスト膜<sup>14, 15)</sup>などの高分子や、チオフェン-ピロール-チオフェン構造体結晶<sup>16-21)</sup>、アゾベンゼン誘導体結晶<sup>22, 23)</sup>などの低分子がある。ほかの候補としては、液晶中でビチオフェンの電解重合により得たポリビチオフェン膜が挙げられる。これは斜め照射された白色光下において銅、銀、金色反射をする<sup>24)</sup>。これら材料のうち、ポリビチオフェン膜の光沢は膜表面の凹凸構造に由来するいわゆる構造色であり、一方他の材料の光沢はいわゆる界面ブロンズ現象であると考えられる<sup>25)</sup>。

界面ブロンズ現象を示す非金属化合物表面の正反射率が高い要因は 2 つである。ひとつ目は表面平滑性である。物体表面の反射は一般に拡散成分と鏡面反射成分で構成されており、その材料の表面が平滑であるほど拡散成分が抑制され、その分、鏡面反射成分が増す。ふたつ目はその材料の光学定数（屈折率および消衰係数）である。ある材料と空気との間の完全平滑な境界面において、垂直入射の場合の正反射率  $R$  は式 1.1 で与えられる。式 1.1 からわかる通り、屈折率  $n$  もしくは消衰係数  $\kappa$  が高いほど正反射率は高くなる。

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (1.1)$$

なお光学定数は誘電率の関数であり、おおよそ誘電率が高いほど大きくなる（第 2 章で詳

細に説明される)。そして誘電率  $\varepsilon$  は式 1.2 のように表される<sup>26)</sup>。

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{Nq^2}{mV\varepsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega} \quad (1.2)$$

(ただし、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $N$  は体積  $V$  中に存在する振動子の数、 $\Gamma_j$ ,  $m$ ,  $q$  はそれぞれ振動子の摩擦係数、質量、電荷であり、 $f_j$  は  $N$  個の振動子のうち共鳴角周波数  $\omega_j$  をもつ振動子の割合である。なお  $f_j$  は量子論的には分子の振動子強度として解釈される。) したがって、材料 (膜、結晶など) 中において注目する分子の密度が大きいほど、もしくは、その分子の振動子強度が大きいほど、誘電率は大きくなり、光学定数は大きくなる。また、誘電率および光学定数が大きくなる波長は、その分子の遷移エネルギーに対応する波長  $\lambda_j = 2\pi c / \omega_j$  (すなわち遷移吸収波長) 付近となる。表面平滑性および光学定数の観点から、金属調光沢発現材料の報告を紹介する。Morisue らのグループは<sup>13)</sup>、ポルフィリン-アントラセンが交互に配置されたエチニレン共役ポリマーを合成し、そのポリマー溶液を丸底フラスコ内にて減圧乾燥することにより、緑色の金属調光沢を示すポルフィリン箔を得た。電子顕微鏡で観察された限り膜表面は平滑であり、ピーク反射率は約 15% (波長 548 nm) であった。ピーク屈折率は 1.97 (波長 554 nm)、ピーク消衰係数は約 0.7 (波長 529 nm) であり、これら光学特性は主に 593 nm でのポルフィリンのソーレーバンド吸収に帰属された。

以上のように、これまでさまざまな金属調光沢を発現させる非金属材料が開発されてきた。しかしながら、メタルエフェクト塗料並みの高い反射率をもつものは無く、また、塗料としての応用に不可欠な条件 (溶媒可溶性、膜形成性、経時安定性) すべてを満たすものはこれまで無かった。我々のグループも非金属塗料を開発しており、それは酸化剤として過塩素酸鉄(III)を用いて 3-メトキシチオフェンを化学酸化重合することで得られる、過塩素酸鉄イオンがドーピングされた 3-メトキシチオフェン重合体である。この重合体は、金色調光沢を発現する膜を形成し、かつ、上記の塗料としての応用に不可欠な条件を満たすことが示された<sup>27)</sup>。すなわちこの重合体は工業的インクなどに使用できるであろう初の実用非金属の金属調光沢材料であった。

## 金属調光沢を発現する 3-メトキシチオフェン重合体の研究

金属調光沢を発現する 3-メトキシチオフェン重合体のはじめての発見は、Tagawa ら<sup>27)</sup> により行われた。彼らは酸化剤として過塩素酸鉄(III)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  を用いた化学酸化重合により重合体を得た。その重合体の重量平均重合度は 20.4 であり、また その重合体は酸化状態 (ポーラロン (ラジカルカチオン) もしくはバイポーラロン (ジカチオン)) であり、ドーパントアニオンとして過塩素酸鉄由来の  $\text{ClO}_4^-$  イオンがドーピング率 (単位チオフェンユニットに対して含有されるドーパントアニオンの数) 0.26 でドーピングされていた。この重合体はニトロメタン等の有機溶媒に溶解可能であり、そのニトロメタン溶液から作製された塗布膜の光沢は金に似ていた。ピーク屈折率は約 2.1 (波長およそ 650 nm)、ピーク消衰係数は約

0.6 (波長およそ 620 nm) であり<sup>31)</sup>、これら光学特性はドーブ状態の 3-メトキシチオフェン重合体の 632 nm での  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移吸収<sup>27)</sup>に由来すると考えられる。また、その膜表面の算術平均粗さは 0.018  $\mu\text{m}$  であり、その結果ピーク反射率は約 18% (波長およそ 630 nm) であった。しかしながらこの正反射率はメタルエフェクト塗料に比べると低いため、さらなる正反射率の向上が望まれた。また、反射光の色のバリエーションが豊富なメタルエフェクト塗料に対して、この重合体塗布膜の反射光の色は黄色のみであったため、発現する色のバリエーションを増やすことが望まれた。さらに、この重合体はニトロメタン、アセトニトリル、DMSO 等の高極性有機溶媒への溶解性を示すが、雇用者安全および環境保全の観点から塗料溶媒として望ましい「水」には溶解しないため、重合体の水溶性化が望まれた。

そこで、Tagawa ら<sup>27)</sup>の研究を主軸として、さらなる反射率向上および色の変化を目指して、さまざまな条件での 3-メトキシチオフェン重合体の重合およびその膜の作製が検討されてきた。例えば、化学酸化重合における重合条件が検討された。具体的には、Kobayashi ら<sup>28)</sup>により酸化剤の量について検討がされ、最適化がおこなわれた。酸化剤の量が過剰であった場合、塗布膜の正反射率に減少がみられ、これは重合体分子の枝分かれ構造によるものであると解釈された。また、Kubo ら<sup>29)</sup>によって酸化剤滴下時間について検討がされ(数秒、5 分、20 分および 60 分)、滴下時間が数秒のときが最も塗布膜の色調が金属金に近いことを明らかにした。さらに、Doi ら<sup>30)</sup>は、酸化剤として過塩素酸鉄(III)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  の代わりにテトラフルオロホウ酸銅(II)  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  を用いることで、 $\text{ClO}_4^-$  イオンの代わりに  $\text{BF}_4^-$  イオンがドーパされた重合体の合成を検討し、その結果、その塗布膜はピーク正反射率 25% の比較的赤色みの少ない金色調光沢を発現することを見出した。3-メトキシチオフェン重合体のドーパントイオンを  $\text{ClO}_4^-$  イオンから  $\text{BF}_4^-$  イオンへ代える試みは、電解重合<sup>31), 32)</sup>においてもおこなわれており、ドーパントを代えることによる電解重合膜の正反射率の 7%<sup>31)</sup> から 11%<sup>32)</sup> への向上がみられた。そのため、ドーパント種の違いが 3-メトキシチオフェン重合体の反射率および色に影響を与える可能性が考えられている。

一方で、3-メトキシチオフェン重合体の水溶性化の取り組みはまだされていなかった。一般に共役ポリマーの水溶性を高める手法としては、親水性の側鎖としてイオン性側鎖(例えば  $\text{PO}_3^-$  基や  $\text{SO}_3^-$  基など)や極性の高い側鎖(例えばトリエチレングリコール基など)を導入することである<sup>33)</sup>。我々の扱う 3-メトキシチオフェン重合体の側鎖は、メチル基などに比べて極性が高いメトキシ基であるが、重合体は水溶性ではなかった。このことについては、ドーパントである  $\text{ClO}_4^-$  イオンや  $\text{BF}_4^-$  イオンが疎水性のイオンであるため、これら疎水性イオンのドーパントが水への溶解を阻害する要因となっている可能性が考えられる。したがって、ドーパントを親水性イオンに代えることで水溶性の 3-メトキシチオフェン重合体を得られる可能性がある。

これまでの 3-メトキシチオフェン重合体の化学酸化重合の研究において、使用した酸化剤のアニオン部位がドーパントとなる傾向が報告されている。すなわち酸化剤として過塩

素酸鉄(Ⅲ) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ を用いた場合、 $\text{ClO}_4^-$ イオンがドーピングされた重合体<sup>27)</sup>、一方、酸化剤としてテトラフルオロホウ酸銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ を用いた場合、 $\text{BF}_4^-$ イオンがドーピングされた重合体<sup>30)</sup>を得られている。このことを踏まえると、アニオン部位に  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}_3$  等が含まれる酸化剤を用いることで親水性イオンである  $\text{Cl}^-$ イオン、 $\text{Br}^-$ イオン、 $\text{SO}_3^-$ イオン、 $\text{NO}_3^-$ イオンなどがドーピングされた 3-メトキシチオフェン重合体<sup>30)</sup>を得られることが期待される。

酸化剤の電子親和力が低すぎる場合、チオフェンモノマーが酸化されず重合反応が進まないが、幸い塩化鉄(Ⅲ)については化学酸化重合によりチオフェン誘導体ポリマー<sup>34-36)</sup>が得られた報告は多数存在しており、そのため塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤として用いた場合、3-メトキシチオフェン重合体<sup>30)</sup>を得られることが期待される。

## 酸化剤滴下時間が塗布膜の色に与える影響

一般に、化学酸化重合で得られるチオフェンポリマーの分子量、レジオレギュラリティ等の性質は、その合成反応において、モノマー溶液へ酸化剤溶液を加える速さ  $v$  (もしくは酸化剤滴下時間  $t$ ) に依存する。 $v$  が小さいほど (もしくは  $t$  が長いほど)、得られるポリマーの重合度は高くなり<sup>35)</sup>、また、レジオレギュラリティも高くなる<sup>34, 36)</sup>。重合度もしくはレジオレギュラリティが高くなると、得られるチオフェンポリマーの有効共役長が長くなるため<sup>35, 37, 38)</sup>、そのチオフェンポリマー膜の遷移吸収波長が長波長化することに繋がることがある。そのため、3-メトキシチオフェンの化学酸化重合において酸化剤滴下時間を変えた場合、反射光の色が変わることが期待される。実際、Kubo ら<sup>29)</sup>によって酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ を用いた 3-メトキシチオフェンの化学酸化重合における酸化剤滴下時間が塗布膜の色に与える影響が検討されており、滴下時間が数秒のときの塗布膜の反射光は黄色であったのに対して 20 分、60 分と長くなるほど色相角度が減少しわずかにオレンジ色へ近づいた。しかしながら塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤として用いた場合における酸化剤滴下時間が塗布膜の色に与える影響についてはまだ検討されていなかった。もし塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤として用いた場合において酸化剤滴下時間が塗布膜の色に大きな影響を与えるならば、水溶性の 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の光沢の色をコントロールできるようになる可能性がある。

## 本研究の目的

- ・ 金属調光沢を発現する塗布膜を水溶液のドロップキャストにより得ることが可能な、水溶性 3-メトキシチオフェン重合体を開発すること。
- ・ 塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤として用いた場合において、酸化剤滴下時間が 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の色に与える影響を明らかにすること。

## 本論文の構成

第 1 章では、研究背景について説明した。第 2 章では試薬、装置及び実験方法などについてまとめて記述する。第 3 章では酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物  $\text{FeCl}_3$  もしくは塩化鉄(Ⅲ)六水和物  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いて 3-メトキシチオフェン重合体を合成し、得られた重合体の水溶液から塗布膜を作製できることを確かめ、塗布膜の反射率、色およびその他物性について調査した結果を説明する。第 4 章では、塩化鉄(Ⅲ)無水和物  $\text{FeCl}_3$  を酸化剤として用いた場合において酸化剤滴下時間条件を変えて得られた重合体およびその塗布膜の反射率、色およびその他物性について調査した結果を説明する。

## 第 1 章の参考文献

- 1) 蓮沼 宏, 金属表面の光沢. *金属表面技術* **1962**, 13, 6, 243-247.
- 2) 大良智夫, 面谷信, 金色認識メカニズムの解明-照明条件に依存した金色認識の変化による考察-, *日本画像学会誌* **2011**, 50, 498-502.
- 3) 宮谷 勇佑, 面谷 信, 金/銀色の認識メカニズム—鏡面認識から金/銀色認識への遷移過程—. *日本画像学会誌* **2015**, 54, 2, 115-122.
- 4) 浅井 浩, 紙への高付加価値印刷. *画像電子学会誌* **2011**, 40, 6, 949-952.
- 5) Liu, H.; Ye, H.; Zhang, Y. Preparation and characterization of PMMA/flaky aluminum composite particle in the presence of MPS. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. ASP.* **2008**, 315, 1-6.
- 6) Pfaff, G.; Reynders, P. Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1963-1981.
- 7) Smith, G. B.; Gentle, A.; Swift, P.; Earp, A.; Mronga, N. Coloured paints based on coated flakes of metal as the pigment, for enhanced solar reflectance and cooler interiors: description and theory. *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **2003**, 79, 2, 163-177.
- 8) Du, B.; Zhou, S. S.; Li, N.L. Research Progress of Coloring Aluminum Pigments by Corrosion Protection Method. *Procedia Environ. Sci.* **2011**, 10, 807-813.
- 9) Maile, F. J.; Pfaff, G.; Reynders, P. Effect pigments-past, present and future. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 54, 150-163.
- 10) Schoppe, R. Aluminum Pigments for Plastics. <https://www.silberline.com/wp-content/uploads/2019/03/White-Paper-Aluminum-Pigments-for-Plastics.pdf> (accessed April 13, 2021), August, 2012, pp 1-18.
- 11) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.

- 12) Mikulski, C. M.; Russo, P. J.; Saran, M. S.; MacDiarmid, A. G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. Synthesis and structure of metallic polymeric sulfur nitride, (SN)<sub>x</sub>, and its precursor, disulfur dinitride, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 22, 6358-6363.
- 13) Morisue, M.; Hoshino, Y.; Shimizu, M.; Tomita, S.; Sasaki, S.; Sakurai, S.; Hikima, T.; Kawamura, A.; Kohri, M.; Matsui, J.; Yamao, T. A metal-lustrous porphyrin foil. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10703-10706.
- 14) Kukino, M.; Kuwabara, J.; Matsuishi, K.; Fukuda, T.; Kanbara, T. Synthesis and metal-like luster of novel polyaniline analogs containing azobenzene unit. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1248-1250.
- 15) Yamada, H.; Kukino, M.; Wang, Z. A.; Miyabara, R.; Fujimoto, N.; Kuwabara, J.; Matsuishi, K.; Kanbara, T. Preparation and characterization of green reflective films of polyaniline analogs containing azobenzene units. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41275.
- 16) Ogura, K.; Zhao, R.; Yanai, H.; Maeda, K.; Tozawa, R.; Matsumoto, S.; Akazome, M. Facile formation of stable crystals with gold-like metallic luster from organic molecules: 1-Aryl-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrroles. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 2359-2370.
- 17) Zhao, R.; Akazome, M.; Matsumoto, S.; Ogura, K. Novel organic crystals with red-violet metallic luster. 1-aryl-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole derivatives bearing a heteroatom combined methyl substituent. *Tetrahedron* **2002**, *2*, 10225-10231.
- 18) Zhao, R.; Matsumoto, S.; Akazome, M.; Ogura, K. Supramolecular architecture of metal-lustrous inclusion crystals based on aromatic CH-π interaction: versatile inclusion of 1-(p-ethoxyphenyl)-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole host with various electron-rich aromatic guest molecules. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10233-10241.
- 19) Ogura, K.; Zhao, R.; Jiang, M.; Akazome, M.; Matsumoto, S.; Yamaguchi, K. Easy formation of gold-like lustrous crystals with a high melting point from 1-aryl-2,5-bis[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrroles. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 18, 3595-3598.
- 20) Ogura, K.; Zhao, R.; Mizuoka, T.; Akazome, M.; Matsumoto, S. Formation of gold-like metal-lustrous inclusion crystals from 1-phenyl-2,5-bis[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole host and an electron-donating aromatic guest. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3845-3850.
- 21) Ogura, K.; Ooshima, K.; Akazome, M.; Matsumoto, S. Formation of metal-lustrous organic crystals from 2-aryl-1-(4-methoxyphenyl)-5-(5-tricyanoethenyl-2-thienyl)pyrroles. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11, 2484-2491.
- 22) Matsumoto, A.; Kawaharazuka, M.; Takahashi, Y.; Yoshino, N.; Kawai, T.; Kondo, Y. Gold-Colored Organic Crystals Formed from an Azobenzene Derivative. *J. Oleo Sci.*

- 2010, 59, 3, 151-156.
- 23) Kondo, Y.; Matsumoto, A.; Fukuyasu, K.; Nakajima, K.; Takahashi, Y. Gold-Colored Organic Crystals of an Azobenzene Derivative. *Langmuir* **2014**, 30, 15, 4422–4426.
- 24) Goto, H. Crystal-liquid crystal ordered double layer electroactive polymer prepared with phase transition sequential polymerization, showing metallic electrochromism-bronze, silver, and gold. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 3097-3102.
- 25) 鰐淵 武雄. ブロンズ現象. *色材協会誌*, **1965**, 38, 5, 231-235.
- 26) 櫛田孝司. 光物性物理学. 新装版, 朝倉書店, 2009, 224p.
- 27) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv.* **2014**, 4, 24053-24058.
- 28) Kobayashi, M.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Preparation and Characterization of Conducting Oligomers Giving Gold-Like Coatings. Imaging Conference JAPAN 2014, Proceedings pp. 17-18, June 11-13, 2014, Tokyo, Japan.
- 29) Kubo, M.; Horikoshi, K.; Hoshino, K. Effect of Polymerization Condition on the Color and Structure of Organic Metallic Lustrous Films. Imaging Conference JAPAN 2018, Proceedings pp. 135-136, June 19-21, 2018, Chiba, Japan.
- 30) Doi, H.; Hoshino, K. Effects of Dopant type on Lustrous Film Properties of Oligo(3-methoxythiophene). Imaging Conference JAPAN 2019, Proceedings pp. 207-210, July 2-4, 2019, Chiba, Japan.
- 31) Tokuda, T.; Hoshino, K. Electropolymerized films of 3-methoxythiophene with a potential sweep-induced gold-like luster. *Polym. J.* **2016**, 48, 1141-1149.
- 32) Takamura, D.; Hoshino, K. Effect of Supporting Electrolyte on the Color/Gloss Characteristics of Electropolymerized Oligo(3-methoxythiophene) Films with Gold-like Luster. *Chem. Lett.* **2018**, 47, 540-543
- 33) Shao, M.; He, Y.; Hong, K.; Rouleau, C. M.; Geohegana, D. B.; Xiao, K. A water-soluble polythiophene for organic field-effect transistors. *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 5270-5274.
- 34) Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Jarvinen, H.; Hjertberg, T.; Inganas, O.; Wennerstrom, O.; Osterholm, J. E. Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl<sub>3</sub>. *Macromolecules* **1994**, 27, 22, 6503–6506.
- 35) Facchinatto, W. M.; Torres, B. B. M.; Balogh, D. T. One-pot synthesis of poly-(3-hexylthiophene) with variable degrees of molar mass and regioregularity. *J. Polym. Res.* **2016**, 23, 187.
- 36) Torres, B. B. M.; Balogh D. T. Regioregular improvement on the oxidative polymerization of poly - 3 - octylthiophenes by slow addition of oxidant at low temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 3222-3228.

- 37) Otsubo, T.; Aso, Y.; Takimiya, K.; Nakanishi, H.; Sumi, N. Synthetic studies of extraordinarily long oligothiophenes. *Synth. Met.* **2003**, *133-134*, 325-328.
- 38) Farouil, L.; Alary, F.; Pereira, E. B.; Heully, J. L. Revisiting the Vibrational and Optical Properties of P3HT: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 32, 6532–6545.
- 39) Huang, MJ.; Chen, HS.; Luo, R.; Sun; PL. Assessing appearance and emotional attributes of coloured metallic paints. *Color. Technol.* **2017**, *134*, 59–70.

## 第2章

# 試薬、装置および測定方法

### はじめに

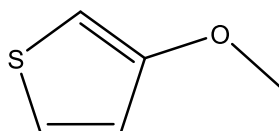
本章では実験に用いた試薬、装置および測定方法に関して述べる。

### 2-1. 試薬など

#### 重合体の合成

##### 原料モノマー

- 3-メトキシチオフェン (3-methoxythiophene (3MeOT): Wako, > 98%)  $C_5H_6OS$ , MW: 114.16



##### 酸化剤

- 塩化鉄(Ⅲ)無水和物 (Iron (III) chloride anhydrous, Wako, > 95%)  $FeCl_3$ , Fw: 162.22
- 塩化鉄(Ⅲ)六水和物 (Iron (III) chloride 6-Hydrate, KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.0%)  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Fw: 270.30

##### 溶媒

- アセトニトリル (Acetonitrile, KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.5%)  $CH_3CN$ , Fw: 41.05
- エタノール (Ethanol, KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.5%)  $C_2H_5OH$ , Fw: 47.07

#### 塗布膜の作製

##### 塗布液溶媒

- 脱イオン蒸留水  $H_2O$ , FW: 18.02

##### 基板

- ガラス基板
- 酸化インジウム錫コートガラス (Indium-tin oxide coated glass (ITO): Geomatech Co., Layer (ITO) =  $200 \pm 20$  nm,  $10 \Omega/sq$ )

### 基板洗浄に使用した溶媒

- トリクロロエチレン (Trichloroethylene: Kanto Chemical Co., Inc., > 99.5%)  $C_2HCl_3$ , FW: 131.39
- アセトン (Acetone, KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.5%)  $CH_3COCH_3$ , Fw: 58.08
- エタノール (Ethanol, , KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.5%)  $C_2H_5OH$ , Fw: 47.07

### 物性測定に使用した溶媒

- ジメチルスルホキシド (Dimethyl sulfoxide (DMSO), KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.0%)  $(CH_3)_2SO$ , Fw: 78.14
- ジメチルスルホキシド- $d_6$  (Dimethyl sulfoxide (DMSO- $d_6$ ): KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.9%, with 0.03% TMS, for NMR)  $(CD_3)_2SO$ , Fw: 84.17
- N*-メチル-2-ピロリドン (*N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP): KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.0%, for HPLC)  $CH_3NC_4H_6O$ , FW: 99.13

## 2-2. 重合体の合成方法

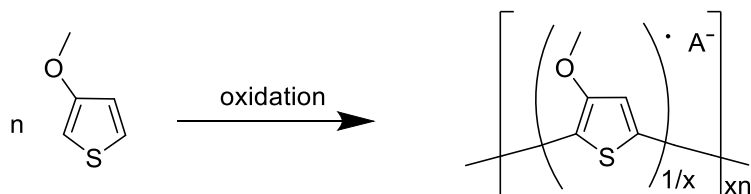


Fig. 2-2.1. 3-メトキシチオフェンの化学酸化重合

既報<sup>1)</sup>によると、酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  を用いた化学酸化重合をおこなう場合、重量平均重合度  $n = 20.4$  の3-メトキシチオフェン重合体を得られる。その重合体は酸化状態（ポーラロン（ラジカルカチオン）もしくはバイポーラロン（ジカチオン））であり、ドーパントアニオン  $\text{A}^-$  として過塩素酸鉄のアニオン部位である  $\text{ClO}_4^-$  イオンがドーピング率  $x = 0.26$  でドーピングされている（Fig. 2-2.1 参照）。一方、本研究では、基本的に既報<sup>1)</sup>と同じ操作で3-メトキシチオフェンの化学酸化重合をおこなったが、酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)ではなく塩化鉄(Ⅲ)無水和物  $\text{FeCl}_3$  もしくは塩化鉄(Ⅲ)六水和物  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いた点と、酸化剤を入れる所要時間を検討した点が特徴である。

本研究での重合体合成では、既報<sup>1)</sup>と同じく、Fig. 2-2.2 で示す重合セルを用いた。重合セルに原料モノマーである3-メトキシチオフェンのアセトニトリル溶液（0.1 M、20 mL）を加え窒素バブリングを施した。次に酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物（もしくは塩化鉄(Ⅲ)六水和物）のアセトニトリル溶液（0.2 M、20 mL）を加えた。Fig. 2-2.2 に示す通り酸化剤溶液の投入法は大きく分けて2つあり、一つは重合セル上部のゴム栓を開けて直接注いで入れる方法であり、もう一つは重合セル側面の穴に差し込んだパスツールピペットを用いて滴下して入れる方法である。後者の場合、滴下レートを連続的に変えることが可能である。本研究では、酸化剤の入れ方および滴下レートを Table 2-2.1 のように設定することで、酸化剤溶液 20 mL 全量を重合セルへ入れる所要時間（酸化剤滴下時間）を調整した。酸化剤を全て加えた後、窒素雰囲気下において2時間攪拌した。酸化剤種類が塩化鉄(Ⅲ)無水和物でありかつ滴下時間が2秒、2分および8分であった場合においては、反応溶液を留去しアセトニトリルを除いた後、生成物と原料の混合物をエタノールで3回洗浄してモノマーと酸化剤を除いた。そしてその後、50°Cにおいて1.5時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得た。この粉体は水に容易に溶解した。一方、酸化剤種類が塩化鉄(Ⅲ)六水和物でありかつ滴下時間が2秒であった場合および酸化剤種類が塩化鉄(Ⅲ)無水和物でありかつ滴下時間が30分であった場合においては、反応溶液を孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾別することで、反応溶液に含まれていた物質をアセトニトリル可溶成分とアセトニトリル不溶成分とに分離した。そのアセトニトリル不溶成分を、エタノールで3回洗浄し

てモノマーと酸化剤を除いたのち、50°Cにおいて 1.5 時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得た。この粉体は水に容易に溶解した。なおこの場合、アセトニトリル溶解成分については、そのアセトニトリル溶液を留去してアセトニトリルを除いた後、生成物と原料の混合物をエタノールで3回洗浄してモノマーと酸化剤を除いたのち、50°Cにおいて 1.5 時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得たが、これは一部水に不溶であり、本研究では扱わなかった。

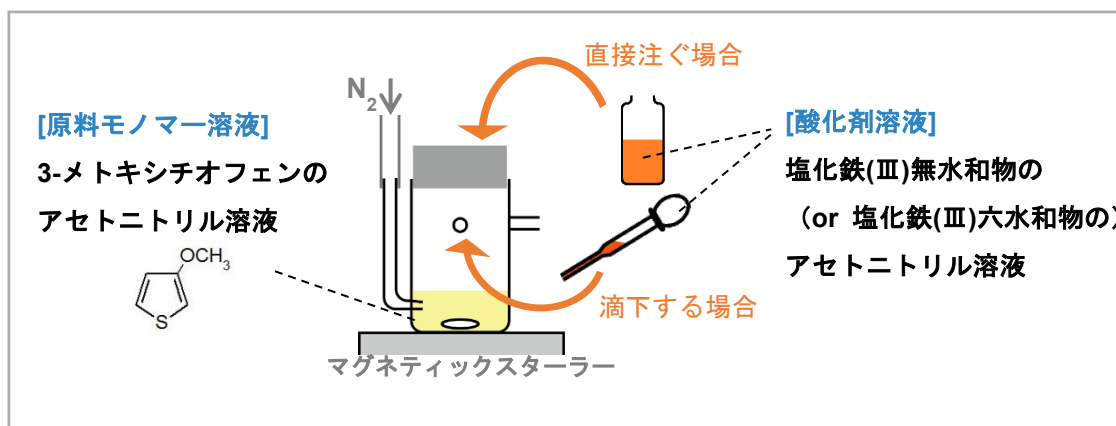


Fig. 2-2.2. 化学酸化重合の器具および酸化剤溶液の投入法の説明

Table 2-2.1. 本研究で検討した酸化剤溶液の投入法と酸化剤滴下時間

酸化剤溶液の入れ方	酸化剤滴下時間
直接注ぐ	2 秒
およそ 2 mL/10 秒のペースで滴下する	2 分
90~100 滴/分のペースで滴下する	8 分
22~24 滴/分のペースで滴下する	30 分

### 2-3. 塗布膜の作製方法

本研究で報告する物性測定は基本的に、以下の手順によるドロップキャスト法で作製された塗布膜についておこなわれた。サンプル瓶に重合体粉末と純水を入れ、50°C下において超音波処理を施すことで、0.3 wt%水溶液を調製した。その水溶液をマイクロピペッター (Nichipet EXII, Nichiryo) で 600  $\mu$ L 量り取り、15 mm  $\times$  25 mm ガラス基板の上に塗布した後、シリカゲルを入れた室温のデシケータボックスにて 17 時間静置させることで塗布膜を得た。製膜中のデシケータ内は温度 17°C $\sim$ 23°C、湿度 20%RH 以下であり、高精度温湿度 (SHA-3151, T & D) を接続したデジタル高湿度計 (TR-72nw, T & D) でモニターされた。

一部の物性測定においては機器の都合のために上記サンプルでは不適切であったため、異なるサイズもしくは基板を採用して塗布膜を作製した。

#### 測色の場合

0.3 wt%水溶液 3 mL を 75 mm  $\times$  25 mm ガラス基板の上に塗布し乾燥させることで大面積の塗布膜を作製した。この塗布膜の光沢領域は測色計の測定範囲 ( $\phi$  8 mm) よりも十分大きい。

#### SEM-EDX 測定の場合

試料の導電性を確保しチャージアップを防ぐために基板として ITO 基板を採用し、また、試料台サイズの都合により基板サイズは 15 mm  $\times$  15 mm とした。

## 2-4. 測定方法

### 核磁気共鳴 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance)

JEOL, JNM-ECA500 (500 MHz) ※千葉大学共用機器センターに測定依頼  
 溶媒：ジメチルスルホキシド (Dimethyl sulfoxide (DMSO- $d_6$ ): KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.9%, with 0.03% TMS, for NMR)  
 (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Fw: 84.17

原子核は各種特有の核磁気モーメントをもち、それに応じた磁気回転比  $\gamma$  をもつ。外部磁場が無いときは1つであった原子核のスピンエネルギー準位は、外部静磁場  $B$  があるときは縮退がとけて2つのエネルギー準位に分裂する。これをゼーマン分裂と呼び、その分裂幅  $E$  は次式で表される。

$$E = \gamma \frac{h}{2\pi} B \quad (2-4.1)$$

$h$  はプランク定数である。ここで、試料に光を照射して吸収スペクトル測定すると、 $E = h\nu$  なる周波数  $\nu$  の光に対してのみおこる遷移吸収（共鳴）を観測することができる。式 2-4.1 に  $E = h\nu$  を代入して得られる下式から、共鳴周波数  $\nu$  と磁場  $B$  は比例することがわかる。

$$\nu = \gamma \frac{B}{2\pi} \quad (2-4.2)$$

分子のもつ電子雲の形や大きさにより、外部磁場は遮蔽される。そのため、同じ種類の原子であっても、分子の種類および分子中における原子の位置に依存して、各原子が感じる実効的な磁場の大きさは異なり、式 2-4.2 に従って各原子の共鳴周波数も異なる。そのため、共鳴周波数から遮蔽効果の大きさがわかり、そのことが物質の同定に利用される。ここで注意しなければならないことは、 $E$  はゼーマン分裂幅であるため、共鳴周波数は外部磁場の大きさに依存しており、つまり測定装置に依存する。そこで、共鳴周波数を規格化することで各原子固有の値である化学シフト値  $\delta$ （単位：ppm）を算出し、既知物質の化学シフト値と未知物質の化学シフト値を比較することで物質の同定が行われる。

$$\delta = \frac{\text{注目する物質の共鳴周波数} - \text{基準物質の共鳴周波数}}{\text{基準物質の共鳴周波数}} \times 10^6 \quad (2-4.3)$$

規格化に用いる基準物質としては、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C 測定においてはテトラメチルシラン (TMS, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si) が一般に使われる。基準物質の共鳴周波数は装置名からすぐわかる。例えば、500 MHz NMR は TMS のプロトンが 500 MHz で共振する NMR 装置である。

NMR 測定で留意すべき点は、核スピンと電子スピンの相互作用に起因してピーク幅が広がり、分解能が低下する現象が存在することである（ブロードニング）。その現象は、測定

試料中に常磁性金属イオンや溶存酸素、有機ラジカルなどが含まれることによって生じる。特に、導電性ポリマーやオリゴマーの NMR 測定においてはドーピングによって生じる有機ラジカルが問題となる。既報<sup>1)</sup>では、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>ドーピング状態（ラジカル）の 3-メトキシチオフェン重合体は DMSO に溶解すると徐々に脱ドーピング状態（非ラジカル）へと変化するという性質を利用し、重合体を DMSO-*d*<sub>6</sub> に溶解させて 3 日以上経過させることでブロードニングを回避した。

本研究の NMR 測定では、既報<sup>1)</sup>と同様に、重合体を DMSO-*d*<sub>6</sub> に溶解させて 3 日経過させた溶液をサンプルとして用いた。装置として JNM-ECA500 (500 MHz) を用いて <sup>1</sup>H NMR スペクトルを取得し、重合体分子が 3-メトキシチオフェン-2,5-ジイル構造であることを確認した。

### ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による分子量分布測定

カラム: Shodex, KF-806M

検出器: 紫外可視吸光度検出器 (Jasco, UV-vis Detector, Model: UV-4075)

測定標準試料: 標準ポリスチレン (TOSOH, Mw: 500, 5970, 18100, 96400)

溶離液: *N*-メチル-2-ピロリドン (*N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP): KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 99.0%, for HPLC) CH<sub>3</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O, FW: 99.13

安定化剤: 臭化リチウム水和物 (Lithium bromide, KANTO CHEMICAL, CO., Inc., > 98.0%) LiBr · H<sub>2</sub>O, FW: 104.86

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC: Gel Permeation Chromatography) はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC: Size Exclusion Chromatography) とも呼ばれる。GPC には、多孔性な硬質ゲルが充填されたカラムが用いられる。このカラムに高分子試料の溶液を注入し、流速一定性の高圧液相ポンプを用いて溶液を流動させると、高分子のうち分子サイズが小さいものはゲルの細孔の奥に浸透しながら流れるため、カラムを移動する速度が遅くなり、一方、高分子のうち分子サイズが大きい物はゲルの細孔に十分に浸透しないためにカラムを速く移動する。したがって、分子サイズの大きな成分から順次カラムを出ることになる。カラムを出た高分子はその順に PDA 検出器や示差屈折計等で検出され、溶出時間に対するシグナル強度のクロマトグラムが得られる。あらかじめ分子量既知の標準試料を用いてその測定系の校正曲線を求めておけば、分子サイズと検出される時間の関係から未知試料の分子量分布を求めることが可能となる。

本研究では装置として紫外可視吸光度検出器 (Jasco, UV-vis Detector, Model: UV-4075) を用い、GPC カラムは Shodex KF-806M を 2 本用いた。測定波長を 273 nm、温度 60°C、流速 0.9 ml/min、としてクロマトグラフ測定した。溶液は *N*-メチルピロリジノン (NMP) に LiBr 0.01 M を添加したものを、試料濃度 4.0 mg/ml として調整した。標準試料である

分子量の異なる 4 つのポリスチレン (Mw: 500, 5970, 18100, 96400) のクロマトグラフから校正曲線を作成し、それをもとに重合体試料のクロマトグラフから重合体分子量分布を得た。

分子量分布計算の精度はおよそ 60~80 程度であり、これは以下の測定から見積もられた。標準試料のクロマトグラフを同日・同条件で 3 回取得したところ、いずれのピーク溶出時間の標準偏差は 0.02 分であった。この日取得した校正曲線は下記の式 2-4.4 (ただし  $M$  は分子量、 $t$  は溶出時間であり単位は分である) に示す通りであり、線形ではないため、0.02 分に対応する分子量換算量は、分子量  $M$  によって異なる。そこで、本研究であつかう分子量はおおよそ 1200~2000 であることを考慮して、 $M = 1200, 1500, 1700$  および 2000 それぞれにおける  $t$  の微小変化  $dt = 0.02$  に対応する  $M$  の微小変化  $dM$  を計算したところ、それぞれ 29, 35, 38 および 43 となった。つまり本装置のクロマトグラフピークの繰り返し測定精度 0.02 分 (標準偏差) を分子量に換算すると 30~40 (ただし分子量領域 1200~2000 領域において) となる。分子量分布計算の誤差は、標準試料のクロマトグラフピークの測定誤差と試料のクロマトグラフピークの測定誤差の和となるはずで、後者も前者と同程度であると仮定すると、結局、本研究における本装置の分子量分布測定の繰り返し精度は分子量 60~80 程度 (標準偏差) (ただし分子量領域 1200~2000 領域において) であると見積もられた。

$$\text{Log } M = 43.6795 - 5.23139t + 0.246208t^2 - 4.12493 \times 10^{-3}t^3 \quad (2 - 4.4)$$

## 示差熱—熱重量同時測定

### (TG-DTA: Thermo Gravimetry - Differential Thermal Analysis)

TG/DTA 同時測定装置 (Shimadzu Co., Model: DTG-60H)

セル: アルミニウムマクロセル ( $\phi$  6.0 x 5.0 mm)

基準試料: 酸化アルミナ粉末

TG-DTA とは、熱重量測定と示差熱分析を組み合わせ、単一の装置で同時に測定する方法である。熱重量測定は、温度を一定変化させた場合のサンプルの質量変化を時間の関数として測定する。示差熱分析は、試料の溶融に関する熱量変化を測定する方法である。これら 2 つの分析を組み合わせることにより、試料の熱化学特性を知ることが出来る。この際、基準物質として一般的な測定温度範囲内で変化がほぼ無いアルミナ粉末 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が用いられることが多い。プログラムに従って温度が一定上昇していくと、試料の溶融や水などの吸着物、ドーピングされたイオンなどの脱着に伴う熱吸収/放出を観測することが出来る。試料が例えば溶融などによる吸熱変化を起こした場合、外部から供給される熱エネルギーは転移 (固→液/液→気) に使用されるため、一時的な温度の停滞が検出される。基準物質は熱的に不活性であるため、試料との温度差  $\Delta T$  信号を増幅することで DAT 信号を得るこ

とが出来る。また、重量はコイルやレーザーを利用した機構で検出する。

本研究では、島津製作所製の DTG-60H を用いて測定し、重合体分子の熱特性を調べた。2 つの Al マクロセル (φ 6×5 mm) にそれぞれ測定試料の重合体粉末 10 mg および基準物質のアルミナ粉末 20 mg を入れて測定した。測定中の窒素ガスフローレートは 100 ml/min であり、測定温度範囲は 18°C から 500°C とし、昇温レートは 20°C/min に設定した。

### 紫外可視吸収スペクトル (UV-vis) 測定

HITACHI, UV-vis Model: U-3000

溶液セル : 石英、セル長 10 mm

装置 : 紫外可視分光光度計 (HITACHI, Model UV-3600)

分子内の電子分布、つまり電子のエネルギー準位を変化させるのに必要なエネルギーは数 eV 程度で、これは紫外領域から可視領域の光子エネルギーに相当する。そのため分子に紫外可視領域の光を照射すると、そのエネルギー準位間の遷移に対応する波長の光が吸収され、各化合物に特有の吸収スペクトルが現れる。特に最高被占準位 (HOMO) から最低空準位 (LUMO) への最外殻電子 (価電子) の遷移は化学結合と直接関わりがあるため、化学種を敏感に表し、吸収スペクトルの形から化合物の定性分析ができる。また、各波長における吸光度は一般に化合物の濃度に比例する (ベールの法則) ので定量分析もできる。

高分子の場合も同様で、こちらは価電子帯から伝導帯への遷移を扱い、バンド構造のためエネルギー準位が幾重にも重なっており幅広のスペクトルを与える。さらに、導電性ポリマーではバンド端吸収 (バンドギャップ) よりもエネルギーの低い長波長域に強い吸収が現れるため、価電子帯と伝導帯の間にポーラロンやバイポーラロンに起因するエネルギー準位、あるいはエネルギー帯が存在すると考えられている。しかし、いずれも明確な立証はされておらず、分子構造や導電機構の解明とともに更なる検討が期待される。本研究においては可視域で比較的長波長域に現れる吸収をバイポーラロンバンドによるものとし、ドーピング状態を示す性質として扱うこととする。

### 塗布膜の金属調光沢の測色

装置 : 分光測色計 (Konica minolta CM-600d)

測定径 : Φ8 mm

照明・受光光学系 : di: 8°, de: 8° (拡散照明・8°方向受光)、

SCI (正反射光含む) / SCE (正反射光除去) 自動切替え機構付き

積分球サイズ : Φ40 mm

測定波長範囲 : 400 nm ~ 700 nm

測定波長ステップ：10 nm

本研究では、「正反射スペクトルが波長により大きく変化すること」および「反射光のうち拡散反射成分が少なく正反射成分が多いこと」という金属光沢の特徴を本研究の塗布膜も持つことを確認するために、分光測色計 CM-600d を用いて測定をおこなった。まず Specular Component Include (SCI) 方式および Specular Component Exclude (SCE) 方式の測定により、塗布膜の SCI スペクトル（拡散反射スペクトル）および SCE スペクトル（正反射+拡散反射スペクトル）を得て、SCI スペクトルと SCE スペクトルの差分である SCI-SCE スペクトル（正反射スペクトル）を計算し、正反射スペクトルが波長により大きく変化することを確認した。つぎに、SCI-SCE スペクトルの積分値および SCI スペクトルの積分値をそれぞれ正反射成分強度および正反射+拡散反射強度とみなし、（正反射成分強度）/（正反射+拡散反射強度）比を計算した（以下ではこの比を G 値と記す。）。

また、塗布膜の反射光の色を調べるために、分光測色計 CM-600d を用いた測色をおこなった。塗布膜の反射光は主に正反射光であるため、正反射光を除外する SCE 方式ではなく正反射光を含む SCI 方式を測定に採用した。

### 塗布膜の光学物性測定

#### 正反射スペクトル測定

装置：顕微紫外可視近赤外分光光度計（JASCO Co., Model: MSV-370）

測定標準試料：アルミニウム平面鏡（W40 x H40 x D4.7 mm）

測定光入射角：22.0°

測定角度幅：数°

測定光照射範囲：100 μm 四方

測定波長範囲：300 nm~850 nm

測定波長ステップ：0.5 nm

#### 分光エリプソメトリー測定

装置：角度可変エリプソメーター（alpha-SE, J. A. Woollam Co.）

測定光入射角度：65°、70° および 75°

測定波長範囲：380~900 nm

測定波長数：180 点

データ解析ソフト：J. A. Woollam CompleteEASE

2-5.節で示す通り、物質の正反射率はその物質固有の光学定数（屈折率と消衰係数）で決定される。そのため物質の正反射スペクトルとその物質の物性とを紐づけるには屈折率ス

ペクトルおよび消衰係数スペクトルの測定が必要となる。屈折率および消衰係数を求める方法の一つに分光エリプソメトリーがある。p 成分と s 成分の振幅比  $\Psi$  が 1、位相差  $\Delta$  が 0 である直線偏光を物質に入射すると、物質の光学定数に応じて反射光の  $\Psi$  および  $\Delta$  は入射光と比べて異なる値となる。分光エリプソメトリーにおいては、反射光の  $\Psi$  と  $\Delta$  を波長ごとに計測し、得られた測定データをもとに光学モデルを作成し、フィッティング計算により光学定数を得る。

本研究では角度可変エリプソメーター-alpha-SE を用いて波長 380~900 nm において反射光の  $\Psi$  と  $\Delta$  を測定し、そして付属のデータ解析ソフト CompleteEASE を用いて  $\Psi$  と  $\Delta$  の長波長領域について Chauchy モデルでフィットし、その結果得られた比誘電率の実部  $e_1$  および虚部  $e_2$  を制御点間隔 0.1eV の B-spline 線へ変換して (B-Spline モデル)、そのあと KK モード (クラマース・クローニヒの関係を維持して B-spline を計算するモード) を適用した上で (B-Spline (KK ON) モデル)、モデルの適用波長を拡張しながらフィッティングを実行することにより、全波長の  $e_1$  および  $e_2$  を計算し、さらにそれを元に計算された屈折率および消衰係数を得た。なお解析時の層設定はバルクの等方モデルであった。

また、比較のため顕微紫外可視近赤外分光光度計 (JASCO Co., Model: MSV-370) を用いて波長 300 nm~850 nm において正反射スペクトルを取得した。

## 塗布膜表面の線粗さ測定

### 接触式表面形状測定器

装置 : Dektak 3030, Sloan, now Veeco

### 走査プローブ顕微鏡

装置 : SII, SPA300

走査モード : ダイナミック・フォース・モード (DFM : Dynamic Force Mode)

カンチレバー : 日立ハイテクサイエンス SI-DF3 (先端半径 10 nm)

物質の正反射率は、物質固有の光学定数だけでなく、その物質表面の粗さにも依存する。粗表面での反射光は正反射成分と拡散反射成分で構成される。正反射とは完全平滑面における光反射であり、入射角と反射角が等しいことが特徴である。一方、拡散反射は粗表面における光反射にみられる。これは粗表面上にランダムな方向を向いた小さな面が多数存在し、入射光はそれぞれの小さな面で正反射するため、反射光はさまざまな方向へと拡散されることに由来する。物質表面が粗いほど、反射光のうち拡散反射成分が大きくなりその分正反射成分が小さくなる。したがって、物質の正反射スペクトルと物質の物性を紐づける前に、物質表面の粗さが十分に小さいことを確認することが重要である。

物質表面の粗さを調べるには、物質の表面形状の情報 (測定断面) が必要である。本研究で扱う塗布膜の粗さは数十ナノメートル程度であるため、それに適した分解能をもつ接触

式表面形状測定器 Dektak 3030 および走査プローブ顕微鏡 SPA300 の DFM（ダイナミックフォースモード）を用いて二乗平均平方根線粗さ  $R_q$  を測定した。接触式表面形状測定器は、検出器先端についた触針で試料の表面を直接なぞり、触針の上下運動を電氣的に検出し、その電気信号を増幅・デジタル化して表面形状を出力する。触針が試料表面を接触しながらなぞるため、レーザー顕微鏡など非接触式の装置に比べて試料を傷つけるが、走査レンジおよび高さレンジが広く、後述する JIS B 0601-2001 により規定される基準長さでの測定にも対応可能である。一方、走査プローブ顕微鏡の DFM においては、プローブを共振により振動させ、プローブ・試料間距離に極めて敏感であるその振動振幅が一定になるようにプローブ・試料間距離（Z）をフィードバック制御しながら水平（X、Y）に走査することで表面形状像を得る。試料とプローブは接触せず、試料にかかる力は小さいので、表面形状測定器に比べて試料ダメージは小さいことが期待される。ただし、表面形状測定器に比べて走査レンジおよび高さレンジは狭く、JIS B 0601-2001 により規定される方法での測定はできない。

線粗さ測定は、JIS B 0601-2001 により規定される。すなわち、まず適当な基準長さで測定断面を得ておおよその  $R_q$  を推定し、適切な基準長さをおよび評価長さを、Table 2-4.1「非周期的な輪郭曲線の粗さパラメータ  $R_a$ 、 $R_q$ 、 $R_{sk}$ 、 $R_{ku}$ 、 $R_{\square q}$  並びに負荷曲線 BAC」及び「確率密度関数 ADF とそれらに関するパラメータの基準長さ」に従って決める。そして決められた基準長さを用いて測定断面を得て  $R_q$  値を測定する。なお基準長さに対応する  $R_q$  値範囲に対して測定した  $R_q$  値が外れた場合は、その  $R_q$  値に対応する基準長さへ変更して測定をおこなう。

Table 2-4.1. 「非周期的な輪郭曲線の粗さパラメータ  $R_a$ 、 $R_q$ 、 $R_{sk}$ 、 $R_{ku}$ 、 $R_{\square q}$  並びに負荷曲線 BAC」及び「確率密度関数 ADF とそれらに関するパラメータの基準長さ」

$R_q(\mu\text{m})$	粗さ曲線の基準長さ(mm)	粗さ曲線の評価長さ(mm)
$(0.006) < R_q \leq 0.02$	0.08	0.4
$0.02 < R_q \leq 0.1$	0.25	1.25
$0.1 < R_q \leq 2$	0.8	4
$2 < R_q \leq 10$	2.5	12.5
$10 < R_q \leq 80$	8	40

本研究では、接触式表面形状測定器を用いて 1 サンプルに対して二乗平均平方根粗さ  $R_q$  値の測定を 10 回以上行い、その平均値をそのサンプルの線粗さとした。また、試料ダメージが少ないことを期待して走査プローブ顕微鏡での線粗さ測定もおこなった。この場合、使用した走査プローブ顕微鏡の最大操作範囲が 20  $\mu\text{m}$  四方であるため、20  $\mu\text{m}$  を基準長さとして採用した（すなわち、JIS B 0601-2001 に従わないことに注意されたい）。1 サンプルに対して測定断面を 11 本得て、二乗平均平方根粗さ  $R_q$  値を測定し、その平均値をそのサンプルの線粗さとした。

### 塗布膜の広域の表面形状画像取得

#### 形状測定レーザー顕微鏡

装置：KEYENCE, VK-9700

対物レンズ倍率：50 倍および 150 倍

レーザー波長：408 nm

高さ方向表示分解能：0.001  $\mu\text{m}$

高さ方向繰り返し精度  $\sigma$ ：0.014  $\mu\text{m}$ （対物レンズ 50 倍にて標準段差 2  $\mu\text{m}$  を測定する場合）

縦横方向表示分解能：0.001  $\mu\text{m}$

縦横方向繰り返し精度  $3\sigma$ ：0.02  $\mu\text{m}$ （対物レンズ 150 倍にて線幅 1  $\mu\text{m}$  基準チャート測定する場合）

レーザー顕微鏡は、レーザー光を対物レンズで絞ることで集光点をつくり、その集光点を試料上で走査し、さらに試料からの反射光や蛍光を同じ対物レンズで集め、その光量を検出器で測定しデジタル処理することで画像化する装置である。レーザー顕微鏡のうち共焦点光学系ものは、集光点と共役な位置（検出器の前）にピンホールを置き、散乱光を排除するのでコントラストのよい観察画像が得られる。また、共焦点光学系においては、輝度が最大となった  $z$  位置が試料表面の高さ情報を表す。そのことを利用した形状測定レーザー顕微鏡は、集光点を試料上で 3 次元走査しながら反射光強度を測定することで、試料表面の 3 次元形状像を得る。測定分解能は集光点の大きさに依存する。

物質表面に数百ナノメートルオーダーの周期で突起や溝、小球などが並ぶと、散乱および回折により特定の波長の可視光のみが選択的に反射されることがある。このような原理で見られる色は構造色と呼ばれる。本研究においては、VK-9700 レーザー顕微鏡を用いて塗布膜の表面形状像を取得し、サブミクロンサイズの周期構造の有無を確認した。

### 塗布膜の狭域の表面形状画像取得

#### 走査プローブ顕微鏡

装置：SII, SPA300

走査モード：ダイナミック・フォース・モード（DFM：Dynamic Force Mode）

カンチレバー：日立ハイテクサイエンス SI-DF3（先端半径 10 nm）

チオフェン誘導体ポリマー膜においては、ポリマーのナノサイズオーダーの形態と膜中のラメラ微結晶の配向や量に相関が報告されている<sup>3)</sup>。たとえば、ポリ 3-ヘキシルチオフェン膜において、比較的ゆっくりと溶媒が乾燥して膜が形成される条件（ドロップキャスト法を使う、高沸点溶媒を使用するなど）の場合に得られた膜において、原子間力顕微鏡により

幅数十ナノメートルの針構造やワイヤー構造が確認され、また、XRD 測定によりそれら膜中のラメラ微結晶の配向はエッジオン配向が支配的であることが報告された。

本研究においては、SPA300 走査プローブ顕微鏡を用いることで塗布膜の詳細な表面形状画像を取得した。

### 塗布膜表面の膜厚測定

#### 接触式表面形状測定器

装置 : Dektak 3030, Sloan, now Veeco

本研究においては、膜厚測定に接触式表面形状測定器 Dektak 3030 を用いた。まずパチュラを用いて塗布膜に十分な傷をつけ、目視により傷がガラス基板まで至っていることを確認したのち、次に接触式表面形状測定器を用いて傷と垂直方向の断面曲線を得た。断面曲線における膜表面高さとはガラス基板表面高さの差を膜厚とした。1つのサンプルに対して膜厚測定は3回行い、その平均値を測定値とした。

### X 線回折 (XRD) 測定

#### 薄膜 X 線回折装置

装置 : X'Pert MRD, Malvern Panalytical

X 線 : Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 45 kV, 40 mA

スキャンモード :  $2\theta/\omega$  スキャン

入射光学系 : 発散スリット光学系 (FDS) +  $1/32^\circ$  発散スリット

受光光学系 : Det. 3 + 平行平板コリメータ ( $0.27^\circ$ ) + グラファイトモノクロメータ

#### 粉末 X 線回折装置

装置 : Bruker D8 Advance, Bruker AXS

X 線 : Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA

光学系 : 集中ビーム光学系、スリット幅  $0.30^\circ$

スキャンモード : Out-of-plane 法、 $2\theta/\omega$  スキャン

原子 (もしくは分子) が規則正しく配列している物質に、その規則の周期と同程度の波長の X 線を照射すると、各原子の電子雲により X 線が散乱される。散乱した X 線は干渉し合い、特定の方向で強め合う (回折)。その回折線の方向はブラッグ条件で決まる。そのため既知の波長の X 線を角度  $\theta$  で物質に入射し、回折角  $2\theta$  ごとの X 線強度を測定すると、得られた X 線回折 (XRD) パターンから物質の原子 (もしくは分子) の周期構造の情報が得

られる。

薄膜試料に対する XRD 法はいくつかあり、その中の一つが Out of plane 法である。Out of plane 法は膜面に対して平行な格子面を評価する手法であり、Out of plane 法の光学系において入射面（入射線と回折線が張る面）は膜面と垂直となるように設定される。なお膜面に対して垂直な格子面を評価する手法も存在し（In plane 法）、In plane 法の光学系において入射面は膜面とほぼ平行（ $0.2\sim 0.5^\circ$ ）となるように設定される。

一般にアルキルチオフェンポリマーの準結晶はラメラ微結晶をアモルファスがとりかこむ構造をとり、XRD 測定や電子回折によりそのラメラ層間隔は 1.55~1.70 nm 程度、スタッキング間隔は 0.38~0.39 nm 程度であると測定されている<sup>2)</sup>。薄膜の場合、ラメラ微結晶の基板に対する配向の種類として、エッジオン配向とフェイスオン配向が存在する。既報<sup>1)</sup>において、Out of plane 法の XRD 測定によりラメラ層間隔およびスタッキング間隔に相当する周期構造がみつかったことから既報<sup>1)</sup>の 3-メトキシチオフェン重合体膜中にはラメラ微結晶が存在することが明らかになり（ラメラ層間隔 1.10 nm、スタッキング間隔 0.34 nm）、同時に、そのラメラ微結晶の配向としてエッジオン配向が支配的であることも明らかになった。

本研究においては、薄膜 XRD 装置 X'Pert MRD を用いた Out of plane 法の XRD 測定により本研究の塗布膜のラメラ微結晶の周期間隔および配向を調べ、既報<sup>1)</sup>の塗布膜との違いを明らかにした。なお、本研究の塗布膜への Out of plane 法の XRD スペクトルには、ラメラ層間隔に対応するピークのみ観測され、一方スタッキング間隔に対応するピークは観測されなかった。原因として、膜中に含まれるラメラ微結晶の配向はほぼエッジオン配向でありフェイスオン配向がほとんど存在しないことが考えられた。そこで、塗布膜を削り砕き粉末状にすることでサンプル中のラメラ微結晶の向きをランダム化させた上で粉末 XRD 装置 Bruker D8 Advance を用いて測定することで、ラメラ層間隔およびスタッキング間隔の両方のシグナルを得ることにより、膜中でのラメラ微結晶の存在を確認した。

## 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX)

走査型電子顕微鏡 (JEOL, Model: JSM-6510A)

加速電圧 : 15 kV、ワーキングディスタンス : 10 mm

EDX 範囲 : およそ 2 mm×2 mm、EDX 時間 : 180 秒

真空中で電子線を物体に照射すると、電子と試料の相互作用により二次電子や特性 X 線などが放出される。二次電子とは、物質の構成原子の価電子が入射電子の衝突によりはじき飛ばされたときの、はじき飛ばされた電子のことである。入射電子の数に対する二次電子の数を二次電子放出比という。入射電子の入射角が大きくなるほど二次電子放出比は大きくなる性質があり、そのため、二次電子放出比は試料表面の凹凸の情報をもつ。一方、特性 X

線とは、入射電子の衝突により物質の構成原子の内核電子がはじき飛ばされ、その空孔を埋めるために外核電子が内核に遷移した際に放出された電磁波のことである。原子の励起状態における 2 つの軌道エネルギーの差は元素に特有の値を持つため、放射される 特性 X 線のエネルギーも元素特有のものである。そのため、特性 X 線は試料の構成元素の情報をもつ。

走査電子顕微鏡 (SEM) は真空中で収束電子ビームを試料表面上に走査して、各走査点から放出される二次電子の量を検出器で測定することで、二次電子像を形成する装置である。領域を指定して電子ビームを照射し、放出された特性 X 線のエネルギースペクトルを取得・分析することで、試料の局所的な元素組成を測定することも可能である (SEM-EDX)。二次電子の放出は試料近傍の電位の影響を受けやすいため、帯電した試料の二次電子像には異常なコントラストが生じる (チャージアップ)。そのため、導電性処理 (スパッタリング処理等) を試料へあらかじめ施してから測定するのが一般的である。

本研究においては、走査型電子顕微鏡 JSM-6510A を用いた SEM-EDX 測定により、塗布膜および重合体粉末の元素組成を測定した。帯電対策として、塗布膜の測定の場合では試料基板として ITO 基板上に形成された塗布膜を試料として用い、また、塗布膜表面から試料台へと電子が速やかに逃げるよう、塗布膜表面の縁と試料台にかけて導電テープを貼った。重合体粉末の測定の場合は、導電テープ上に試料粉末をふりかけるふりかけ法により試料作製した。これら試料の測定においてチャージアップはみられなかったため、スパッタリング処理はおこなわなかった。

### 塗布膜の外観撮影

デジタルマイクロスコープ (KEYENCE, Model: VHX-5000)

照明 : 付属のリング照明

レンズ : VH-Z00R、測定倍率 : 10 倍

測定角度 : 45 度もしくは 90 度

デジタルカメラ (Canon, EOS Kiss X8i)

照明 : 蛍光灯

測定角度 : およそ 70~80 度

### ヒドロゲルの網目構造観察 (クライオ SEM による二次電子像)

#### 高圧凍結装置

装置 : Leica EM HPM100

#### 凍結切削ユニット

装置 : Leica EM FC7/UC7

### 真空クライオトランスファー装置

装置：Leica EM VCT100

### 電界放出型走査型電子顕微鏡

装置：JEOL JSM-6704F

多数の高分子が鎖の上の特定の部位の結合により互いに部分的につながってできた 3 次元の網目状構造物をゲルという<sup>3)</sup>。ゲルは架橋結合の強さによって化学ゲルと物理ゲルに分類される。化学ゲルは共有結合で架橋されたゲルであり、鎖の分子運動により結合が切れるようなことはない。一方物理ゲルは水素結合、静電気力、微結晶による結合など弱い結合により架橋されたゲルである。温度や濃度の調製によって平衡状態が可逆的に実現される場合がある。すべてのゲルが明確に 2 分類されるわけではなく、化学的なものから物理的なものまで広く分布しているのが現実である。網目に分散媒が満たされたゲルのうち、分散媒が有機溶媒であるゲルをオルガノゲル、分散媒が水であるゲルをヒドロゲルと呼ぶ。

通常、SEM（走査型電子顕微鏡）や TEM（透過型電子顕微鏡）を用いてゲルの網目構造を観察する際には、測定装置内の真空度を保つためにあらかじめゲルの分散媒を除去する。たとえば Newbloom らは 3-ヘキシルチオフェンのオルガノゲルのごく少量をグリッドに付着させ、そのグリッドをよく乾燥させてから TEM により観察した<sup>4)</sup>。しかしながら、試料がヒドロゲルの場合、水の表面張力の大きさに由来して、乾燥過程において水により網目が引っ張られたり、網目同士が凝集したりして、網目構造が崩壊する可能性がある。その問題を回避する方法の一つに、クライオ SEM を用いた観察方法がある。クライオ SEM を用いた観察においては、ヒドロゲルを凍結させた状態でゲルを観察する。つまり網目構造崩壊の恐れがある乾燥過程そのものが無く、そのため崩壊していないゲル本来の網目構造を観察できる。ただし、一般にヒドロゲル等の含水試料をゆっくり凍結させた場合大きな水の結晶が成長し試料の構造を破壊するため、急速冷凍法によりヒドロゲルを凍結させることが肝要である<sup>5)</sup>。

本研究においては、3-メトキシチオフェン重合体水溶液がヒドロゲル化することが発見され、その網目構造の存在を確かめるためにクライオ SEM 観察をおこなった。まずヒドロゲルを高圧凍結装置（Leica EM HPM100）により急速冷凍した。高圧凍結後の試料は凍結切削ユニット（Leica EM FC7/UC7）により、低温環境下において試料の切削がおこなわれ観察面が露出された。切削後の試料は、真空クライオトランスファー装置（Leica EM VCT100）を經由して電界放出型走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-6704F）へと挿入された。挿入時の電子顕微鏡内のステージ温度は-152℃であり、その温度を-98℃まで上昇させることで試料表面の水分を昇華させ（エッチング）、それにより露出されたゲルの網目構造について二次電子像を取得した。なお本測定は平成 29 年度第 3 回 ABis 電子顕微鏡トレーニングのクライオ SEM 観察デモンストレーションに依頼しておこなわれた。

## 2-5. 種々の計算方法

### ●光学定数スペクトルから正反射スペクトルを計算した方法

#### 光学定数と誘電率の関係<sup>6)</sup>

屈折率および消衰係数は光学定数と呼ばれる。ある物質の屈折率 $n$ および消衰係数 $\kappa$ はそれぞれ、その物質の比誘電率（複素誘電率 $\tilde{\varepsilon}$ を真空の誘電率 $\varepsilon_0$ で除したものの）の平方根の実部および虚部として定義される。

$$\left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = n + i\kappa \quad (2-5.1)$$

式 2-5.1 の定義より、複素誘電率を実部と虚部に分けて $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon''$ としたとき、屈折率 $n$ と消衰係数 $\kappa$ は $\varepsilon'$ と $\varepsilon''$ を用いて次のように表される。

$$n^2 = \frac{1}{2\varepsilon_0} \left( \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon' \right) \quad (2-5.2)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2\varepsilon_0} \left( \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon' \right) \quad (2-5.3)$$

#### 境界面における光のふるまい<sup>6)</sup>

二つの等方的な媒質 1 と媒質 2 が互いに平面で接しており、単色の平行光線が 1 の側から境界面へ角度 $\theta_1$ で入射して、一部分は反射され、一部分は屈折して透過する場合を考える。ただし、媒質 1 では光の吸収はないものとする（つまり、媒質 1 の誘電率は実数である）。媒質 1 の誘電率 $\varepsilon_1$ と屈折率 $n_1$ の関係、および媒質 2 の複素誘電率 $\tilde{\varepsilon}_2$ と屈折率 $n_2$ および消衰係数 $\kappa_2$ の関係は、式 2-5.1 の定義より次のように表される。

$$\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = n_1 \quad (2-5.4)$$

$$\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = n_2 + i\kappa_2 \quad (2-5.5)$$

さて、マクスウェル方程式より電場および磁場の接線成分が境界面で連続であるという条件が課される。この境界条件に由来して、s 偏光（電場ベクトルが入射面に垂直な成分）に対する電場の振幅反射率 $\tilde{r}_s$ および p 偏光（電場ベクトルが入射面に平行な成分）に対する磁場の振幅反射率 $\tilde{r}_p$ は次の 2-5.6 式および 2-5.7 式のように求められる。

$$\tilde{r}_s = \frac{\cos \theta_1 - \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} - \sin^2 \theta_1\right)^{\frac{1}{2}}}{\cos \theta_1 + \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} - \sin^2 \theta_1\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\cos \theta_1 - \left[\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_1\right]^{\frac{1}{2}}}{\cos \theta_1 + \left[\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_1\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-5.6)$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\frac{\tilde{\epsilon}_2}{\epsilon_1} \cos \theta_1 - \left(\frac{\tilde{\epsilon}_2}{\epsilon_1} - \sin^2 \theta_1\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{\tilde{\epsilon}_2}{\epsilon_1} \cos \theta_1 + \left(\frac{\tilde{\epsilon}_2}{\epsilon_1} - \sin^2 \theta_1\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\left(\frac{n_2 + ik_2}{n_1}\right) \cos \theta_1 - \left[\left(\frac{n_2 + ik_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_1\right]^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{n_2 + ik_2}{n_1}\right) \cos \theta_1 + \left[\left(\frac{n_2 + ik_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_1\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-5.7)$$

光の強さ（エネルギー）は振幅の絶対値の 2 乗に比例するため、s 偏光のエネルギー反射率は  $R_s = \tilde{r}_s^* \tilde{r}_s$ 、一方 p 偏光のエネルギー反射率は  $R_p = \tilde{r}_p^* \tilde{r}_p$  と表される。また、偏りのない光や円偏光に対するエネルギー反射率  $R$  は次で与えられる。

$$R = \frac{1}{2}(R_s + R_p) = \frac{1}{2}(\tilde{r}_s^* \tilde{r}_s + \tilde{r}_p^* \tilde{r}_p) \quad (2-5.8)$$

式 2-5.8 に式 2-5.6 および式 2-5.7 を代入することで、エネルギー反射率  $R$  を、光の入射角  $\theta_1$ 、媒質 1 の屈折率  $n_1$ 、媒質 2 の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $\kappa_2$  であらわす式が得られる。特に垂直入射の場合にはその式は下記の単純な形となる。

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + \kappa_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + \kappa_2^2} \quad (2-5.9)$$

#### 本研究における正反射スペクトルの計算方法

本研究においては、分光エリプソメトリー測定で得た屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルから正反射スペクトルを計算し、それを顕微紫外可視近赤外分光光度計（入射角度 22 度）で取得した正反射スペクトルと比較した。この計算において、厳密さを優先させるのであれば①入射角度 22 度を考慮した計算（つまり入射角度 22 度、屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルを式 2-5.6 および式 2-5.7 に代入し、さらにそれらを式 2-5.8 に代入する）を採用すべきであるが、実際は計算の簡便さを優先して②入射角度を 0 度とした計算（つまり屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルを式 2-5.9 に代入する）を採用した。①と②それぞれの計算で得た正反射スペクトル形に大きな差異はないことは Fig.2-5.1 の通り確かめられており、問題はない。

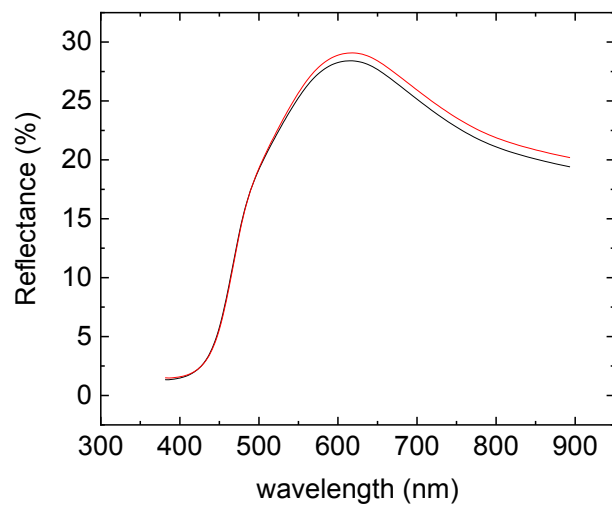


Fig.2-5.1. 計算された Film 1 の正反射スペクトル

第 3 章の Film 1 の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルデータをもとにして計算した。①入射角度 22 度を考慮した方法で計算されたスペクトル（黒線）、②入射角度を 0 度とした方法で計算されたスペクトル（赤線）。二つのスペクトルはほぼ一致しており、その差は 0.8%以下にとどまっている。

**●D-spacing および結晶子サイズを計算した方法**

X線回折スペクトルのピーク位置から D-spacing は計算された。そのとき用いたブラッグ条件式は次のとおりである。

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2-5.10)$$

ただし  $d$  が D-spacing、 $\lambda$  が X線波長、 $2\theta$  がピーク位置である。

また、X線回折スペクトルのピーク幅から結晶子サイズは計算された。そのとき用いたシェラー式は次のとおりである。

$$D = \frac{K\lambda}{(B - B') \cos \theta} \quad (2-5.11)$$

ただし  $B$  がピーク幅、 $B' = 0.28^\circ$  が装置定数、 $B - B'$  は補正されたピーク幅、 $K = 2/\pi$  が Kファクター、 $D$  が結晶子サイズである。結晶子が立方体形状であると仮定して結晶子の体積加重平均厚さを求め、それを結晶子サイズとした。この場合、積分幅シェラー定数は 1 となるが、今回ローレンチアンフィットでの半値全幅をピーク幅  $B$  として代入するため、Kファクターとしては  $2/\pi$  を用いた<sup>7)</sup>。装置定数 ( $B' = 0.28^\circ$ ) としては Si 結晶ペレットを測定して得たスペクトルピーク幅を用いた。

### ●SEM-EDXによる組成比からドーパ率を見積もった方法

酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)を用いて重合した場合の 3-メトキシチオフェン重合体には過塩素酸イオン  $\text{ClO}_4^-$  がドーパされており、これは鉄のカウンターアニオンである。これをもとに類推すると、本研究では塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤として用いているため、カウンターのアニオンである塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  が塗布膜にドーパされると予想される。一方、Tanaka ら<sup>8)</sup>は、 $\text{FeCl}_3$  をクロロホルムに懸濁し、懸濁液に 3-メトキシチオフェンを加えることにより、暗赤色のポリ(3-メトキシチオフェン)を合成し、元素分析の結果そのポリ(3-メトキシチオフェン)には  $\text{Cl}^-$  (ドーパ率 0.11) だけでなく  $\text{FeCl}_4^-$  (ドーパ率 0.16) もドーパされていることを報告した。また、化学酸化重合によるドーピングではないが、Abdou ら<sup>10)</sup>はカップリング反応で得た中性 3-ヘキシルチオフェンを  $\text{FeCl}_3$  により酸化することでドーパ状態の 3-ヘキシルチオフェンを得ており、それに対して元素分析 ( $\text{Fe}:\text{Cl} = 1:4$ )、UV-vis-NIR 分光 (吸収ピーク波長: 240、316、368 nm)、メスバウワー分光 (isomer shift  $\delta$ :  $0.253 \text{ mm s}^{-1}$ 、四重極分裂  $\Delta$ :  $0.284 \text{ mm s}^{-1}$ ) をおこない、ドーパントは  $\text{FeCl}_4^-$  であることを示した。これらのことも考慮すると、本研究の塗布膜には  $\text{Cl}^-$  だけでなく  $\text{FeCl}_4^-$  もドーパントとして存在する可能性が考えられる。

本研究では、S、Cl、Fe の原子数比からドーパント種およびドーパ率を見積もった。なおドーパ率とは、チオフェンユニット 1 つあたりのドーパントの数である。この見積りは次の 3 つの仮定を元に行っている。

- ・ 仮定 1: ドーパント種は  $\text{Cl}^-$  または  $\text{FeCl}_4^-$  である。
- ・ 仮定 2: 検出された Fe はすべてドーパント  $\text{FeCl}_4^-$  由来である。
- ・ 仮定 3: 検出された Cl はすべてドーパント  $\text{Cl}^-$  もしくはドーパント  $\text{FeCl}_4^-$  由来である。

S の量を 1 としたときの、Cl の量を  $N_{\text{Cl}}$ 、Fe の量を  $N_{\text{Fe}}$ 、また、 $\text{FeCl}_4^-$  の量 (ドーパ率) を  $N_{\text{FeCl}_4^-}$ 、 $\text{Cl}^-$  の量 (ドーパ率) を  $N_{\text{Cl}^-}$  とする。このとき、これらの量には以下の式の関係がある。

$$N_{\text{FeCl}_4^-} = N_{\text{Fe}} \quad (2-5.12)$$

$$N_{\text{Cl}^-} = N_{\text{Cl}} - 4 \times N_{\text{Fe}} \quad (2-5.13)$$

SEM-EDX 測定により得られた  $N_{\text{Cl}}$  および  $N_{\text{Fe}}$  の値を上式に代入することで、見積り値  $N_{\text{FeCl}_4^-}$  および  $N_{\text{Cl}^-}$  が一意に定まる。

●線粗さが0であった場合のピーク反射率の見積り方法

光が完全平滑表面で反射された場合に比べて、光が粗表面で反射された場合の方が正反射率は低くなる。これは粗表面の場合、入射光のうち一部が拡散反射されるので、その分、正反射される光の量が減るためである。粗表面の正反射率を $R_s$ 、完全平滑表面の正反射率を $R_0$ とすると、垂直入射において $R_s$ と $R_0$ は次の関係となる。

$$R_s = R_0 \exp \left[ -16\pi^2 \left( \frac{\sigma}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (2-5.14)$$

ただし、 $\sigma$ は粗表面の二乗平均平方根粗さ、 $\lambda$ は入射光波長であり、 $\sigma \ll \lambda$ である<sup>9)</sup>。 $\sigma/\lambda$ が大きいくほど $R_s$ は小さくなる。

本研究では式 2-5.14 を用いることで、塗布膜の測定されたピーク反射率 $R_s$ から塗布膜の表面が完全平滑である場合のピーク反射率 $R_0$ を見積もった。ただし、 $\sigma$ には測定された線粗さを、 $\lambda$ にはピーク反射率波長を代入した。

## 第 2 章の参考文献

- 1) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv* **2014**, *4*, 24053– 24058.
- 2) Brinkmann, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3 - hexylthiophene) *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1218-1233.
- 3) 田中文彦. 高分子の物理学. 第 4 版, 裳華房, 2009, 130p.
- 4) Newbloom, G. M.; Weigandt, K. M.; Pozzo, D. C. Electrical, Mechanical, and Structural Characterization of Self-Assembly in Poly(3-hexylthiophene) Organogel Networks. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8, 3452–3462.
- 5) 社団法人日本顕微鏡学会および電子顕微鏡技術認定委員会. 電子顕微鏡入門ガイドブック改訂版. 国際文献印刷社, 2001, 220p.
- 6) 櫛田孝司. 光物性物理学. 新装版, 朝倉書店, 2009, 224p.
- 7) Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 102-113.
- 8) Tanaka, S.; Kaeriyama, K. The preparation of poly(3-methoxy-2,5-thiophenediyl) with iron(III) chloride and its properties. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1908–1912.
- 9) Bennett, H. E.; Porteus J. O. Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence. *J. Opt. Soc. Am.* **1961**, *51*, 2, 123-129.
- 10) Abdou, MSA.; Holdcroft, S. Photochemistry of Electronically Conducting Poly(3-alkylthiophenes) Containing FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> Counter Ions. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 7, 962–968.

## 第 3 章

# 塩化鉄(Ⅲ)を用いて重合した 3-メトキシチオフェン重合体およびその塗布膜の物性

### はじめに

既報<sup>1)</sup>では、酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)を用いた化学酸化重合により  $\text{ClO}_4^-$  イオンがドーピングされた 3-メトキシチオフェン重合体を得られ、そのニトロメタン溶液の塗布膜は金色調光沢を発現することが見出されたが、その重合体は水に不溶であった。本研究では  $\text{Cl}^-$  イオンがドーピングされた 3-メトキシチオフェン重合体の水溶性であることを期待して、酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物および塩化鉄(Ⅲ)六水和物を用いた重合を検討した。また、得られた重合体の水溶液から作製した塗布膜が金属調光沢を発現することを確認した。さらに、重合体およびその塗布膜の物性を調べた。それらの結果を本章で説明する。

### 3-1. 重合体の合成

重合体の重合手順は、基本的に既報<sup>1)</sup>と同様である。異なる点は、酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)を用いる代わりに塩化鉄(Ⅲ)無水和物もしくは塩化鉄(Ⅲ)六水和物を用いる点である。まず Fig. 3-1.1 の重合セルに原料モノマーである 3-メトキシチオフェンのアセトニトリル溶液(0.1 M, 20 mL)を加え窒素バブリングを施した。次に酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物(もしくは塩化鉄(Ⅲ)六水和物)のアセトニトリル溶液(0.2 M, 20 mL)を 2 秒で注いで加えた。酸化剤を加えた後すぐに、溶液の色は透明色から暗い紫(もしくは暗い青)となった。酸化剤を加えた後、窒素雰囲気下において 2 時間攪拌した。酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物を用いた場合、反応溶液を留去してアセトニトリルを除いたあと、生成物と原料の混合物をエタノールで 3 回洗浄してモノマーと酸化剤を除いたのち、50°Cにおいて 1.5 時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得た(重量ベース収率は 43%)。これを Oligomer 1 と以下では記す。興味深いことに Fig. 3-1.2a の通り Oligomer 1 は水に容易に溶解した。一方、酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)六水和物を用いた場合では、反応溶液を孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾別することで、反応溶液に含まれていた物質をアセトニトリル可溶成分とアセトニトリル不溶成分とに分離した。そのアセトニトリル不溶成分を、エタノールで 3 回洗浄してモノマーと酸化剤を除いたのち、50°Cにおいて 1.5 時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得た(重量ベース収率は 23%)。これを Oligomer 2 と以下では記す。Fig. 3-1.2b の通り Oligomer 2 は水に容易に溶解した。なお、アセトニトリル溶解成分について、留去してアセトニトリルを除いたあと、生成物と原料の混合物をエタノールで 3 回

洗浄してモノマーと酸化剤を除いたのち、50°Cにおいて 1.5 時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得た（重量収率 18%）が、これは一部水に不溶であった。本研究では、水への溶解性をもつ Oligomer 1 および Oligomer 2 について物性測定をおこなった。なお比較のため、既報<sup>1)</sup>の酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)を用いて合成された重合体（以下では Oligomer 3 と記す）の物性結果も合わせて示す。

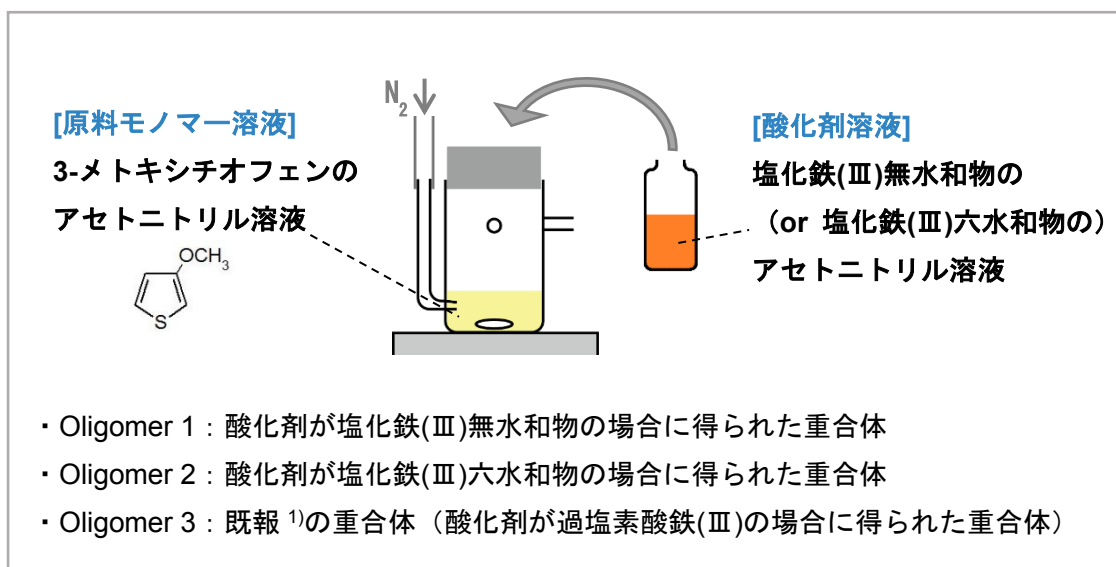


Fig. 3-1.1. 合成の概略図

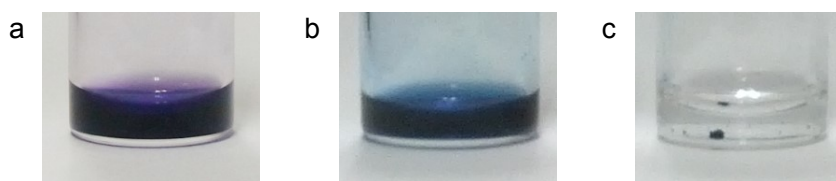


Fig. 3-1.2. 重合体粉末を投入した蒸留水の写真

Oligomer 1 (a), Oligomer 2 (b), Oligomer 3 (c).

Oligomer 1 および Oligomer 2 は容易に溶解し、一方 Oligomer 3 は不溶であった。

### 3-2. 塗布膜の作製

重合体の 0.3 wt% 水溶液を 600  $\mu$ L 量り取り、それを 15 mm  $\times$  25 mm ガラス基板の上に塗布し、シリカゲルを入れた室温のデシケータボックスにて 17 時間静置させたところ、金属調光沢をもつドロップキャスト膜が得られた。Oligomer 1 および Oligomer 2 それぞれから得られた塗布膜を、以下ではそれぞれ Film 1 および Film 2 と以下では記す。なお物性比較のために用いる既報<sup>1)</sup>の塗布膜（つまり酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)を用いて合成された重合体 (Oligomer 3) をニトロメタンに溶解させることで塗布液を調製し、その塗布液をガラス基板の上に塗布し乾燥させることで得た膜) を Film 3 と以下では記す。

### 3-3. 重合体の物性

Fig. 3-3.1 に Oligomer 1 と Oligomer 2 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。化学シフトと積分面積から、4.02 ppm ピークはメトキシ基のプロトン (3H) に帰属され、7.16 ppm ピークはチオフェン環 4 位プロトン (1H) に帰属された。このことから Oligomer 1 および Oligomer 2 は 3-メトキシチオフェン-2,5-ジイル構造と考えられる。これら化学シフト量は既報<sup>1)</sup>の Oligomer 3 の結果 (メトキシ基のプロトン (3H) は 4.0 ppm 付近にみられ、チオフェン環 4 位プロトン(1H)は 7.1 ppm 付近にみられた) とよく一致している。

既報<sup>1)</sup>の Oligomer 3 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルに比べて、Oligomer 1 および Oligomer 2 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにはブロードニングがみられた。例えば、既報<sup>1)</sup>の Oligomer 3 のスペクトルにおいてはチオフェン環 4 位プロトンに対応するピークは4つのトライアド構成 (3単位の単量体連鎖) に対応する 4 本のピークに分裂する (7.16 7.15 7.14 および 7.13 ppm) が、Oligomer 1 および Oligomer 2 のスペクトルにおいてはその分裂がみられなかった。なおこのブロードニング解消に向けた取り組みについては付録にて記述する。

なお 6.5 ppm 付近のわずかなピークは末端チオフェン環の 4 位および 2 位に対応し、7.4 ppm 付近のわずかなピークは末端チオフェン環 5 位に対応すると考えられる。これはモノマーである 3-メトキシチオフェンの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.42 ppm (q,  $J = 3.2$  Hz and 5.2 Hz, 1H), 6.77 ppm (q,  $J = 1.6$  Hz and 5.2 Hz, 1H), 6.57 ppm (q,  $J = 3.2$  Hz and 1.6 Hz, 1H), 3.74 ppm (3H)) から推察された。また、2.57 ppm ピークは DMSO の残留プロトンに由来するものであり Oligomer 1 の 3.39 ppm ピークは  $\text{H}_2\text{O}$  のプロトンに由来するものと考えられる<sup>2)</sup>。

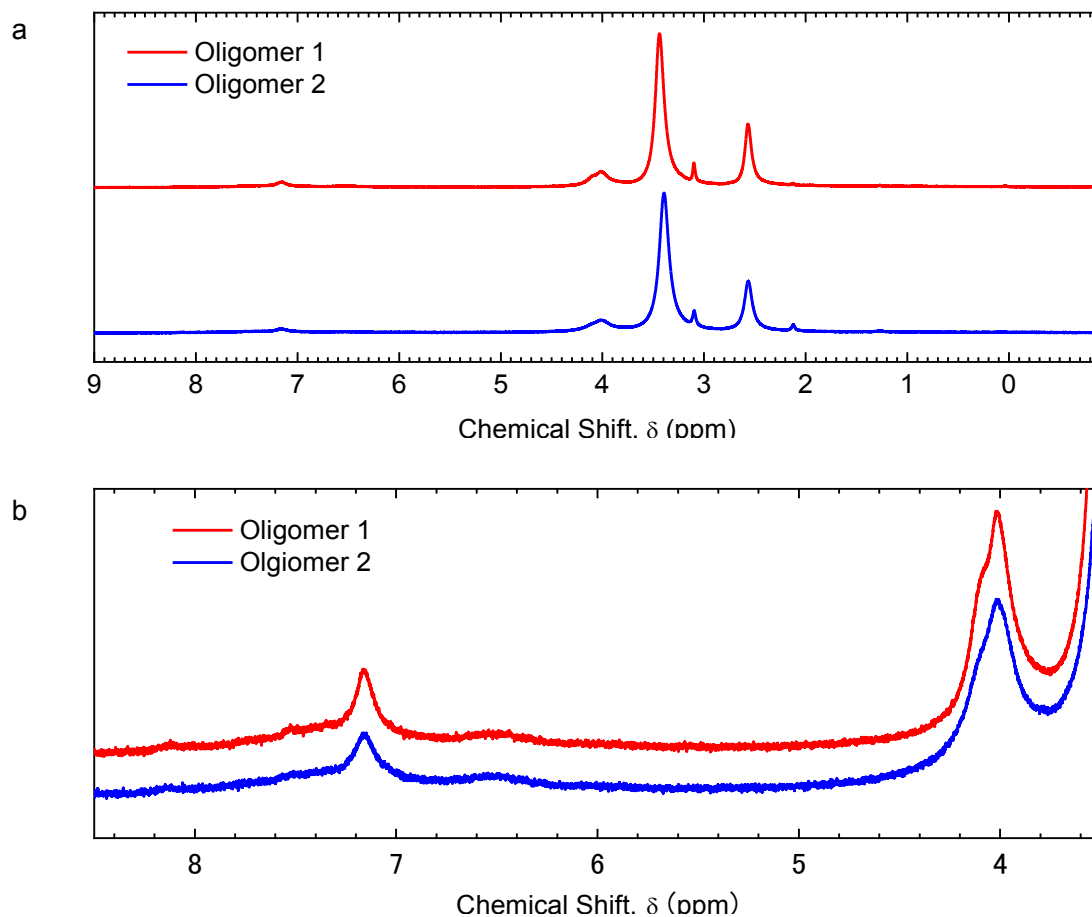


Fig. 3-3.1. Oligomer 1 および Oligomer 2 の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

a はフルスケール図であり、b は 3.3 ppm から 8.5 ppm についての拡大図である。赤線および青線がそれぞれ Oligomer 1 および Oligomer 2 に対応する。測定周波数は 500 MHz、溶媒は DMSO-*d*<sub>6</sub> である。

Fig. 3-3.2 に GPC 測定で得た Oligomer 1 および Oligomer 2 の分子量分布曲線を示す。また、Table 3-3.1 に Oligomer 1 と Oligomer 2 のピーク分子量( $M_p$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、分散度( $PDI = M_w/M_n$ )、 $M_p$ に対応する重合度 ( $DP_p$ )、数平均重合度( $DP_n$ )、重量平均重合度 ( $DP_w$ )を示す。Oligomer 1 と Oligomer 2 の  $M_w/M_n$  はほぼ同じであるにもかかわらず、Oligomer 2 の  $DP_p$ 、 $DP_n$  および  $DP_w$  はいずれも Oligomer 1 より大きかった。既報<sup>1)</sup>の Oligomer 3 ( $M_n : 9.9 \times 10^2$ 、 $M_w : 2.29 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n : 2.31$ 、 $DP_n : 8.81$ 、 $DP_w : 20.4$ ) と比べると、Oligomer 1 と Oligomer 2 の  $M_w/M_n$  は比較的小さいことが特徴である。また、Oligomer 3 の  $DP_w$  は Oligomer 2 のそれと同程度であった。

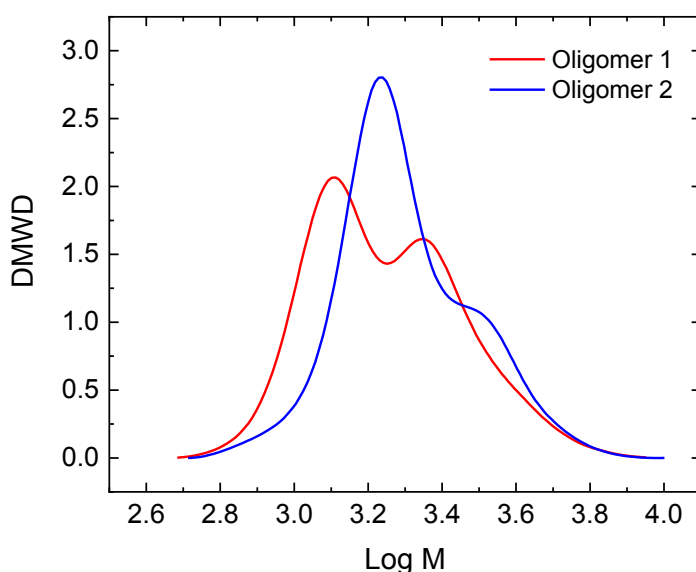


Fig. 3-3.2. Oligomer 1 および Oligomer 2 の分子量分布曲線  
赤線および青線がそれぞれ Oligomer 1 および Oligomer 2 に対応する。

Table 3-3.1. Oligomer 1 および Oligomer 2 の分子量に関する特性

重合体	$M_p$ ( $\times 10^3$ )	$M_n$ ( $\times 10^3$ )	$M_w$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$	$DP_p$	$DP_n$	$DP_w$
Oligomer 1	1.26	1.60	1.99	1.25	11.3	14.3	17.8
Oligomer 2	1.70	1.84	2.19	1.19	15.2	16.4	19.5

Fig. 3-3.3に Oligomer 1 と Oligomer 2 の重合体の希薄水溶液の吸収スペクトルを示す。Oligomer 1 および Oligomer 2 それぞれのピーク波長はそれぞれ 558 nm および 620 nm であった。また、付録 A-5 節において示す Oligomer 1 および Oligomer 2 のジクロロメタン溶液の吸収スペクトルにおいても、吸収ピーク波長は Oligomer 1 に比べて Oligomer 2 の方が長波長であった。Oligomer 1 および Oligomer 2 は 3-メトキシチオフェン-2,5-ジイル構造であることと、Oligomer 1 に比べて Oligomer 2 の方の重合度が大きいことから、この吸収ピーク波長差の要因は、重合度増加に伴う重合体分子の有効共役長の伸長である可能性がある。

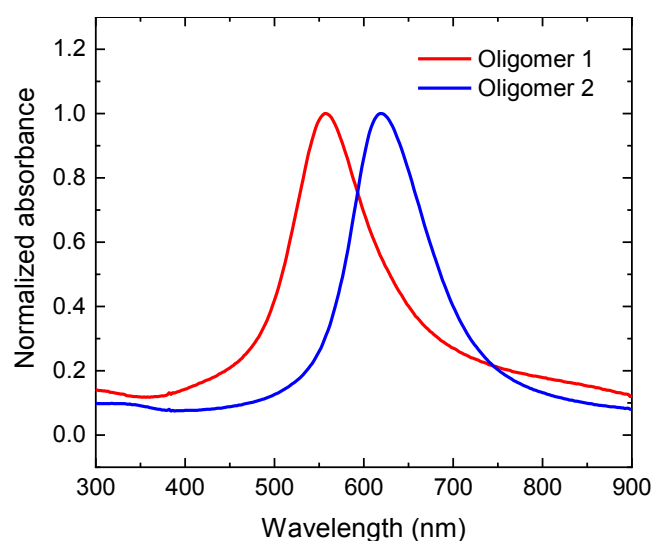


Fig. 3-3.3. Oligomer 1 および Oligomer 2 の希薄水溶液の吸収スペクトル  
赤線および青線がそれぞれ Oligomer 1 および Oligomer 2 に対応する。  
(重合体濃度 0.02 mg/mL)

### 3-4. 塗布膜の物性

#### 塗布膜の外観

デジタルマイクロスコープで鉛直に対して45度の角度から撮影された Film 1、Film 2 および Film 3 の外観を Fig. 3-4.1a から c に示す。いずれの塗布膜においても、隣に立てかけられたステンレス製定規の目盛りの写り込みが見られ、光沢が強いことがわかる。Film 1 の光沢は金に似ており、一方 Film 2 の光沢はやや赤みがかっており、銅のような光沢であった。デジタルマイクロスコープの付属の照明源は小さいため、膜表面全体を均一に照らすことができず、膜表面光沢物の見え方に大きな影響を与えている。そこで、至近距離の蛍光灯により膜全体が均一に照らされた状態で、デジタルカメラで撮影された塗布膜の写真を Fig. 3-4.1d から f に示す。Film 3 の表面は全体が光沢を発現しているのに対して、Film 1 および Film 2 の中心には光沢のない暗いステイン領域が存在する。特に断りが無い限り、以降で説明する物性評価は、各塗布膜のステイン領域ではなく光沢領域についておこなわれたものである。

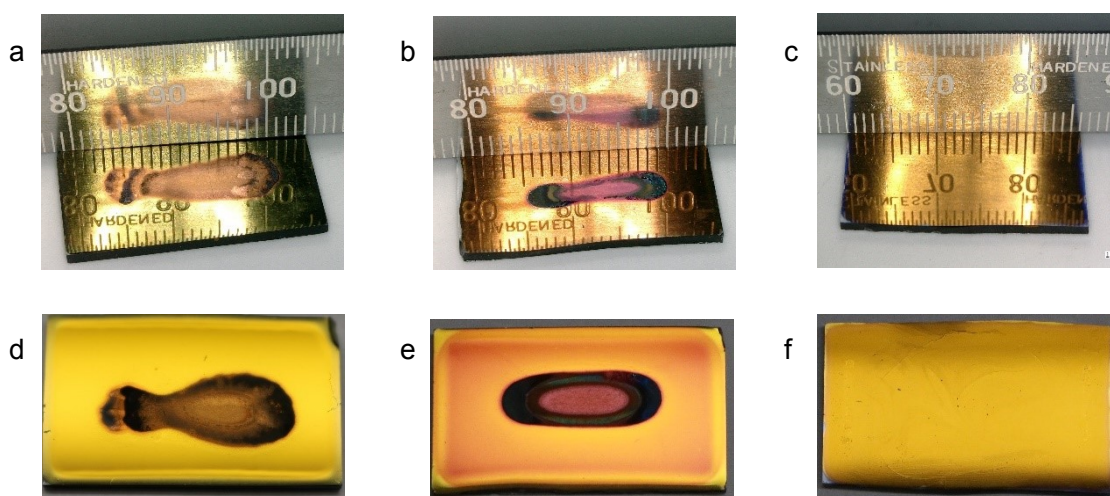


Fig. 3-4.1. 塗布膜の外観写真

a および d が Film 1 に、b および e が Film 2 に、c および f が Film 3 に対応する。a、b、c はデジタルマイクロスコープで鉛直に対して角度 45 度方向から撮影され、e、f、g はデジタルカメラで撮影された。

## 塗布膜の膜厚および表面形状

Film 1 および Film 2 の表面形状画像を Fig. 3-4.2 に示す。レーザー顕微鏡で取得した広域像 (Fig. 3-4.2 の a および b) から、いずれの膜も平滑であり、高さサブミクロンオーダーの凝集物がわずかに存在することがわかる。一方、広域像でみられた平滑な領域について、走査プローブ顕微鏡に取得した拡大像が Fig. 3-4.2c および d である。これら広域像および拡大像いずれにおいても、サブミクロンサイズの周期的な構造はみられず、このことから塗布膜の光沢色は構造色ではないと考えられる。

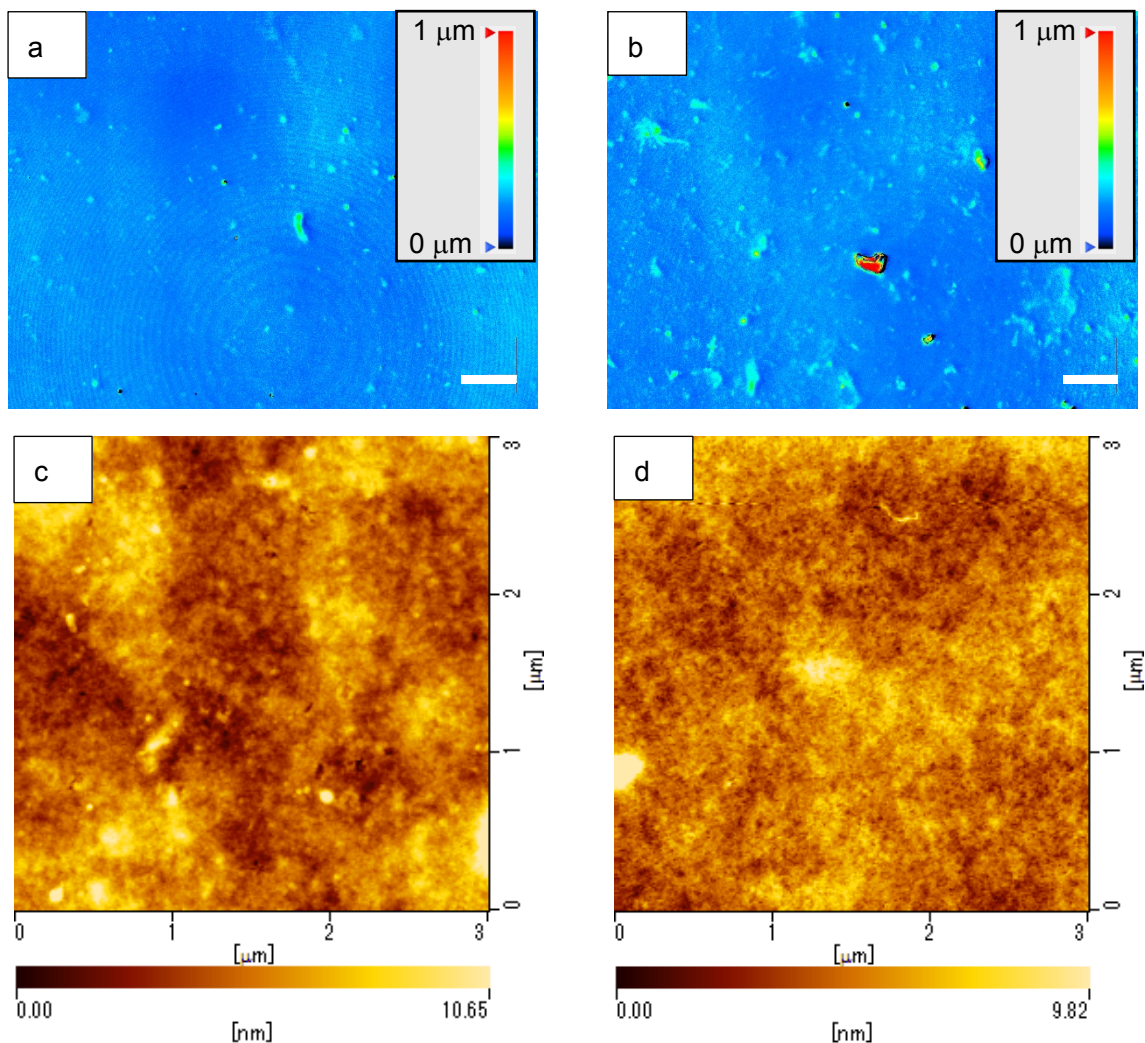


Fig. 3-4.2. 塗布膜の表面形状像

a と c が Film 1 に、b と d が Film 2 に対応する。a と b がレーザー顕微鏡像で取得した広域像であり、白色のスケールバーは 10 μm を示す。c と d は比較的平滑な場所の拡大像であり、走査プローブ顕微鏡で取得した。走査範囲は 3 μm 四方である。

Table 3-4.1 に各膜の膜厚と線粗さを示す。いずれの膜の粗さも、可視域波長に比べて非常に小さく、正反射率にはわずかにしか影響を与えない。

Table 3-4.1. 塗布膜の膜厚および線粗さ

	膜厚 $L$ ( $\mu\text{m}$ )	線粗さ $R_q^a$ (nm) (走査プローブ顕微鏡 によって測定された)	線粗さ $R_q^b$ (nm) (接触式表面形状測定器 によって測定された)
Film 1	1.6	$9 \pm 4$	$12 \pm 4$
Film 2	1.7	$4 \pm 2$	$6 \pm 3$
Film 3	1.7	$20 \pm 2$	$15 \pm 1$
ガラス基板	-	$0.3 \pm 1$	$2.3 \pm 0.8$

## 塗布膜の金属調光沢の測色

Film 1 および Film 2 の SCI スペクトル (正反射+拡散反射)、SCE スペクトル (拡散反射)、およびその差分である SCI-SCE スペクトル (正反射) を Fig. 3-4.3 に示す。Fig. 3-4.3b において破線で示される各塗布膜の SCI-SCE スペクトルは、波長により大きく変化している。Fig. 3-4.3a において実線で示される各塗布膜の SCE スペクトルはいずれも 1% 以下であり大変低いことに対して、Fig. 3-4.3a において点線で示される各塗布膜の SCI スペクトルは、Fig. 3-4.3b において破線で示される各塗布膜の SCI-SCE スペクトルとほぼ同じであった。また、SCI-SCE スペクトルの積分値および SCI スペクトルの積分値をそれぞれ正反射成分強度および正反射+拡散反射強度とみなし、(正反射成分強度) / (正反射+拡散反射強度) 比を計算した (以下ではこの比を G 値と記す。) ところ、Film 1、Film 2 の G 値はいずれも 0.96 であった。すなわち、いずれの塗布膜の反射光にもほとんど拡散反射成分は含まれておらず、主に正反射成分で構成されている。以上のように、Film 1 および Film 2 の光沢の特徴は金属の特徴と同様である。そのため Film 1 と Film 2 の光沢は金属に似ているのだと考えられる。

Film 1、Film 2 の  $L^*a^*b^*$  色空間の明度  $L^*$  値、色度  $a^*$  値および  $b^*$  値、色相角度  $h$ 、 $Y_{xy}$  表色系の色度  $x$  値および  $y$  値を Table 3-4.2 に示す。また、色度  $a^*$  値および  $b^*$  値を Fig. 3-4.4 の色度図に示す。なお測定は分光測色計 (Konica minolta CM-600d) の SCI 方式にておこなわれた。Film 1 に比べて Film 2 の赤色みを表す  $a^*$  値は高く、一方黄色みを表す  $b^*$  値は低かった。Film 1 および Film 2 の色相角度  $h = 74^\circ$  および  $55^\circ$  はそれぞれ黄色およびオレンジ色に対応することから、Film 1 の反射光の色は黄色であり、Film 2 の反射光の色はオレンジ色であることがわかった。なお、Film 1 および Film 2 の色度  $x, y$  は Okazawa ら<sup>3)</sup> のカラーネーミング実験の実験範囲からはわずかに外れているものの、Film 1 の色度  $x, y$  は

Okazawa らのカラーネーミング実験の鏡面反射率条件 1.0 の分類における GOLD に対応する色度範囲<sup>3)</sup>に非常に近く、また、Film 2 の色度  $x, y$  は COPPER に対応する色度範囲<sup>3)</sup>に非常に近くなっている。すなわち、Film 1 および Film 2 の色度は、それぞれ金色認識および銅色認識に対応する色度となっている。

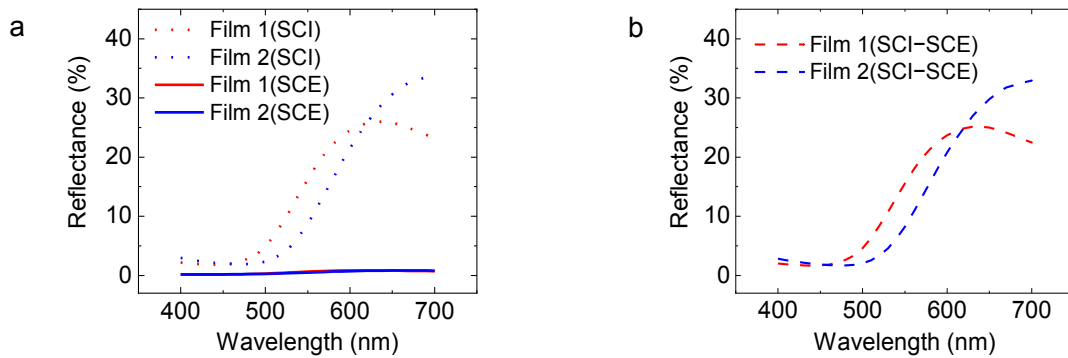


Fig. 3-4.3. 塗布膜の拡散反射および正反射スペクトル

赤線、青線がそれぞれ Film 1、Film 2 に対応する。a は SCI スペクトル（正反射＋拡散反射）（点線）および SCE スペクトル（拡散反射）（実線）を示す。b は SCI-SCE スペクトル（正反射）（破線）を示す。SCI-SCE スペクトルは SCI スペクトル（正反射＋拡散反射）から SCE スペクトル（拡散反射）を差し引くことで得た。測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)を用いておこなわれた。

Table 3-4.2. 塗布膜の測色結果

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h$	$x$	$y$
Film 1	46.4	14.6	50.9	74°	0.490	0.441
Film 2	39.8	28.4	40.8	55°	0.524	0.395

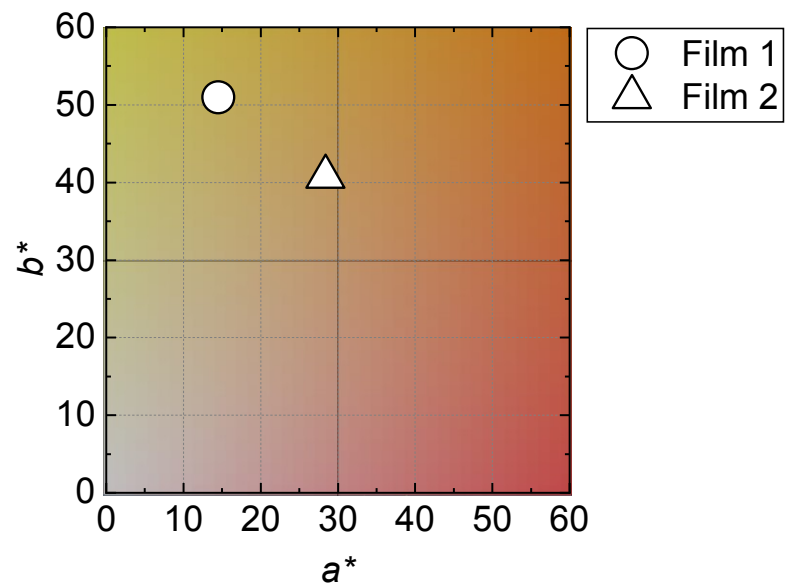


Fig. 3-4.4. 塗布膜の  $a^*$ ,  $b^*$ 色度図

白丸、白三角がそれぞれ Film 1、Film 2 に対応する。測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)の SCI モードを用いておこなわれた。

## 塗布膜の光学特性

Fig. 3-4.3 で示した正反射スペクトルは測定波長域が狭く、Film 2 のスペクトルのピークがみられない。そこで顕微紫外可視近赤外分光光度計（JASCO Co., MSV-370）を用いて波長 850 nm までの正反射スペクトルを取得した。得られた Film 1 と Film 2 の正反射スペクトルを Fig. 3-4.5 に示す。また、比較のために Film 3 のスペクトルも合わせて示す。Film 1 の正反射スペクトルは、Film 1 が黄色（570~590 nm）、オレンジ（590~620 nm）、赤色（620~750 nm）の光をよく反射し、また緑色（495~570 nm）の光をわずかに反射することを示している。そのため Film 1 の正反射光の色は黄色となっていると考えられる。一方 Film 2 は、Film 1 に比べてスペクトル全体が長波長側へシフトしている。そのため、反射光のうち緑色領域の波長の割合が Film 1 に比べて小さいため、Film 2 の正反射光の色は Film 1 に比べて赤色みがかっているのだと考えられる。

ピーク反射率に注目すると、Film 1 と Film 2 のピーク反射率はそれぞれ 27% と 40% であり、Film 3 の 19% や、過去に報告された他の非金属有機物の膜や凝集体の 11~22%<sup>4-8)</sup> よりも大きい。なお、Film 3 に比べて Film 1 と Film 2 の反射率が高い要因は、塗布膜表面の線粗さの違いではない。なぜならば式 2-5.14 で見積もった Film 1、Film 2、Film 3 それぞれの線粗さが仮に  $R_q^a = 0$  nm であった場合のピーク反射率の見積り値はそれぞれ 27%、40%、22% であり、大小関係は変わらないからである。

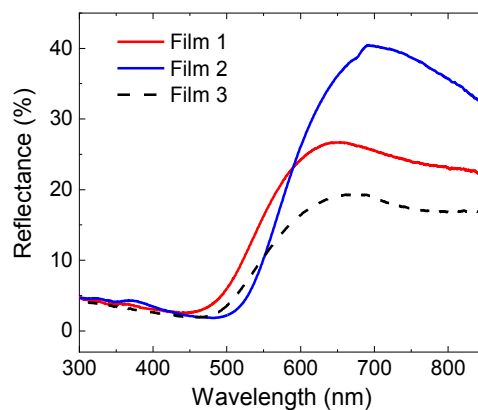


Fig. 3-4.5. 塗布膜の正反射スペクトル

赤色実線、青色実線、黒色破線がそれぞれ Film 1、Film 2、Film 3 に対応する。測定装置は顕微紫外可視近赤外分光光度計（JASCO Co., MSV-370）であり、測定標準試料はアルミニウム平面鏡であった。

Film 1、Film 2 および Film 3 の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルを Fig. 3-4.6a および Fig. 3-4.6b に示す。また、式 2-5.9 を用いて屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルから計算した正反射スペクトルを Fig. 3-4.6c に示す。Film 1、Film 2 および Film 3 いずれの屈折率スペクトルのピーク位置も、対応する消衰係数スペクトルのピーク位置の長波長側となっている。これは、一般の誘電体の性質における光の集団速度の波長分散に由来するものである。式 2.5-9 に示すように正反射率は屈折率と消衰係数に依存しており、屈折率もしくは消衰係数いずれかが高ければ正反射率は高い値をとる。実用されている透明ポリマーは可視域において消衰係数がゼロであり、屈折率は 1.3~1.7 程度である<sup>9)</sup>ため、これらの正反射率は低く、金属調光沢を示さない。過去に報告された金属調光沢を発現するいくつかの有機材料については屈折率および消衰係数が報告されており、いずれも高い値をとる。例えば、Kanbara らのグループが開発したポリアニリン類似体キャスト膜はピーク屈折率約 2.3（およそ波長 570 nm）およびピーク消衰係数約 0.7（500 nm）を示し、そのためピーク反射率約 15%（波長 559 nm）の緑色光沢をもつ<sup>6)</sup>。また、例えば Morisue らのグループが開発したポルフィリン箔はピーク屈折率 1.97（波長 554 nm）、ピーク消衰係数約 0.7（529 nm）を示し、そのためピーク反射率約 15%（波長 548 nm）の緑色光沢をもつ<sup>9)</sup>。これら過去の報告に比べて、本研究の Film 1 および Film 2 の屈折率および消衰係数の最大値はいずれも大きいため、反射率も大きいのだと考えられる。

Fig. 3-4.6c に示すように Film 1、Film 2 および Film 3 のピーク反射率の計算値はそれぞれ 29%、40% および 20% であり、実験値とよく合う。唯一の大きな違いは、計算のスペクトルにだけみられる 500 nm 付近のショルダーピークである。このショルダーピークは、本研究の塗布膜が光学的に等方な物質ではなく光学異方性をもつ可能性を示唆する。つまり、広角（エリプソメトリー測定時の光の入射角（65 度、70 度および 75 度））に対する光学定数スペクトルは Fig. 3-4.6c の通りである一方で、狭角（例えば正反射スペクトル測定時の光の入射角（22 度））に対する光学定数スペクトルは Fig. 3-4.6c に良く似た形であるもの 500 nm 付近ショルダーピークは存在しない。この光学異方性は、後述の XRD スペクトル測定で明らかにされる膜中のオリゴマー分子の配列の異方性に起因する可能性がある。

Fig. 3-4.6a および 3-4.6b において、Film 1 に比べて Film 2 の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルは全体的に長波長シフトしている。これは、3-3 節で示されたように Oligomer 1 に比べて Oligomer 2 の重合度が高いため有効共役長も長いと推定されることから、Film 1 に比べて Film 2 の吸収波長が長波長シフトし、それに伴い屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルが長波長シフトしたと考えられる。

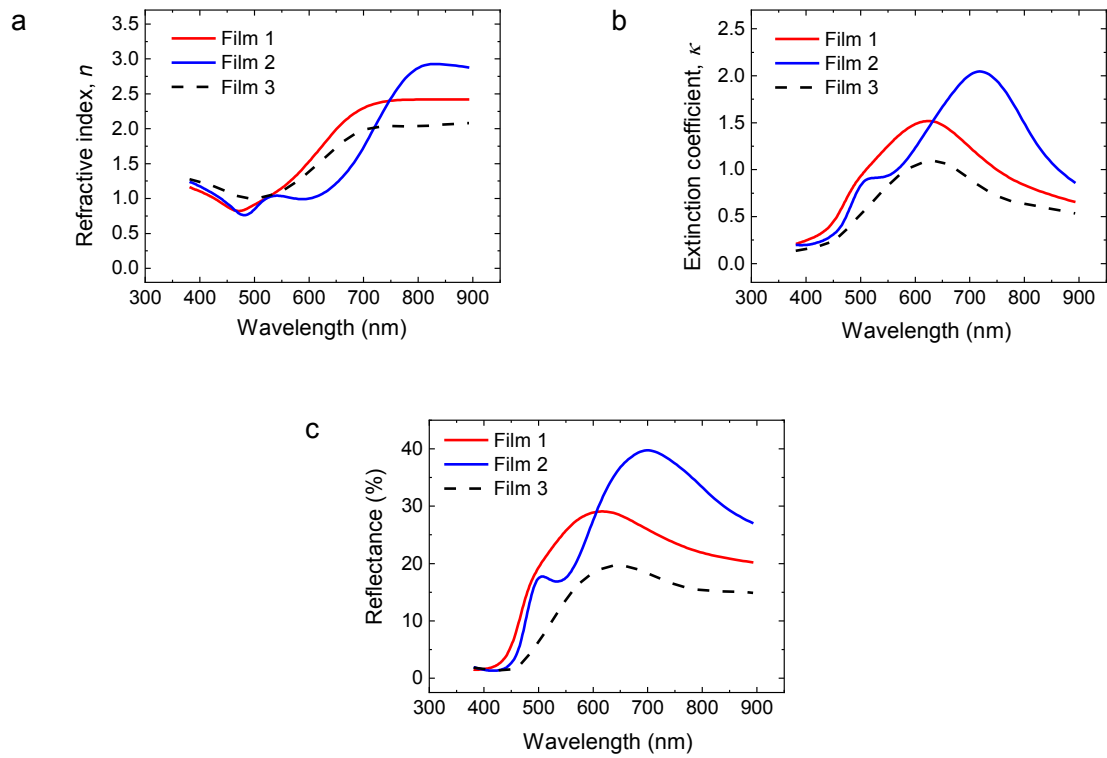


Fig. 3-4.6. 塗布膜の光学定数スペクトルおよび正反射スペクトルの計算値

aが屈折率スペクトル、bが消衰係数スペクトル、cが屈折率および消衰係数から計算された正反射スペクトルである。赤色実線、青色実線および黒色破線がそれぞれ Film 1, Film 2 および Film 3 に対応する。

なお参考までに、Fig. 3-4.7 に金蒸着膜の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルを示す。Fig. 3-4.6 の Film 1 と比較すると、金蒸着膜の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルの形は全く異なる。金蒸着膜の屈折率は 500 nm 以上において低い値をとる一方で消衰係数は 500 nm 以上の波長領域において非常に高い値をとっており、これは金属らしい挙動である。(一般に金属の場合、プラズマ周波数に対応する波長(プラズマ波長)よりも長波長において比誘電率の実部が 0 以下となり、そのためプラズマ波長以上において屈折率は低い値をとる一方で消衰係数は非常に高い値をとり、その結果プラズマ波長を境に高い正反射率で光を反射する。)このことから、Film 1 と金蒸着膜の正反射スペクトル形は似ておりそのため両者の反射光の色は黄色であるが、その正反射スペクトル形をとるメカニズムは全く異なることが確認された。

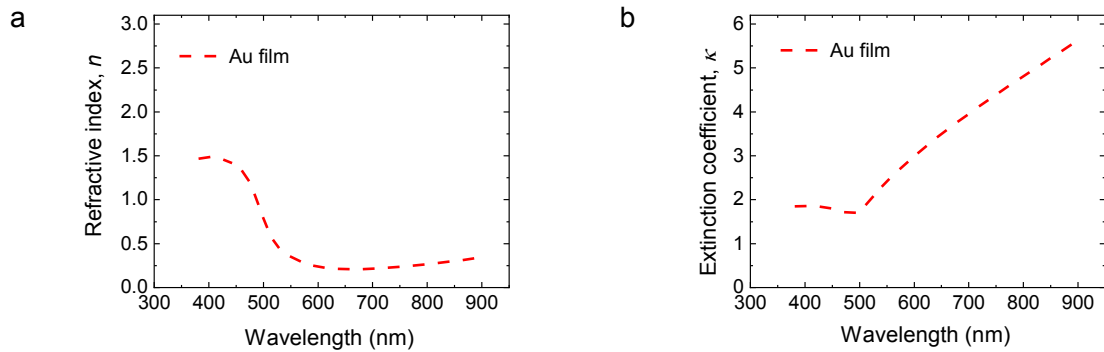


Fig. 3-4.7. 金蒸着膜の屈折率および消衰係数スペクトル  
a が屈折率スペクトル、b が消衰係数スペクトルである。

## 塗布膜の XRD 測定

一般にアルキルチオフェン重合体においては、ラメラ微結晶をアモルファスがとりかこむ構造をとり、3-メトキシチオフェン重合体膜においても XRD スペクトルからラメラ微結晶の存在が示唆されている<sup>1, 10-13</sup>)。ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンドープ3-メトキシチオフェン重合体の金属調光沢発現について、重合体分子のラメラ微結晶の存在が強く関連していると示唆する実験結果がこれまで報告されている。例えば、Mitogawa ら<sup>14</sup>)はこの黒色の重合体粉体を錠剤形成器でプレスし円形のタブレットを形成したところ、そのタブレットは金色調光沢を発現した。ピーク正反射率はプレスの力が大きいほど高く、最大で 15%に達した。プレスの前後で取得された XRD スペクトルには、重合体分子のラメラ微結晶を示すシグナルの上昇がみられた。また、例えば、Tagawa ら<sup>1</sup>)はこの重合体のアセトニトリル溶液から得られた黒色の塗布膜にラビング処理を施すことで金色調光沢を発現させた。ラビング処理の前後においても、ピーク反射率の上昇および XRD スペクトルのラメラ微結晶シグナルの上昇がみられた。なおラメラ微結晶の存在と光沢発現のメカニズムについてはまだ明らかにされていない。

ここでは Film 1、Film 2、Film 3 のピーク正反射率の大きさの違いについて考察するために、塗布膜の XRD スペクトルを  $2\theta/\omega$  モードの Out-of-Plane 法で取得しラメラ微結晶のパラメータについて調査した。後述するが、Film 1 および Film 2 の分子配向には異方性がみられた。その異方性の存在をわかりやすく示すために、Film 1 および Film 2 の光沢領域を削り取ってはがし、その後粉碎してよく混ぜた粉末状態のサンプルについても  $2\theta/\omega$  モードの Out-of-Plane 法で XRD スペクトルを取得した。このとき、Film 1 および Film 2 から得られた粉末をそれぞれ Powder 1、Powder 2 と以下では記す。

Fig. 3-4.8a に示された Powder 1 の XRD パターンにおいては、 $2\theta = 7.41^\circ$ 、 $\sim 15^\circ$  (ショルダーピーク) および  $26.2^\circ$  にシグナルがみられた。前者 2 つのシグナルは (100) 面および (200) 面に帰属される。Out-of-Plane 法では基板に対して垂直方向の周期構造の情報のみが得られることを考慮すると、これらは Fig. 3-4.8e に示されたエッジオン配向のラメラに対応する。一方、後者のシグナルは (020) 面に帰属され、これは Fig. 3-4.8f に示されたフェイスオン配向のラメラに対応する<sup>1, 10-13</sup>)。なお  $2\theta = 7.41^\circ$  と  $2\theta = 26.2^\circ$  それぞれに対応する層間距離はそれぞれ  $a = 1.19 \text{ nm}$  と  $b = 0.34 \text{ nm}$  であった。(100) ピークと (020) ピークのシグナル面積はおおむね同程度であり、つまり Powder 1 においてはエッジオン配向のシグナルとフェイスオン配向のシグナルは同程度に観測された。それに対して、Fig. 3-4.8b の Film 1 の XRD パターンにおいては、(100) 面からの回折に帰属される  $2\theta = 7.96^\circ$  ( $a = 1.11 \text{ nm}$  に対応する) に鋭いシグナルのみが観測され、(020) 面に帰属されるシグナルはみられなかった。すなわち、Film 1 の膜中のラメラ微結晶の配向については、Fig. 3-4.8e のエッジオン配向が支配的であり、Fig. 3-4.8f のフェイスオン配向はほぼないと考えられる。一方 Powder 1 においてはラメラ微結晶の向きはランダムであるためエッジオン配

向のシグナルとフェイスオン配向のシグナルは同程度に観測されたと考えられる。Fig. 3-4.8c および 3-4.8d に Powder 2 および Film 2 それぞれの XRD スペクトルを示す。Powder 2 と Film 2 のおおむねのスペクトル形状の関係は、Powder 1 と Film 1 との関係と類似しており、Film 1 と同様 Film 2 においても膜中のラメラ微結晶の配向については、Fig. 3-4.8e のエッジオン配向が支配的であり、Fig. 3-4.8f のフェイスオン配向はほぼないと考えられる。

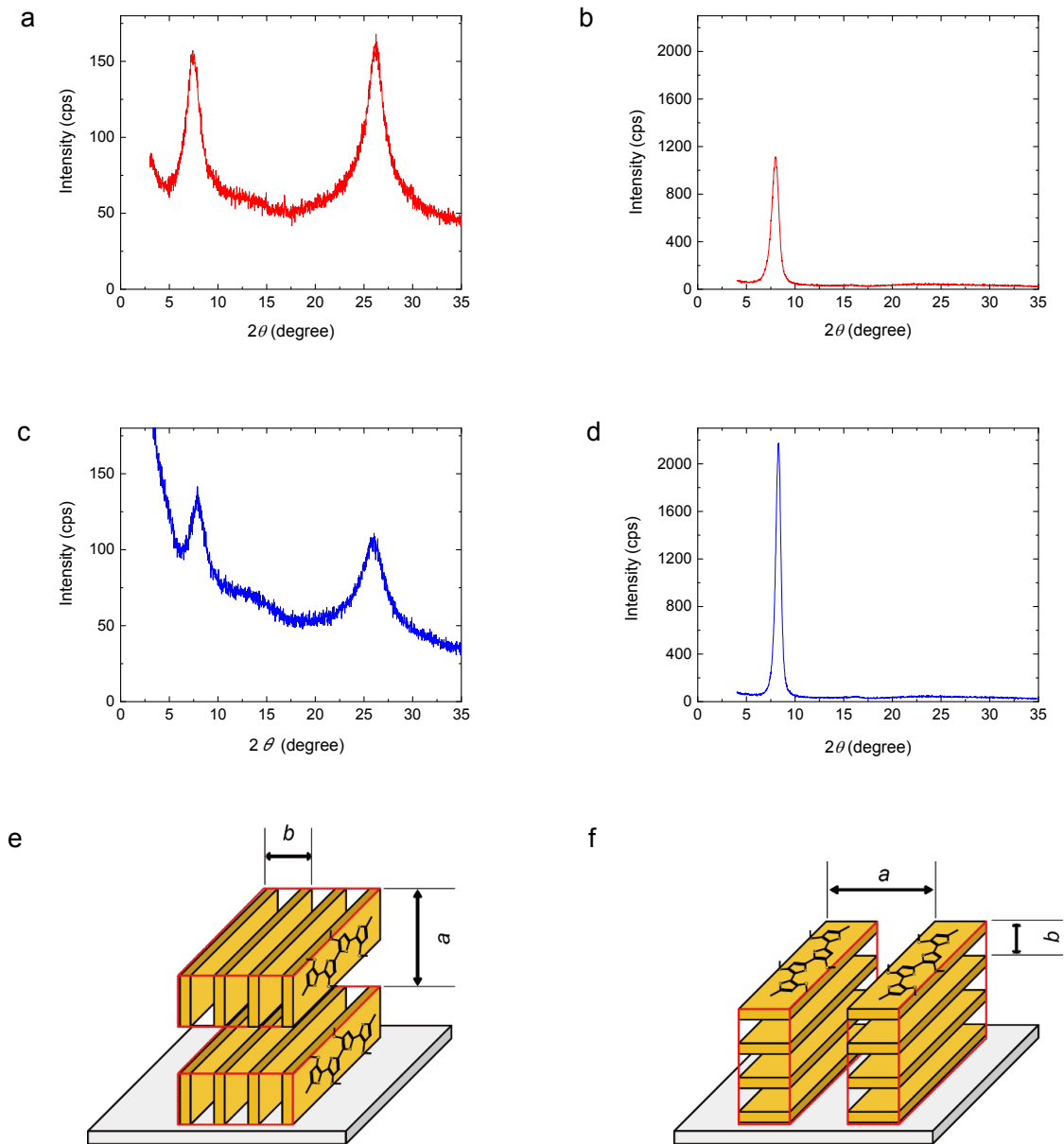


Fig. 3-4.8. 塗布膜の光沢領域の XRD スペクトル

a および c は塗布膜の光沢領域を粉砕した粉末状のサンプルについて粉末 XRD 装置で測定したスペクトルである。一方 b および d は塗布膜の光沢領域について薄膜 XRD 装置で測定したスペクトルである。a : Film 1 の光沢領域を粉砕して得た Powder 1、b : Film 1 の光沢領域、c : Film 2 の光沢領域を粉砕して得た Powder 2、d : Film 2 の光沢領域、e : エッジオン配向のラメラ構造の模式図、f : フェイスオン配向のラメラ構造の模式図

塗布膜のエッジオン配向のラメラ微結晶に対応するピークに注目する。すでに Fig. 3-4.8b および Fig. 3-4.8d で示した Film1 および Film 2 の XRD スペクトルに加えて、同じ条件で測定した Film 3 の XRD スペクトルを Fig. 3-4.9 に示す。また、各塗布膜の該当ピークのピーク位置、半値全幅およびピーク面積を Table 3-4.3 に示す。これらピークプロファイルはローレンツ関数フィッティングにより得た。さらに、式 2-5.10 および式 2-5.11 にピーク位置および半値全幅を代入することで見積もられた D-spacing および結晶子サイズについても Table 3-4.3 に示す。ピーク面積の大きさを比較すると、大きい順に Film 2 > Film 1 > Film 3 となっている。このことは、Film 1~3 の膜厚がほぼ同等であることを考慮すると、膜中に含まれるエッジオンラメラ微結晶の存在量の大小関係は、大きい順に Film 2 > Film 1 > Film 3 であることを示唆する。この大小関係は、前述した正反射スペクトルピーク値の大小関係と同じとなっている。このことから、塗布膜の正反射率の高さは、エッジオンラメラ微結晶の量に由来する可能性がある。実際、3-7 節で説明する熱処理前後の膜についても同様の傾向がみられた。塗布膜の正反射率の高さとエッジオンラメラ微結晶の量の関係のメカニズムについては、たとえば以下のようなモデルが考えられる。膜中においてはエッジオンラメラ微結晶とアモルファスが混在しており、また、アモルファス中にくらべてエッジオンラメラ微結晶中の方が重合体分子は高い密度で存在する。そのため、アモルファスに比べてエッジオンラメラ微結晶の量が大きい膜ほど、膜中の重合体分子の平均密度が高く、そのため屈折率や消衰係数が高くなり、その結果正反射率が高くなるのかもしれない。さらに、D-spacing を比べると、狭い順に Film 2 < Film 1 < Film 3 となっており、このことはラメラ微結晶中の重合体分子の密度が Film 2 > Film 1 > Film 3 の順に大きいことを示唆しており、それが正反射率の高さの大小関係の要因の一つになっていると考えられる。

Film 1 と Film 2 が含むエッジオンラメラ微結晶の量が Film 3 のそれよりも多い理由は、おそらく、塗布液の塗布から膜形成までの時間（硬化時間）の違いである<sup>15, 16</sup>。ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の報告のように、硬化時間を長くすることで分子が整列し結晶化し、その結果、膜の結晶性が大きくなったものと考えられる。Film 3 の場合、塗布液の溶媒はニトロメタンであるため、硬化時間は 10 分程度であった。一方 Film 1 と Film 2 の場合、溶媒は水であるため硬化時間は約 11 時間であった。

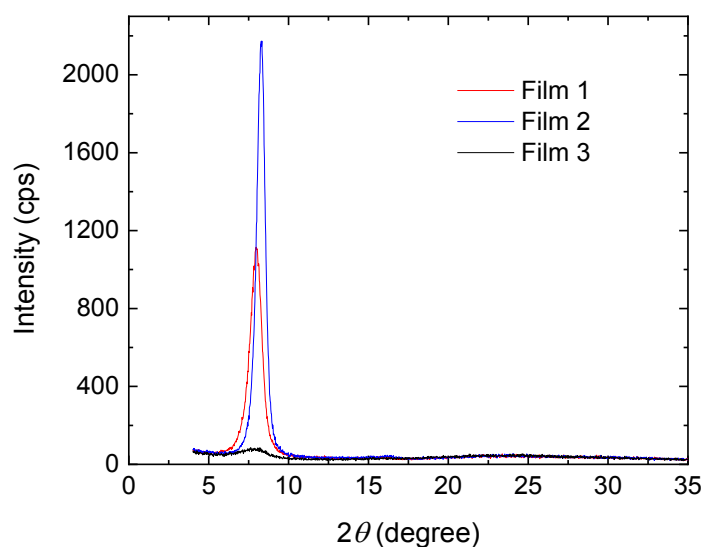


Fig. 3-4.9. Film 1、Film 2 および Film 3 の XRD スペクトル  
塗布膜の光沢領域に対して薄膜 XRD 装置を用いて測定したスペクトルである。赤線、青線  
および黒線はそれぞれ Film 1、Film 2 および Film 3 に相当する。

Table 3-4.3. エッジオン配向のラメラ微結晶に対応するピークのプロファイル

	ピーク位置 $2\theta$ (degree)	半値全幅 $B$ (degree)	ピーク面積 (arb. Units)	D-spacing $d$ (nm)	結晶子サイズ $D$ (nm)
Film 1	7.96	0.86	1555	1.11	9.7
Film 2	8.28	0.60	2158	1.07	17.7
Film 3	7.86	2.00	156	1.12	3.3

## 塗布膜のドーパ率

Film 1 および Film 2 に対して SEM-EDX 測定をおこない、ドーパ率を見積もった。Table 3-4.4 に SEM-EDX 測定により得た Film 1 および Film 2 の S、Cl および Fe の原子数比を示す。なお 1 つの塗布膜サンプルに対して測定は 3 カ所でおこなわれ、表中の値はその平均値および標準偏差である。また、原子数の値は S の原子数で規格化した。

Table 3-4.4. Film 1 および Film 2 の組成比

	S	Cl	Fe
Film 1	1.00	0.29 ± 0.01	0.01 ± 0.00
Film 2	1.00	0.69 ± 0.02	0.13 ± 0.01

SEM-EDX 測定結果から見積もった Film 1 および Film 2 それぞれにおけるドーパント種別のドーパ率を Table 3-4.5 に示す。比較のため、既報<sup>1)</sup>の Film 3 の ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>のドーパ率も同じ表に示す。Film 1 のドーパントは主に Cl<sup>-</sup> (ドーパ率 0.25) であり、FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (ドーパ率 0.01) はごくわずかである。一方で Film 2 には Cl<sup>-</sup> (ドーパ率 0.16) および FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (ドーパ率 0.13) のいずれもがドーパされている。なおこの Film 1 と Film 2 の主なドーパント種の違いについては第 4 章にて考察される。Table 3-4.5 に示された Cl<sup>-</sup> と FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> のドーパ率の合計値は、Film 1 および Film 2 いずれも、Film 3 と同程度であることがわかった。なお、Tanaka ら<sup>17)</sup> は、FeCl<sub>3</sub> をクロロホルムに懸濁し、懸濁液に 3-メトキシチオフェンを加えることにより、暗赤色のポリ (3-メトキシチオフェン) を合成し、その元素分析を行ったところ、ポリ (3-メトキシチオフェン) には Cl<sup>-</sup> (ドーパ率 0.11) および FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (ドーパ率 0.16) がドーパされていること、すなわちドーパ率の合計値は 0.27 であることを報告しており、その報告と本研究の塗布膜のドーパ率の合計値はおよそ同程度であった。

Table 3-4.5. 塗布膜のドーパント種別のドーパ率

	Cl <sup>-</sup>	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	合計
Film 1	0.25 ± 0.02	0.01 ± 0.00	-	0.26
Film 2	0.16 ± 0.06	0.13 ± 0.01	-	0.29
Film 3	-	-	0.26	0.26

なお、これらドーパ率は塗布膜に Cl<sup>-</sup> もしくは FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> がドーパントとして存在するという仮定のもと見積もられた。今後、FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> がドーパントであることを裏付けるために、X 線光電子分光法を用いてドーパントの鉄の価数を調べること、および UV-vis-NIR 吸収スペクトル測定をおこなうことで FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> に対応する吸収ピークを観測することが必要である。

### 3-5. 塗布膜のステイン領域の組成

塗布膜中のステイン領域形成は、加飾等の工学利用目的では回避すべきである。そこで、ステイン領域の組成を調べる目的で、SEM-EDX 測定をおこなった。Fig. 3-5.1 に Film 1 の光沢領域およびステイン領域の SEM 像を示す。光沢領域表面は平滑であるのに対して、ステイン領域には不規則なひび割れや凝集物がみられ、平滑ではなかった。Table 3-5.1 に、Film 1 のステイン領域の SEM-EDX 測定により得られた S、Cl および Fe の原子数比を示す。比較のためすでに Table 3-4.4 で説明した Film 1 の光沢領域の組成についても併せて示す。測定は3カ所ずつおこなわれ、表の値はその平均値および標準偏差である。また、原子数の値は S の原子数で規格化した。まず、S に注目する。S はチオフェンユニットの S 原子由来であり、3-メトキシチオフェン重合体の存在を表す。SEM-EDX 結果より、光沢領域だけでなくステイン領域にも 3-メトキシチオフェン重合体は存在することがわかる。次に Cl および Fe に注目する。3-4 節で述べた通り、光沢領域の Cl および Fe は重合体分子にドーパされたドーパント ( $\text{Cl}^-$  および  $\text{FeCl}_4^-$ ) に由来すると考えられる。一方、光沢領域に比べてステイン領域には大量の Cl および Fe が存在しており、ドーパント以外にも他の化合物として Cl と Fe が存在すると考えられる。Cl と Fe それぞれについて光沢領域とステイン領域の差分をとると Cl と Fe の比が 1.28:0.52 つまりおよそ 2.5 : 1 となることから、その化合物は  $\text{FeCl}_3$  もしくは  $\text{FeCl}_2$  の可能性がある。なお、Table 3-5.2 に示す通り Film 2 の光沢領域とステイン領域についても同様に差分をとると Cl と Fe の比がおよそ 2:1 となり、Film 2 においても Film 1 の場合と同じ可能性が見出される。 $\text{FeCl}_3$  は酸化重合反応で使用されず余った酸化剤であり、 $\text{FeCl}_2$  は酸化重合反応で生じた副生成物であると考えられる。

これら結果から、次の2つのことが示唆された。

(1) Oligomer 1 粉末および Oligomer 2 粉末には、3-メトキシチオフェン重合体の他に  $\text{FeCl}_3$  もしくは  $\text{FeCl}_2$  が少量混入している。

(2) Oligomer 1 (もしくは Oligomer 2) の水溶液から塗布膜 Film 1 (もしくは Film 2) を作製すると、その形成過程において「 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  を含まない光沢領域」と「 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  を含むステイン領域」に分かれる。

前者は、後述の 3-6 節の Oligomer 1 粉末のヒドラジン還元処理において金属鉄が生成されたことから支持される。

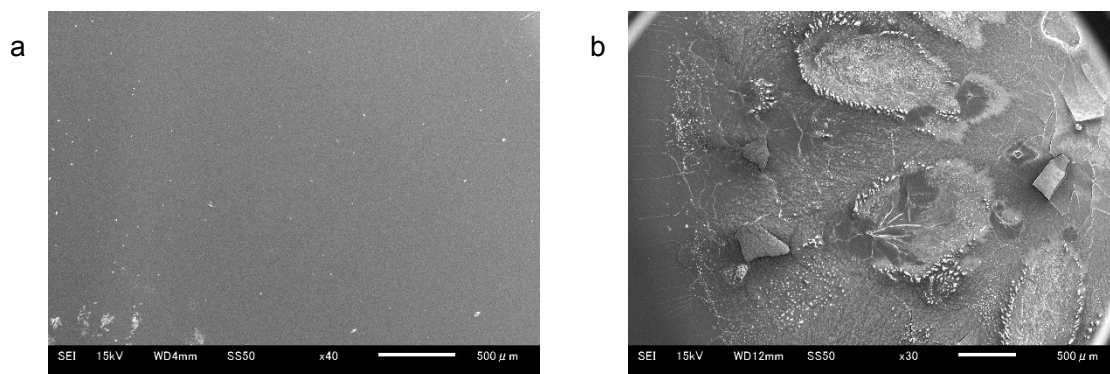


Fig. 3-5.1. Film 1 の SEM 像

a が Film 1 の光沢領域、b が Film 1 のステイン領域である。白色のスケールバーは 500  $\mu\text{m}$  を表す。

Table 3-5.1. Film 1 の光沢領域とステイン領域の組成比

	S	Cl	Fe
光沢領域	1.00	$0.29 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.00$
ステイン領域	1.00	$1.57 \pm 0.13$	$0.53 \pm 0.08$
差分	-	1.28	0.52

Table 3-5.2. Film 2 の光沢領域とステイン領域の組成比

	S	Cl	Fe
光沢領域	1.00	$0.69 \pm 0.02$	$0.13 \pm 0.01$
ステイン領域	1.00	$1.59 \pm 0.12$	$0.59 \pm 0.04$
差分	-	0.90	0.46

Fig. 3-5.2 は Film 1 の形成過程を観察するために取得した硬化（乾燥）過程におけるタイムラプス（経時変化）画像である。ガラス基板に塗布液（Oligomer 1 の 0.3wt%水溶液）を塗布したサンプルをデシケーター内に入れ、そのデシケーター上にカメラを固定してタイムラプスモードで撮影した。経過時間 0 時間（Fig. 3-5.2a）においては濃い紫色の塗布液がガラス基板表面全体に載っており、時間経過とともに塗布液が乾き塗布膜が形成された（Fig. 3-5.2b から Fig. 3-5.2l）。塗布膜の形成は四隅から始まり、塗布液の液滴と塗布膜との境界線（接触線）はガラス基板の縁から中心へと向かって移動した。また、9 時間 20 分（Fig. 3-5.2g）、9 時間 40 分（Fig. 3-5.2h）、10 時間（Fig. 3-5.2i）の間には、接触線の一部にピン止めされたような挙動がみられ、10 時間 20 分（Fig. 3-5.2j）、10 時間 40 分（Fig. 3-5.2k）の間にはすべての接触線にピン止めされたような挙動がみられた。興味深いことに、これら接触線のピン止めのような位置が、結果的に塗布膜のステイン領域と光沢領域の境界となっていた。

ステイン領域形成のメカニズムは明らかになっていないが、おそらく塗布液の溶媒が蒸発し  $\text{FeCl}_3$  もしくは  $\text{FeCl}_2$  が析出する濃度に達することがキーであると現時点では考えている。ガラス基板上におけるポリマー溶液の乾燥過程について Kajiya ら<sup>18)</sup>が提案した機構モデルがあり、彼らは疎水処理されたガラス基板の高分子溶液滴の乾燥過程が 3 段階で進行していることを明らかにした。第一に、接触線が固定されたフェーズである。第一フェーズにおいては接触線が固定されたまま溶媒蒸発により液滴体積が減少するので、接触角が減少する。接触角がある角度よりも小さくなると境界線での力のつり合いがとれなくなり、接触線が動く第二フェーズへ移行する。第二フェーズでは溶媒蒸発による液滴体積の減少に伴い接触線が液滴中心方向へ動き、一方で接触角は一定値をとる。ある程度まで溶媒蒸発が進むとポリマーが析出し、それをきっかけに接触線が固定され、第三フェーズへ移行する。第三フェーズでは第一フェーズと同様、接触線が固定されたまま溶媒の蒸発が進む。このとき、溶液初期濃度が高い場合は半径方向のシワが形成され、また、粗い表面の膜が形成される。この粗い表面の形成は、高濃度のため弾性相となったポリマー溶液液滴が内圧に耐えられず球形を維持できなくなり座屈することに由来すると考えられている。本研究の塗布膜にこの機構モデルを適用すると、おそらく、第一フェーズが、接触線がガラス基板の縁の位置と一致しているときに対応し、第二フェーズが光沢領域の形成に対応し、第三フェーズがステイン領域の形成に対応する。すなわち、第二フェーズ中において溶媒の蒸発に伴い溶液濃度が上昇し、それがある濃度に達すると溶液中の  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  が析出し（もしくは重合体分子の大きな凝集体が生じ）たのがきっかけで第三フェーズに移行し、第三フェーズで粗い表面すなわちステイン領域が形成されたと考えられる。 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  が析出するのが第三フェーズ中のみであるため、 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  が存在するのはステイン領域のみとなった。

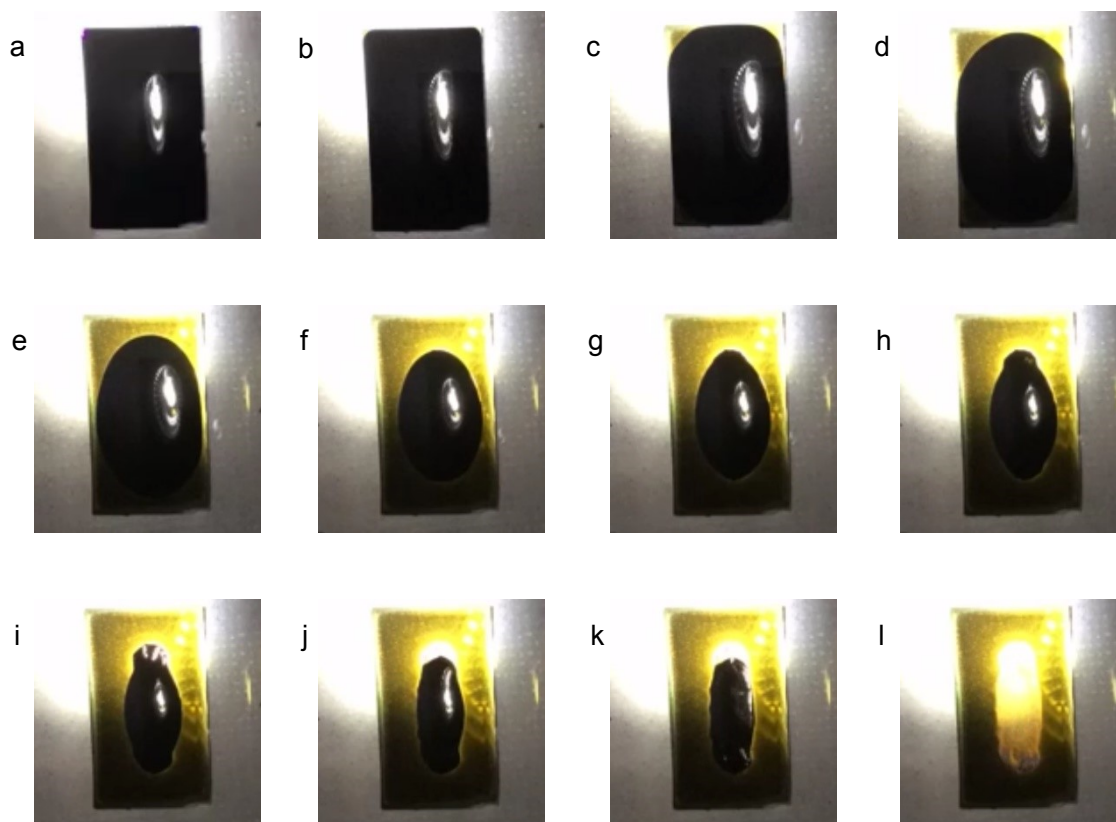


Fig. 3-5.2. Film 1 の形成過程のタイムラプス（経時変化）画像

iPod touch のタイムラプスモードで撮影。照明は水銀ランプ。ガラス基板上へ塗布液を塗布した後の経過時間：0 時間 (a)、3 時間 (b)、6 時間 (c)、7 時間 (d)、8 時間 (e)、9 時間 (f)、9 時間 20 分 (g)、9 時間 40 分 (h)、10 時間 (i)、10 時間 20 分 (j)、10 時間 40 分 (k)、11 時間 (l)

### 3-6. 脱ドーブによる Oligomer 1 の水溶性の消失

Oligomer 1 をヒドラジン還元処理で脱ドーブしたところ、重合体の水溶性が失われることが判明したので、その内容について記述する。

ヒドラジン還元処理の手順について述べる。サンプル瓶に Oligomer 1 粉末 0.1 g を入れ、さらに 0.2 M 水酸化ナトリウム水溶液 3 mL およびヒドラジン-水和物（純度 98%）10 mL を加えて 5 時間攪拌した。その後、得られた分散液を孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターにより濾別し、さらにエタノールで 8 回洗浄した。得られた濾物に対して 50°C 真空乾燥を 1.5 時間施すことで、黒色粉末が得られた。この粉末を Oligomer 1-dedoped と以下では記す。重量収率は 25% であった。

ヒドラジン還元処理により重合体が脱ドーブされたことは、SEM-EDX 測定による元素分析にて確かめた。Table 3-6.1 に SEM-EDX 測定により得た Oligomer 1 および Oligomer 1-dedoped の S、Cl および Fe の原子数比を示す。なお 1 サンプルにつき測定は 5 カ所でおこなわれ、表の値はその平均値および標準偏差である。また、原子数の値は S の原子数で規格化した。

Table 3-6.1. ヒドラジン還元処理前後の Oligomer 1 の組成比変化

Sample	S	Cl	Fe
処理前 (Oligomer 1)	1.00	0.88 $\pm$ 0.01	0.26 $\pm$ 0.01
処理後 (Oligomer 1-dedoped)	1.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.87 $\pm$ 0.01

S はチオフェンユニットの S 原子由来であり、3-メトキシチオフェン重合体の存在を表す。Oligomer 1 には Cl と Fe の両方が存在した。これはドーパントアニオンである  $\text{Cl}^-$  と  $\text{FeCl}_4^-$ 、および粉末内にわずかに存在する  $\text{FeCl}_3$  もしくは  $\text{FeCl}_2$  に由来する。それに対して Oligomer 1-dedoped には Cl が存在しなかった。このことからドーパントアニオンである  $\text{Cl}^-$  と  $\text{FeCl}_4^-$  のいずれともが存在しない（つまり Oligomer 1-dedoped は脱ドーブ状態である）ことが確認された。なお、Oligomer 1-dedoped には Fe が存在した。これは  $\text{FeCl}_3$  もしくは  $\text{FeCl}_2$  のヒドラジン還元により生成された金属鉄と考えられる。実際、磁石を近づけたとき、Oligomer 1 は反応しないのに対して、Oligomer 1-dedoped は磁石に引き寄せられた。

水溶性試験として、Oligomer 1-dedoped を 1 mg とりサンプル瓶にいれ、そこへ純水 1 mL を加えたところ、全く溶解しなかった (Fig. 3-6.1)。この結果および既報<sup>1)</sup>の Oligomer 3 ( $\text{ClO}_4^-$  がドーパント) が非水溶性であることから、Oligomer 1 の水溶性の要因はドーパント  $\text{Cl}^-$  もしくは  $\text{FeCl}_4^-$  であることが示唆された。

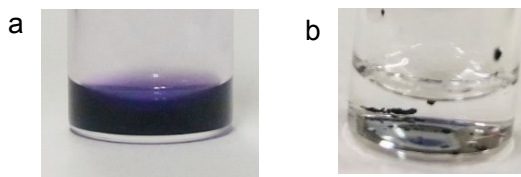


Fig. 3-6.1. 重合体粉末を投入した蒸留水の写真

Oligomer 1 (a), Oligomer 1-dedoped (b).

Oligomer 1 は容易に溶解したのに対して、Oligomer 1-dedoped は不溶であった。

### 3-7. 塗布膜の熱処理、低圧処理および低湿度処理による物性変化

Film 1 および Film 2 に対して熱処理、低圧処理、低湿度処理のいずれかを施した場合、水溶性であった塗布膜が疎水性へと変化し、また、塗布膜の色調および結晶性にも変化がみられたので、その結果について述べる。

#### Film 1 の熱処理、低圧処理および低湿度処理方法と水溶性試験

Film 1 を3枚作製し、それぞれに対して Table 3-7.1 に示す熱処理、低圧処理および低湿度処理を施した。熱処理、低圧処理および低湿度処理を施した後の塗布膜をそれぞれ Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH と以下では記す。

Table 3-7.1. Film 1 への熱処理、低圧処理、低湿度処理の内容

処理名	処理内容	処理後の塗布膜の表記
熱処理	温度 80℃、常圧の 温風乾燥器に 1 時間静置	Film 1-TA
低圧処理	温度 20～25℃、1000Pa 以下の 真空乾燥器に 48 時間静置	Film 1-LP
低湿度処理	温度 20～25℃、湿度 6%RH の デシケータに 48 時間静置	Film 1-LH

Fig. 3-7.1a から 3-7.1c に Film 1-TA、Film 1-LP および Film 1-LH の外観写真を示す。比較のため、Fig. 3-7.1d に処理前の Film 1 も併せて示す。処理前に比べて処理後の塗布膜の色はやや黄色みが少なくなったものの、いずれも金に似た光沢をもっていた。これら 4 枚のサンプルに対して、次の水溶性実験をおこなった。純水を入れたシャーレを用意し、そこへサンプルを入れ、2 分間シャーレを手で振とうさせた。その結果、Fig. 3-7.2a のように、Film 1 は全て水に溶解した。一方、Film 1-TA、Film 1-LP および Film 1-LH は Fig. 3-7.2b のようにステン領域のみが水に溶解し、光沢領域は溶解しなかった。Fig. 3-7.2c から 3-7.2f にそうした溶解性実験後の塗布膜の外観写真を示す。この実験により、水溶性である Film 1 の光沢領域は、熱処理、低圧処理および低湿度処理により非水溶性へと変化することが見出された。

以下では、Film 1-TA、Film 1-LP および Film 1-LH の光沢領域の物性測定をおこない、Film 1 と比較することで、熱処理、低圧処理および低湿度処理が塗布膜の物性に与える影響について調べたので、その結果について述べる。

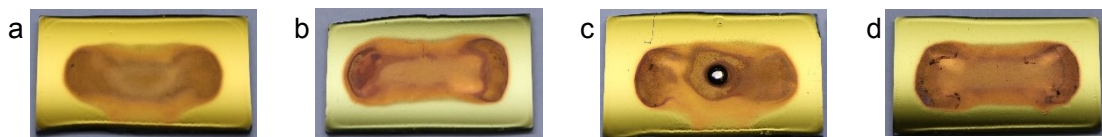


Fig. 3-7.1. 熱処理等後の塗布膜の外観写真

Film 1 (処理なし, a)、Film 1-TA (熱処理, b)、Film 1-LP (低圧処理, c)、Film 1-LH (低湿度処理, d)

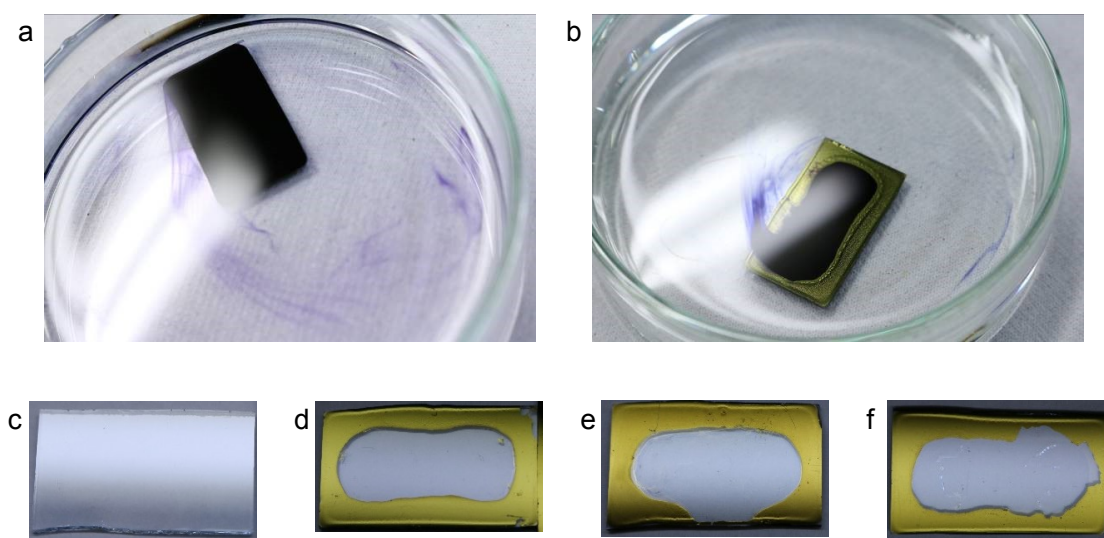


Fig. 3-7.2. 熱処理等後の塗布膜の溶解性実験

a (Film 1) および b (Film 1-TA) は溶解性実験 1 分経過時点で撮影された写真である。c-f は溶解性実験後の塗布膜の外観写真である。Film 1 (c)、Film 1-TA (d)、Film 1-LP (e)、Film 1-LH (f)

## 熱処理等後の Film 1 の金属調光沢の測色

Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 の SCI スペクトル（正反射+拡散反射）、SCE スペクトル（拡散反射）、およびその差分である SCI-SCE スペクトル（正反射）を Fig. 3-7.3 に示す。Fig. 3-7.3b において破線で示される各塗布膜の SCI-SCE スペクトルは、波長により大きく変化している。Fig. 3-7.3a において実線で示される各塗布膜の SCE スペクトルはいずれも 1.5%以下であり大変低いことに対して、Fig. 3-7.3a において点線で示される各塗布膜の SCI スペクトルは、Fig. 3-7.3b において破線で示される各塗布膜の SCI-SCE スペクトルとほぼ同じであった。また、SCI-SCE スペクトルの積分値および SCI スペクトルの積分値をそれぞれ正反射成分強度および正反射+拡散反射強度とみなし、（正反射成分強度）/（正反射+拡散反射強度）比を計算した（以下ではこの比を G 値と記す。）その結果、Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 の G 値はそれぞれ 0.94、0.93、0.93 および 0.96 であった。すなわち、いずれの塗布膜の反射光にはほとんど拡散反射成分は含まれておらず、主に正反射成分で構成されていることがわかった。以上のように、Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 の光沢の特徴は金属の特徴と同様である。そのため Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 の光沢は金属に似ているのだと考えられる。

Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 の  $L^*a^*b^*$  色空間の明度  $L^*$  値、色度  $a^*$  値および  $b^*$  値、Yxy 表色系の色度  $x$  値および  $y$  値を Table 3-7.2 に示す。また、色度  $a^*$  値および  $b^*$  値を Fig. 3-7.4 の色度図に示す。なお測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)の SCI 方式にておこなわれた。色度  $a^*b^*$  を比較したところ、いずれの処理後の塗布膜も Film 1 に比べて赤色みを表す  $a^*$  値および黄色みを表す  $b^*$  値の両方が低いことがわかった。その傾向は、Film 1-TA が最も強く、次いで Film 1-LP、Film 1-LH の順であった。なお、Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH の色度  $x, y$  の値は、Okazawa らのカラーネーミング実験の鏡面反射率条件 1.0 の分類における GOLD に対応する色度範囲<sup>3)</sup>に含まれており、すなわちいずれの塗布膜の色度も金色認識に対応する色度であった。

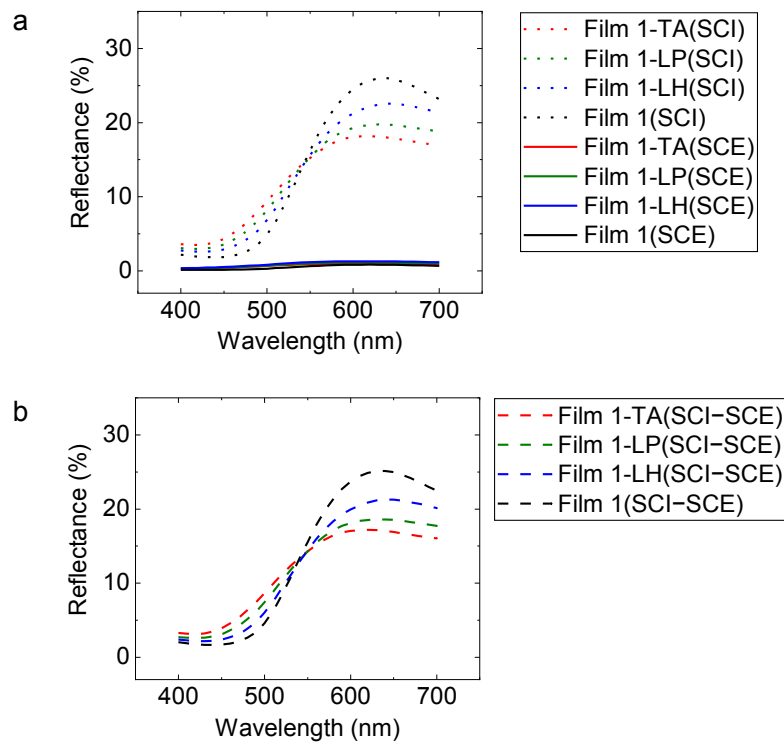


Fig. 3-7.3. 熱処理等後の塗布膜の拡散反射および正反射スペクトル

赤色、緑色、青色および黒色がそれぞれ Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 に対応する。a は SCI スペクトル（正反射+拡散反射）（点線）および SCE スペクトル（拡散反射）（実線）を示す。b は SCI-SCE スペクトル（正反射）（破線）を示す。SCI-SCE スペクトルは SCI スペクトル（正反射+拡散反射）から SCE スペクトル（拡散反射）を差し引くことで得た。測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)を用いておこなわれた。

Table 3-7.2. 熱処理等後の塗布膜の測色結果

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h$	$x$	$y$
Film 1-TA	44.6	2.6	31.1	85°	0.416	0.426
Film 1-LP	44.8	5.4	35.7	81°	0.435	0.432
Film 1-LH	45.4	9.4	41.1	77°	0.458	0.435
Film 1	46.4	14.6	50.9	74°	0.490	0.441

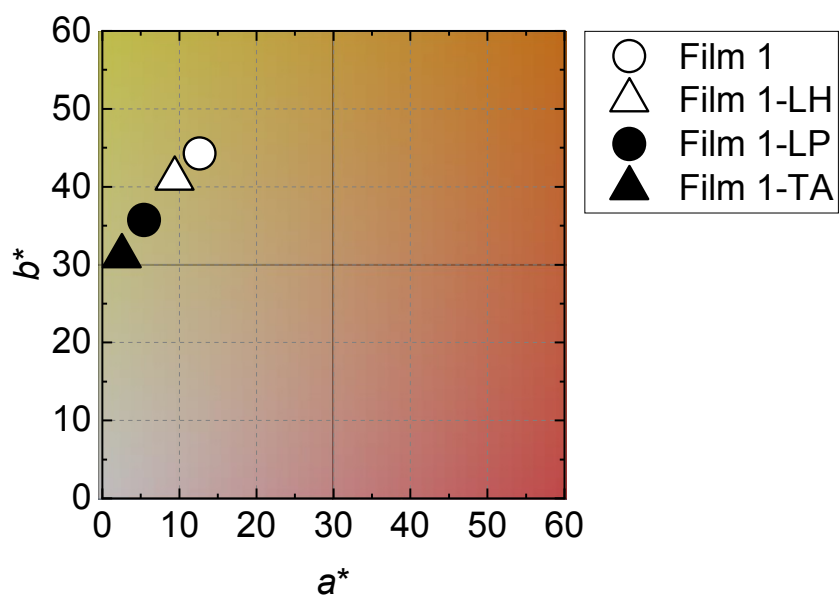


Fig. 3-7.4. 熱処理等後の塗布膜の  $a^*$ ,  $b^*$ 色度図

黒三角、黒丸、白三角および白丸がそれぞれ Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 に対応する。測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)の SCI モードを用いておこなわれた。

### 熱処理等後の塗布膜の光学特性

Fig. 3-7.5a に Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 の正反射スペクトルを示す。3-4 節で既に述べたように、Film 1 の正反射スペクトルは、Film 1 が黄色 (570~590 nm)、オレンジ (590~620 nm)、赤色 (620~750 nm) の光をよく反射し、また緑色 (495~570 nm) の光をわずかに反射することを示している。そのため Film 1 の正反射光の色は黄色となっていると考えられる。正反射スペクトルの立ち上がり波長を比較すると、Film 1-TA (456 nm)、Film 1-LP (464 nm)、Film 1-LH (465 nm) および Film 1 (475 nm) となっており、いずれの処理後の塗布膜もスペクトル全体が短波長側にシフトすることがわかった。その短波長シフトの傾向の強さは Film 1-TA が最も強く、次いで Film 1-LP、Film 1-LH の順であった。この短波長シフトにより、黄色 (570~590 nm)、オレンジ (590~620 nm) および赤色 (620~750 nm) の光の反射に対して、緑色 (495~570 nm) の光の反射の割合が増加し、それにより相対的に赤色みおよび黄色みが減少したのだと考えられる。同様の短波長シフトの傾向が、Fig. 3-7.5b および Fig. 3-7.5d の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルにおいてもみられた。例えば、消衰係数スペクトルのピーク波長については、Film 1 が 624 nm であるのに対して、Film 1-TA は 570 nm であった。

さらに、興味深いことに、ピーク反射率を比較すると、いずれの処理後の塗布膜も Film 1 に比べて減少しており、その減少の傾向は、Film 1-TA が最も強く、次いで Film 1-LP、Film 1-LH の順であった。同様のピーク値の減少が消衰係数スペクトルにおいてもみられた。

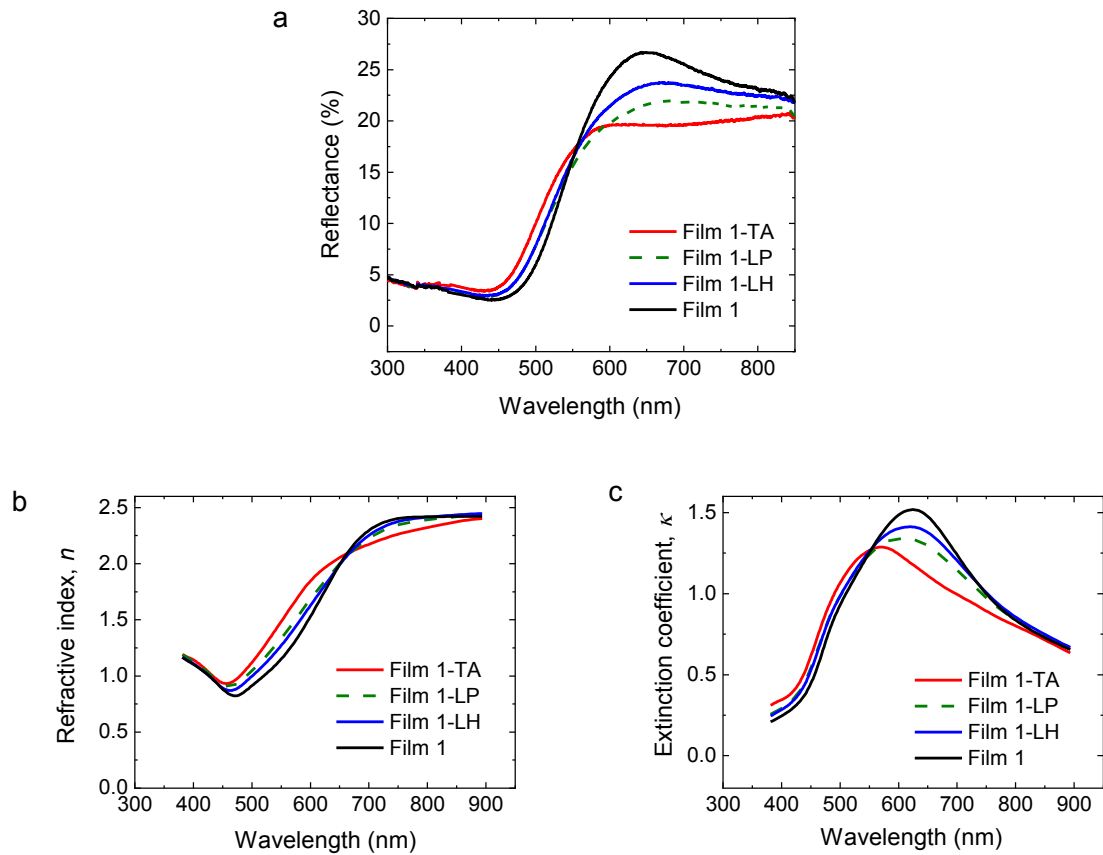


Fig. 3-7.5. 熱処理等後の塗布膜の光学的物性

a は正反射スペクトル、b は屈折率スペクトル、c が消衰係数スペクトルである。赤色実線、緑色破線、青色実線および黒色実線はそれぞれ Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 に対応する。

### 熱処理等後の Film 1 の表面形状

Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 のピーク反射率の違いの要因を検討するために、まず塗布膜の表面形状の違いについて調べた。Table 3-7.3 に塗布膜の線粗さを示し、Fig. 3-7.6 にレーザー顕微鏡で取得した広域の表面形状像、そして Fig. 3-7.7 に走査プローブ顕微鏡で取得した狭域の表面形状像を示す。いずれにおいても、処理前と処理後で違いはみられなかった。したがって、熱処理等による処理前と処理後のピーク反射率の違いは表面形状由来ではないことが確かめられた。

Table 3-7.3. 熱処理等後の塗布膜の線粗さ

	膜厚 $L$ ( $\mu\text{m}$ )	線粗さ $R_q^a$ (nm) (走査プローブ顕微鏡で測定)	線粗さ $R_q^b$ (nm) (接触式表面形状測定器で測定)
Film 1-TA	1.5	$10 \pm 4$	$9 \pm 3$
Film 1-LP	1.6	$10 \pm 2$	$9 \pm 2$
Film 1-LH	1.6	$13 \pm 3$	$10 \pm 3$
Film 1	1.7	$9 \pm 4$	$12 \pm 4$

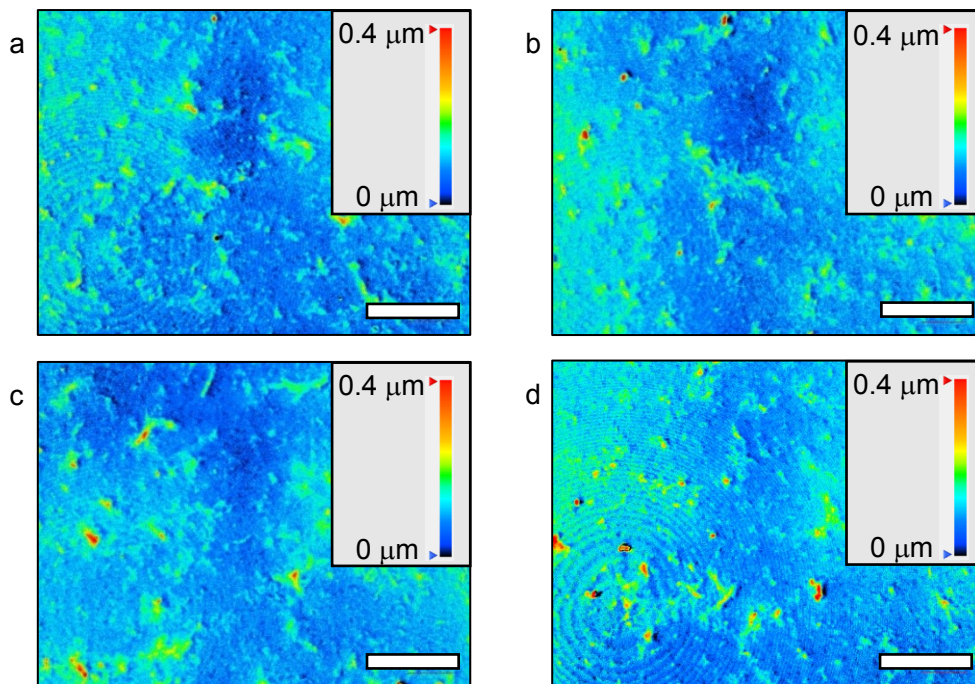


Fig. 3-7.6. 熱処理等後の塗布膜の表面形状像 (広域)

レーザー顕微鏡を用いて取得した。白色のスケールバーは  $20 \mu\text{m}$  を示す。Film 1-TA (a)、Film 1-LP (b)、Film 1-LH (c)、Film 1 (d)

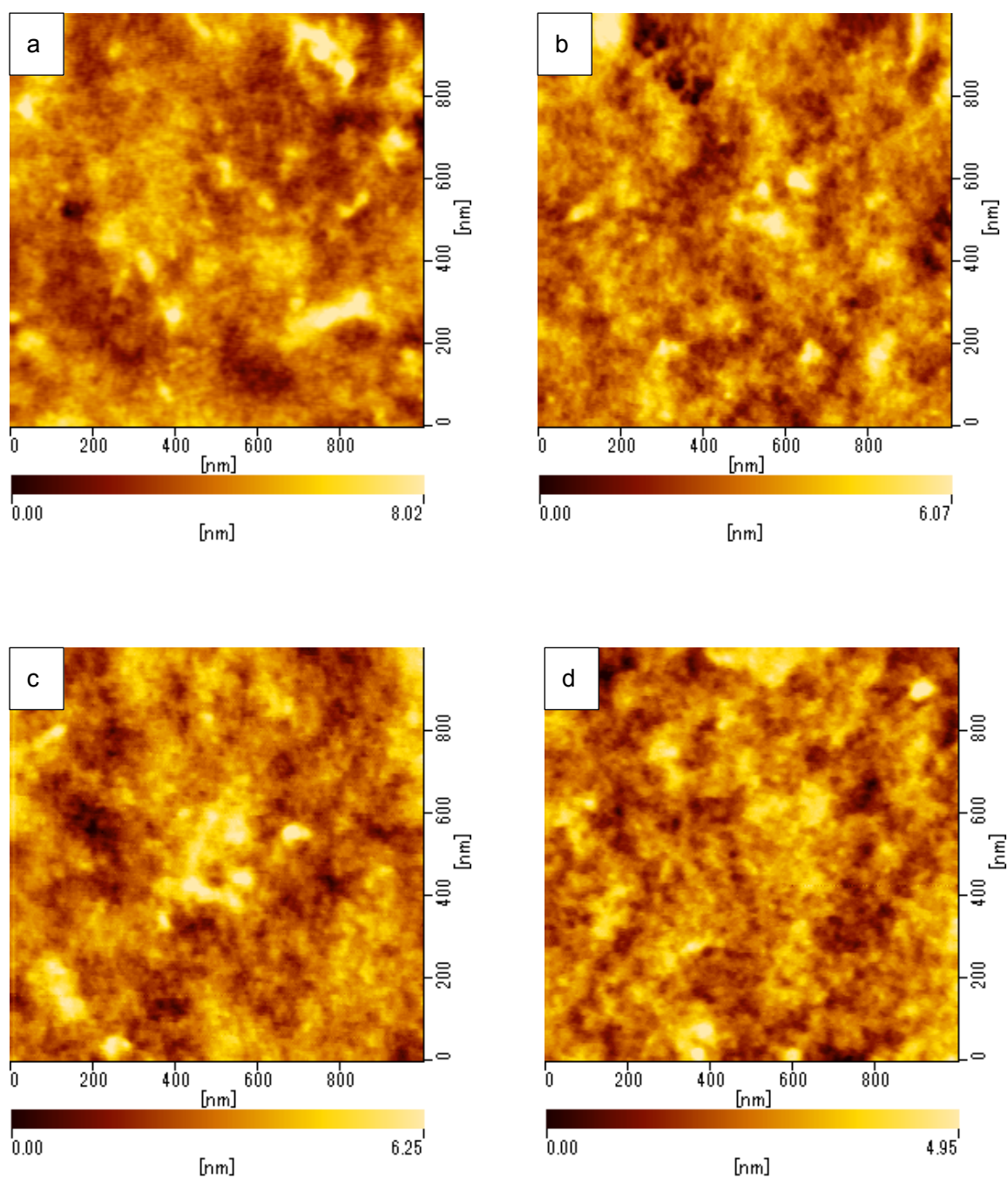


Fig. 3-7.7. 熱処理等後の塗布膜の表面形状像 (狭域)

塗布膜の比較的平滑な場所の拡大像であり、走査プローブ顕微鏡を用いて取得した。走査範囲は1 μm 四方である。Film 1-TA (a)、Film 1-LP (b)、Film 1-LH (c)、Film 1 (d)

## 熱処理等後の Film 1 の XRD スペクトル

Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 の  $2\theta/\omega$  モードの Out-of-Plane 法で取得した XRD スペクトルを Fig. 3-7.8 に示す。また、エッジオン配向のラメラ微結晶に対応する  $2\theta=8^\circ$  付近のピークのプロファイルを示す。ピーク面積の大きさを比較すると、いずれの処理後の塗布膜も Film 1 に比べて小さくなっており、その大小関係は Film 1-TA < Film 1-LP < Film 1-LH < Film 1 であった。つまり、熱処理等は、膜中に存在するエッジオンラメラ微結晶の存在量を減じる効果をもち、その効果の大きさは低湿度処理 < 低圧処理 < 熱処理の順であることが示唆された。D-spacing を比較すると、いずれの処理後の塗布膜も Film 1 に比べて狭くなっており、大小関係は Film 1 > Film 1-LH > Film 1-LP > Film 1-TA であった。

膜中のエッジオンラメラ微結晶の存在量の大小関係 Film 1-TA < Film 1-LP < Film 1-LH < Film 1 は、先述した正反射スペクトルピーク値の大小関係と同じである。3-4 節の考察を踏まえると、熱処理等により膜中に含まれるエッジオンラメラ微結晶の一部が破壊されたため、熱処理等後の正反射スペクトルのピーク反射率は処理前に比べて低くなったと解釈される。

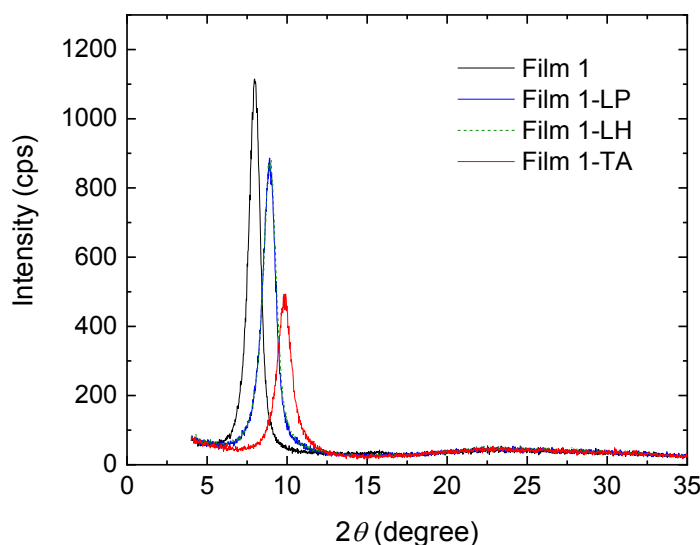


Fig. 3-7.8. 熱処理等後の塗布膜の XRD スペクトル

塗布膜の光沢領域について薄膜 XRD 装置で測定したスペクトルである。赤色実線、緑色破線、青色実線および黒色実線はそれぞれ Film 1-TA、Film 1-LP、Film 1-LH および Film 1 に対応する。

Table 3-7.4. エッジオン配向のラメラ微結晶に対応するピークのプロファイル

	ピーク位置 $2\theta$ (degree)	半値全幅 $B$ (degree)	ピーク面積 (arb. Units)	D-spacing $d$ (nm)	結晶子サイズ $D$ (nm)
Film 1-TA	9.84	1.05	766	0.90	7.3
Film 1-LP	8.90	0.99	1331	0.99	7.9
Film 1-LH	8.88	0.97	1386	1.00	8.2
Film 1	7.96	0.86	1555	1.11	9.7

## 熱処理等による塗布膜の物性変化について考察

熱処理等により塗布膜は疎水化した。また、色みが変わり（正反射スペクトルが短波長シフトし）、ピーク正反射率は減少した。さらに、膜中に存在するエッジオンラメラ微結晶の存在量が減少し、ラメラ層間距離は狭くなった。これらの変化の要因として、(1)膜中に存在する水分子の脱離と(2)膜中の重合体分子の脱ドーブの 2 つを想定している。

まず(1)膜中に存在する水分子の脱離について説明する。熱処理の場合ではサンプル周囲の飽和水蒸気圧が高まり、また、低圧処理および低湿度処理の場合ではサンプル周囲の水蒸気圧が下がるので、いずれの場合も常温常圧の実験室環境に比べてサンプルから水分子が離れやすい環境であると想像される。Matsumoto らは<sup>4)</sup>、彼らが開発した金色調光沢のアゾベンゼン誘導体結晶においてはアゾベンゼン誘導体分子のアミノ基に水素結合した水分子の存在により安定した J 会合をとっており、その結晶をデシケータに 1 日静置することで水分子を脱離させると J 会合が崩壊し金色調光沢が失われたことを報告した。もしかすると本研究の 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜においても、水分子がラメラ結晶構造を安定させる役割を持ち、熱処理等によってその水分子の脱離が促されたため一部のラメラ微結晶の構造が壊れ、それにより膜中のラメラ微結晶の量が少なくなったのかもしれない。また、このことに関連し、D-spacing の減少は、ラメラ層間に存在した水分子の脱離に対応すると考えられる。つまりもともとラメラ層間には多数の水分子が存在しており、一番水分子を脱離させる効果をもつ熱処理を施した場合が最もラメラ層間が減少するのかもしれない。

次に(2)膜中の重合体分子の脱ドーブについて説明する。Yee ら<sup>19)</sup>はポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)のスピコート膜に溶液順次処理法(SqP)により FeCl<sub>3</sub> もしくは 2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(F4TCNQ)をドーブした膜と、それらに対してさらに 120°Cでの 2 時間の熱処理を施した膜とについて吸収スペクトル測定したところ、熱処理後の膜にはポーラロン状態 P3HT ピークの消失および中性状態 P3HT ピークの復活がみられたことから、熱処理により脱ドーブが起こるとの結論を報告した。また、このとき、XRD スペクトル測定の(100)反射のシグナルに注目すると、熱処理前に比べて熱処理後のシグナル面積は減少し、また、D-spacing は狭くなった(1.65 nm から 1.53 nm へ変化した)ことも報告した(なおシグナル面積の減少はポーラロン消失に帰属され、D-spacing の狭化はドーパントアニオン脱離に帰属された。)。Yee らが観測した XRD スペクトルの変化の傾向は、本研究の熱処理の前後と同じである。このことから、本研究においても、熱処理により Film 1 の膜中の重合体分子が部分的に脱ドーブされた可能性がある。もし熱処理により重合体が部分的に脱ドーブされたならば、熱処理後の塗布膜が水に溶解しなくなったことが容易に説明される。3-6 節に示したように、ドーブ状態である Oligomer 1 は水溶性であるのに対して Oligomer 1 をヒドラジン還元処理により脱ドーブした重合体粉末が疎水性であることを踏まえると、熱処理前の Film 1 はドーブ状態であるため水溶性であるが、熱処理により膜中の重合体分子が部分的に脱ドーブされたため、熱処理後の膜であ

る Film 1-TA は疎水性となったのかもしれない。さらに、熱処理によって重合体が部分的に脱ドーブされたとすれば、熱処理後の塗布膜の反射スペクトルが短波長シフトしたことについても説明がつく。重合体が部分的に脱ドーブされたため、ポーラロンもしくはバイポーロン状態であった重合体分子が部分的に中性状態へと変化し、その結果、重合体分子の吸収波長が短波長シフトしたのかもしれない。この考察は Tokuda らの報告と矛盾しない。Tokuda ら<sup>10)</sup>はマルチスイープサイクリックボルタメトリによる 3-メトキシチオフェンの電解重合において、電解重合終了時の電位が 1.3 V の場合と -0.5 V の場合とで、それぞれ金色調光沢を発現するドーブ状態の 3-メトキシチオフェン電解重合体膜および緑色光沢を発現する脱ドーブ状態の 3-メトキシチオフェン電解重合体膜を得た。そして、正反射スペクトル測定を行い、ドーブ状態の膜に比べて脱ドーブ状態の膜の正反射スペクトルは短波長側へとシフトしたことを報告した。なお、低圧処理および低湿度処理による脱ドーブ現象は我々の知る限り報告がない。今後、熱処理等により Film 1 の光沢領域が部分的に脱ドーブ状態へと変化することを直接観測するためには、Yee ら<sup>19)</sup>が P3HT 膜の吸収スペクトルから P3HT のドーブ/脱ドーブ状態を見分けたように、薄膜の Film 1 を作成し吸収スペクトル測定をおこなうのが望ましい。

なお、Fig. 3-7.2 に示した通り、Film 1 の光沢領域は熱処理等後には疎水性となったことに対して、Film 1 のステイン領域は熱処理等の後も水に溶解した。また、Oligomer 1 へ熱処理 (80°C1 時間) を施したところ、Fig. 3-7.9 に示すように熱処理後の Oligomer 1 は水に溶解した。熱処理後であっても Film 1 ステイン領域および Oligomer 1 粉末が水に溶解した要因としては、Film 1 のステイン領域と Oligomer 1 粉末には少量の  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  が存在していること (3-5 節参照) が挙げられる。もしかすると Film 1 のステイン領域内の重合体分子および Oligomer 1 粉末内の重合体分子は、熱処理により脱ドーブ状態 (非水溶性) となるが、その後  $\text{FeCl}_3$  により再び酸化されドーブ状態 (水溶性) へと戻るのかもしれない。



Fig. 3-7.9. 重合体粉末を投入した蒸留水の写真

Oligomer 1 (a), 熱処理後の Oligomer 1 (b).いずれも容易に水に溶解した。

## Oligomer 1 の熱分析

Oligomer 1 の TG-DTA スペクトルを Fig. 3-7.10 に示す。TG 曲線は室温から 170°C までほぼ変化なく、200°C あたりから急激に減少した。また、DTA 曲線は約 230°C において吸熱ピークをとった。これらのことはおよそ 200°C から重合体分子の分解酸化が始まったこと示唆する。なお、本節で行った熱処理は、重合体分子の分解酸化の恐れのない 80°C にておこなわれた。

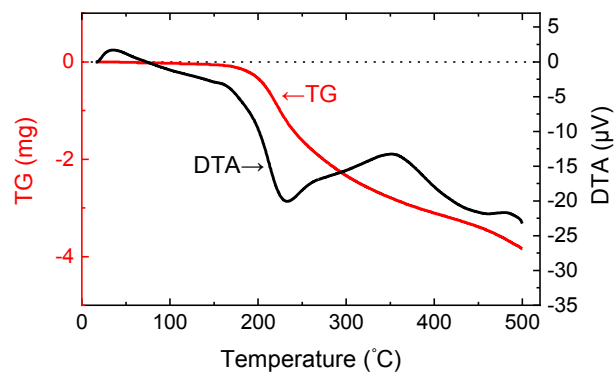


Fig. 3-7.10. Oligomer 1 の TG-DTA スペクトル

赤線および黒線はそれぞれ TG 曲線および DTA 曲線に対応する。黒の点線は 0 を表す。

サンプル重量 10 mg、昇温レート 20°C/min。

## 熱処理後の Film 2 の物性

Film 1 だけでなく Film 2 についても、熱処理による同様の物性変化が観測されたのでその結果について記述する。Film 2 に対して同じ熱処理を施し (Film 2-TA) 正反射スペクトルおよび XRD スペクトルを取得した。熱処理を施した Film 2-TA の正反射スペクトルは Film 2 に比べて短波長シフトし (Fig. 3-7.11c)、またピーク反射率は減少した。XRD スペクトル解析により、Film 2 に比べて Film 2-TA の膜中に含まれるエッジオンラメラ微結晶の存在量は減少し、また、D-spacing は狭くなった (Fig. 3-7.11d および Table 3-7.5)。

ただし、Film 2-TA には Film 1-TA と比べて水溶性に違いがみられた。Film 2-TA は溶解性実験において水に溶解した。そこで、Film 2 に対して長時間の熱処理 (温度 80°C、常圧の温風乾燥器に 17 時間静置) を施した膜について再度水溶性実験をおこなったところ、その膜の光沢領域は水に溶解しなかった。つまり Film 1 と Film 2 とでは、疎水性が発現するまでに要する熱処理時間に違いがあることがわかった。

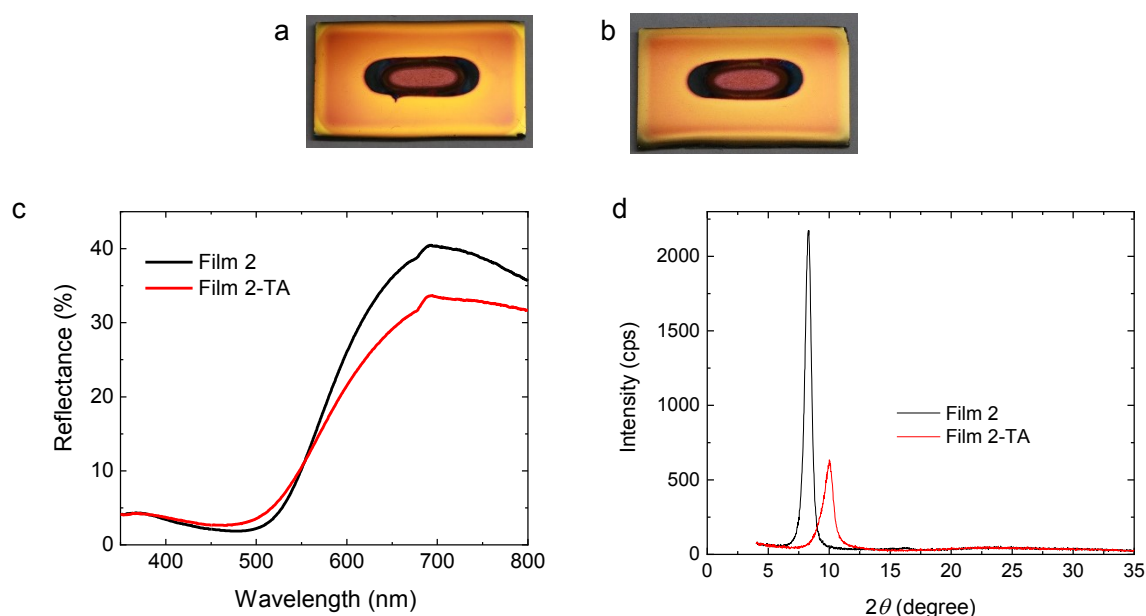


Fig. 3-7.11. Film 2 と Film 2-TA の外観写真、正反射スペクトルおよび XRD スペクトル a が Film 2、b が Film 2-TA の外観写真である。c が正反射スペクトル、d が薄膜 XRD 装置で測定したスペクトルである。赤色実線および黒色実線はそれぞれ Film 2-TA および Film 2 に対応する。

Table 3-7.5. エッジオン配向のラメラ微結晶に対応するピークのプロファイル

	ピーク位置 $2\theta$ (degree)	半値全幅 $B$ (degree)	ピーク面積 (arb. Units)	D-spacing $d$ (nm)	結晶子サイズ $D$ (nm)
Film 2-TA	9.94	0.98	900	0.89	8.1
Film 2	8.28	0.60	2158	1.07	17.7

### 3-8. 重合体水溶液のゲル化

Oligomer 1 および Oligomer 2 の水溶液が、時間経過によりヒドロゲル化することを見出したのでその結果について述べる。Oligomer 1 および Oligomer 2 の 0.3wt%水溶液 1.5 mL を入れたビンを、密封状態で 1 日以上実験室にて静置したところ、ビンを逆さに置いても溶液は瓶底から移動しなかった。このことは、調製後に長期静置した水溶液の粘度が非常に高いことを示唆する。有機溶媒中での共役ポリマーのゲル化は一般的な現象であり、例えば 3-ヘキシルチオフェンポリマーの高温溶液の冷却によるゲル化<sup>20)</sup>や、3-ヘキシルチオフェンポリマー溶液の等温条件下でのゲル化<sup>21)</sup>などが報告されている。これらは、溶液中においてポリマーが凝集物もしくはナノフィブリルなどへと自己組織化し、それら凝集物もしくはナノフィブリルが物理架橋して網目構造を形成することでゲル化したと考えられている。本研究の Oligomer 1 および Oligomer 2 の水溶液も、時間経過により水溶液中において 3-メトキシチオフェン重合体が網目構造を形成しゲル化したと推測される。

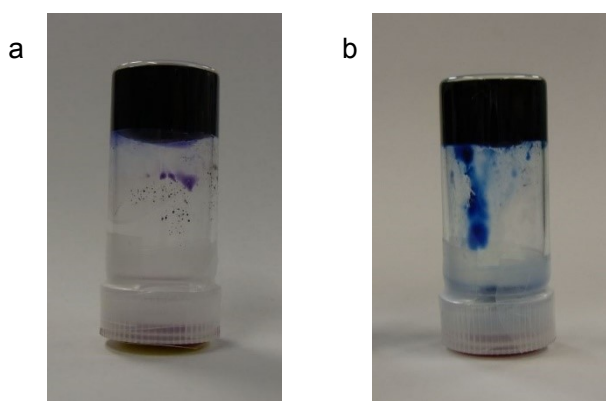


Fig. 3-8.1. ヒドロゲル化した水溶液の入ったビンを逆さに置いた写真  
Oligomer 1 の水溶液 (a)、Oligomer 2 の水溶液 (b)。水溶液濃度は 0.3wt%、調整からの経時は 1 日以上。

3-メトキシチオフェン重合体ヒドロゲルの網目構造の存在をクライオ SEM 観察により確かめた。14 日経過した Oligomer 1 水溶液の高圧凍結試料のクライオ SEM 像を Fig. 3-8.2 に示す。うっすらと網目構造が観測され、網の太さは数十ナノメートルであった。なお、Fig. 3-8.2 の SEM 像取得後さらに温度を上げてエッチングを進めたところ、網目構造は崩れた。網目構造は水の存在により支えられて安定していたが、水を失うことで網目構造が崩壊し網目同士が凝集したと考えられる。

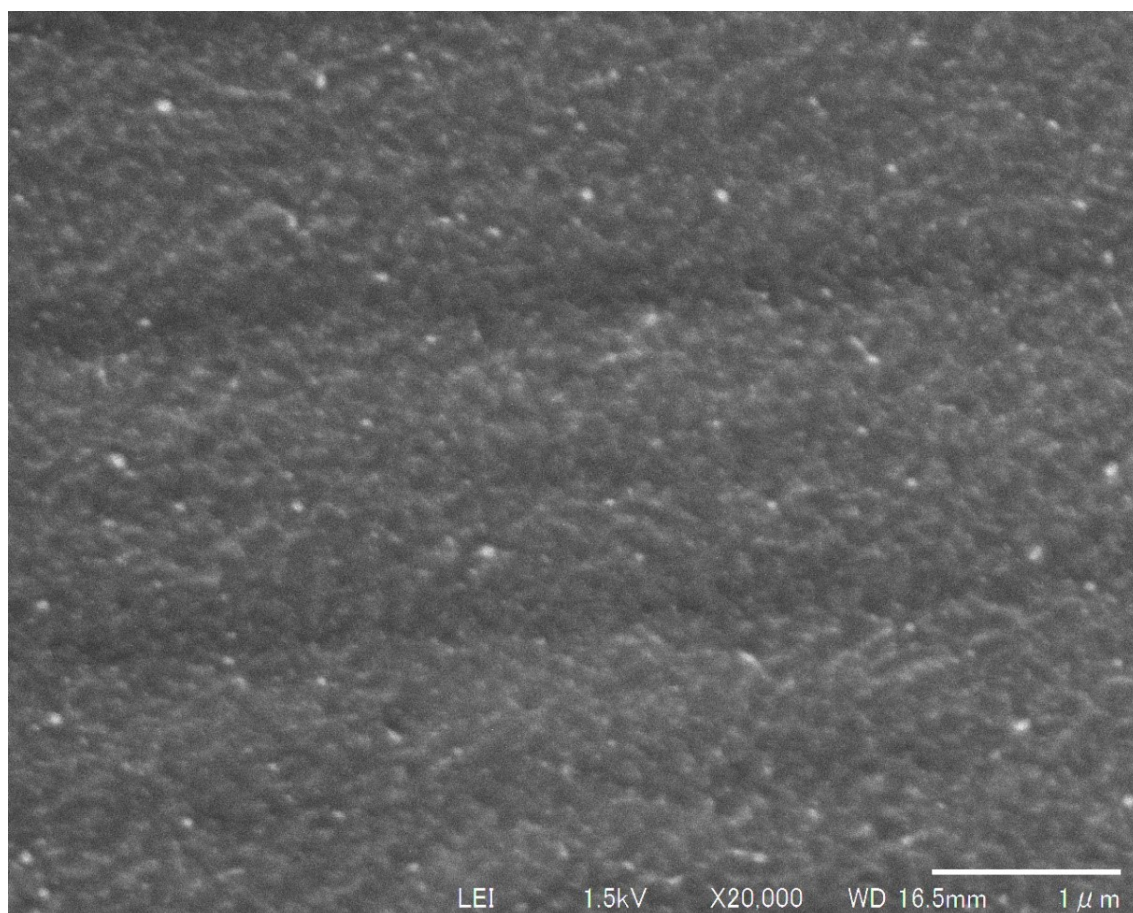


Fig. 3-8.2. Oligomer 1 のヒドロゲルのクライオ SEM 像

Oligomer 1 の 0.3wt%水溶液の調整後 14 日経過したもの（ヒドロゲル）を、高圧凍結装置（Leica EM HPM100）により急速冷凍した。高圧凍結後の試料は凍結切削ユニット（Leica EM FC7/UC7）により、低温環境下において試料の切削がおこなわれ観察面が露出された。切削後の試料を、真空クライオトランスファー装置（Leica EM VCT100）を經由して、電界放出型走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-6704F）へと挿入した。挿入時の電子顕微鏡内のステージ温度は $-152^{\circ}\text{C}$ であり、その温度を $-98^{\circ}\text{C}$ まで上昇させることで試料表面の水分を昇華させ（エッチング）、二次電子像を取得した。網の太さ数十ナノメートルの網目構造がうっすらと観測された。なおおよそ  $1\ \mu\text{m}$  周期で見られる明暗は試料切削跡の凹凸である。

## 第3章のまとめ

本章では、塩化鉄(Ⅲ)無水和物および塩化鉄(Ⅲ)六水和物を用いた化学酸化重合により得られた3-メトキシチオフェン重合体およびその水溶液から作製された塗布膜の物性について説明した。

酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物および塩化鉄(Ⅲ)六水和物を用いた場合に得られた3-メトキシチオフェン重合体(それぞれ Oligomer 1 および Oligomer 2)は水溶性であることが見出された。また、Oligomer 1 および Oligomer 2 の水溶液から作製された塗布膜(それぞれ Film 1 および Film 2)はそれぞれ金色調光沢および銅色調光沢を発現することが判明した。

塗布膜のピーク反射率の大小関係は Film 2 (40%) > Film 1 (27%) > Film 3 (既報<sup>1)</sup>の塗布膜、19%)であった。ピーク反射率 27%および 40%というのはこれまで報告された非金属化合物の金属調光沢材料に比べて非常に高い。表面粗さ測定およびエリプソメトリー測定により、ピーク反射率の大小関係は表面粗さの違いではなく、塗布膜の屈折率および消衰係数に由来することが確認された。一方塗布膜の XRD 測定により、Film 1 および Film 2 の膜中に含まれるラメラ微結晶の配向は Film 3 と同様ほぼエッジオン配向であること、また、膜中に含まれるエッジオン配向ラメラ微結晶の量の大小関係は Film 2 > Film 1 > Film 3 であること、さらに、ラメラ微結晶の D-spacing は Film 2 < Film 1 < Film 3 がわかった。これらのことから、膜中に含まれるエッジオン配向ラメラ微結晶の存在量の違い、およびラメラ微結晶中の重合体分子の密度が、屈折率および消衰係数の大きさの違いを生じさせ、それが反射率の大きさの違いに繋がったことが示唆された。

Film 1 に比べて Film 2 の赤色みが強いことは、正反射スペクトルの長波長シフトによる緑色領域の反射光減少に帰属された。これは、Oligomer 1 に比べて Oligomer 2 の有効共役長が長く、それにより Film 1 に比べて Film 2 の吸収波長が長波長シフトし、そして屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルが長波長シフトしたことに由来すると考えられた。

SEM-EDX 測定結果から Film 1 と Film 2 にはドーパント種として Cl<sup>-</sup>もしくは FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>がドーパされており、Film 3 とはドーパント種が異なることがわかった。Oligomer 1 をヒドラジン還元処理により脱ドーパしたところ重合体粉末は疎水性となったことから、Oligomer 1 の水溶性の要因はドーパント Cl<sup>-</sup>もしくは FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>であることが示唆された。

塗布膜の SEM-EDX 測定により、Oligomer 1 および Oligomer 2 には FeCl<sub>3</sub> (酸化重合反応で使用されず余った酸化剤) および FeCl<sub>2</sub> (酸化重合反応で生じた副生成物) が少量混入していること、そしてそれら FeCl<sub>3</sub> および FeCl<sub>2</sub> が Film 1 および Film 2 の中心にみられる光沢のないステイン領域の形成に寄与することが示唆された。

さらに、Film 1 および Film 2 に対して熱処理、低圧処理および低湿度処理のいずれかを施した場合、水溶性であった塗布膜が疎水性へと変化し、さらに、塗布膜の色調変化(正反射スペクトルのブルーシフト)およびピーク反射率の低下がみられた。表面形状測定および

XRD 測定により、膜中に含まれるエッジオン配向ラメラ微結晶存在量の低下が、反射率低下の原因であることがわかった。塗布膜の疎水性化と色調変化のメカニズムは不明だが、(1)膜中に存在する水分子の脱離と(2)膜中の重合体分子の脱ドーブの2つの要因の可能性があることが考察された。

最後に、Oligomer 1 および Oligomer 2 の水溶液が時間経過によりヒドロゲル化する現象について報告した。そしてクライオ SEM 観察によりヒドロゲルの網目構造が確認された。

### 第3章の参考文献

- 1) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv* **2014**, *4*, 24053–24058.
- 2) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- 3) Okazawa, G.; Koida K.; Komatsu, H. Categorical properties of the color term “GOLD”. *Journal of Vision* **2011**, *11*, 8, 1-19.
- 4) Matsumoto, A.; Kawaharazuka, M.; Takahashi, Y.; Yoshino, N.; Kawai, T.; Kondo, Y. Gold-Colored Organic Crystals Formed from an Azobenzene Derivative. *J. Oleo Sci.* **2010**, *59*, 151–156.
- 5) Kondo, Y.; Matsumoto, A.; Fukuyasu, K.; Nakajima, K.; Takahashi, Y. Gold-Colored Organic Crystals of an Azobenzene Derivative. *Langmuir* **2014**, *30*, 4422–4426.
- 6) Kukino, M.; Kuwabara, J.; Matsuishi, K.; Fukuda, T.; Kanbara, T. Synthesis and Metal-Like Luster of Novel Polyaniline Analogs Containing Azobenzene Unit. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1248–1250.
- 7) Yamada, H.; Kukino, M.; Wang, Z. A.; Miyabara, R.; Fujimoto, N.; Kuwabara, J.; Matsuishi, K.; Kanbara, T. Preparation and characterization of green reflective films of polyaniline analogs containing azobenzene units. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41275.
- 8) Morisue, M.; Hoshino, Y.; Shimizu, M.; Tomita, S.; Sasaki, S.; Sakurai, S.; Hikima, T.; Kawamura, A.; Kohri, M.; Matsui, J.; Yamao, T. A metal-lustrous porphyrin foil. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10703-10706.
- 9) Brandrup, I.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999; pp. VI-571 – VI-582.
- 10) Tokuda, T.; Hoshino, K. Electropolymerized films of 3-methoxythiophene with a potential

- sweep-induced gold-like luster. *Polym. J.* **2016**, *48*, 1141–1149.
- 11) Takamura, D.; Hoshino, K. Effect of Supporting Electrolyte on the Color/Gloss Characteristics of Electropolymerized Oligo(3-methoxythiophene) Films with Gold-like Luster. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 4, 540-543.
  - 12) Takashina, Y.; Mitogawa, T.; Saito, K.; Hoshino, K. Chemical Events in Oligo(3-methoxythiophene) Coating Solutions and Their Effect on the Gold like Coating Film Properties. *Langmuir* **2018**, *34*, 3049–3057.
  - 13) Takashina, Y.; Hoshino, K. Effect of  $\pi$ - $\pi$  Interaction-Induced Secondary Doping on the Gold-Like Luster of Oligo(3-methoxythiophene) Cast Films. *Polym. J.* **2019**, *51*, 591–599.
  - 14) Mitogawa, T.; Hoshino, K. Development of Gold-Like Luster by Pressing and / or Rubbing. Imaging Conference JAPAN 2016 Fall Meeting, Proceedings November 17-18, 2016, Kyoto, Japan.
  - 15) Kim, D. H.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Kim, S.; Cho, K. Solvent Vapor-Induced Nanowire Formation in Poly(3-hexylthiophene) Thin Films. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 834–839.
  - 16) Yang, H.; LeFevre, S. W.; Ryu, C. Y. Solubility-Driven Thin Film Structures of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Using Volatile Solvents. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 172116.
  - 17) Tanaka S, Kaeriyama K. The preparation of poly(3-methoxy-2,5-thiophenediyl) with iron(III) chloride and its properties. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1908–1912.
  - 18) Kajiya, T.; Nishitani, E.; Yamaue, T.; Doi, M. Piling-to-buckling transition in the drying process of polymer solution drop on substrate having a large contact angle. *Phys. Rev. E* **2016**, *73*, 011601.
  - 19) Yee, P. Y.; Scholes, D. T.; Schwartz, B. J.; Tolbert, S. H. Dopant-Induced Ordering of Amorphous Regions in Regiorandom P3HT. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4929–4934.
  - 20) Newbloom, G. M.; Weigandt, K. M.; Pozzo, D. C. Electrical, Mechanical, and Structural Characterization of Self-Assembly in Poly(3-hexylthiophene) Organogel Networks. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8, 3452–3462.
  - 21) Koppe, M.; Brabec, C. J.; Heiml, S.; Schausberger, A.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I. Influence of Molecular Weight Distribution on the Gelation of P3HT and Its Impact on the Photovoltaic Performance. *Macromolecules* **2009**, *42*, 13, 4661–4666.

## 第4章

# 酸化剤滴下時間が 重合体およびその塗布膜の物性に与える影響

### はじめに

一般に、化学酸化重合で得られるチオフェンポリマーの分子量、レジオレギュラリティ等の性質は、その合成反応において、モノマー溶液へ酸化剤溶液を加える速さ  $v$ （もしくは酸化剤滴下時間  $t$ ）に依存する。 $v$ が小さいほど（もしくは  $t$ が長いほど）、得られるポリマーの分子量は大きくなり<sup>1)</sup>、また、レジオレギュラリティも高くなる<sup>2, 3)</sup>。重合度もしくはレジオレギュラリティが高くなると、得られるチオフェンポリマーの有効共役長が長くなるため、そのチオフェンポリマー膜の遷移吸収波長が長波長化することに繋がる可能性がある。そのため、3-メトキシチオフェンの化学酸化重合において酸化剤滴下時間を変えた場合、反射光の色が変わることが期待される。

前章では、酸化剤として塩化鉄(III)無水和物を用いた化学酸化重合により、水溶性3-メトキシチオフェン重合体得られることが示された。そしてその水溶液から作製された塗布膜は、金色調光沢を発現することが明らかにされた。本章では、塩化鉄(III)無水和物  $\text{FeCl}_3$  を酸化剤として用いた場合において、酸化剤滴下時間条件を変えて（2分、8分および30分）重合体を作製した。そして、得られた3種類の水溶性3-メトキシチオフェン重合体およびその塗布膜の物性について、第3章の Oligomer 1 および Film 1（酸化剤滴下時間が2秒の場合に相当する）と比較したので、その詳細について説明する。

### 4-1. 重合体の合成

重合体の重合手順は、基本的に第3章と同様である。異なる点は、酸化剤の滴下時間をコントロールしたことである。まず Fig. 4-1.1 に示す重合セルに原料モノマーである3-メトキシチオフェンのアセトニトリル溶液(0.1 M, 20 mL)を加え窒素バブリングを施した。次に酸化剤として塩化鉄(III)無水和物のアセトニトリル溶液(0.2 M, 20 mL)を加えた。このとき、この酸化剤溶液 20 mL 全量を重合セルへ入れる所要時間（酸化剤滴下時間  $t$ ）を調整した（ $t = 2$ 分、8分および30分）。酸化剤を加えている間に、溶液の色は透明色から暗い青へと変化した。酸化剤を加えた後、窒素雰囲気下において2時間攪拌した。 $t = 2$ 分および8分の場合、反応溶液を留去してアセトニトリルを除いたあと、生成物と原料の混合物をエタノールで3回洗浄してモノマーと酸化剤を除いたのち、50°Cにおいて1.5時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得た。一方  $t = 30$ 分の場合では、反応溶液を孔径 0.1  $\mu\text{m}$

のメンブレンフィルターで濾別することで、反応溶液に含まれていた物質をアセトニトリル可溶成分とアセトニトリル不溶成分とに分離した。そのアセトニトリル不溶成分を、エタノールで3回洗浄してモノマーと酸化剤を除いたのち、50°Cにおいて1.5時間の真空乾燥を施すことで重合体の黒い粉体を得た。 $t=2$ 分、8分および30分それぞれの場合において得られた重合体粉末を以下ではそれぞれ Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M と記す。また、 $t=2$ 秒の場合に得られた重合体粉末は第3章と同様 Oligomer 1 と記す。Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M の重量ベース収率はそれぞれ44%、41%および24%であり、また、いずれの重合体も水に容易に溶解した (Fig. 4-1.2)。なお  $t$  を30分として、かつ、濾過で溶解成分を取り除く操作をおこなわない場合、得られた重合体の重量ベース収率は38%であり、また、その重合体は一部水に不溶であった。

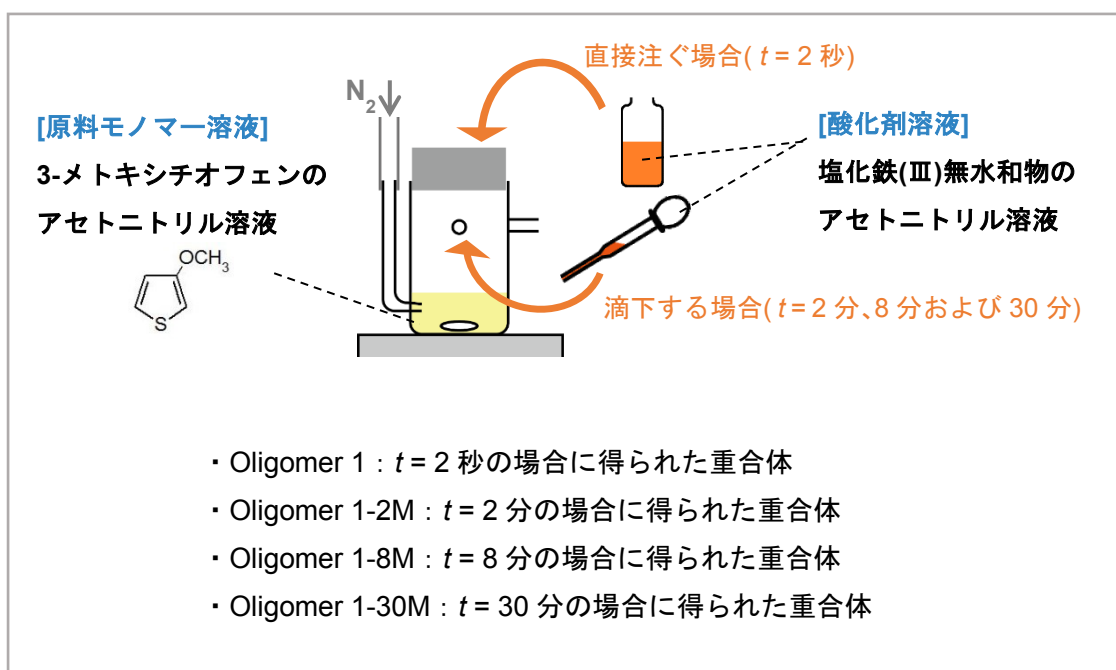


Fig. 4-1.1. 合成の概略図

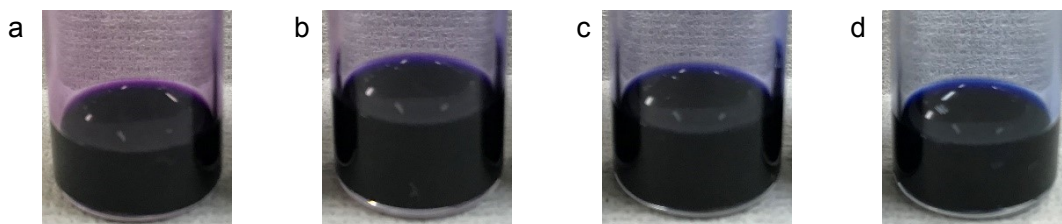


Fig. 4-1.2. 重合体粉末を投入した蒸留水の写真

Oligomer 1 (a), Oligomer 1-2M (b), Oligomer 1-8M (c), Oligomer 1-30M.

重合体粉末 3mg に蒸留水 1mL を投入した。いずれの重合体粉末も容易に溶解した。

## 4-2. 塗布膜の作製

重合体の 0.3 wt% 水溶液を 600  $\mu$ L 量り取り、それを 15 mm  $\times$  25 mm ガラス基板上に塗布し、シリカゲルを入れた室温のデシケータボックスにて 17 時間静置させたところ、金属調光沢をもつドロップキャスト膜が得られた。Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M から得られた塗布膜を、以下ではそれぞれ Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M と記す。また、Oligomer 1 から得られた塗布膜を、第 3 章と同様、Film 1 と記す。

## 4-3. 重合体の物性

Fig. 4-3.1 は GPC 測定で得た重合体の分子量分布曲線である。いずれの曲線の形状においても、主ピークの高分子量側にサブピークが存在した。Fig. 4-3.2 で示すように、分子量分布曲線にダブルガウシアンフィットを施したところ、いずれの曲線においてもサブピークの分子量  $M_2$  は主ピークの分子量  $M_1$  のおよそ 2 倍であった。したがって、NMP 溶液中においては、単分子状態の重合体分子だけでなく、2 つの重合体分子から形成された  $\pi$  ダイマー状態も存在すると考えられる。また、主ピークとサブピークの大きさの比は Oligomer 1、Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M いずれも異なっていることから、NMP 溶液中において重合体分子の何割が単分子状態であるかについては、サンプルごとに異なると考えられる。ダブルガウシアンフィットで分離された主ピークに対応する分子量は、分子量分布曲線のピーク分子量  $M_p$  とほぼ同じであった。Table 4-3.1 に  $M_p$ 、数平均分子量  $M_n$ 、重量平均分子量  $M_w$ 、分散度  $M_w/M_n$ 、 $M_p$  に対応する重合度 ( $DP_p$ )、数平均重合度 ( $DP_n$ )、重量平均重合度 ( $DP_w$ ) を示す。 $M_n$ 、 $M_w$ 、 $DP_n$  および  $DP_w$  は重合体分子の単分子状態の物性を表しているため、重合体分子の単分子状態の物性を比較する場合は  $M_p$  と

DP<sub>p</sub>を用いるのがよいと考えられる。 $t$ が長い場合ほど、 $M_p$ およびDP<sub>p</sub>の値は増加しており、一方 $M_w/M_n$ は $t$ に依存せず一定であった。この傾向は、塩化鉄(Ⅲ)を用いた化学酸化重合で得られたアルキルチオフェンポリマーの研究でも報告されている<sup>2,3)</sup>。この傾向がみられるメカニズムは解明されていないが、おそらく次のようなメカニズムであると考えられる。 $t$ が2秒の場合、反応初期における酸化剤濃度が高いため多くのモノマーが反応し多くのダイマーが生成するが、一方 $t$ が長い場合、反応初期における酸化剤濃度が低いので反応初期に生成するダイマーの数は比較的少ない。一般にモノマーに比べてダイマーの方が、さらに、重合度が大きいオリゴマーであるほど酸化されやすい。(これは重合度が増えるほどHOMOエネルギーが高くなる(イオン化エネルギーが低くなる)からである<sup>4)</sup>)。そのため $t$ が長い場合は、反応初期の後に滴下される酸化剤が、新たなダイマーの生成よりもダイマーやオリゴマーの成長に優先して消費されるため、比較的重合度が大きくなるものと考えられる。

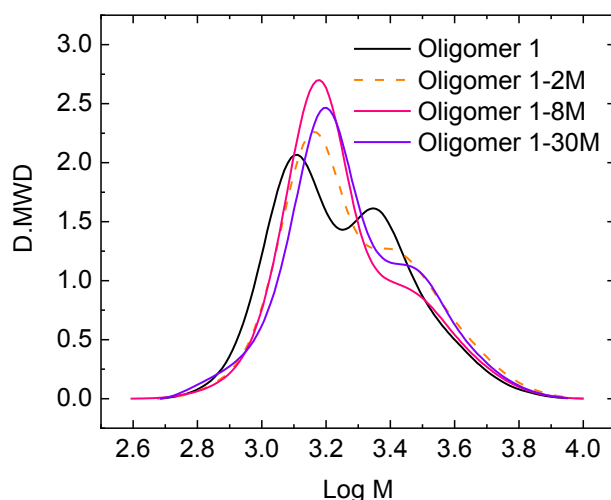


Fig. 4-3.1. 分子量分布曲線

黒色実線、橙色破線、桃色実線および紫色実線はそれぞれ Oligomer 1、Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M に対応する。

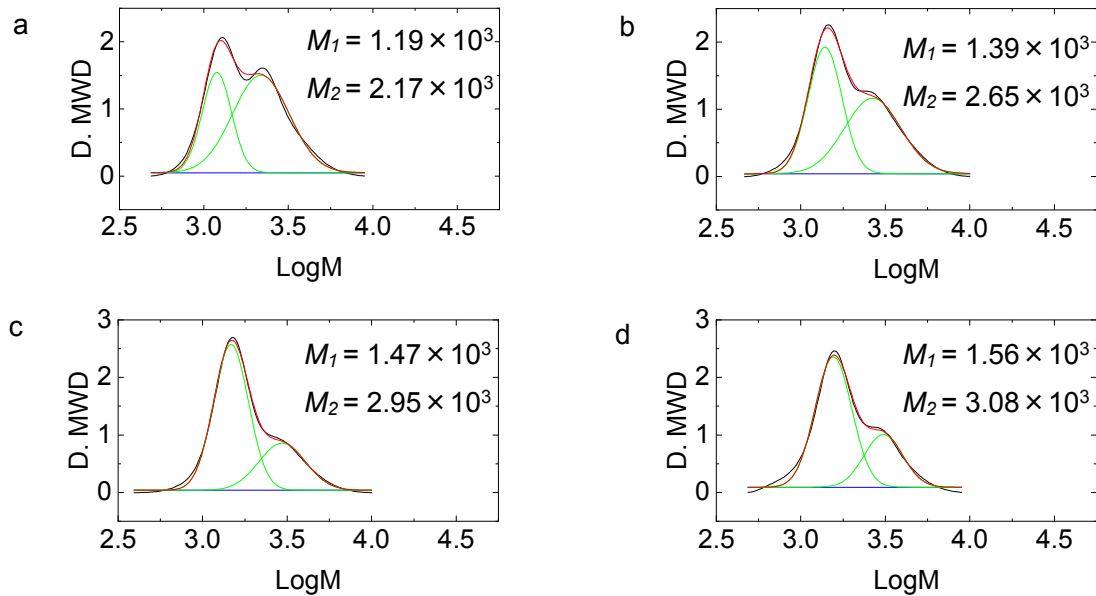


Fig. 4-3.2. 分子量分布曲線へのガウシアンフィット

Oligomer 1 (a), Oligomer 1-2M (b), Oligomer 1-8M (c), Oligomer 1-30M (d). 黒色線が実験データ、緑色線がフィットデータ、赤色線が累積フィットデータ、青色線がベースラインにそれぞれ対応する。主ピークおよびサブピークそれぞれに対応する分子量  $M_1$  および  $M_2$  を枠内に示す。

Table 4-3.1. 分子量に関連する特性

重合体	$M_p$ ( $\times 10^3$ )	$M_n$ ( $\times 10^3$ )	$M_w$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$	$DP_p$	$DP_n$	$DP_w$
Oligomer 1	1.26	1.60	1.99	1.25	11.3	14.3	17.8
Oligomer 1-2M	1.43	1.72	2.16	1.26	12.8	15.3	19.3
Oligomer 1-8M	1.49	1.65	2.02	1.22	13.3	14.7	18.0
Oligomer 1-30M	1.56	1.71	2.12	1.24	14.0	15.3	19.0

次に重合体の希薄水溶液の吸収スペクトルを Fig. 4-3.3 に示す。Oligomer 1、Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M のピーク波長はそれぞれ 562、580、602 および 642 nm であり、 $t$  が長いほど長波長であった。この主な要因としては、分子量の増加に伴う重合体分子の有効共役長の伸長が考えられる。

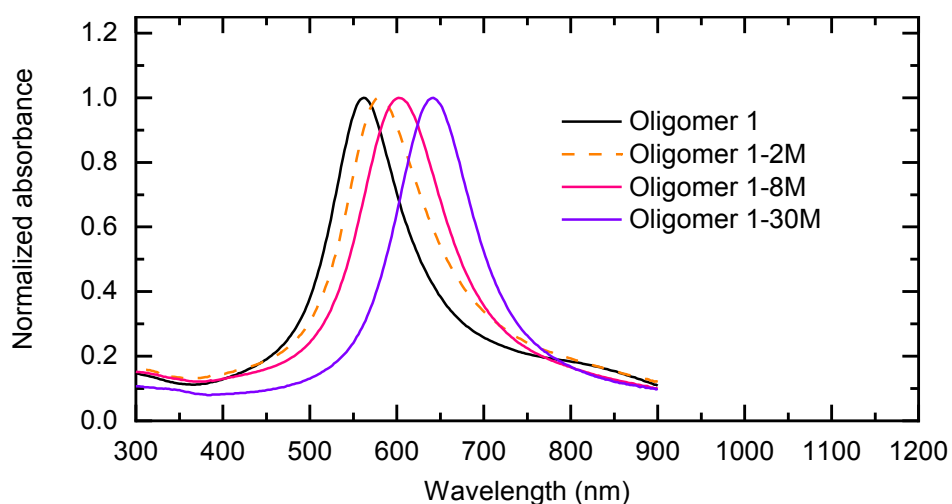


Fig. 4-3.3. Oligomer 1 シリーズの希薄水溶液の吸収スペクトル

黒色実線、橙色破線、桃色実線および紫色実線はそれぞれ Oligomer 1、Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M に対応する。

## 4-4. 塗布膜の物性

### 塗布膜の外観

デジタルマイクロスコープで鉛直に対して 45 度の角度から撮影された Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の外観を Fig. 4-4.1a から 4-4.1d に示す。いずれの塗布膜においても、隣に立てかけられたステンレス製定規の目盛りの写り込みが見られ、光沢が強いことがわかる。Film 1 の光沢は金に似ており、 $t$  が長いほど光沢の赤色みが強くなり、Film 1-30M の光沢は銅のような光沢であった。デジタルマイクロスコープの付属の照明源は小さいため、膜表面全体を均一に照らすことができず、膜表面光沢物の見え方に大きな影響を与えている。そこで、至近距離の蛍光灯により膜全体が均一に照らされた状態で、デジタルカメラで撮影された塗布膜の写真を Fig. 4-4.1e から 4-4.1h に示す。いずれの塗布膜の中心にも光沢のない暗いステイン領域が存在する。特に断りが無い限り、以降で説明する物性評価は、各塗布膜のステイン領域ではなく光沢領域についておこなわれたものである。

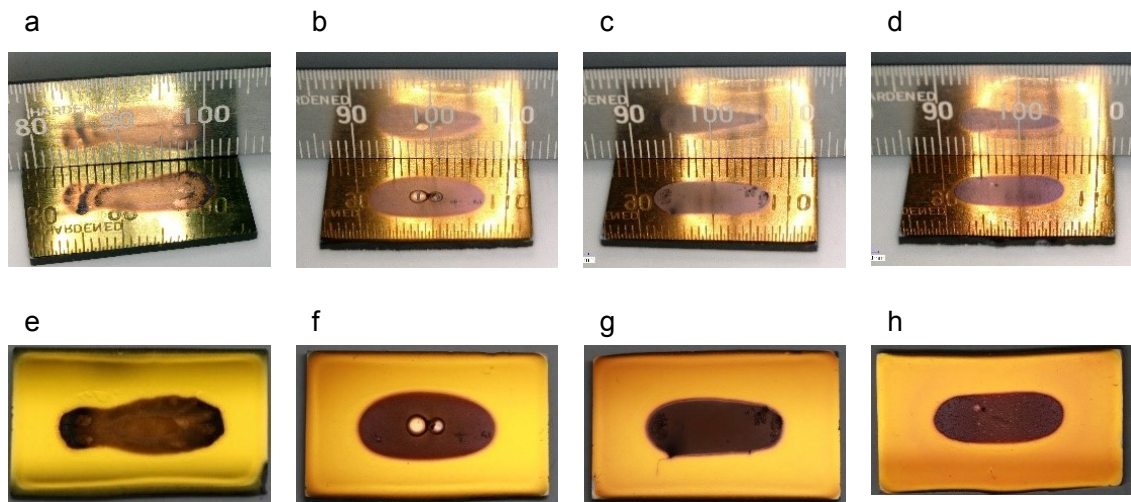


Fig. 4-4.1. 塗布膜の外観写真

a および e が Film 1 に、b および f が Film 1-2M に、c および g が Film 1-8M に、d および h が Film 1-30M に対応する。a、b、c および d はデジタルマイクロスコープで鉛直に対して角度 45 度方向から撮影され、e、f、g および h はデジタルカメラで撮影された。

## 塗布膜の膜厚および表面形状

Table 4-4.1 に Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の膜厚と線粗さを示す。また、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の表面形状画像を Fig. 4-4.2 および Fig. 4-4.3 に示す。レーザー顕微鏡で取得した広域像 (Fig. 4-4.2) から、いずれの膜も平滑であり、高さサブミクロンオーダーの秩序ない凝集物がわずかに存在することがわかる。Film 1-2M には比較的大きな凝集物が存在しており、このことが Table 4-4.1 において Film 1-2M の線粗さ  $R_q^a$  よりも線粗さ  $R_q^b$  が大きいことに対応していると考えられる。つまり、走査プローブ顕微鏡での測定は、大きな凝集物を避けた比較的平坦な領域についておこなわれた (基準長さ 20  $\mu\text{m}$ ) のに対して、接触式表面形状測定器での測定は、基準長さ 0.25 mm であり、大きな凝集物を避けずにおこなわれたことに起因する。正反射スペクトル測定は、比較的凝集物の少ない領域に対しておこなわれたため、表面粗さの正反射率への影響について考察する際は、線粗さ  $R_q^a$  を用いるほうがより適切である。Table 4-4.1 においていずれの膜の  $R_q^a$  も、可視域波長に比べて大変小さく、正反射率にはわずかにしか影響を与えないと考えられる。なお Fig. 4-4.3 に示す走査プローブ顕微鏡で取得した表面形状において違いはみられなかった。

Table 4-4.1. 塗布膜の膜厚および線粗さ

	膜厚 $L$ ( $\mu\text{m}$ )	線粗さ $R_q^a$ (nm) (走査プローブ顕微鏡 によって測定された)	線粗さ $R_q^b$ (nm) (接触式表面形状測定器 によって測定された)
Film 1	1.6	$9 \pm 4$	$12 \pm 4$
Film 1-2M	2.7	$5 \pm 2$	$30 \pm 9$
Film 1-8M	2.4	$4 \pm 1$	$15 \pm 4$
Film 1-30M	2.3	$3 \pm 1$	$4 \pm 1$

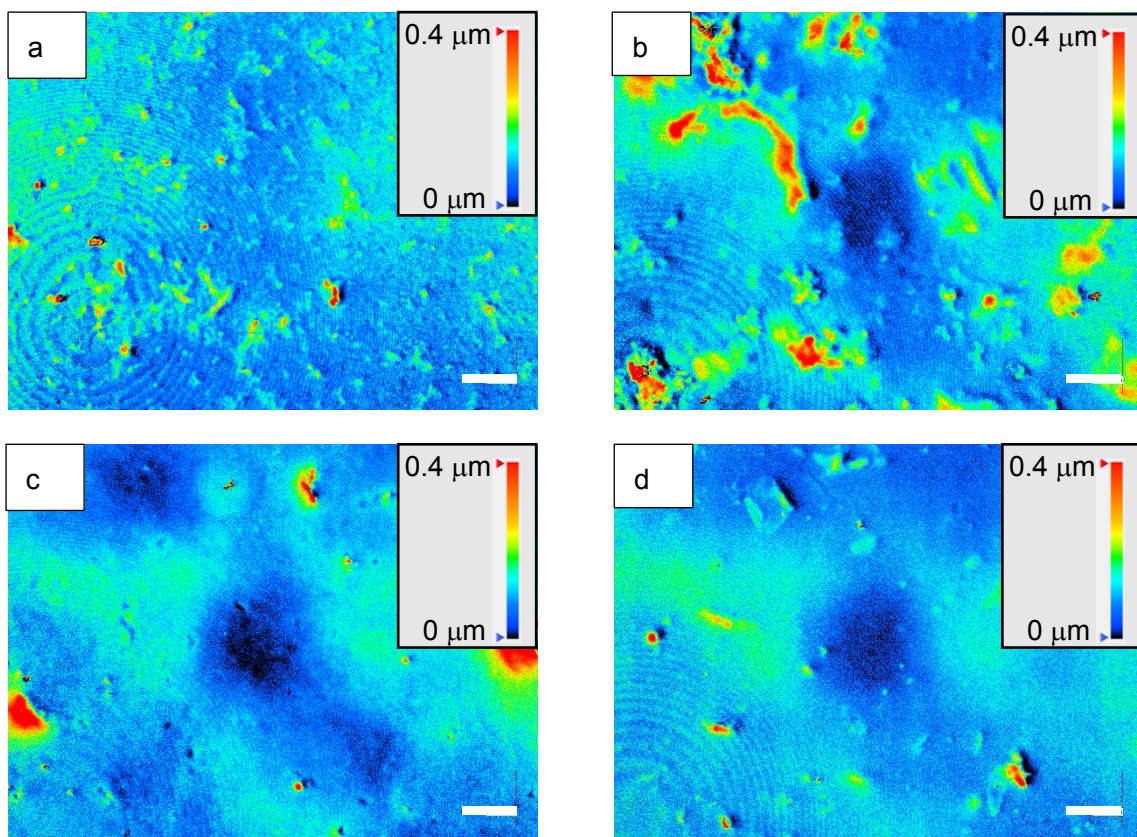


Fig. 4-4.2. 塗布膜の表面形状像（広域像）

レーザー顕微鏡像で取得した広域像であり、白色のスケールバーは 10 μm を示す。Film 1 (a)、Film 1-2M (b)、Film 1-8M (c)、Film 1-30M (d)。

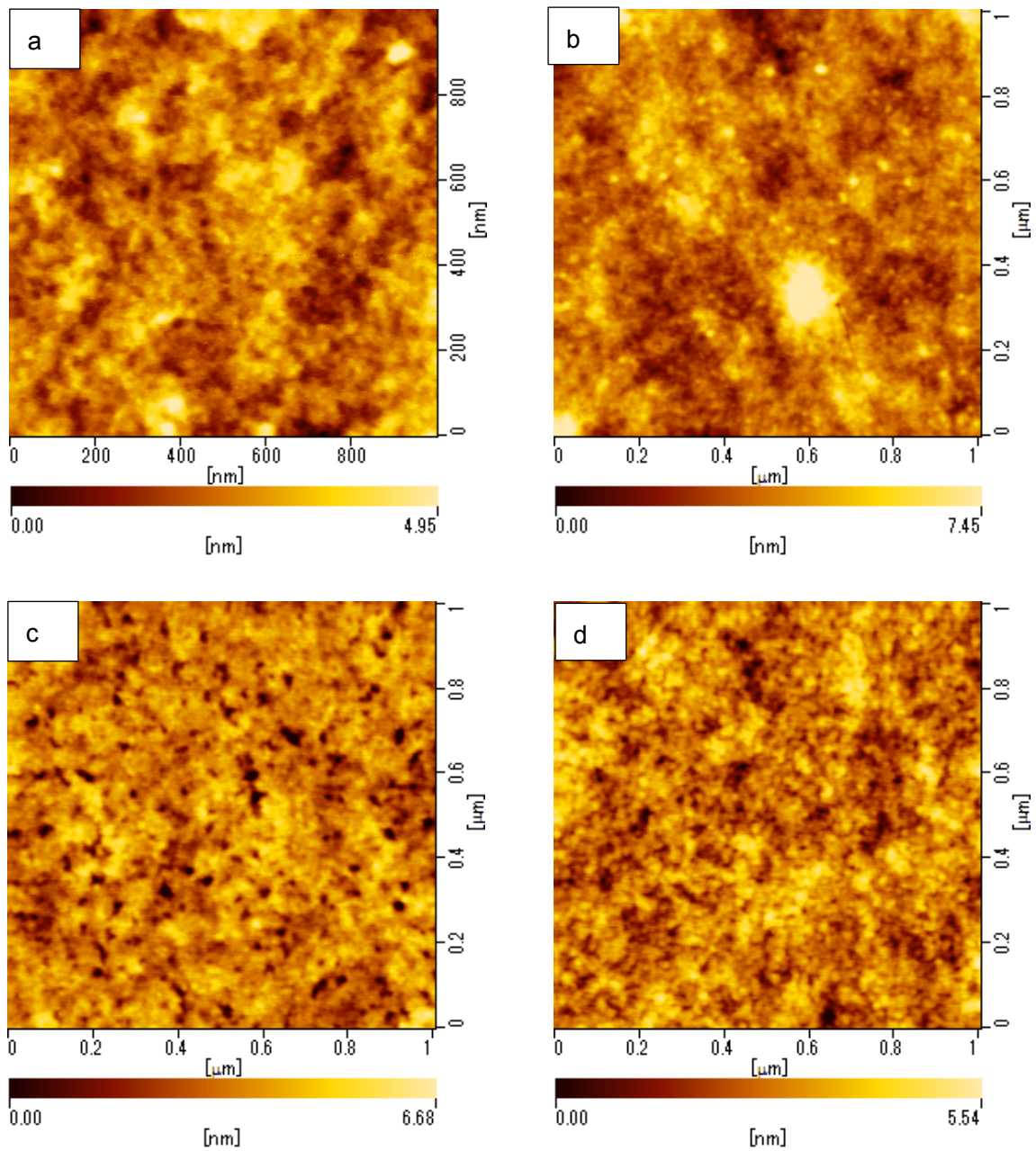


Fig. 4-4.3. 塗布膜の表面形状像（広域像）

比較的平滑な場所について走査プローブ顕微鏡で取得した。走査範囲は1 μm 四方である。

Film 1 (a)、Film 1-2M (b)、Film 1-8M (c)、Film 1-30M (d)。

## 塗布膜の金属調光沢の測色

Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の SCI スペクトル(正反射+拡散反射)、SCE スペクトル(拡散反射)、およびその差分である SCI-SCE スペクトル(正反射)を Fig. 4-4.4 に示す。Fig. 4-4.4b において破線で示される各塗布膜の SCI-SCE スペクトルは、波長により大きく変化している。Fig. 4-4.4a において実線で示される各塗布膜の SCE スペクトルはいずれも 1%以下であり大変低いことに対して、Fig. 4-4.4a において点線で示される各塗布膜の SCI スペクトルは、Fig. 4-4.4b において破線で示される各塗布膜の SCI-SCE スペクトルとほぼ同じであった。また、SCI-SCE スペクトルの積分値および SCI スペクトルの積分値をそれぞれ正反射成分強度および正反射+拡散反射強度とみなし、(正反射成分強度)/(正反射+拡散反射強度)比を計算した(以下ではこの比を G 値と記す。)ところ、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の G 値は 0.96~0.98 であった。すなわち、いずれの塗布膜の反射光にはほとんど拡散反射成分は含まれておらず、主に正反射成分で構成されていることがわかった。以上のように、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の光沢の特徴は金属の特徴と同様である。そのため Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の光沢は金属のような光沢と感じられるのだと考えられる。

Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の  $L^*a^*b^*$  色空間の明度  $L^*$  値、色度  $a^*$  値および  $b^*$  値、Yxy 表色系の色度  $x$  値および  $y$  値を Table 4-4.2 に示す。また、色度  $a^*$  値および  $b^*$  値を Fig. 4-4.5 の色度図に示す。なお測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)の SCI 方式にておこなわれた。色度  $a^*b^*$  を比較したところ、 $t$  が長いほど赤色みを表す  $a^*$  値は増加し、黄色みを表す  $b^*$  値は減少する傾向がみられた。Film 1 および Film 1-30M の色相角度  $h = 74^\circ$  および  $56^\circ$  はそれぞれ黄色およびオレンジ色に対応することから、この結果は  $t$  を変えるという簡単な操作によって塗布膜の反射光の色を黄色からオレンジ色へ連続的に調整可能であることを示している。なお、いずれの塗布膜の色度  $x, y$  も Okazawa ら<sup>16)</sup>のカラーネーミング実験の実験範囲からはごくわずかに外れているものの、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M の色度  $x, y$  は Okazawa らのカラーネーミング実験の鏡面反射率条件 1.0 の分類における GOLD に対応する色度範囲<sup>16)</sup>に非常に近く、また、Film 1-30M の色度  $x, y$  は、Okazawa らの実験の鏡面反射率条件 1.0 の分類において GOLD の色度範囲と COPPER の色度範囲の境である色度約  $(x, y) = (0.52, 0.40)$ <sup>16)</sup>に非常に近くなっている。すなわち、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M の色度は金色認識に対応する色度であり、一方 Film 1-30M の色度は金色認識および銅色認識の両方に対応する色度である。

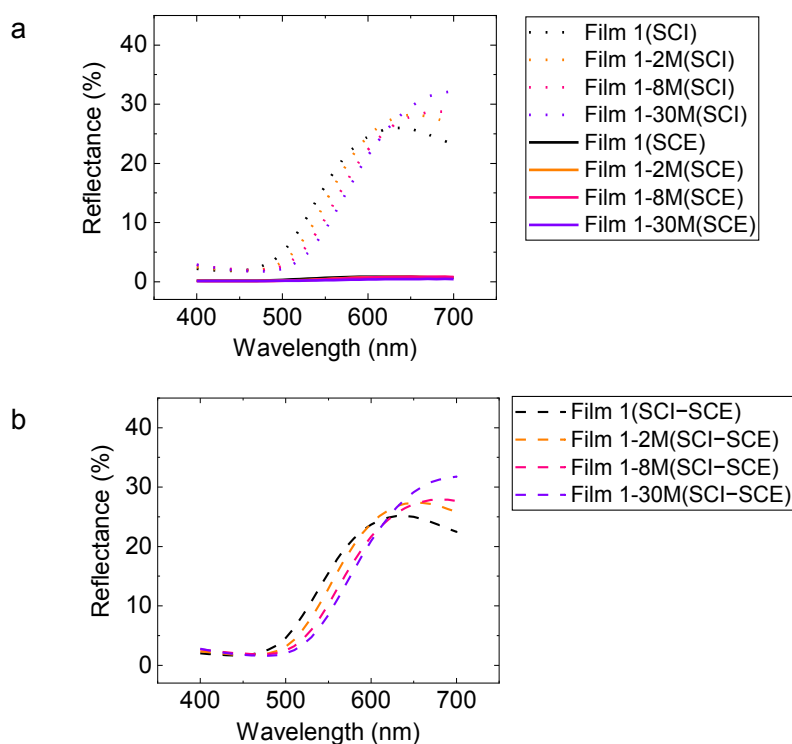


Fig. 4-4.4. 塗布膜の拡散反射および正反射スペクトル

黒色、橙色、桃色および紫色がそれぞれ Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M に対応する。a は SCI スペクトル（正反射+拡散反射）（点線）および SCE スペクトル（拡散反射）（実線）を示す。b は SCI-SCE スペクトル（正反射）（破線）を示す。SCI-SCE スペクトルは SCI スペクトル（正反射+拡散反射）から SCE スペクトル（拡散反射）を差し引くことで得た。測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)を用いておこなわれた。

Table 4-4.2. 塗布膜の測色結果

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h$	$x$	$y$
Film 1	46.4	14.6	50.9	74°	0.490	0.441
Film 1-2M	44.3	21.3	48.9	66°	0.509	0.424
Film 1-8M	41.4	24.5	43.1	60°	0.513	0.408
Film 1-30M	39.6	28.0	41.7	56°	0.525	0.398

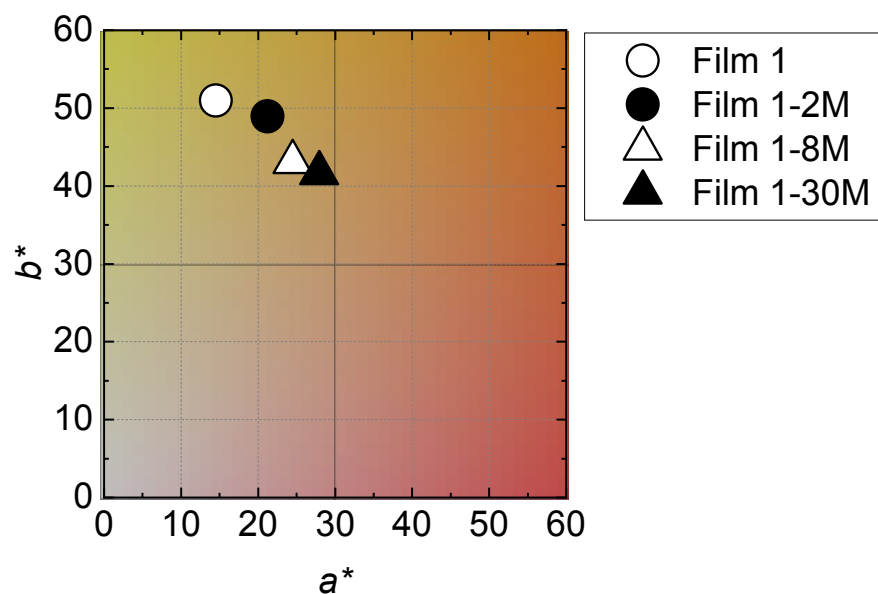


Fig. 4-4.5. 塗布膜の  $a^*$ ,  $b^*$  色度図

白丸、黒丸、白三角および黒三角がそれぞれ Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M に対応する。測定は分光測色計(Konica minolta CM-600d)の SCI モードを用いておこなわれた。

## 塗布膜の光学特性

Fig. 4-4.4 で示した正反射スペクトルは測定波長域が狭く、Film 1-30M のスペクトルのピーク位置がわからない。そこで顕微紫外可視近赤外分光光度計（JASCO Co., MSV-370）を用いて波長 850 nm までの正反射スペクトルを取得した。Fig. 4-4.6 に Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の正反射スペクトルを示す。3-4 節で既に述べたように、Film 1 の正反射スペクトルは、Film 1 が黄色（570~590 nm）、オレンジ（590~620 nm）、赤色（620~750 nm）の光をよく反射し、また緑色（495~570 nm）の光をわずかに反射することを示している。そのため Film 1 の正反射光の色は黄色となっていると考えられる。スペクトルの立ち上がり波長を比較すると、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれに対して 475、491、499 および 509 nm となっており、 $t$  が長いほどスペクトル形全体が長波長側へシフトした。そのため  $t$  が長いほど反射光のうち緑色領域の波長の割合が小さくなり、その結果  $t$  が長いほど塗布膜の反射光の色が黄色からオレンジ色へと変化したと考えられる。一方、最大反射率を比較すると、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれに対して 27%、31%、35% および 43% となっており、 $t$  が長いほど大きくなる結果を得た。

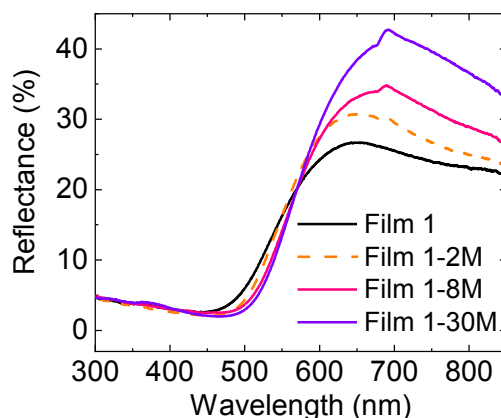


Fig. 4-4.6. 塗布膜の正反射スペクトル

黒色実線、橙色破線、桃色実線および紫色実線はそれぞれ Oligomer 1、Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M および Oligomer 1-30M に対応する。

次に、正反射スペクトルの長波長シフトおよび最大正反射率の違いの要因を調べるために、塗布膜の光学定数（屈折率および消衰係数）を測定した。Fig. 4-4.7a および 4-4.6b にそれぞれ、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルを示す。いずれの屈折率スペクトルのピーク位置も、対応する消衰係数スペクトルのピーク位置の長波長側となっていた。これは、一般の誘電体の性質における光の集団速度の波長分散に由来するものである。消衰係数スペクトルのピーク位置は Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれに対して 624、644、672 および 710 nm となっており、 $t$  が長いほどスペクトル全体が長波長側へシフトした。一方屈折率スペクトルも、 $t$  が長いほどスペクトル全体が長波長側へシフトした。屈折率のピーク値は Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれに対して 2.42、2.64、2.73 および 2.87 となっており、 $t$  が長いほど大きかった。また、消衰係数のピーク値は、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれに対して 1.52、1.77、1.75 および 1.94 であり、同様の傾向があった。

式 2-5.9 に示したように正反射率は屈折率と消衰係数に依存しており、屈折率もしくは消衰係数いずれかが高ければ正反射率は高い値をとる。Fig. 4-4.7c に示すように Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M のピーク反射率の計算値はそれぞれ 29%、34%、34% および 37% であり、実験値とよく一致した。また、ピーク波長は Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれに対して 618、628、661 および 698 nm となっており、実験結果と同様、 $t$  が長いほどスペクトル形全体が長波長側へシフトした。

以上の結果から、 $t$  に依存して塗布膜の反射光の色が黄色からオレンジ色へと変化する現象は、 $t$  の増加に伴い正反射スペクトルが長波長シフトすることに由来しており、またそのシフトは屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルが  $t$  に伴い長波長シフトすることが原因で生じることが示唆された。第1章で説明したように、光学定数（屈折率および消衰係数）が大きくなる波長は、注目する分子の遷移吸収波長付近となる。したがって、 $t$  が長いほど膜の屈折率スペクトルおよび消衰係数スペクトルが長波長へシフトする事実は、 $t$  が長いほど膜の遷移吸収波長が長波長シフトしていることを示す。そのシフトの原因は、 $t$  が長いほど分子量の増加に伴い重合体分子の有効共役長が長くなる（4-3 節を参照）ことであると考えられる。

次に、 $t$  が長いほど最大反射率が大きくなったことについて議論する。このことは、既述したように  $t$  が長いほど屈折率および消衰係数が大きいことに由来する。 $t$  が長いほど屈折率および消衰係数が大きいということは、 $t$  が長いほど誘電率が大きいことを示唆している。なぜ  $t$  が長いほど塗布膜の誘電率が大きいのか、ふたつ理由が考えられる。ひとつ目は、重合体分子の持続長である。重合度 20 程度までのチオフェン重合体分子において、分子の持続長さの増大に伴う  $\pi$  電子 1 つあたりの振動子強度の増強が報告されている<sup>6)</sup>。本研究の 3-メトキシチオフェン重合体においては、4-2 節にて  $t$  が長いほど重合体分子の分子量増大に伴い有効共役長が飽和せず長くなっていることが示唆されており、したがって持

続長も大きくなっていると考えられる。この持続長の増大により、モノマー単位あたりの振動子強度が大きくなり、誘電率の増大に至ったと考えられる。ふたつ目は、塗布膜中における重合体分子のラメラ微結晶の体積密度である。一般に、誘電率は注目している化学種の体積密度に比例する<sup>6)</sup>。後述のXRD スペクトルの説明で述べるように、本研究の3-メトキシチオフェン重合体塗布膜においては  $t$  が長いほどラメラ層間隔が狭くなっている。この層間隔の減少により、ラメラ微結晶の体積密度が増大し、そして誘電率の増大に繋がったものと考えられる。

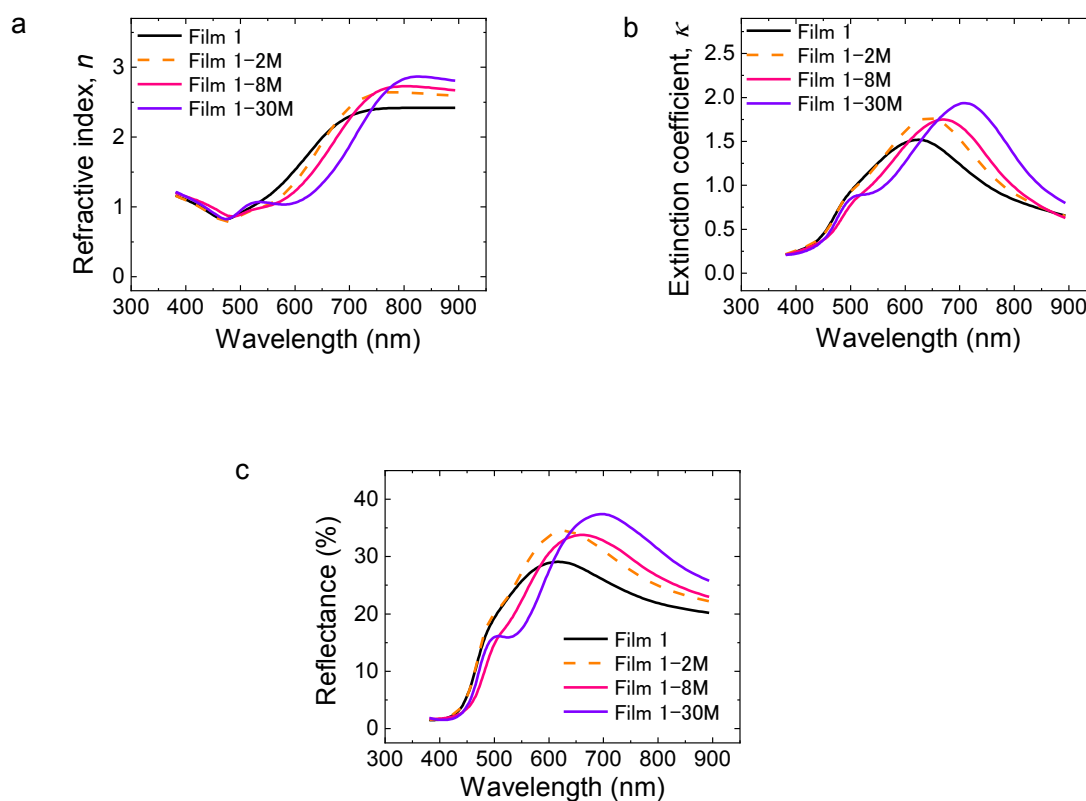


Fig. 4-4.7. 塗布膜の光学定数スペクトルおよび計算された正反射スペクトル  
 aが屈折率スペクトル、bが消衰係数スペクトル、cが屈折率および消衰係数から計算された正反射スペクトルである。黒色実線、橙色破線、桃色実線および紫色実線はそれぞれ Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M に対応する。

## 塗布膜のドーパント

Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M に対して SEM-EDX 測定をおこない、ドーパ率を見積もった。Table 4-4.3 に SEM-EDX 測定により得た Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M の S、Cl および Fe の原子数比を示す。なお1つの塗布膜サンプルに対して測定は3カ所でおこなわれ、表中の値はその平均値および標準偏差である。また、原子数の値は S の原子数で規格化した。Film 1 において Fe は塗布膜中にほとんど存在しないが、 $t$  の増加に伴い塗布膜に含まれる Fe の量は増加した。また、 $t$  の増加に伴い Cl の量もゆるやかに増加した。

Table 4-4.3. Film 1 シリーズの組成比

	S	Cl	Fe
Film 1	1.00	0.29 ± 0.01	0.01 ± 0.00
Film 1-2M	1.00	0.27 ± 0.01	0.02 ± 0.00
Film 1-8M	1.00	0.39 ± 0.01	0.05 ± 0.00
Film 1-30M	1.00	0.51 ± 0.00	0.14 ± 0.01

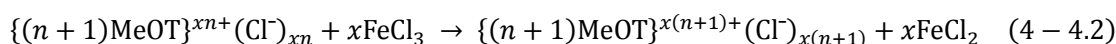
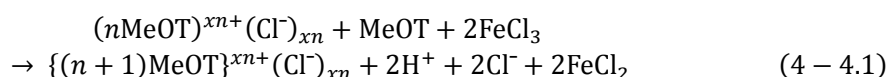
Table 4-4.3 から見積もられた Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれにおけるドーパント種別のドーパ率を Table 4-4.4 に示す。Film 1 のドーパント種はほぼ  $\text{Cl}^-$  のみであり、一方 Film 1-30M のドーパント種はほぼ  $\text{FeCl}_4^-$  であり、そして Film 1-2M と Film 1-8M には  $\text{Cl}^-$  と  $\text{FeCl}_4^-$  の両方が存在することが示された。また、 $t$  が長いほど  $\text{Cl}^-$  のドーパ率が小さく、 $\text{FeCl}_4^-$  のドーパ率が大きかった。

Table 4-4.4. 塗布膜のドーパント種別のドーパ率

	$\text{Cl}^-$	$\text{FeCl}_4^-$
Film 1	0.25 ± 0.02	0.01 ± 0.00
Film 1-2M	0.20 ± 0.01	0.02 ± 0.00
Film 1-8M	0.17 ± 0.02	0.06 ± 0.00
Film 1-30M	-0.03 ± 0.04	0.14 ± 0.01

筆者が知る限り、 $t$  を変えた文献においてドーパント種およびドーパ率については詳細に調べられておらず、そのため上述のこのようなドーパント種の  $t$  依存性について他に報告例は無い。本研究において発見されたこの現象について、下記のように考察した。すなわち、 $t$  の違いに由来して重合反応溶液中の  $\text{FeCl}_3$  濃度に違いが生じ、それにより  $\text{Cl}^-/\text{Fe}^{3+}$  比 ( $R$

値)に違いがでた結果、 $\text{FeCl}_4^-$ の生成されやすさに違いが生まれたと考えた。具体的には、 $t$ が短い場合、系内の $\text{FeCl}_3$ の初期濃度は大変高く、重合反応が進むにつれて $\text{FeCl}_3$ 濃度が減少していくのに対して、 $t$ が長い場合、酸化剤が滴下され $\text{FeCl}_3$ が供給されるもすぐに重合反応に消費されるので、系内の $\text{FeCl}_3$ 濃度は常に低いと想像される。一方、系中の $\text{Cl}^-$ 濃度および $\text{H}^+$ 濃度は、 $t$ が長い場合も短い場合も、式4-4.1の重合反応と式4-4.2のドーピング反応が進むにつれて増加していく<sup>7)</sup>。



ただし $\text{MeOT}$ は3-メトキシチオフェンユニットを表し、 $n$ は重合度を、 $x$ はドーピング率を表す。 $(n\text{MeOT})^{xn+}(\text{Cl}^-)_{xn}$ は、酸化数が $+xn$ であり重合度が $n$ である3-メトキシチオフェンオリゴマーに、 $xn$ 個のドーパントアニオン $\text{Cl}^-$ がドーピングされている状態を表す。Murataら<sup>8)</sup>は塩化鉄(III)の水溶液および水-エタノール混合溶液のラマン分光により、 $\text{HCl}$ を含む溶液中において塩化鉄(III)の形態が様々な条件により変化することを報告した。そこでは $R$ 値が高い溶液中もしくは低い誘電率の溶液中においては $\text{FeCl}_4^-$ が形成されやすいことが実験的に示された。この報告に従うならば、本研究の重合反応中において、溶液中の $\text{FeCl}_3$ 濃度が低いほど、 $R$ 値が高く、そのためより多くの $\text{FeCl}_4^-$ が生成されることが期待される。それに加えて、水や水-エタノール混合溶媒よりもアセトニトリルの方が低い誘電率をもつため、本研究の重合反応の溶媒であるアセトニトリル中において $\text{FeCl}_4^-$ はさらに形成されやすいと推定される。以上まとめると、 $t$ が長いほど系中の $\text{FeCl}_3$ 濃度が小さく、その結果 $\text{FeCl}_4^-$ が生成されやすくなり、 $\text{FeCl}_4^-$ が重合体分子へドーピングされやすくなる。一方、 $t$ が短いほど $\text{FeCl}_4^-$ が生成されにくいので、代わりに $\text{Cl}^-$ が重合体分子へドーピングされやすくなる。

第3章において塩化鉄(III)六水和物を用いた重合の場合、 $t$ が短いにもかかわらず重合体のドーパントは $\text{Cl}^-$ だけでなく $\text{FeCl}_4^-$ も存在した。一見するとこれは上記の $\text{FeCl}_4^-$ のドーピングされやすさと $t$ との関係のメカニズムと矛盾する。しかし、塩化鉄(III)六水和物のアセトニトリル溶液中よりも塩化鉄(III)無水和物のアセトニトリル溶液中の方が、重合反応中における高活性状態の $\text{FeCl}_3$ の濃度は高いと仮定すれば、矛盾なく解釈できる。この仮定は以下のモデルを考えると合理的である。塩化鉄(III)六水和物の水和水は中心の鉄(III)イオンと相互作用し、3-メトキシチオフェンとの反応を抑制すると予想される。しかしその水和水は時間経過とともに徐々にアセトニトリル溶媒中へと散逸するのでそれに伴い徐々に活性状態の $\text{Fe(III)}$ イオンもアセトニトリル溶液中へ放出されることが期待される。つまり、塩化鉄(III)六水和物を使用した場合、 $t$ が短いのに関わらず、水和水の効果により、 $t$ が長いとき

と同様の重合反応となった（言い換えれば、活性状態 Fe(III)イオン濃度の低い条件での重合反応となった）。これにより、ドーパントとしては  $\text{Cl}^-$  だけでなく  $\text{FeCl}_4^-$  も存在したものと考えられる。

## 塗布膜の XRD 測定

Fig. 4-4.8 に、Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M それぞれについて  $2\theta/\omega$  モードの Out-of-Plane 法で取得した X 線回折スペクトルを示す。いずれのスペクトルにも、(100) 面に帰属される  $2\theta = 8^\circ$  付近に大きなピークがあり、これは第 3 章と同様に考えると、エッジオン配向のラメラ (Fig. 3-4.7e) に対応する。 $24^\circ$  付近にブロードなわずかなピークは基板であるガラスに由来する。(020)面からの反射に対応する  $26^\circ$  付近のピークがみられないことから、いずれの塗布膜においても、膜中に含まれるラメラ微結晶の配向は、Fig. 3-4.7e のエッジオン配向が支配的であり、Fig. 3-4.7f のフェイスオン配向はほぼ存在しないと考えられる。

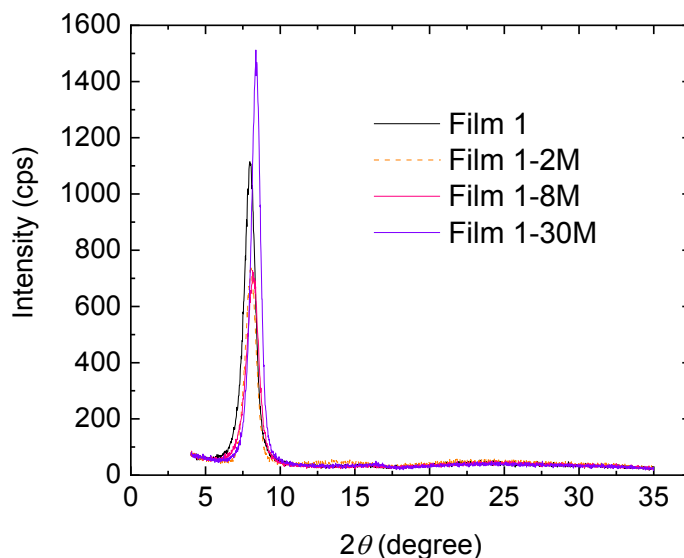


Fig. 4-4.8. 塗布膜の光沢領域の XRD スペクトル

塗布膜の光沢領域について薄膜 XRD 装置で測定した。黒色実線、橙色破線、桃色実線および紫色実線はそれぞれ Film 1、Film 1-2M、Film 1-8M および Film 1-30M に対応する。

次に、エッジオン配向のラメラ微結晶に対応するピークに注目する。各塗布膜の該当ピークのピーク位置、半値全幅およびピーク面積を Table 4-4.5 に示す。これらピークプロファイルはローレンツ関数フィッティングにより得た。さらに、式 2-5.10 および式 2-5.11 にピーク位置および半値全幅を代入することで D-spacing および結晶子サイズを見積もった。その結果も Table 4-4.5 に示す。

Table 4-4.5. エッジオン配向のラメラ結晶に対応するピークのプロファイル

	ピーク位置 $2\theta$ (degree)	半値全幅 $B$ (degree)	ピーク面積 (arb. Units)	D-spacing $d$ (nm)	結晶子サイズ $D$ (nm)
Film 1	7.96	0.86	1555	1.11	9.7
Film 1-2M	8.03	0.87	1036	1.10	9.6
Film 1-8M	8.16	0.96	1091	1.08	8.3
Film 1-30M	8.37	0.71	1732	1.06	13.1

ラメラ層間距離 D-spacing は  $t$  が長いほど狭くなった。一方、塗布膜の厚みを考慮しても、ピーク面積および結晶子サイズについて傾向はみられなかった。 $t$  が長いほどラメラ層間距離が狭くなった要因として、次の2つが考えられる。ひとつ目の要因は、重合体分子のレジオレギュラリティの違いである。塩化鉄(III)を用いた3-アルキルチオフェンの化学重合では、モノマー溶液へ塩化鉄(III)を加える速さ  $v$  がゆっくりであるほど重合体分子のレジオレギュラリティが高くなるという報告がある<sup>2, 3)</sup>。したがって、本研究においても、 $t$  が長いほど重合体分子のレジオレギュラリティが高くなっている可能性があり、そのことが結晶構造に違いを与えているかもしれない。もうひとつの要因は、ドーパントの種類の違いである。一般にポリアルキルチオフェンポリマーへ様々な大きさのドーパントをドーブしたとき、ドーパント種が大きいほどラメラ層間距離が広くなる傾向がみられている<sup>9-11)</sup>。FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>のファンデルワールス直径は0.74 nm であり<sup>12)</sup>、一方 Cl<sup>-</sup>のそれは0.35 nm である<sup>13)</sup>。ことを考慮すると、 $t$  が長い（つまり Cl<sup>-</sup>ドーブ率が小さく FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>ドーブ率が大きくなる）ほどラメラ層間距離は大きくなると期待されるが、本実験の結果はその逆だった。この結果を説明するために、Winokur らの報告を参照する。Winokur ら<sup>14)</sup>はポリ(3-オクチルチオフェン)およびポリ(3-ドデシルチオフェン)に I<sub>3</sub><sup>-</sup>をドーブし、ドーブ率が0.2 から0.5 へと増加するに伴いラメラ層間距離が徐々に減少することを発見した。この現象は、ラメラ層間に存在する I<sub>3</sub><sup>-</sup> が2つのポリマー主鎖の橋となり、その結果アルキル側鎖の互いのかみ合いが深まった（つまり層間距離が減少した）というモデルで説明された。本研究の3-メトキシチオフェン重合体と FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>の系においても FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> に重合体の主鎖を橋渡しする性質がある

が、 $\text{Cl}^-$ にはその性質が乏しいと仮定すると、 $\text{FeCl}_4^-$ ドーパ率が高いほどラメラ層間距離が狭くなる可能性が考えられる。

過去の報告において<sup>15)</sup>、MM2法を用いた分子モデル計算 (ChemBio3D Ultra 14, PerkinElmer) が3-メトキシチオフェン重合体について行われた。その結果、ラメラ中心からメトキシプロトンまでの距離はファンデルワールス半径を含めて0.566 nmであることがわかり、そしてその2倍が、測定されたラメラ層間距離1.13 nmと同じであった。このことは、既報の3-メトキシチオフェン重合体塗布膜中のラメラ微結晶において、隣接するラメラ層同士のメトキシ鎖は交互嵌合していないことを示している。この計算結果を踏まえた上で本研究のTable 4-4.5のD-spacing値を解釈すると、 $t = 2$ 秒の場合メトキシ鎖の交互嵌合はほぼ無いこと、および $t$ の増加に伴い徐々に嵌合が大きくなることが示唆される。なおこの $t$ の増加に伴う嵌合度合いの増加は、前段落での考察を支持する。

(100) ピーク面積および結晶子サイズに $t$ 依存性がないことは、 $\text{FeCl}_4^-$ ドーパントによる重合体の主鎖の橋渡し、ラメラ微結晶の形成を促進するわけではないことを示唆する。Yeeらは、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜への $\text{FeCl}_3$ のドーピングが秩序の増加を引き起こし、エッジオン結晶子ドメインを増加させることを示した<sup>10)</sup>。しかし、本研究の $\text{FeCl}_4^-$ ドーパントではそのような効果は観察されなかった。

## 第4章まとめ

本章では、塩化鉄(III)無水和物 $\text{FeCl}_3$ を酸化剤として用いた場合において酸化剤滴下時間条件 $t$ を変えて(2分、8分および30分)得られた3種類の3-メトキシチオフェン重合体およびその塗布膜の物性について、第3章のOligomer 1およびFilm 1(酸化剤滴下時間が2秒の場合に相当する)と比較しながら説明した。

滴下時間が2分、8分および30分の場合に得られた3-メトキシチオフェン重合体(それぞれOligomer 1-2M、Oligomer 1-8MおよびOligomer-30M)もまたOligomer 1と同様に水溶性であることが確認された。さらに、Oligomer 1-2MおよびOligomer 1-8Mの水溶液から作製された塗布膜(それぞれFilm 1-2MおよびFilm 1-8M)は金色調光沢を発現し、また、Oligomer-30Mの各水溶液から作製された塗布膜(Film 1-30M)は銅色調光沢を発現することが確認された。反射光の色は $t$ が2秒のとき黄色であり、 $t$ が長いほど赤色みを増し、 $t$ が30分のときオレンジ色であった。すなわち、酸化剤滴下時間を変化させるという簡単な操作だけで、塗布膜の光沢色を黄色からオレンジ色までコントロール可能であることが示された。

塗布膜の正反射スペクトル測定により、 $t$ が長いほど塗布膜の赤色みが強いことは、正反射スペクトルの長波長シフトによる緑色領域の反射光減少に帰属された。エリプソメトリ一測定により、正反射スペクトルの長波長シフトは屈折率スペクトルおよび消衰係数スペ

クトルの長波長シフトに由来することが確認された。これらスペクトルの長波長シフトの原因は、重合体の物性測定により、 $t$ 増加に伴う重合体の重合度および有効共役長の増加であることが示唆された。

塗布膜のピーク正反射率の大小関係は Film 1 (27%) < Film 1-2M (31%) < Film 1-8M (35%) < Film 1-30M (43%) であり、 $t$ が長いほど塗布膜のピーク正反射率が大きくなった。エリプソメトリー測定により、このことは $t$ が長いほど塗布膜の屈折率および消衰係数が大きくなることに由来することが確認された。屈折率および消衰係数の増大（つまり誘電率の増大）については2つ理由が考えられた。ひとつは $t$ 増加による重合体分子の持続長伸長に伴い期待される重合体分子振動子強度の増大であり、もうひとつは $t$ 増加にともなうラメラ微結晶層間距離減少により期待される塗布膜中の重合体分子密度の増大である。

SEM-EDX 測定により、 $t$ が長いほどドーパント種は  $\text{Cl}^-$  から  $\text{FeCl}_4^-$  へ変化する様子がみられた。また、塗布膜の XRD 測定により  $t$ が長いほどラメラ微結晶層間距離の減少がみられた。ラメラ微結晶層間距離の減少については2つ要因が考えられた。ひとつは $t$ 増加に伴い増加した  $\text{FeCl}_4^-$  ドーパントの結晶構造への影響であり、もうひとつは $t$ 増加に伴って期待される重合体分子レジオレギュラリティ増大の結晶構造への影響であった。

## 第4章の参考文献

- 1) Facchinatto, W. M.; Torres, B. B. M.; Balogh, D. T. One-Pot Synthesis of Poly-(3-hexylthiophene) with Variable Degrees of Molar Mass and Regioregularity. *J. Polym. Res.* **2016**, *23*, 187.
- 2) Torres, B. B. M.; Balogh D. T. Regioregular Improvement on the Oxidative Polymerization of Poly - 3 - Octylthiophenes by Slow Addition of Oxidant at Low Temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 3222-3228.
- 3) Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Jarvinen, H.; Hjertberg, T.; Inganas, O.; Wennerstrom, O.; Osterholm, J. E. Regioselective Polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with  $\text{FeCl}_3$ . *Macromolecules* **1994**, *27*, 6503-6506.
- 4) Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 22, 6555-6559.
- 5) Morisue, M.; Hoshino, Y.; Shimizu, M.; Tomita, S.; Sasaki, S.; Sakurai, S.; Hikima, T.; Kawamura, A.; Kohri, M.; Matsui, J.; Yamao, T. A metal-lustrous porphyrin foil. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10703-10706.
- 6) Vezie, M. S.; Few, S.; Meager, I.; Pieridou, G.; Dorling, B.; Ashraf, R. S.; Goni, A. R.;

- Bronstein, H.; McCulloch, I.; Hayes, S. C.; Campoy-Quiles, M.; Nelson, J. Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers. *Nature Mater.* **2016**, *15*, 746–753.
- 7) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv* **2014**, *4*, 24053–24058.
- 8) Murata, K.; Irish, D. E.; Toogood, G. E. Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 11. A Raman spectral study of aqueous iron(III) chloride solutions between 25 and 300 °C. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 3, 517-524.
- 9) Liang, Z.; Zhang, Y.; Souri, M.; Luo, X.; Boehm, A. M.; Li, R.; Zhang, Y.; Wang, T.; Kim, D.; Mei, J.; Marder S. R.; Graham, K. R. Influence of dopant size and electron affinity on the electrical conductivity and thermoelectric properties of a series of conjugated polymers. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 16495-16505.
- 10) Yee, P. Y.; Scholes, D. T.; Schwartz, B. J.; Tolbert, S. H. Dopant-Induced Ordering of Amorphous Regions in Regiorandom P3HT. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 17, 4929–4934.
- 11) Aubry, T. J.; Winchell, K. J.; Salamat, C. Z.; Basile, V. M.; Lindemuth, J. R.; Stauber, J. M.; Axtell, J. C.; Kubena, R. M.; Phan, M. D.; Bird, M. J.; Spokoyny, A. M.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J. Tunable Dopants with Intrinsic Counterion Separation Reveal the Effects of Electron Affinity on Dopant Intercalation and Free Carrier Production in Sequentially Doped Conjugated Polymer Films. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2001800.
- 12) Vijayakumar, V.; Zhong, Y.; Untilova, V.; Bahri, M.; Herrmann, L.; Biniek, L.; Leclerc, N.; Brinkmann, M. Bringing Conducting Polymers to High Order: Toward Conductivities beyond 105 S cm<sup>-1</sup> and Thermoelectric Power Factors of 2 mW m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900266.
- 13) Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3, 441-451.
- 14) Winokur, M. J.; Wamsley, P.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. Structural Evolution in Iodine-Doped Poly(3-alkylthiophenes). *Macromolecules* **1991**, *24*, 13, 3812-3815.
- 15) Tokuda, T.; Hoshino, K. Electropolymerized films of 3-methoxythiophene with a potential sweep-induced gold-like luster. *Polym. J.* **2016**, *48*, 1141-1149.
- 16) Okazawa, G.; Koida K.; Komatsu, H. Categorical properties of the color term “GOLD”. *Journal of Vision* **2011**, *11*, 8, 1-19.

## 総 括

本研究は、金属調光沢を発現する塗布膜を水溶液のドロップキャストにより得ることが可能な、水溶性 3-メトキシチオフェン重合体を開発することと、塩化鉄(Ⅲ)を酸化剤として用いた場合において酸化剤滴下時間が 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の色に与える影響を明らかにすることを目的とした。

第 3 章では、酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物および塩化鉄(Ⅲ)六水和物を用いた化学酸化重合による 3-メトキシチオフェン重合体を合成した。酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物および塩化鉄(Ⅲ)六水和物を用いた場合に得られた 3-メトキシチオフェン重合体(それぞれ Oligomer 1 および Oligomer 2) は水溶性であることが見出された。また、Oligomer 1 および Oligomer 2 の水溶液から作製された塗布膜(それぞれ Film 1 および Film 2) はそれぞれ金色調光沢および銅色調光沢を発現することが判明した。Film 1 に比べて Film 2 の赤色みが強いことは、正反射スペクトルのレッドシフトによる緑色領域の反射光減少に起因し、これは、Oligomer 1 に比べて Oligomer 2 の有効共役長が長く、それにより Film 1 に比べて Film 2 の遷移吸収波長が長波長シフトしたことに由来すると解釈された。また、塗布膜のピーク反射率の大小関係は Film 2 (40%) > Film 1 (27%) > Film 3 (既報の非水溶性の重合体を用いて作製された塗布膜、19%) であり、これは表面粗さの違いではなく、塗布膜の屈折率および消衰係数の大きさの違いに由来することが確認された。XRD 測定により、膜中に含まれるエッジオン配向ラメラ微結晶の量の大小関係は Film 2 > Film 1 > Film 3 であること、およびラメラ微結晶の層間距離 D-spacing は Film 2 < Film 1 < Film 3 であることが明らかになり、これら物性の違いが塗布膜の屈折率および消衰係数の違いの要因と考えられた。さらに第 3 章では他に、下記の物性についても明らかにされた。

- ・ Oligomer 1 の水溶性の要因はドーパント ( $\text{Cl}^-$  もしくは  $\text{FeCl}_4^-$ ) であること。
- ・ Oligomer 1 および Oligomer 2 には  $\text{FeCl}_3$  (酸化重合反応で使用されず余った酸化剤) および  $\text{FeCl}_2$  (酸化重合反応で生じた副生成物) が少量混入していること。
- ・ 少量混入している  $\text{FeCl}_3$  および  $\text{FeCl}_2$  が、Film 1 および Film 2 の中心にみられる光沢のないステイン領域の形成に寄与すること。
- ・ Film 1 および Film 2 に対して熱処理、低圧処理、低湿度処理のいずれかを施した場合、水溶性であった塗布膜が非水溶性へと変化し、さらに、塗布膜の色調変化(正反射スペクトルのブルーシフト) およびピーク反射率の低下がみられること。
- ・ Oligomer 1 および Oligomer 2 の水溶液は時間経過によりヒドロゲル化すること。

第 4 章では、酸化剤として塩化鉄(Ⅲ)無水和物を用いて、酸化剤滴下時間を変えて(2 分、8 分、30 分) 重合した 3 種類の 3-メトキシチオフェン重合体およびその塗布膜の物性

を、第3章の Oligomer 1 および Film 1（酸化剤滴下時間が2秒の場合に相当する）と比較しながら述べた。滴下時間が2分、8分、30分の場合に得られた3-メトキシチオフェン重合体（それぞれ Oligomer 1-2M、Oligomer 1-8M、Oligomer -30M）もまた Oligomer 1 と同様に水溶性であることが確認された。さらに、Oligomer 1-2M および Oligomer 1-8M の水溶液から作製された塗布膜（それぞれ Film 1-2M および Film 1-8M）は金色調光沢を発現し、また、Oligomer -30M の各水溶液から作製された塗布膜（Film 1-30M）は銅色調光沢を発現することが確認された。反射光の色は  $t$  が2秒のとき黄色であり、 $t$  が長いほど赤色みを増し、 $t$  が30分のときオレンジ色であった。すなわち、酸化剤滴下時間を変化させるという簡単な操作だけで、塗布膜の光沢色を黄色からオレンジ色までコントロール可能であることが示された。 $t$  が長いほど塗布膜の赤色みが強いことは、正反射スペクトルの長波長シフトによる緑色領域の反射光減少に起因し、この正反射スペクトルのレッドシフトは、 $t$  増加に伴う重合体の重合度および有効共役長の増加による塗布膜の遷移吸収波長のレッドシフトに由来することが示唆された。また、塗布膜のピーク正反射率の大小関係が Film 1 (27%) < Film 1-2M (31%) < Film 1-8M (35%) < Film 1-30M (43%) であること、つまり  $t$  が長いほど塗布膜のピーク正反射率が大きいことについては、表面粗さの違いに由来するのではなく、 $t$  が長いほど塗布膜の屈折率および消衰係数が大きいことに由来することが確認された。XRD 測定により、 $t$  が長いほど膜中に含まれるエッジオン配向ラメラ微結晶の層間距離 D-spacing が減少したことが明らかになった。この D-spacing の減少はラメラ微結晶の分子がより密に配列したことを表しており、このことが塗布膜の屈折率および消衰係数の大きさの違いの要因と考えられた。さらに、D-spacing が狭い塗布膜ほど Cl<sup>-</sup>イオンのドーピング率が減少し FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンのドーピング率が増加する傾向がみられたことから、FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンがラメラ微結晶の D-spacing を狭くする要因であることが示唆された。

本研究は、水溶性 3-メトキシチオフェン重合体を開発し、それら重合体が金属調光沢を発現することを明らかにしたため、3-メトキシチオフェン重合体の水溶性金属調光沢塗料としての社会実装可能性を示した。また、酸化剤滴下時間を変化させるという簡単な操作だけで水溶性 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の光沢を金色調から銅色調へと連続的に調整可能であることを明らかにした。このことは、3-メトキシチオフェン重合体を水溶性金属調光沢塗料へ応用する際の特長となるだろう。さらに、本研究で開発した 3-メトキシチオフェン重合体の塗布膜の反射率は、従来の 3-メトキシチオフェン重合体の塗布膜の中で最も高いことが見出された。今後の研究によりさらに正反射率を向上させれば、メタルエフェクト塗料と同等の反射率となる可能性がある。

今後は、重合体粉末に少量含まれる鉄化合物を除去する方法を検討することが必要である。鉄化合物の除去により、ステイン領域のない塗布膜が得られる可能性がある。もしもステイン領域のない均一な膜厚の薄膜を作製できれば、薄膜吸収スペクトル測定や薄膜エリ

プソメトリー測定等が可能となり、それにより水溶性 3-メトキシチオフエン重合体の光学物性の理解が深まる。このことは、現在黄色からオレンジ色の間にとどまっている塗布膜の色相コントロールの幅をさらに広げることにつながると考えられる。また、今後は  $^1\text{H NMR}$  スペクトル測定をおこない、重合体のレジオレギュラリティが塗布膜の結晶性や光学物性に与える影響について精査することも必要である。そのことは、塗布膜の正反射率のさらなる向上につながると考えられる。これらの取り組みにより、3-メトキシチオフエン重合の水溶性金属調光沢塗料としての社会実装化が加速されるものと期待される。

## 本研究に関する発表

### 【査読論文】

- 1) Tachiki, M.; Tagawa, R.; Hoshino, K. Oligo(3-methoxythiophene)s as Water-Soluble Dyes for Highly Lustrous Gold- and Bronze-like Metal-Effect Coatings and Printings. *ACS Omega* **2020**, *5*, 38, 24379–24388.
- 2) Tachiki, M.; Tsukada, S.; Hoshino, K. Effect of polymerization rate on the chemical and optical properties of solution-cast metal-like lustrous films of water-soluble 3-methoxythiophene oligomer dyes. *Dye and Pigments* **2021**, *190*, 109302.

### 【記事】

- 1) 星野勝義、立木美奈子、塚田学、“チオフェン重合体を用いた金色調・ブロンズ調の水溶性塗料の開発”、機能材料 2021 年 3 月号 vol.41、No. 3、pp 44-55
- 2) 星野勝義、立木美奈子、塚田学、“高分子量チオフェンオリゴマーを用いた金色調・ブロンズ調を発現する水性塗料の開発”、色材協会誌、*J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **94** [2] (2021) 6-12.

### 【学会発表】

1. 立木美奈子、田川麗央、星野勝義、“金属調光沢を発現する水溶性 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の作成と物性”、日本画像学会年次大会（通算 121 回目）、千葉大学、2018 年 6 月 19-21 日
2. Tachiki, M.; Hoshino, K. Effect of Polymerization Condition on the Color of Solution-Cast Metal-Like Lustrous Films of Water-Soluble 3-Methoxythiophene Oligomers. In International Conference on Advanced Imaging 2019, July 4, 2019, Chiba, Japan.
3. 立木美奈子、田川麗央、星野勝義、“金属調光沢を発現する水溶性 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の作製とその物性”、第 68 回高分子討論会、福井大学、2019 年 9 月 25-27 日

### 【特許】

1. 金色の光沢を有する膜が形成される塗工液及びその膜  
星野 勝義、立木 美奈子

特願 2018-155119

2. 塗工液および金属光沢膜

星野 勝義、立木 美奈子

特願 2020-030788

## 謝辞

本論文は、筆者が 2017 年 4 月から 2021 年 9 月までの 4 年半の間に社会人学生として、千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻物質科学コース星野・塚田研究室においておこなった研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、指導教員である星野勝義教授から、大変ご多忙の中、終始直接ご助言ならびにご指導を賜りました。また、温かく見守って頂いたことで、社会人生活と両立しながら自分のペースで学生として研究を進め、最終的に本論文をまとめるに至ることができました。心から深く感謝申し上げます。

同研究室の塚田学助教から、NMR 測定や GPC 測定をはじめとした様々な測定技術についてご指導頂き、また、実験方針や実験結果などについて日常のご助言を頂きました。さらに、発表会前等の緊張する場面においていつも励ましのお言葉を頂き勇気づけて頂きました。厚く感謝を申し上げます。

同研究室の学生の皆様から、研究室の装置の使い方を教えて頂き、また、実験結果について議論を交わして頂きました。研究室メンバーとして温かく受け入れて頂きまして、心より御礼申し上げます。

各章における分析、解析、観察及び考察などにおいて、ご指導及びご協力頂きました皆様に厚く感謝申し上げます。千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻物質科学コースの高原茂教授から、GPC 装置を使用させて頂き、また、機器購入においてご助言を頂きました。同コースの坂東弘之助教から、薄膜 XRD 装置の使い方および XRD スペクトルの解析方法についてご指導を頂きました。元千葉大学共用機器センター特任研究員の水津理恵様から、粉末 XRD 測定および薄膜 XRD 測定についてご指導ならびにご助言を頂きました。千葉大学共用機器センターの榊飛雄真准教授から、水溶性ゲルの形態観察についてご助言を頂き、また、凍結乾燥装置を使用させて頂きました。兵庫県立大学大学院生命理学研究科の西野有里助教、宮沢淳夫教授、ライカマイクロシステムズ株式会社の石原あゆみ様、伊藤喜子様、平成 29 年度第 3 回 ABis 電子顕微鏡トレーニングのクライオ SEM 観察デモンストラーションにおいて水溶性ゲルのクライオ SEM 観察をして頂きました。

本研究の一部は、コニカミノルタ科学技術振興財団からのコニカミノルタ画像科学奨励賞の研究助成によります。

最後に、私を温かく見守り、精神的に支えてくれた家族に心から感謝いたします。

2021 年 8 月 立木美奈子

## 付録

### 目次

A-1	Oligomer 1 $^1\text{H}$ NMR スペクトルのブロードニング解消の試み	2
A-2	Film 1、Film 2 および Film 3 の走査プローブ顕微鏡像の比較	7
A-3	Film 1、Film 2 の透過スペクトル測定	11
A-4	重合体粉末に少量混入している鉄化合物が水溶液スペクトル に与える影響の有無の確認	12
A-5	溶液中における重合体の状態についての考察	13

## A-1. Oligomer 1 $^1\text{H}$ NMR スペクトルのブロードニング解消の試み

第 2 章においても触れたが、既報<sup>1)</sup>において、過塩素酸鉄を用いて重合した 3-メトキシチオフェン重合体（本論文の第 3 章における Oligomer 3）の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル測定においては、重合体粉末を  $\text{DMSO-}d_6$  に溶解させ、さらに 3 日～1 か月静置させた溶液が試料として用いられた。これは、静置期間を設けず  $^1\text{H}$  NMR 測定をおこなった場合、得られたスペクトルにブロードニングが生じたことに起因する。例えば、Oligomer 3 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、チオフェン環 4 位プロトンに対応するピークは 4 種のトライアド構成 (TT-HH, TT-HT, HT-HH, HT-HT) に対応する 4 本のピークに分裂した状態 (7.16 7.15 7.14 および 7.13 ppm) で観測されたが、一方、試料の静置期間を設けなかった場合に得られたスペクトルにおいては、それら各ピークがブロードニングしており、その結果分裂していない状態で観測された。静置によるブロードニング解消のメカニズムは、静置期間中に  $\text{DMSO-}d_6$  溶液内において、はじめドーブ状態（ラジカルカチオンもしくはジラジカル）だった重合体分子が脱ドーブ状態へと徐々に変化するためだと考えられた。その一方、第 3 章で示した通り、Oligomer 1 および Oligomer 2 については、上記と同じ方法で調製した試料を用いたにもかかわらず、得られた  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにはいずれともブロードニングがみられた。第 4 章で説明した通り  $t$  が重合体分子のレジオレギュラリティ（すなわちトライアド構成のうち HT-HT 構成の多さ）に影響を与えることが期待されているが、これらの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルのブロードニングのため本稿においてその真偽は明らかにされなかった。今後解明されるには、これらのブロードニングを解消する方法が必要である。その第一歩として、Oligomer 1 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルのブロードニング解消について検討したので、以下に報告する。

一般に、ラジカルや常磁性金属などの常磁性物質が NMR スペクトルのブロードニングの原因となる。我々は本研究の第 3 章でみられたブロードニングの要因として次の 2 つを考えた。

1. 第 3 章の NMR 測定で使用した試料は、重合体分子を  $\text{DMSO-}d_6$  に溶解させ 3 日静置させることで脱ドーブさせたものである。Oligomer 1 の場合、この方法では重合体分子の脱ドーブが不完全であり、つまり試料内にドーブ状態の重合体分子（ラジカルカチオンもしくはジカチオン）が存在したのかもしれない。そしてこの常磁性物質がブロードニングの原因となった可能性がある。
2. 第 3 章で述べた通り、本研究の合成によって得られた重合体粉末には  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  が少量存在している。これら常磁性物質がブロードニングの原因となった可能性がある。

そこで、さらなる脱ドーブの進行を期待して、Oligomer 1 を  $\text{DMSO-}d_6$  に溶解させた後の静置について、静置期間を延長したサンプル、および静置温度を上昇させたサンプルについて  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを取得した。また、ヒドラジン還元処理により脱ドーブさせた

Oligomer 1 についても  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを取得した。そして、 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  による影響を除くために、Oligomer 1 の塗布膜である Film 1 の光沢領域のみをスパチュラで削り剥すことで得た粉末についても  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを取得した。以下では、Table A-1.1 に示したサンプル名を用いることにする。サンプル溶液濃度は 10 mg/mL とした。測定装置として 400 MHz NMR (Bruker、Bruker AVANCE III-400M) を用いた。積算回数は 128~198 回であった。

Table A-1.1.  $^1\text{H}$  NMR スペクトル測定 of サンプル一覧

サンプル名	調製方法
Sample A	Oligomer 1 を $\text{DMSO-}d_6$ に溶解して室温で 2 日静置した溶液 (従来の条件のサンプル)
Sample B	Oligomer 1 を $\text{DMSO-}d_6$ に溶解して室温で 8 日静置した溶液
Sample C	Oligomer 1 を $\text{DMSO-}d_6$ に溶解して室温で 2 か月静置した溶液
Sample D	Oligomer 1 を $\text{DMSO-}d_6$ に溶解して $50^\circ\text{C}$ で 7 時間静置した溶液
Sample E	ヒドラジン還元処理により脱ドーブさせた Oligomer 1 を $\text{DMSO-}d_6$ に溶解して室温で 2 時間静置した溶液
Sample F	Oligomer 1 の塗布膜である Film 1 の光沢領域 ( $\text{FeCl}_3$ や $\text{FeCl}_2$ は存在しない) をスパチュラで削り剥すことで得た粉末を、 $\text{DMSO-}d_6$ に溶解して室温で 1 か月静置した溶液

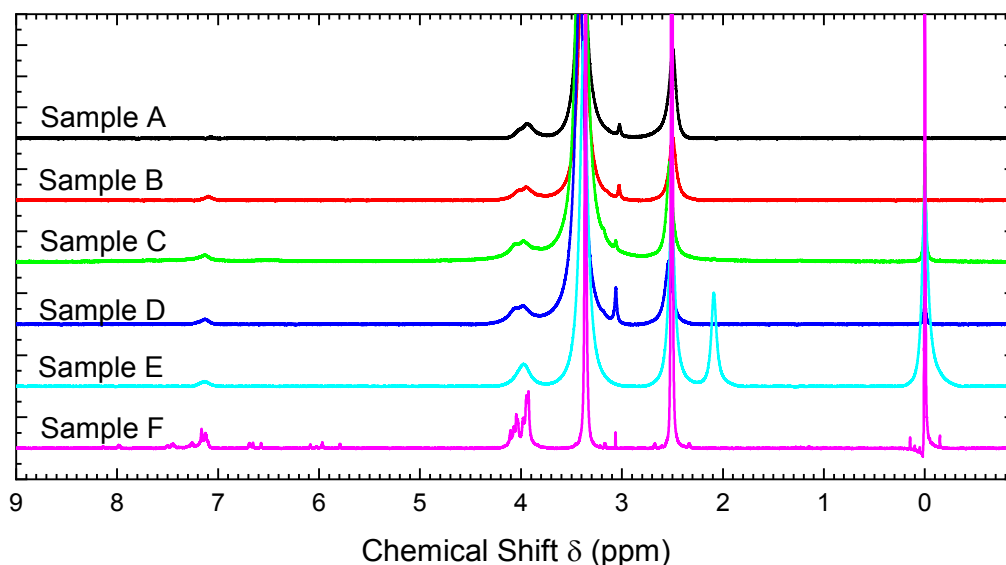
Fig. A-1.1. Sample A~F の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

Fig. A-1. 1 に Sample A~F の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。メトキシ基のプロトンに対応する 4.0 ppm 付近のピークおよびチオフェン環 4 位プロトンに対応する 7.1 ppm 付近のピークに注目して Sample A~F のスペクトルを比較したところ、ブロードニングが解消されたのは Sample F のみであった。このことからブロードニングの要因は、本研究の重合体粉末に少量含まれる  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  (常磁性物質) であったことが明らかになった。なお、Sample E のブロードニングの原因は、 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{FeCl}_2$  のヒドラジン還元により生成した金属鉄 (常磁性物質) が Sample E に含まれていることと考えられる (第 3 章参照)。なお 0.00 ppm、2.09 ppm、2.50 ppm、3.33 ppm のピークはそれぞれテトラメチルシラン (標準物質)、アセトン、DMSO、水のプロトンにそれぞれ由来すると考えられる<sup>2)</sup>。

ここから、Sample F のスペクトルについて考察する。Fig. A-1.2 に Sample F の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの拡大図を示す。既報<sup>1)</sup>の 3-メトキシチオフェン重合体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいてチオフェン環 4 位プロトンのトライアド構成 (TT-HH、TT-HT、HT-HH、HT-HT) を示すピークがそれぞれ 7.16、7.15、7.14 および 7.13 ppm に存在したことを踏まえると、Fig. A-1.2.においては 7.16、7.15、7.13、7.12 ppm のピークがチオフェン環 4 位プロトンのトライアド構成に対応すると考えられる。ただし、それらは 7.12 ppm および 7.11 ppm の不明なピークと重なっており、ピークフィット等による定量分析は困難である。しかしながら、不明ピークとの重なりを差し引いても明らかに 7.16 ppm ピークが最も大きいことから、Oligomer 1 のトライアド構成としては TT-HH が最も多いと推定される。

次に末端チオフェン環のプロトンピークに注目する。3-メトキシチオフェンの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )) を取得したところ、チオフェン環 2 位、4 位、5

位プロトンのピークはそれぞれ 6.57 ppm (dd,  $J = 3.2$  Hz and 1.6 Hz)、6.77 ppm (dd,  $J = 1.6$  Hz and 5.2 Hz) および 7.42 ppm (dd,  $J = 3.2$  Hz and 5.2 Hz) であった。このことを踏まえると、Fig. A-1.2.における 6.68 ppm (d,  $J = 5.3$  Hz) と 7.26 ppm (d,  $J = 5.2$  Hz) のピークは、それぞれ重合体分子の末端に位置する末端チオフェン環の 4 位と 5 位のプロトンにそれぞれ対応すると考えられる。また、6.57 ppm (s) は末端チオフェン環の 2 位プロトンと考えられ、それに対応する 4 位プロトンは 6.66 ppm (s) である可能性がある。なおこの 2 つのピークは J カップリング ( $J = 1.6$  Hz) によりダブルットとなることが期待されるが、その分裂はみられていない。分裂幅  $J = 1.6$  Hz は 0.004 ppm に相当し、これはピーク幅より狭いため分裂が観測されなかったと考えられる。

最後に、メトキシ基プロトンピークについて注目する。3-メトキシチオフェンモノマーの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )) においてメトキシ基プロトンピークは 3.74 ppm (s) に存在したことを踏まえると、3.9 ppm~4.1 ppm のマルチピークがメトキシ基プロトンであると考えられる。分子構造に基づけば、4 位プロトンピークとメトキシ基のプロトンピークの積分値比は 1:3 となると予想されたが、実際は 1:4.17 となった。このことから、3.9 ppm~4.1 ppm 付近のマルチピークはメトキシ基のプロトン由来のピークと由来不明のピークで構成されると考えられる。ただしこの考察は、前段落の帰属 (すなわち、4 位プロトンに対応するのは 6.66 ppm から 7.12 ppm のピークである) が正しいと仮定した上でおこなわれていることに注意されたい。

5.8~6.1 ppm および 8.0~8.2 ppm のピークについては帰属できなかった。

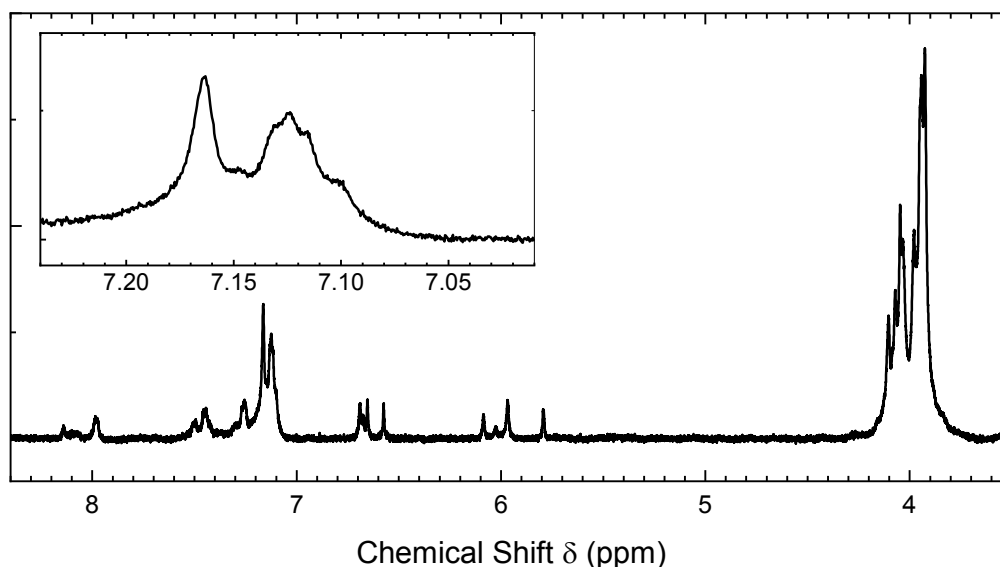


Fig. A-1.2. Sample F の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの拡大図

## 付録 A-1 の参考文献

- 1) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24053– 24058.
- 2) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.

## A-2. Film 1、Film 2 および Film 3 の走査プローブ顕微鏡像の比較

第3章において Film 1 および Film 2 の 3  $\mu\text{m}$  四方の走査プローブ顕微鏡像を示し、構造色を発現するような周期的な構造は存在しないことを説明した。ここでは、Film 1、Film 2 および Film 3 の 1  $\mu\text{m}$  四方の走査プローブ顕微鏡像を示し、構造の詳細について説明する。なお測定に用いた装置、走査モード、カンチレバーは本論と同じである。(装置: SII, SPA300、走査モード: ダイナミック・フォース・モード (DFM: Dynamic Force Mode)、カンチレバー: 日立ハイテクサイエンス SI-DF3 (先端半径 10 nm、開き角 15°))

Fig. A-2.1 に Film 1、Film 2 および Film 3 の 1  $\mu\text{m}$  四方の走査プローブ顕微鏡像を示す。Film 1 と Film 2 は粒状の表面構造を示し、一方 Film 3 は細長いフィブリル構造から形成されていることが特徴的である。

走査プローブ顕微鏡像上では Film 3 のフィブリル太さはおおよそ 20~30 nm であるが、AFM カンチレバー先端直径と角度と考慮してみせかけのフィブリル太さを補正する(後述)ことにより、Film 3 のフィブリルの太さはおおよそ 5~10 nm であると見積もられた。重合体主鎖のチオフェンユニットあたりの長さは 0.38~0.39 nm であること<sup>2,3)</sup>と、Oligomer 3 の重量平均重合度が 20.4 であること<sup>1)</sup>から、Oligomer 3 の重合体主鎖の長さは約 8 nm であると見積もられ、これはほぼ Film 3 のフィブリルの太さと同程度である。過去のポリ 3-ヘキシルチオフェンのナノファイバー<sup>4-6)</sup>と同様に、フィブリル中において Oligomer 3 の重合体分子は、フィブリル長軸に対して垂直方向な向きに重合体分子長軸が向いて、スタッキングしている可能性が考えられる。

一方、Film 1 および Film 2 の走査プローブ顕微鏡像上での粒子径は 10~20 nm であり、それを基に補正された粒子径は 1~5 nm 程度であると見積もられた。Film 1 および Film 2 内の重合体主鎖の長さは、Oligomer 1 および Oligomer 2 の重量平均重合度(それぞれ 17.8 および 19.5) から、7~8 nm と計算されており、おおむね粒子径と同程度である。

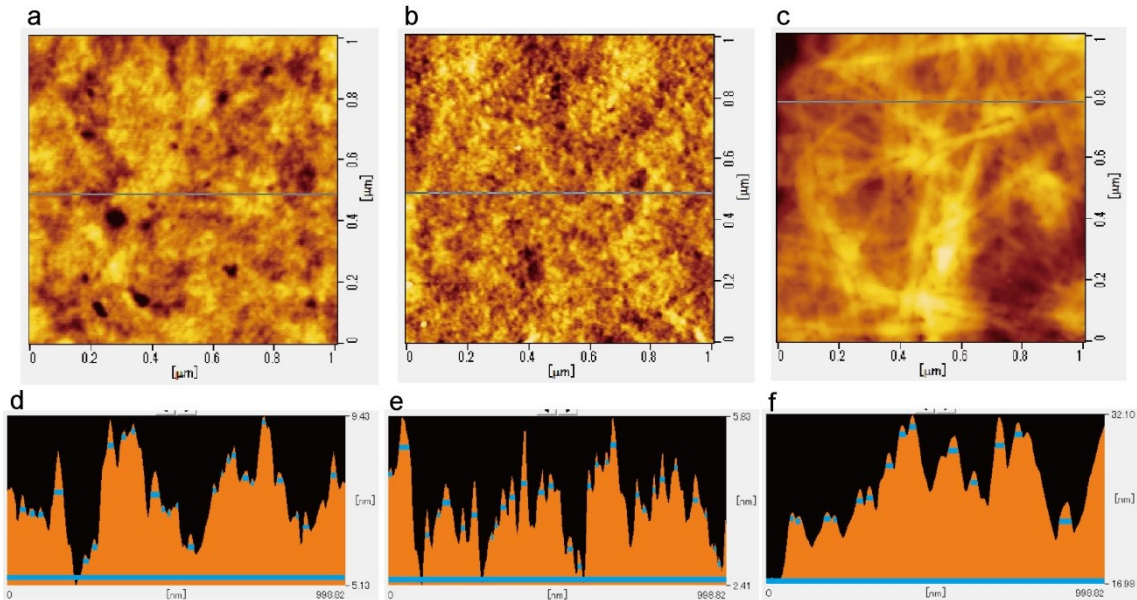


Fig. A-2.1. 塗布膜の走査プローブ顕微鏡像と断面プロファイル

a-c が走査プローブ顕微鏡像であり、d-f が断面プロファイルである。a、d が Film 1 に、b、e が Film 2 に、c、f が Film 3 に対応する。水色で示すバーの平均値が、粒子径（Film 1 および Film 2 の場合）とフィブリル太さ（Film 3 の場合）を示すと想定した。

#### フィブリル太さおよび粒子径の補正方法

走査プローブ顕微鏡で取得される像は、カンチレバーのチップ先端の描く軌跡そのものを表す。もしチップが理想的な場合（つまり太さがない場合）、移動するチップ先端の描く軌跡がそのまま試料表面形状を表す。しかしながら現実のチップには太さがあるため、走査プローブ顕微鏡で取得される像は試料表面形状をそのまま表さず、チップの形の影響を受ける。

いま、半径  $R$  の球形サンプルについて走査プローブ顕微鏡像を取得することを考える。チップは円錐形でありかつ先端が球形であるとし、先端半径を  $r$ 、チップ先端の開き角度を  $\theta$  としたとき、走査プローブ顕微鏡像上での球形サンプルの半径  $D$  は幾何学的には次式で与えられる。

$$D = 2\sqrt{rR} \quad \text{for } R < r \quad (\text{A2.1})$$

$$D = R \frac{1 + \sin\theta}{\cos\theta} + r \frac{1 - \sin\theta}{\cos\theta} \quad \text{for } R > r \quad (\text{A2.2})$$

式 A2.1 および式 A2.2 を用いて横軸に球形サンプルの直径  $2R$ 、縦軸に走査プローブ顕微鏡上での球形サンプルのみかけの直径  $2D$  をプロットしたのが Fig. A-2.2 である。ただし、計算には実際に使用したカンチレバーの情報 ( $r = 10 \text{ nm}$ 、 $\theta = 15^\circ$ ) を用いた。本実験では、走査プローブ顕微鏡像からえられた見かけ上のフィブリル太さおよび粒子径を  $2D$  とし、Fig. A-2.2.において  $2D$  に対応する  $2R$  を補正されたフィブリル太さおよび粒子径とした。

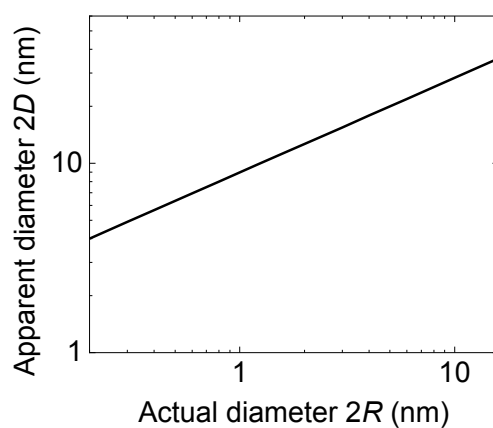


Fig. A-2.2. 球形サンプルの走査プローブ顕微鏡像上での直径と実際の直径の関係式 A2.1 および式 A2.2 を用いて計算した。ただし、実際に使用したカンチレバーの情報 ( $r = 10 \text{ nm}$ 、 $\theta = 15^\circ$ ) を用いた。

## 付録 A-2 の参考文献

- 1) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24053–24058.
- 2) Grévin, B.; Rannou, P.; Payerne, R.; Pron, A.; Travers, J. P. Multi-Scale Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Self-Organized Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Films. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7097–7102.
- 3) Kasai, H.; Tanaka, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Kawai, T.; Nakanishi, H. STM Observation of Single Molecular Chains of  $\pi$ -Conjugated Polymers. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 696–697.
- 4) Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Pron, A. Effect of Macromolecular Parameters and Processing Conditions on Supramolecular Organization, Morphology and Electrical Transport Properties in Thin Layers of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Synth. Met.* **2006**, *156*, 815–823.
- 5) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Toney, M. F. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312–3319.
- 6) Kim, D. H.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Kim, S.; Cho, K. Solvent Vapor-Induced Nanowire Formation in Poly(3-hexylthiophene) Thin Films. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 834–839.

### A-3. Film 1、Film 2 の透過スペクトル測定

第3章の Film 1 および Film 2 の透過スペクトルを紫外可視分光光度計(HITACHI, Model UV-3600)を用いて測定した。その結果を Fig. A-3.1 に示す。いずれの塗布膜の透過率は可視域において 0.07% 以下であり、塗布膜は可視光をほぼ透過しないことがわかった。

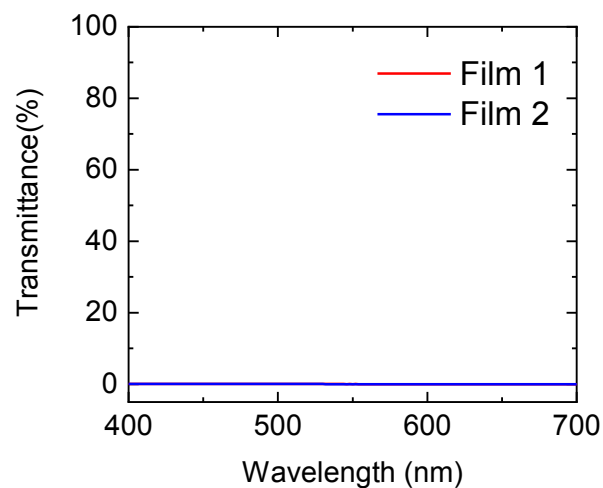


Fig. A-3.1. Film 1 および Film 2 の透過スペクトル  
赤色実線および青色実線がそれぞれ Film 1 および Film 2 に対応する。

#### A-4. 重合体粉末に少量混入している鉄化合物が水溶液スペクトルに与える影響の有無の確認

第3章3-5節において、Oligomer 1 および Oligomer 2 には  $\text{FeCl}_3$ （酸化重合反応で使用されず余った酸化剤）および  $\text{FeCl}_2$ （酸化重合反応で生じた副生成物）が少量混入していることが示唆された。ここでは、これら  $\text{FeCl}_3$  および  $\text{FeCl}_2$  が、3-3 節で示した Oligomer 1 および Oligomer 2 の水溶液のスペクトルに与える影響の有無を確認する。

まず Oligomer 1 および Oligomer 2 から塗布膜 Film 1 および Film 2 を作製し、それら塗布膜の光沢領域（ $\text{FeCl}_3$  および  $\text{FeCl}_2$  は存在しない）をスパチュラで削り剥すことで、 $\text{FeCl}_3$  および  $\text{FeCl}_2$  が混入していない重合体粉末を得た。Film 1 および Film 2 の光沢領域粉末をそれぞれ Powder 1 および Powder 2 と以下では記す。つぎに Powder 1 および Powder 2 それぞれの希釈水溶液（重合体濃度 0.02 mg/mL）を調製し、吸収スペクトルを測定した。

Powder 1 および Powder 2 の希薄水溶液の吸収スペクトルを Fig. A-4.1 に示す。また、比較のため、Oligomer 1 および Oligomer 2 の希釈水溶液の吸収スペクトルも示す。Powder 1 および Powder 2 のスペクトルは、Oligomer 1 および Oligomer 2 のスペクトルと一致しており、このことから少量混入している  $\text{FeCl}_3$  および  $\text{FeCl}_2$  は Oligomer 1 および Oligomer 2 の吸収スペクトル形に影響を与えないと考えられる。

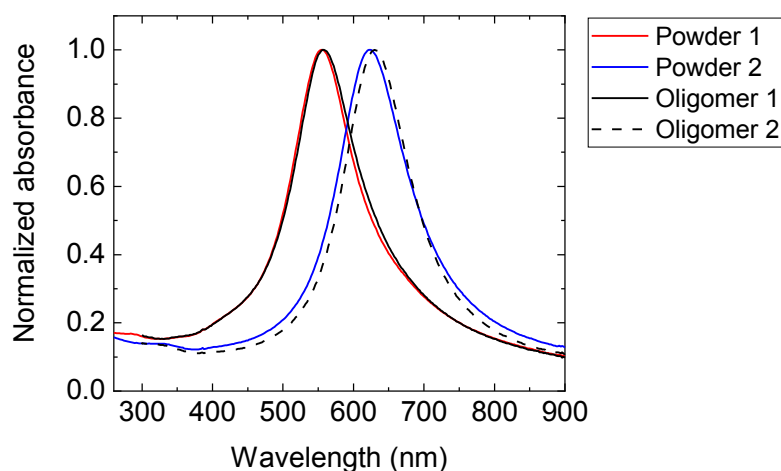


Fig. A-4.1. 重合体の希薄水溶液の吸収スペクトル  
赤色実線、青色実線、黒色実線および黒色破線がそれぞれ Powder 1、Powder 2、Oligomer 1 および Oligomer 2 に対応する。(重合体濃度 0.02 mg/mL)

## A-5. 溶液中における重合体の状態についての考察

既報<sup>1)</sup>では、 $\text{ClO}_4^-$ イオンドープ3-メトキシチオフェン重合体を、様々なDN（ドナー数、溶媒の極性を表す尺度）の溶媒（ジクロロメタン（DN=0）、ニトロメタン（DN=2.7）、アセトニトリル（DN=14.1）、水（DN~33））に溶解させ、各溶液の吸収スペクトルから溶液中の重合体の状態について考察がされた。ここでは第3章のOligomer 1 および Oligomer 2 の希薄水溶液およびジクロロメタン溶液の吸収スペクトルを比較し、溶液中における重合体の状態について考察する。

一般に、アニオンドープ状態は、共役高分子の酸化によりつくられており、それはラジカルカチオン（ポーラロン）およびジカチオン（バイポーラロン）であると考えられている。オリゴチオフェンにおいては、ラジカルカチオンおよびジカチオン状態の他に、ラジカルカチオン $\pi$ ダイマーの存在についても議論されている。Hill ら<sup>2)</sup>は重合反応が進まないよう末端処理されたオリゴチオフェン（重合度  $n=2, 3$ ）をアセトニトリル中の電気酸化により合成した。彼らはアセトニトリル溶液の吸収スペクトルの温度および濃度依存性について調べ、その結果、予想されていた非会合ラジカルカチオンおよび非会合ジカチオンに加えて、会合したラジカルカチオンすなわちラジカルカチオン $\pi$ ダイマーの存在を明らかにした。このダイマーはペアスピンを持っており、ラジカルカチオンの二量体化により形成されたと仮定されている。つまり、 $2\text{-oligothiophen}^+ \rightleftharpoons (\text{oligothiophene})_2^{2+}$ である。Yu ら<sup>3)</sup>はメトキシ基をもつ末端処理オリゴチオフェンを合成し（ $n=2\sim 6$ ）、それらを電解酸化することでオリゴチオフェンのラジカルカチオンを用意した。各ラジカルカチオンのアセトニトリル溶液およびジクロロメタン溶液について、それぞれ紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、ピーク位置に違いが見出された。この結果は、オリゴチオフェンのラジカルカチオンは、アセトニトリル中では主に $\pi$ ダイマー状態をとり、一方ジクロロメタン中では主に非会合状態をとることに起因すると解釈された。 $\pi$ ダイマーは主に極性溶媒中で形成される。これは、極性溶媒中の方が電荷が分散され、 $\pi$ ダイマーを構成するラジカルカチオン間のクーロン反発が最小化されるからだと考えられている。それに対して、極性の低い溶液中では、ラジカルカチオンが主に非会合状態となる。また、オリゴチオフェンの主鎖が長いほど $\pi$ ダイマーが形成されやすいという報告<sup>4)</sup>がある。さらに、水溶性オリゴチオフェン（ $n=2, 4$ ）が水中で $\pi$ スタックをつくることが示されている<sup>4)</sup>。これら過去の報告から、本研究の重合体（ $n > 10$ ）は高極性溶媒である水（DN~33）中においては $\pi$ ダイマー（もしくは $\pi$ スタック）状態となっていると考えられ、すなわち、第3章3-3節および付録A-4節で示したOligomer 1 および Oligomer 2 の希薄水溶液の吸収スペクトルはラジカルカチオン $\pi$ ダイマー（もしくは $\pi$ スタック）状態に対応するものであると考えられる。また、過去の報告においては、ラジカルカチオン $\pi$ ダイマー（もしくは $\pi$ スタック）の吸収ピークは、非会合ラジカルカチオンもしくはジカチオンに対応する吸収ピークの短波長側に観測されていることも考慮すると<sup>2, 3)</sup>、Oligomer 1 および Oligomer 2 を低極性溶媒であるジク

ロロメタン (DN=0) に溶解させた場合、主に非会合ラジカルカチオンもしくはジカチオンに対応する吸収ピークが観測され、また、それらピークの短波長側にラジカルカチオン  $\pi$  ダイマー（もしくは  $\pi$  スタック）吸収ピークが観測されると予想される。そこで、Oligomer 1 および Oligomer 2 のジクロロメタン溶液の吸収スペクトルを取得し、希薄水溶液の吸収スペクトルと比較することで、それらのことを確認した。

まず  $\text{FeCl}_3$ （酸化重合反応で使用されず余った酸化剤）および  $\text{FeCl}_2$ （酸化重合反応で生じた副生成物）の影響を避けるために、付録 A-4 節と同様にして、Film 1 および Film 2 の光沢領域を削りとり、Powder 1 および Powder 2 を得た。つぎに低極性溶媒であるジクロロメタンを溶媒として Powder 1 および Powder 2 の希薄溶液を調製し、吸収スペクトルを測定した。このとき、重合体はジクロロメタンに対して溶解性が非常に低いため、およそ重合体粉末 1 mg にジクロロメタン 10 mL 程度を加えて 30 秒程度の短時間の超音波分散でわずかに溶解させ、溶解していない微粒子を除去した状態で測定した。比較のため、ヒドラジン還元処理により脱ドーピングさせた Oligomer 1 についても同様にしてジクロロメタン希薄溶液を調製し、吸収スペクトルを測定した。なお希薄水溶液の吸収スペクトルの測定方法は付録 A-4 節ですでに説明した。

Fig. A-5.1 に Powder 1 および Powder 2 のジクロロメタン溶液および水溶液の吸収スペクトルを示す。比較のため、ヒドラジン還元処理により脱ドーピングされた Oligomer 1 のジクロロメタン溶液の吸収スペクトルについても示す。水が高極性溶媒であることから、水中で重合体はラジカルカチオン  $\pi$  ダイマー状態（または  $\pi$  スタック状態）となっていると考えられる。Fig. A-5.1a および Fig. A-5.1b の水溶液のスペクトル形は幅広い 1 つのピークとなっており、アセトニトリル中においてラジカルカチオン  $\pi$  ダイマーを形成する 4 つのメトキシ基をもつチオフェン誘導体重合体のスペクトル形も同様の形をしている<sup>3)</sup>ことも、この仮説を支持する。一方、水溶液のスペクトル形とは異なり、Fig. A-5.1c および Fig. A-5.1d のジクロロメタン溶液のスペクトル形は複数のピークから構成されている。ジクロロメタンが低極性溶媒であることを考えると、ジクロロメタン中では重合体は主に非会合ラジカルカチオン状態もしくはジカチオン状態となっていると考えられるため、Fig. A-5.1c の Powder 1 のジクロロメタン溶液のスペクトルを主に構成する波長 600~760 nm の複数のピークが、非会合ラジカルカチオンもしくはジカチオン状態に対応すると考えられる。これらの短波長側である波長 558 nm に、わずかなピークがみられており、これは Fig. A-5.1a の Powder 1 の水溶液の吸収ピークと一致することから、ラジカルカチオン  $\pi$  ダイマー状態（もしくは  $\pi$  スタック状態）に対応すると考えられる。なお、波長 516 nm にみられるわずかなピークは、Fig. A-5.1e の脱ドーピング Oligomer 1 の吸収ピークと波長が同じであるため、中性状態の重合体の  $\pi$ - $\pi^*$  吸収に対応すると考えられる。

同様にして、Fig. A-5.1d の Powder 2 のジクロロメタン溶液のスペクトルにおいては、スペクトルを主に構成する波長 700~900 nm のピークが非会合ラジカルカチオン状態もしくはジカチオン状態に対応し、波長 620 nm 付近の吸収がラジカルカチオン  $\pi$  ダイマー状

態（もしくは $\pi$ スタック状態）に対応すると考えられる。非会合ラジカルカチオンもしくはジカチオン状態に対応するピーク群の波長が Powder 1 に比べて Powder 2 の方が長波長となっていることは、Oligomer 1 に比べて Oligomer 2 の方が重合度が大きくそのため有効共役長が長いことと矛盾しない。なお Fig. A-5.1d の Powder 2 のジクロロメタン溶液の吸収スペクトルにおいて 270 nm 付近にピークがみられるが、由来は不明である。チオフェンオリゴマー（ $n = 3\sim 5$ ）の吸収スペクトルには 400 nm 付近の  $\pi\text{-}\pi^*$  吸収の他に 250 nm 付近にも吸収がある<sup>5, 6)</sup>ことから、中性状態の Oligomer 2 の吸収に対応する可能性がある。また、 $\text{FeCl}_4^-$  イオンの吸収はおよそ波長 242、316、364 nm にみられるという報告<sup>7, 8)</sup>から、Oligomer 2 のドーパントである  $\text{FeCl}_4^-$  イオンの吸収の寄与も考えられる。今後、ヒドラジン還元処理などで脱ドーブされた Oligomer 2 の吸収スペクトル測定をおこなうことで明らかになるだろう。

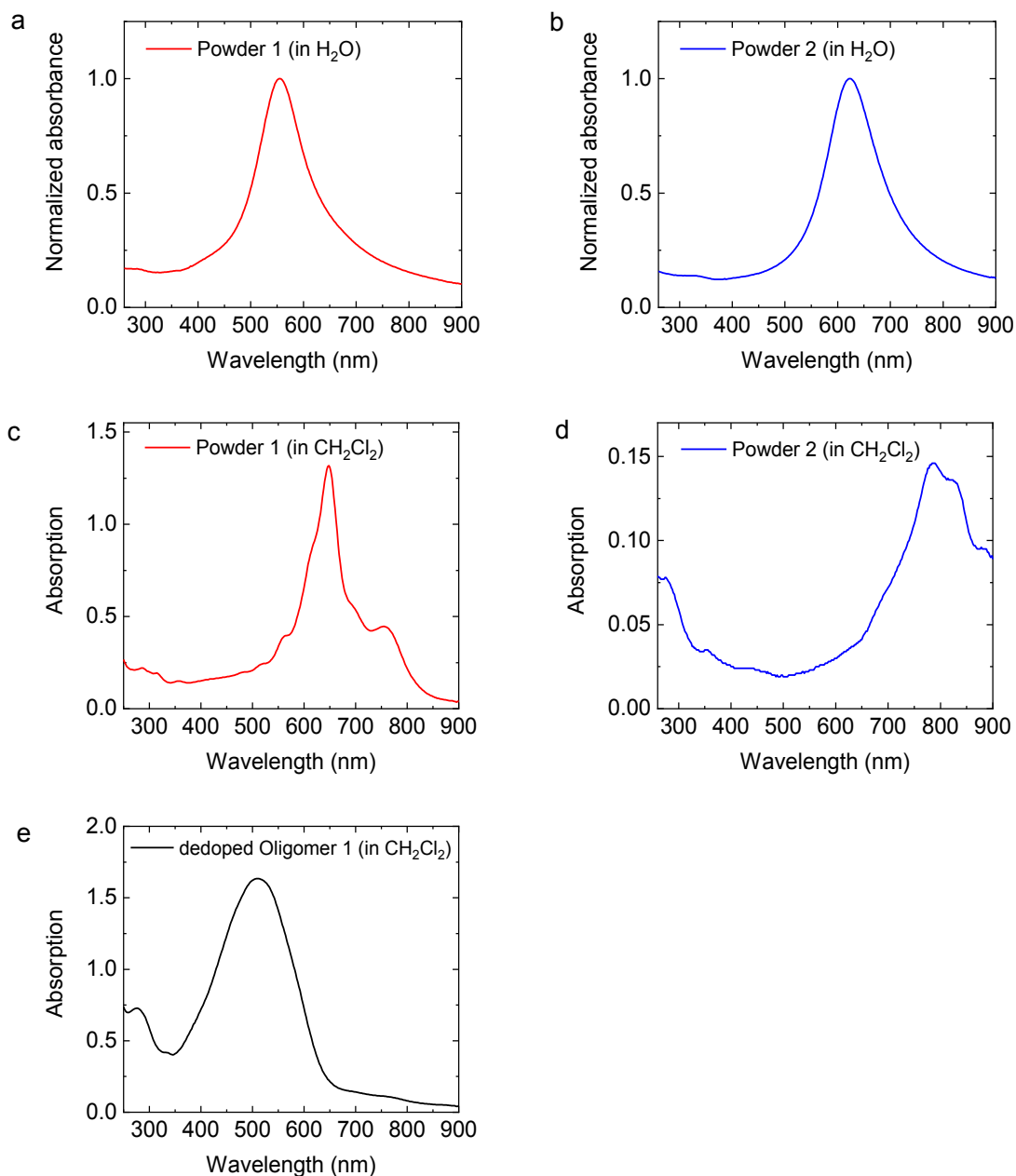


Fig. A-5.1. 重合体の水溶液およびジクロロメタン溶液の吸収スペクトル

Powder 1 の水溶液(a), Powder 2 の水溶液(b), Powder 1 のジクロロメタン溶液(c), Powder 2 のジクロロメタン溶液(d), ヒドラジン還元処理により脱ドーブされた Oligomer 1 のジクロロメタン溶液(e) ただし水溶液の重合体濃度は 0.02 mg/mL であった。また、重合体はジクロロメタンに対して溶解性が非常に低いため、およそ重合体粉末 1 mg にジクロロメタン 10 mL 程度を加えて 30 秒程度の短時間の超音波分散でわずかに溶解させ、溶解していない微粒子を除去した状況で測定した。

## 付録 A-5 の参考文献

- 1) Takashina, Y.; Mitogawa, T.; Saito, K.; Hoshino, K. Chemical Events in Oligo(3-methoxythiophene) Coating Solutions and Their Effect on the Goldlike Coating Film Properties. *Langmuir* **2018**, *34*, 3049-3057.
- 2) Hill, M. G.; Penneau, J. F.; Zinger, B.; Mann, K. R.; Miller, L. L. Oligothiophene cation radicals  $\pi$ -Dimers as alternatives to bipolarons in oxidized polythiophenes. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 5, 1106–1113.
- 3) Yu, Y.; Gunic, E.; Zinger, B.; Miller, L. L. Spectra and Reactivity of Methoxyoligothiophene Cation Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5, 1013–1018.
- 4) Miller, L. L.; Mann, K. R.  $\pi$ -Dimers and  $\pi$ -Stacks in Solution and in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 9, 417–423.
- 5) Sun, SM.; Zhang, Song.; Liu, K.; Wanga, YP.; Zhang, B. The geometry relaxation and intersystem crossing of quaterthiophene studied by femtosecond spectroscopy. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 853–858.
- 6) Kuo, CY.; Liu, Y.; Yarotski, D.; Li, H.; Xu, P.; Yen, HJ.; Tretiak, S.; Wang, HL. Synthesis, electrochemistry, STM investigation of oligothiophene self-assemblies with superior structural order and electronic properties. *Chem. Phys.* **2016**, *481*, 20, 191-197.
- 7) McCusker, P. A.; Scholastica Kennard, S. M. A Spectrophotometric Study of Anhydrous Iron(III) Chloride and Tetrachloroferric(III) Acid in Dioxane and Other Ethers<sup>1,2</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 12, 2976–2982.
- 8) Abdou, M. S. A.; Holdcroft, S. Photochemistry of Electronically Conducting Poly(3-alkylthiophenes) Containing  $\text{FeCl}_4^-$  Counter Ions. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 7, 962–968.