

Title	半導電性有機固体の電気伝導に関する研究
Author(s)	山本, 義宏
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1825">https://hdl.handle.net/11094/1825</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 1 】

氏名・（本籍）	やま 山	もと 本	よし 義	ひろ 宏
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6 1 5 9	号	
学位授与の日付	昭和 58 年	8 月	3 日	
学位授与の要件	工学研究科 電気工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	半導電性有機固体の電気伝導に関する研究 （主査）			
論文審査委員	教授 犬石 嘉雄			
	教授 横山 昌弘	教授 山中千代衛	教授 三川 礼	
	教授 木下 仁志	教授 黒田 英三	教授 鈴木 胖	
	教授 中井 貞雄	教授 藤井 克彦	教授 艸林 成和	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は半導電性有機固体の電気伝導に関する研究成果をまとめたもので、本文 6 章及び謝辞から成っている。

第 1 章では、有機固体物性の研究の歴史を振り返り、現状について述べ、その中で半導電性及び導電性有機物質の研究について、工学的応用への利点、特徴、問題点等を述べ、本研究の目的と位置付けを明らかにしている。

第 2 章では、4 価の珪素及びゲルマニウムを配位させたフタロシアニンの電気的及び光学的性質について述べている。従来の 2 価の金属が配位したものや無金属フタロシアニン等と異なり、これ等のフタロシアニンは分子面に垂直方向に 2 つの配位座を持つ 6 配位構造を持つため、その構造上の特徴がフタロシアニンの  $\pi$  電子系及び結晶中の分子間相互作用に及ぼす影響等について、電気的及び光学的性質の相異から述べている。

第 3 章では、ハロゲンをドーピングしたフタロシアニンの単結晶及び蒸着膜の電気的及び光学的性質について、電荷移動型錯体の理論に基いて説明し、電気伝導機構について述べている。また、フタロシアニン蒸着膜と金属性高分子 (SN)x 蒸着膜にハロゲンをドーピングし、それ等の電気伝導に関する実験結果より、多結晶質膜中でのハロゲンの役割について述べる。

第 4 章では、共役二重結合鎖ポリアセチレンの多結晶質膜中の電気伝導機構について述べている。分子構造、結晶構造及び電子状態について理論的に考察し、導電率の温度依存性、熱起電力効果、光導電特性、高電界中の電気伝導等の実験結果からポリアセチレン膜中の電気伝導機構について述べている。また、シス型からトランス型への異性化の過程、熱変性に伴う導電率の変化及び電気的性質の雰囲気効

果についても調べ、議論している。

第5章においては、第2章から第4章の中で取り上げた物質及びその他の半導電性及び導電性有機固体の工学的応用性とその問題点について述べている。

第6章では、第2章から第4章の中で述べた研究結果を総括して本研究の結論を述べると共に今後の問題点について述べている。

## 論文の審査結果の要旨

最近、種々の有機性固体の電気伝導度が適当な処理を加えることによって絶縁体から半導体を経て金属の領域まで自由に変化させられることが発見され、その機構が理論、実験の両面から解明されつつあり、さらに工学的応用の途が開けようとしている。

本論文はこのような背景の下にフタロシアニン単結晶、ポリアセチレンなどについてその電子性伝導の機構を実験的に追求したもので多くの新知見を含んでいる。即ち、

(i) 中心に4価のGe, Si原子をもつフタロシアニン単結晶は、中心の6配位構造から来る種々の特異性を示すことが見出された。

たとえば、溶液の吸収帯に分裂が見られ、また、シリコンフタロシアニンは不純物として入り込んでいる酸素の影響を受けやすく、他のフタロシアニンに比べて4桁位高い電気伝導度を示すことが見出された。

(ii) フタロシアニン単結晶にハロゲンを添加すると電荷移動錯体が形成され、電気伝導度が4桁程度増加し、導体的になり、その活性化エネルギーが低下することが見出された。これは錯体形成のための $\pi$ 電子の分子間相互作用の増加による正孔のホッピング電導に起因すると推論された。

(iii) 多結晶質のフタロシアニン蒸着膜、 $(\text{SN})_x$ 蒸着膜、ポリエチレン薄膜等でも同様にハロゲン添加による電気伝導度の増加が見出され、これが錯体形成による伝導キャリア数の増大と粒界や分子間のポテンシャル障壁の低下に基づくキャリア移動度の増加によることが結論された。

(iv) 多結晶ポリアセチレン膜の電気伝導度の温度特性が60°C付近でシスからトランスへの異性化による変化、さらに250°Cで水素離脱による現象を示すことが見出された。

(v) 常温付近までのポリアセチレン膜の電気伝導が電子のVariable-range-hoppingによっており、高電界ではpoole-Frenkel効果による伝導度の電界増加を示すことが見出された。

以上のように本論文は有機固体の電子伝導機構の理解に重要な示唆を与え、電気物性工学に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。