



Title	導電性高分子の電気化学的合成と固体電解コンデンサへの応用に関する研究
Author(s)	佐藤, 正春
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3100669
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	佐 藤 正 春
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 6 4 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 1 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	導電性高分子の電気化学的合成と固体電解コンデンサへの応用に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 吉野 勝美 教 授 濱口 智尋 教 授 尾浦憲治郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、導電性高分子の合成と電気化学的性質さらに固体電解コンデンサへの応用に関する研究の成果をまとめたものであり、本文8章から構成されている。

第1章では、導電性高分子の化学構造と合成方法、電子構造および導電機構などについて述べ、背景となる従来の知見を整理し、本論文の目的を明らかにしている。

第2章では、高導電性の導電性高分子を得る方法として注目されている電気化学的陽極酸化重合法（電解重合法）に着目し、生成物の性質に及ぼす反応パラメーターを解析して高機能化を達成する指針を提案している。また、 $CuCl_2$ を利用した新しい電解重合法によるベンゼン、ナフタレン、およびアントラセンをモノマーとする導電性高分子の作製法を見い出している。

第3章では、電解重合の反応機構を解析し、反応がモノマーからの電子の引き抜きによって開始し、生成したラジカルカチオンへのモノマーの親電子置換カップリングと、溶媒もしくは電解質アニオンによる脱プロトン化によって進行することを明らかにしている。

第4章では、芳香族系導電性高分子の高次構造を決める因子である分子量や分子量分布と電気的・力学的性質との関係について述べ、さらに延伸などによる高次構造制御と導電性高分子の性質の変化とそのメカニズムを述べている。

第5章では、ポリパラフェニレンのドーピングと電子構造の関係を明らかにしている。またポリアニリンではドーパントのサイズによってホッピングパラメーターが制御できることを示している。

第6章では、ポリピロールの熱安定性に及ぼすドーパントの影響と、熱処理による構造変化を述べ、ドーパントの脱離により発生するラジカルへの酸素付加によりピロール環が開環し共役系が切断する劣化機構を提案している。また、ポリチオフェンでは残留ドーパントの脱離によって主鎖骨格からプロトンが引き抜かれ、ラジカルが発生して分解が進むことを示している。

第7章では、導電性高分子の電子素子への応用について、ポリパラフェニレンを電極活物質とする二次電池やポリピロールを電解質とするタンタル（Ta）固体電解コンデンサなどの作製を具体的に述べている。特に、均一溶液からの

ポリピロールの新しい合成法を提案し、これを適用した Ta 固体電解コンデンサが高周波数域まで容量が高く、低抵抗で安定性にも優れていることを明らかにしている。

第8章では、導電性高分子の開発と応用に関する第2章から第7章までの研究成果を総括して本研究の結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文は将来のエレクトロニクス材料として期待される導電性高分子の開発とその電子デバイス、特に固体電解コンデンサへの応用を目指した基礎研究をまとめたもので、得られた主要な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 電解重合法によるポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子フィルムの性質に及ぼす反応パラメーターの影響を明らかにし、高機能性を達成するための指針を得ている。また電解重合反応がモノマーからの電子引き抜きによって開始し、生成したラジカルカチオンが親電子置換カップリングして、溶媒またはアニオンによって脱プロトン化されて進行するという新しい反応機構を提案している。
- (2) 新導電性高分子の開発と既存材料の高機能化において多くの知見が得られている。新しい導電性高分子としてはポリピリダジン、ポリアントラセンの合成に成功してその性質を明らかにしている。また、それまで粉末のみが得られていたポリパラフェニレン、ポリナフチレンのフィルム化に成功し、その導電性や電子帯構造を明らかにしている。さらに、電解重合法の反応パラメーターを制御することによりポリピロールの高導電率化、並びに延伸可能な高強度ポリチオフェンの合成と延伸による高導電化を達成している。
- (3) 新しい重合技術としては塩化第2銅を利用した新しい電解重合法を開発し、ベンゼン等の酸化電位の高いモノマーの重合に成功している。また、芳香族化合物をモノマーとする電解重合では、溶媒及び電解質アニオンの塩基性が大きいほど得られる導電性高分子の導電率が大きいが、それらがモノマーの塩基性を越える場合には生成物が得られないという、溶媒と電解質アニオンの選択基準を明らかにしている。
- (4) 導電性高分子の電子デバイス応用の基礎となる安定性を検討し、ポリピロールではドーパント脱離に伴って発生するラジカルに酸素が付加して共役系が切断する劣化機構を提案し、安定な材料の設計指針を得ている。
- (5) 固体電解質とし利用できる安定なポリピロールを設計し、その重合法としてモノマーと酸化剤を低温で混合した均一系溶液を用いる方法を開発している。
- (6) 均一溶液からの重合法により誘電体表面にポリピロールを形成し固体電解質として用い、タンタル固体電解コンデンサの開発に成功している。得られたコンデンサは高周波領域まで容量が高く、低内部抵抗で高い耐熱性を有し安定性にも優れている事を明らかにしている。

以上のように、本論文は導電性高分子を用いた新しいコンデンサの開発を行い優れた電気的、熱的特性を有する事を示しており、電子工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。