



Title	導電性高分子のゲル特性とドーピング効果に関する研究
Author(s)	森田, 成紀
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38809">https://hdl.handle.net/11094/38809</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	もり 森 田 成 紀
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 3 7 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 6 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電子工学専攻
学 位 論 文 名	導電性高分子のゲル特性とドーピング効果に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 吉野 勝美 教 授 濱口 智尋 教 授 西原 浩 教 授 尾浦憲治郎 教 授 児玉 慎三

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、導電性高分子のゲル特性とドーピング効果に関する研究の成果をまとめたもので本文 6 章から構成されている。

第 1 章では、従来までの導電性高分子、高分子ゲル、 $C_{60}$ 等のフラーレンに関する研究を総括して導電性高分子のゲル特性とドーピング効果が物性論的に持つ意味を述べ本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、架橋によって得られるポリ (3-アルキルチオフェン) ゲルの体積が溶媒の組成比や温度をかえることによって変わり、その体積変化に伴って色も変化する事を見い出している。その体積変化機構を考察し、主鎖の形態変化によって主鎖間の相互作用の強さが変わり、これによって主鎖間隔が変化し、その結果体積変化を生じること明らかにしている。更に、その動特性、溶媒効果についても検討を加えている。

第 3 章では、ポリ (3-アルキルチオフェン) ゲルにドーピングすると体積、吸収スペクトル及び導電率が変化することを示し、ドーピングが有効に生じ、ドーパントが見かけ上の架橋の役割を果たしているとして説明している。更に応用の一例としてバイモルフを作成し、動作特性について検討している。

第 4 章では、 $C_{60}$ をポリ (3-ヘキシルチオフェン) に混入することによって電荷移動が生じ $C_{60}$ が弱いドーパントとして働くことを見いだしている。これを $C_{60}$ とポリ (3-ヘキシルチオフェン) の電子状態を考慮にいて説明し、ドーピング効果が導電性高分子の価電子帯上端のエネルギー位置に依存することを明らかにしている。電気化学的測定からこの解釈の妥当性を示している。さらに $C_{70}$ と $C_{60}$ とのドーピング効果に差異がある事を明らかにしている。

第 5 章では、 $C_{60}$ をドーピングした導電性高分子では蛍光の消光現象、光伝導の増強現象が生じる事を示し、これが光誘起電荷移動の結果であることを明らかにしている。また光伝導の増強には $C_{60}$ 内での励起も関与していることを示し、この事を電子状態を考慮して説明している。また導電性高分子と $C_{60}$ の積層構造素子を作製し光誘起電荷移動の結果光起電力が生じ、照射波長に依存した電流-電圧特性が得られる事を明らかにしている。更にポリ (3-アルキルチオフェン) ゲルに対する $C_{60}$ ドーピング効果についても検討を加えている。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの研究結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

本論文は共役系の発達した主鎖を有する導電性高分子の電子物性を明らかにし、新しい機能性の発現をもたらすことを目的に特にゲル特性とドーピング効果を詳細に調べたもので得られた成果は次の様に要約される。

- (1) ポリ(3-アルキルチオフェン)等の可溶性導電性高分子を架橋する事により特異な特性を有する導電性高分子ゲルが得られる事を見い出している。ポリ(3-アルキルチオフェン)ゲルの大きさ、形状が溶媒、温度等によって変化するが、その体積変化に伴って色が変わり、またフォトルミネッセンスも変化する事等を見い出している。この様な導電性高分子ゲルの体積変化とそれに伴う特異な物性変化は、溶媒や温度によって側鎖の形態が変わることが引き金となる主鎖の形態変化によって主鎖間の相互作用が変わるためである事を明らかにしている。
- (2) 体積変化の時間がゲルの大きさに依存する事、体積変化がゲルを構成する高分子網目の拡散による事、ゲル特性が溶媒の種類に依存する事等を見出し、その効果を高分子主鎖と高分子主鎖および溶媒分子との電子的相互作用を考慮にいれて説明している。
- (3) ポリ(3-アルキルチオフェン)ゲルにヨウ素をドーピングすると収縮する事、同時に吸収スペクトル及び導電率も変化する事を見出し、ドーパントが見かけ上の架橋の役割りもする事によって体積が変化する事を明らかにしている。
- (4) ポリ(3-アルキルチオフェン)に電気化学的ドーピングを行い、電圧によってゲルの体積を制御できることを示している。更に、ポリピロールとポリ(3-アルキルチオフェン)ゲルフィルムを複合化したバイモルフを作製し、電気化学的ドーピングによって動作させ、その特性についても明らかにしている。
- (5)  $C_{60}$ がポリ(3-アルキルチオフェン)等の導電性高分子にドーピングできるが、ドーピング効果は導電性高分子の分子構造に依存している事を見出し、 $C_{60}$ の電子状態と導電性高分子の価電子帯上端の位置を考慮にいれてそのメカニズムを説明している。
- (6) 電気化学的測定から、ポリ(3-アルキルチオフェン)へのドーピング効果が側鎖のアルキル鎖長に依存することを明らかにしている。
- (7)  $C_{60}$ と異なり  $C_{70}$ は導電性高分子へのドーパントとしては有効ではないことを明らかにし、これは  $C_{60}$ との電子状態の差によるものであることを示している。
- (8)  $C_{60}$ をドーピングした導電性高分子ではフォトルミネッセンスの消光現象、光伝導の増強現象が生じる事を見出し、これが導電性高分子内での光励起子の  $C_{60}$ との衝突による解離、即ち  $C_{60}$ と導電性高分子の間での光誘起電荷移動の結果とし説明している。また光伝導の増強には導電性高分子での励起だけでなく  $C_{60}$ での励起も関与している事を見い出している。更に導電性高分子と  $C_{60}$ で作製した積層構造素子においても光誘起電荷移動が生じることを明らかにしている。ポリ(3-アルキルチオフェン)ゲルに対しても  $C_{60}$ のドーピングを行い、光誘起電荷移動が生じフォトルミネッセンスの消光現象が観測できること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の電子過程に関して重要な基礎的知見を与え、また機能応用としても新しい可能性を示すものであり電子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。