



Title	絶縁性及び導電性高分子の電気伝導特性に及ぼす分子構造及び高次構造の影響に関する研究
Author(s)	金, 東郁
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41377
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	金 東 郁
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 14659 号
学位授与年月日	平成11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	絶縁性及び導電性高分子の電気伝導特性に及ぼす分子構造及び高次構造の影響に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 吉野 勝美
	(副査) 教授 尾浦憲治郎 教授 濱口 智尋 教授 森田 清三 教授 西原 浩 教授 福西 宏有

論文内容の要旨

本論文は、高分子の電気的性質に及ぼす分子構造及び高次構造の影響を明らかにするため、新しい絶縁性高分子としてシンジオタクチックポリプロピレン(sPP)を、また導電性高分子としてポリアセチレン置換体を取り上げ行った研究の成果をまとめたもので7章から構成されている。

第1章は本論文の研究の背景と目的、また高分子の電子物性に及ぼす分子構造及び高次構造の影響と電気伝導の理論について述べ、各章における主題の意義を明らかにしている。

第2章ではシンジオタクチックポリプロピレンの電気伝導特性について述べており、低電界領域ではオーミック伝導が、高電界領域においては70°C以下の低温ではショットキー型伝導が、70°C以上の高温ではイオン伝導がsPPの電気伝導を支配している事を明らかにしている。

第3章ではsPPの熱刺激電流(TSC)を測定し、微小双極子の配向変化に起因するピークとトラップされた電子の熱励起に起因するピークを見いだし、それらの評価を行っている。

第4章ではsPPの熱的特性とモロジー特性について調べ、sPPが従来のポリプロピレン(iPP)に比べて結晶化速度が遅く、結晶化度が低い事、球晶のサイズも非常に小さい事を見いだし sPPの高次構造が熱処理に対し非常に安定で電気的性質の変化も小さいことを明らかにしている。

第5章では延伸sPPの電気的特性について調べ、延伸により導電率が一旦減少の後増大し、また新たなTSCピークが現れることを見いだし、これが高次構造の変化に起因することを明らかにしている。

第6章では導電性高分子ポリアセチレン置換体の電気的特性と延伸効果について調べ、電気伝導メカニズムを明らかにすると共に蛍光の偏光特性とその起源を明らかにしている。

第7章では本研究で得られた結果を総括して本論文の結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

電気機器、電子デバイスの性能、サイズ、信頼性、安全性等を左右する重要な構成要素である絶縁材料として高分子が広く使われているが、実際には例えばケーブルにおけるポリエチレンのように極めて特定の高分子に限られていて

る。しかし、ポリエチレンの融点は低く使用温度が100°C以下に限定されているため、より高耐熱性の高分子が強く求められている。一方、近年高分子でありながら高い導電率を有する導電性高分子が合成されるようになり注目されているが、それを真に広く実用材料とするにはまだまだその構造と性質の関係の解明を進めなければならない。

そこで本論文では高分子の電気的性質に関する基礎的理解を深め、新しい応用分野を開拓するため絶縁性高分子として新規に開発されたシンジオタクチックポリプロピレン（sPP）と導電性高分子としてポリアセチレン置換体を取り上げ、分子構造、高次構造と電気伝導の関係、更には温度に対する依存性などを実験により調べたもので、以下に要約するような多くの重要な知見を得ている。

- (1) シンジオタクチックポリプロピレンの電気伝導機構として、低電界領域ではオーミック伝導が、高電界領域においては非線形伝導となるが70°C以下の低温ではキャリア注入に制限されたショットキー型伝導が、70°C以上の高温ではイオン伝導がsPPの電気伝導を支配している事、イオンのホッピング距離が3.3nmあることを明らかにしている。
- (2) sPPの熱刺激電流（TSC）を測定し、ガラス転移に対応した主鎖のセグメントのミクロブラウン運動とそれに伴う無定形域にある微小双極子の配向変化に起因するピークと、シリカが含まれている場合にはシリカに関するトラップにトラップされた電子の熱励起に起因するピークがあることを見いだし、それらの評価を行っている。
- (3) sPPが従来のポリプロピレン（iPP）に比べて結晶核を非常に生じやすいのに対し結晶の成長速度が遅く、その結果球晶のサイズが非常に小さく結晶化度も低い事を見いだし熱処理に対し sPP の高次構造が非常に安定で、また熱酸化も受けにくく電気的性質の変化も小さいことを明らかにしている。特に iPP では熱処理によって導電率が上昇し絶縁破壊電界が大幅に低下するのに対し、sPP では殆ど変化しないことも見いだしている。
- (4) sPP は結晶子が小さいことを反映して機械的に柔軟で加工性にも富み、また絶縁破壊電界も従来広く使われているポリエチレン、架橋ポリエチレン等よりも高くケーブル絶縁材料として極めて期待の大きい材料であることを示している。
- (5) 導電性高分子ポリアセチレン置換体の電気伝導メカニズムを明らかにすると共に、従来困難であったポリアセチレン置換体で初めて延伸条件を見いだし、ポリアセチレン主鎖が延伸方向に配向し、蛍光もまた偏光していることから蛍光が主鎖共役系に起因していることを明らかにしている。

以上のように本論文は高分子の電気伝導に対する分子構造、高次構造の効果などを明らかにし基礎科学的に重要な知見を得ると共に、新規な高耐熱性高分子である sPP が熱処理に対しても極めて安定な優れた電気的性質を有することなどを明らかにしケーブル絶縁材料として大きく期待できることを見出すなど実用的にも極めて重要な知見を得ており、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。