

氏 名	尾 崎 純 一
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 28 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	低温調製炭素質の電子物性とその応用に 関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 西山 諒行
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 富田 彰

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

ユニークな性質を有する電子材料としてアモルファス半導体や導電性高分子などの研究が活発に行なわれている。有機物を不活性雰囲気下で熱分解して得られる炭素材料は炭化の進行に伴い、その組成や構造が変化するとともに種々の電子物性も大きく変化する。このため、その調製法次第では炭素質はもう一つのユニークな物質群を与え得ると考えられる。従来、炭素材料の研究は1000℃以上の高温で調製されたものが対象とされてきており、炭化の中間段階にある炭素質—低温調製炭素質—は炭素材料の前駆体としていかにして結晶性の高い炭素材料を得るかと言う立場から捉えられてきた。従って、その電子物性を積極的に応用する試みは多くはない。低温調製炭素質は結晶質ではなくアモルファス物質あること、炭化反応が複雑な化学過程であるため生成炭素質の分子構造を同定できないこと、即ち、物質の設計指針を立て難いことがこの分野の研究の発展を妨げてきたものと考えられる。近年、アモルファス物質への興味は高まり、非結晶性物質の取り扱い法も種々提案されている。これらを用いて低温調製炭素質の電気的性質を解釈する試みも幾人かの研究者によりなされている。

そこで本研究では有機物、特に高分子の低温熱分解により調製する炭素質を新しい材料として捉え、その電気的性質に着目して機能性材料への応用を図ることを最終的な目的として、基礎的な電気的性質の検討を行なった。

第2章 既往の研究

ここでは本研究に関する既往の研究をまとめ、問題点を明らかにした。

第3章 低温調製炭素質の赤外線吸収スペクトルの解析

炭素質は赤外領域に π 電子に基づくと考えられる連続吸収を示すことが知られている。この吸収は遠赤外領域に吸収端を示し、また炭素の進行に伴い吸収強度が増大する。本章ではメソカーボンマイクロビーズタイプC、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、セルロースの各原料をヘリウム流通下1000°C以下の低温で1h炭化した粉末状炭素質を試料とした。拡散反射法FTIRにより測定した各試料の吸収スペクトルにアモルファス半導体の吸収端の理論的式、

$$(h\nu \cdot \alpha)^{0.5} = A(h\nu - E_0)$$

の適用を試みた。ここで α は吸収係数であり拡散反射法で用いられる Kubelka-Munk 関数で置き換えた。また E_0 は光学ギャップであり、比例定数 A をIRパラメータ A と称することにする。 A は炭化温度とともに増大する量であり、その性質をX線回折より求まる黒鉛状微結晶の網面の広がり及び炭素質の水素/炭素原子比との対応から検討したところ、炭化の進行を表わす量であることが明らかになった。特に A は赤外光で励起され得る π 電子全てに関する情報を与えるため、X線回折では識別できない炭化の進行をも記述できるパラメーターであることを示した。また A は炭素質のX線光電子分光スペクトル(XPS)における $p\sigma$ -バンドの強度と良い相関を持つことが分かった。DavisとMottのアモルファス半導体の理論に基づく、IRパラメータ A は炭素質の π 電子状態密度に比例する量であること、即ち炭素質中の π 電子を含む構造部分の体積分率を表わす量であることが示された。また、本章では従来炭素質の状態を表わすパラメーターとして提案されてきた幾つかのパラメーターとの比較も議論し、(1) 簡便な測定法と高い再現性、(2) 電子吸収から求めた電子物性に密着した量であること、の2点からこのIRパラメーターが炭素質の状態を規定するのに適したものであると結論し、以後これを用いて研究を進めることを述べた。

第4章 低温調製炭素質の電気伝導度とIRパラメーターの関係

本章では炭素質の電氣的性質の記述に対するIRパラメータ A の有効性の検討を目的とし、電氣的性質として最も基本的な量である電気伝導度を取り上げ吟味した。電気伝導度の測定は粉末炭素質試料をピストン型電極間に挿填し荷重を加え、大気中、室温で測定した。炭化温度の上昇に伴い炭素質の電気伝導度は大きく増大するが、これをIRパラメータ A の関数としてプロットした場合、伝導度の急激な増加が2回見られる。これを炭化の進行中に2回の「転移」があると解釈し、従来の炭素質の構造モデルである2成分モデル—絶縁体相と伝導体相から成る—に第3の相である半導体相を加えた3成分モデルを提案した。このモデルは3相から成る離散的クラスターモデルであり、第1の転移は炭素質の電気伝導が絶縁体相支配から半導体相支配へ移ること、第2の転移は半導体相支配から伝導体相支配へ移ることと説明される。このモデルを数学的に表現するために、半導体、伝導体各相の体積分率が、それぞれIRパラメータ A に比例すると仮定し、通常の2成分系に対して定式化されている有効媒質理論を3成分系へ拡張した理論を導いた。この理論は上に

述べた2段の挙動を表現することが可能であり、炭化の進行に伴う電気伝導度の変化に対する3成分モデルの有効性、及びIRパラメーターAの電気的性質の整理に対する有効性が示された。

第5章 低温調製炭素質へのケミカルドーピング

従来の半導体や導電性有機分子では電子受容体または電子供与体を添加することによりその電気的性質を改変できることが知られている。そこで本章では低温調製炭素質の電気的性質（ここでは電気伝導度）を物質添加により改変する可能性を検討した。炭素試料は主にポリ塩化ビニリデン炭化物であり、ドーパントとしては臭素及びアンモニアを用いた。ドーピングはドーパント蒸気に炭素試料を曝すことにより行なった。電気伝導度は臭素ドーブにより増加し、アンモニアドーブにより減少した。また、低温で炭化した試料ほど電気伝導度の変化率が大きいことが分かった。本章では、伝導度の増大の見られた臭素ドーブ系について、ドーブ量と電気伝導度の変化の関係、ドーパントの存在状態を吟味した。ドーブ時と加熱脱ドーブ時の電気伝導度の変化挙動の間には不可逆性が見られ、加熱により電気伝導度の増大に寄与しない臭素種の形成が示唆された。ドーパントの存在状態をXPS Br 3dバンドの観察により調べたところ、共有結合性臭素、 Br^- 、 Br_3^- の3種の臭素種があり、イオン化臭素の存在量と電気伝導度の対数の間には平行な関係のあることが分かった。また、共有結合性臭素は加熱脱ドーブとともにその量が増大し、上に述べた伝導度増大に寄与しない臭素種は共有結合性臭素であることが示された。

臭素ドーブによる伝導度の増大は3成分モデルを用いると、半導体相領域および半導体相と絶縁体相の境界領域が臭素により電子を引き抜かれ高伝導度をもつようになり、実効的にキャリアのトンネル距離が減少するためと説明された。

第6章 低温調製炭素質の光-電気変換機能

炭素質の赤外吸収が π 電子の励起であることに基づいて、低温調製炭素質の赤外光に対する光伝導効果の観測を試みた。粉末試料系では雑音が大きく不安定であったため、本章ではプロピレンの高周波プラズマ分解を用いて調製温度(250–525°C)を変えた炭素膜を作製した。この炭素膜の電気伝導度及び光吸収スペクトル測定の調製温度依存性はポリマーを熱分解して得た炭素質と同様の傾向を示した。これらの試料に直流電圧を印加してバイアス電流を流し、125Hzで変調した赤外光を照射して、電流変化をロックイン増幅により検出した。熱電対の出力で光強度に対する補正を施した光応答の大きさが低波数側で大きくなることから熱的效果ではなく、光伝導効果であることを示した。n型シリコンと接合させた炭素膜の光電流/暗電流比は炭素膜単独の場合に比べて最大4桁程度増加することを見出した。この系は次の特異的な挙動を有している。(1) 暗電流-電圧特性は調製温度により整流性から逆方向の整流性を経てオーム性挙動へと変化する。(2) 可視光及び赤外光に対して光起電力効果を示す。(3) バイアス電圧に非線形に依存した光電流を示す。

また炭素膜のIRパラメーターAを用いて光電流と暗電流を整理したところ、光伝導に寄与するのは半導体相であることが分かった。

第7章 総括

本研究で得られた主要な結果をまとめ、今後の展望について述べた。

審査結果の要旨

有機物を加熱して分解させると炭素分の割合が増加して、様々な炭素材料が形成される。現在広く用いられている炭素材料は、1000℃以上の高温で処理されたものである。有機物の室温からの加熱過程でその組成と構造が変化し、同時に様々な物性が大きく変化することが知られている。本論文ではそのような炭化の中間段階にある低温調製炭素質の機能性材料への応用を目的とする基礎的な検討をまとめたもので全編7章から成る。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では本研究に関連する既往の研究をまとめ、本研究の出発点を明らかにしている。

第3章では炭素質の赤外吸収に、 π 電子にもとづくと考えられる連続吸収が見られることに着目して、その解析を行っている。炭素質の赤外吸収スペクトルにアモルファス半導体の理論を適用して得られるIRパラメーターが炭化の程度を表す指標として用い得ることを提案し、それが π 電子状態密度と関連することを明らかにしている。

第4章では炭化の進行に伴う電気伝導度の変化を検討し、その変化挙動をIRパラメーターを用いて説明するために炭素質の3成分構造モデルを提案している。また、その数学的表現として新たに3成分有効媒質理論を導き、実験点を近似できることを示している。

第5章では低温調製炭素質へのアンモニア及び臭素のドーピングの効果を検討し、臭素の添加による電気伝導度の増大効果が、炭素質の調製温度に強く依存することを明らかにしている。また臭素ドーピングについて、その化学的状態を吟味し、電気伝導度増大に寄与するのはイオン化した臭素であることを示し、増大効果を3成分モデルの立場から説明している。

第6章では低温調製炭素質の光-電気変換機能について研究し、長波長光による光伝導や光起電力が見られることを示し、その特性を3成分モデルにもとづいて議論している。また炭素-n型シリコン接合ダイオードの興味ある整流挙動を報告している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、低温調製炭素質の機能性材料への応用を意図して、その基礎的な物性を検討したもので工業物理化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。