

氏 名	西 澤 松 彦
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 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) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	電気伝導性有機薄膜の電気化学的 キャラクターゼーションと応用
指 導 教 官	東北大学教授 内田 勇
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 四ツ柳隆夫 東北大学教授 板谷 謹悟

## 論 文 内 容 要 旨

半導体デバイスの欠点を補うため、もしくはその限界を踏破するために、有機材料の多様性・柔軟性を積極的に活用した、新しい原理原則に基づく有機電子デバイスの開発が望まれている。実用化が期待される材料の1つに導電性高分子が挙げられるが、中でも電解重合で成膜できるポリピロール、ポリアニリンなどは、 $\mu\text{m}$ スケールでデザインした微小電極との接合が容易であり、有機電子デバイスへの応用に最も近い材料として注目を集めてきた。しかし研究の進展にともない、既存の無機材料に匹敵する加工精度を得るのは困難であるとの認識が広まりつつある。このような状況をブレイクスルーし、有機材料特有の物性を最大限に利用するためには、微細構造制御に主眼を置く新規重合プロセスの開発が必要であると考えられる。

本論文は、導電性高分子および $\text{C}_{60}$ の薄膜作成プロセスをマイクロ形状制御を意識して追求し、そこで得られる有機薄膜被覆マイクロアレイ電極をベースとした新規電気化学デバイスの構築を目的とする。

### 第 1 章 序 論

有機電子デバイスの研究動向と問題点を考察し、本研究の背景を記述した。導電性高分子およびフラレン類に期待される各種機能を概観し、本研究の目的を明らかにした。

## 第2章 実験方法および実験装置

本研究で用いた試薬類、電極、電気化学セルなどについて、性状や形状を明らかにした。また、研究全般の根幹をなすアレイ電極による *in situ* 導電率測定について、用語の定義も含め詳細に解説した。

*in situ* 導電率測定には図1に示すマイクロアレイ電極を用い、導電性高分子や  $C_{60}$  薄膜で被覆したマイクロアレイ電極を図2に示す測定系と組み合わせて行なう。有機薄膜の酸化還元レベルが参照極基準で規制された条件下で、微小な電位差 ( $V_D$ , 20mV) に起因してアレイ電極間に流れるオーミック電流値 ( $I_D$ ) から導電率を知ることができる。

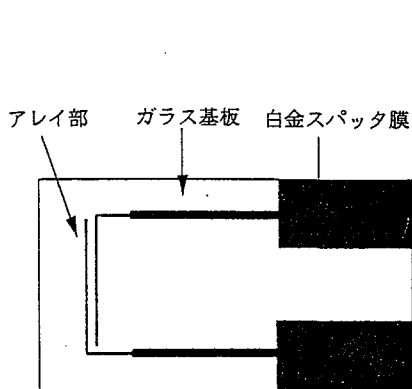


図1 マイクロアレイ電極  
バンド幅:  $10\ \mu\text{m}$   
バンド間のギャップ幅:  $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$

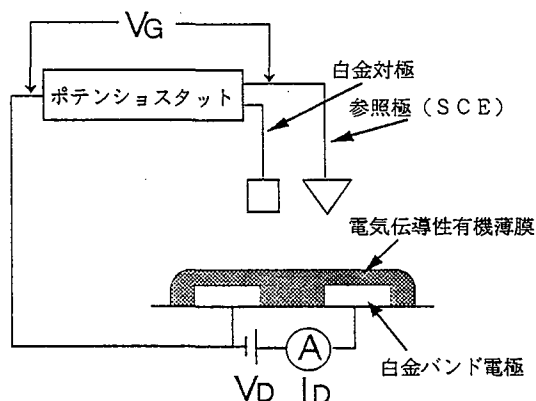
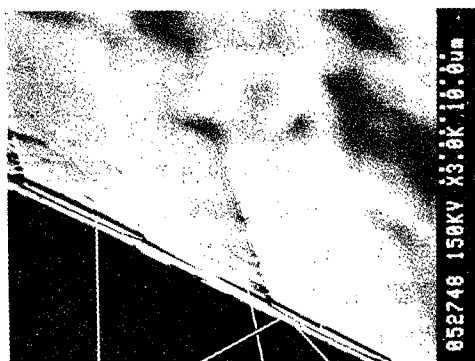


図2 マイクロアレイ電極を用いた電気伝導性有機薄膜の *in-situ* 導電率測定

## 第3章 導電性高分子の超薄膜化およびパターン化技術の開発

マイクロアレイ電極をオクタデシルトリクロロシラン溶液に浸漬して下地ガラス基板表面を疎水性に改質した後、ピロールを電解酸化重合すると、疎水性基板に沿ってポリピロールが異常な速さで異方性成長する現象を見いだした。この異方性成長の結果、図3に示すポリピロール超薄膜でアレイ電極間が短絡できた。 $10\ \mu\text{m}$ の電極間ギャップが膜厚  $0.1\ \mu\text{m}$  以下のポリピロール超薄膜で短絡している。ギャップ幅の異なる ( $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ) マイクロアレイ電極で重合を行ない、電極間短絡に要した重合電荷量のギャップ幅依存性から、基板面に沿った側方成長が通常の25倍であることを明らかにした。さらに、疎水性基板表面にアニオン性界面活性剤 (ドデシル硫酸) を配向さ



白金バンド電極 ポリピロール ガラス基板

図3 超薄膜化ポリピロール被覆マイクロアレイ電極のSEM写真像

せた条件下でピロールを電解重合すると、側方成長促進率が170倍に増幅されることも見いだした。

ピロール重合膜が疎水性表面に沿って優先的に成長する現象を利用し、疎水性パターンに沿ったポリピロールパターン作成に成功した。パターン長100  $\mu\text{m}$  以下で、成長促進率25を反映した  $\mu\text{m}$  オーダーの明瞭なパターンが得られた。

本研究は、加工性に乏しい導電性高分子を、重合時の成長形態制御により超薄膜化およびパターン化するものであり、有機電子デバイス構築の基礎技術として、今後重要な役割を担うことが期待できる。

#### 第4章 導電性高分子超薄膜被覆マイクロアレイ電極の特性評価

ポリピロールおよびポリアニリンの超薄膜で被覆したマイクロアレイ電極が、溶存レドックス種やプロトン濃度 (pH) に感応するコンダクトメトリック型ケミカルデバイスとして良好に機能することを示した。研究過程で明らかにした以下の事項は、導電性高分子被覆アレイ電極をベースとした電気化学デバイス設計の有効な指針となる。

- ①ポリピロールの導電率は酸化状態と還元状態で2桁異なる。導電率変化の生じる電位がN-メチルピロールとの共重合組成比で任意に設定できる。
- ②従来 pH に依存しないと考えられてきたポリピロール導電率が、超薄膜においては極めて鋭敏に pH 応答する。電位規制により、導電率変化が急激な pH 域を設定できる。
- ③ポリアニリンの酸化反応および還元反応は、それぞれ異なる機構で進行する。
- ④ポリアニリンの導電率は pH 4-pH 5 間で3桁変化し、この pH 域において高感度な pH 感応性材料である。

#### 第5章 コンダクトメトリック電気化学デバイスの開発

導電性高分子被覆マイクロアレイ電極をベースにしたコンダクトメトリック型酵素デバイスの開発を意図し、設計概念の提案から素子応答の最適化までを系統的に行なった。① NADH 感応性スイッチ素子、②ペニシリンセンサ、および③グルコースセンサの3種について実験室レベルでの動作確認を行なった。1例として

ペニシリンセンサの動作原理を図4に示した。ポリピロール超薄膜被覆アレイ電極を、5  $\mu\text{m}$  厚のペニシリナーゼの架橋膜でさらに被覆する。ペニシリンの加水分解で生成するペニシロン酸によってポリピロール膜近傍の pH が低下し、導電率増加 ( $I_D$  上昇) が出力される。図5はペニシリン溶液のインジェク

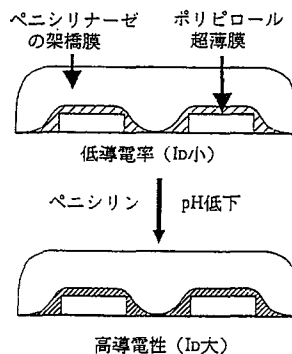


図4 ペニシリンセンサの動作原理

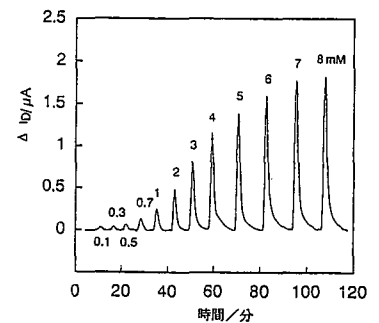


図5 ペニシリン溶液のインジェクション(1分間)に対するセンサ応答

ションに対する素子応答の1例である。ピーク高さはペニシリン濃度に対して良好な直線性を示し、センサとして機能することが確かめられた。

酸化還元性酵素や加水分解酵素は生体内に多数存在しており、その全ての反応系について、本研究と同様のデバイスが原理的には設計可能である。

## 第6章 電気化学ドーピングによるバックミンスターフラーレン ( $C_{60}$ ) 薄膜の機能化

電極上に固定された  $C_{60}$  薄膜がテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) を含む非水溶媒中で可逆に還元・再酸化すること、および還元反応に際して  $TBA^+$  が  $C_{60}$  薄膜内にドーピングすることが報告されている。本研究では、 $C_{60}$  蒸着薄膜への電気化学的ドーピング過程を、マイクロアレイ電極を用いて測定する *in situ* 導電率変化に注目して検討し、以下に示す事項を明らかにした。

- ①  $TBA^+$  の微量ドーピングにより、 $10^{-4}$  S/cm 台の導電率が発現する。ドーピングが完了した  $C_{60}^- \cdot TBA^+$  塩は、ドーピング前の  $C_{60}$  と同様絶縁体である。
- ② トリスビピリジン遷移金属錯体 ( $M(bpy)_3^{2+}$ ) も可逆にドーピングする。ドーピングで生成する  $M(bpy)_3^{2+} \cdot (C_{60}^-)_2$  塩は、 $10^{-2}$  S/cm 台の導電性を示す。
- ③  $M(bpy)_3^{2+} \cdot (C_{60}^-)_2$  塩の導電率は用いる錯体に依存し、還元電位が貴な錯体で高導電率が得られる。これは、電荷移動錯体の形成を示唆する。
- ④  $M(bpy)_3^{2+} \cdot (C_{60}^-)_2$  塩の導電率は、不活性ガス雰囲気では長時間安定であるが、電子アクセプタ性の  $O_2$  ガスによって導電性を失う。

## 第7章 総括

本章では、本研究で得られた主要な結果を総括し、今後の展望を述べた。

## 審査結果の要旨

ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性有機高分子材料を電気化学的分子認識デバイスへ展開させるためには、電極構成から高分子薄膜までを含めたトータルな設計概念と加工技術が必要となる。本論文は、マイクロアレイ電極上に導電性高分子の超薄膜およびパターンを作成する新規な電解重合法を開発し、導電性高分子被覆マイクロアレイ電極の電気化学的キャラクタリゼーションおよび新しい電気化学デバイスへの展開を行ったものであり、全編7章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、マイクロアレイ電極の作製、およびそれを用いた *in situ* 導電率測定など実験方法について述べている。

第3章では、ピロールおよびアニリンの電解重合膜が、疎水化処理をしたガラス基板表面に沿って異常に速く異方性成長することを見だし、マイクロアレイ電極間を超薄膜化した導電性高分子で短絡する手法を開発している。また、疎水性パターンに沿った  $\mu\text{m}$  オーダーの導電性高分子パターン形成についても成功している。これらの手法は、導電性高分子のセンシングデバイスへの応用を拡大すると共に、今後の有機電子デバイス構築の基礎技術として重要な成果である。

第4章では、ポリピロールおよびポリアニリンの超薄膜で被覆したマイクロアレイ電極が、溶存レドックス種および pH に感応するケミカルデバイスとして良好に機能することを示している。ピロール/N-メチルピロール共重合膜の *in situ* 導電率、ポリピロール導電率の pH 応答メカニズム、ポリアニリン酸化還元機構の解析など、*in situ* 導電率測定法に基づく独自の検討を行い、有用な知見を数多くもたらしている。

第5章では、導電性高分子被覆マイクロアレイ電極をベースにしたコンダクトメトリック酵素デバイスの開発を意図して、設計概念の提案から素子応答の最適化までを系統的に行っている。この原理に基づく NADH 感応性スイッチ素子、ペニシリンセンサ、およびグルコースセンサの構築および動作確認を行っている。これは実用上重要な成果である。

第6章では、電気伝導性有機材料の一種である  $\text{C}_{60}$  薄膜について、電気化学的ドーピングにともなう *in situ* 導電率変化を検討している。トリスビピリジン遷移金属錯体のドーピング現象を初めて明らかにし、これによる  $10^{-2} \text{ S/cm}$  台の導電率発現を見いだすなど、 $\text{C}_{60}$  を対象とした新しい電気化学の展開に有用な知見を多数明らかにしている。

第7章は総括であり、本研究の主要な成果を要約している。

以上要するに本論文は、マイクロアレイ電極を用いた *in situ* 導電率測定により電気伝導性有機薄膜の電気化学的評価を行い、コンダクトメトリックデバイスの開発へ展開したものであり、電気化学およびセンサー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。