

Title	二・三の半導性有機化合物の構造と光・電気物性に関する研究
Author(s)	玉村, 敏昭
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2048
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【20】

氏名・(本籍)	たま 玉	むら 村	とし 敏	あき 昭
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	3085	号	
学位授与の日付	昭和49年3月25日			
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	二・三の半導性有機化合物の構造と光・電気物性に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	三川	礼	
	(副査) 教授	塩川	二郎	教授 小森 三郎 教授 吉川 彰一
	教授	田中	敏夫	教授 田村 英雄 教授 戸倉仁一郎
	教授	庄野	利之	教授 笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は半導性有機化合物の開発のために、2種の物質群に関しその構造及び光・電気物性を明らかにすることにより、新しい物質探索の指針をうることを目的としたものである。

第一編では成分イオン間に電荷移動(CT)相互作用の存在する有機イオン性化合物(有機CT塩)をとりあげ、ビリリウム又はチオビリリウム系のカチオンとポリシアノ酸のアニオンから成る数種類の有機塩を新しく合成した。まず第一章でCT吸収帯、第二章でCTケイ光帯を観測する事により。これら有機塩にCT相互作用の存在することを実証した。このCT吸収及びCTケイ光は、著しく媒体の極性・温度に敏感であった。第三章では電氣的・磁氣的性質を検討した。CT塩は全て比較的大きな光電導をCT帯の光励起により再現性よく示した。この電気のキャリアーは電子スピン共鳴法により磁氣的に検出され、又、塩の電導はCT相互作用によるキャリアー生成とトラッピング伝導によるキャリアーの移動により説明された。第四章では結晶中でのCT相互作用の役割を調べるために2種の塩について、結晶構造の解析を行なった結果、CT塩の構造にイオン間CT相互作用は大きな影響を与えていないことが示唆された。

以上のように有機CT塩は物性・構造において特徴的な挙動を示すが、これはCT塩の基底状態がイオンの、励起CT状態が中性であることに帰因することが明らかになった。今後この種の有機塩も新しい光電導体として注目されていくと考えられる。

第二編では光電導材料として重要性を増している大きな π 電子系をもつ高分子の光電導機構を明らかにする目的で、その光物理学的諸過程を研究した。第一章で幾つかの光電導高分子で一重項励起状態の挙動を検討し、エキサイマーケイ光を新しく見出した。更に、エキサイマー生成を可能にする相互作用が隣接 π 電子系に存在し、これが光電導キャリアーの移動に必要なことが示唆された。

第二章では電子写真材料として実用化されているポリ-N-ビニルカルバゾール(PVCz)における

三重項励起状態の挙動を調べ、三重項-三重項消失による遅延ケイ光を観測し三重項状態が高分子鎖中を効率よく移動することを実証した。この発見により、PVCzの光電導機構の再検討の必要性、即ち三重項状態からのキャリアー生成の可能性が示唆された。

以上第二編で得られた知見は、光電導性高分子の物質探索の新しい指針として将来の研究の発展に寄与していると考えられる。

論文の審査結果の要旨

本論文は新しい光・電気物性材料の探索を目的として、2種のタイプの有機半導体材料の光物性ならびに電気物性を研究したものである。

その1つのタイプは、有機半導性物質として今まで余り研究されていなかったイオン結合をもつ物質で、有機CT塩と名づけた物質群であって、(1)構成イオン間の電荷移動相互作用を吸収スペクトルならびに発光スペクトルから明らかにし、(2)構造解析を行なって、それが妥当であることを示すとともに、(3)これらの物質に光電導性が認められる事をはじめて明らかにして、その機構を明らかにしている。

第2のタイプの物質群は、光電導材料として注目されている大きな π 電子系をもつビニルポリマーであって、光電導機構を明らかにする目的で、主としてその光物性を研究し、(1)励起子のトラップとして重要な役割を演ずると考えられるエキサイマーケイ光を2~3のポリマーについて新しく発見するとともに、(2)ポリビニルカルバゾールについては、T-T消失にもとづく遅延ケイ光、リン光などをはじめて見出し、三重項励起状態からのキャリアー生成の可能性を示している。

以上の結果は、有機半導体の研究分野に多くの新知見を与えるとともに、材料開発の立場から見ても、有益な指針を与えており、学術的にも、工学的にも寄与するところが大きいと考える。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。