



Title	電荷移動型錯化合物から見た有機半導体の研究
Author(s)	艸林, 成和
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29039">https://hdl.handle.net/11094/29039</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

民 名・(本籍)	舩	林	成	和
	くさ	ばやし	しげ	かず
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	9	4	9 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 28 日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学 位 論 文 題 目	電荷移動型錯化合物から見た有機半導体の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教 授	三 川	礼	
	(副査)			
	教 授	小 森	三 郎	教 授 松 田 住 雄 教 授 堤 繁
	教 授	大 河 原	六 郎	教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 新 良 宏 一 郎
	教 授	桜 井	洸	教 授 守 谷 一 郎 教 授 大 竹 伝 雄
	教 授	犬 石	嘉 雄	教 授 中 井 順 吉

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機半導体の電気的性質を電荷移動型錯化合物という点から研究したものである。即ち、電荷移動型結合をもちうる物質により、新しい型の有機半導体の開発を行なうと共に、電荷移動型結合の特質に期待できる分野にその応用を求め、実用的にも基礎的にも興味ある問題につき検討したものである。

序論では有機半導体研究の現状を考察し、本研究の目的を概説した。

第1編は表面電位減衰特性を中心とする光電導性についての研究であり、電子写真用感光材料の開発と、あわせてこれらの系についての理論的研究への手がかりを得ることを目的としたものである。

第1章では10種の光電導性複素環化合物を合成し、これらを添加したポリマーフィルムの表面電位の減衰特性をしらべた。即ち、ポリスチレンのみのフィルムにおいては本研究に用いたキセノンランプ光では全然減衰を示さないが、それに複素環化合物を30%添加した場合かなりの減衰をみとめた。またポリビニルカルバゾールのフィルムではそのもの自体で複素環化合物添加ポリスチレン系と同等の感度を有することを認め、更にポリビニルカルバゾールにピラゾリン誘導体を添加すると感度を増大することを知った。次に減衰特性の波長依存性と吸収スペクトルとの間に対応のあることを見出し、蛍光と減衰との間にも関係があることをみとめた。

第2章では第1章の結果より、光電導体自体でフィルム形成能のあるポリビニルカルバゾールの性状をさらに検討し、かつこのものの電荷移動型錯化合物形成による増感を行なった。また減衰特性と光電流、光起電力、吸収スペクトルとの関連を示した。即ち、ポリビニルカルバゾールのみの場合、光電導の正極側照射の際の光電流が負極側照射の光電流よりも大きく、また減衰特性も正帯電の場合の

減衰が負帯電の場合の減衰よりも大きく、このものの電導は主として正孔によりおこなわれることを見出した。更に表面電位減衰の波長依存性と光電流の分光感度特性との間にはほぼ平行関係のあることをみとめた。次にポリビニルカルバゾールに種々の電子受容性化合物を添加し電荷移動型錯化合物を生成させることによる増感を試み、減衰特性において正帯電で1～2倍、負帯電で3～7倍の絶対感度の増感を示すと共に波長増感をも行なうことをみとめ、すくなくとも波長増感については吸収スペクトルとの対応により、電荷移動型錯化合物生成による増感と結論した。また光電流についても同様の関係がみとめられ両者の間にはかなりの一致点がみられた。

第3章では複素環化合物を電子供与体とし、各種電子受容性化合物を添加したポリマーフィルム中における増感を電荷移動型錯化合物生成という見地から検討した。これらの系においても絶対感度の増加と波長増感をみとめ、減衰特性と光電流の波長特性および吸収スペクトルの間にはほぼ平行関係のあることを再度確認した。

第1編を通じてみると、電荷移動型錯化合物生成による増感法は従来の色素増感等とは異なった特異で有効な増感法と認められた。特にテトラシアノエチレン、テレフタルジマロンニトリル等で増感したポリビニルカルバゾールは相当な感度を有し、この方法の実用的な意義を示した。また表面電位減衰特性の研究は高分子光電導物質およびポリマー中の光電導物質についても、光電導、減衰特性、吸収スペクトルの間に密接な関係のあることを示し、電子写真用感光材料研究への手がかりであるとともにポリマー中の有機光電導物質の挙動研究に一つの重要な手段となりうることを示した。

第2編は電荷移動型錯化合物という見地から、従来報告されていない型の有機半導性物質の開発を目的とした。そのため新しい観点よりとりあげた物質につき、主として、その暗電導性を検討した。

第1章では可撓性、フィルム形成能等をもつ半導性電荷移動型錯化合物を得るため、ポリビニルカルバゾールを電子供与体とし、テトラシアノキノジメタン、ヨウ素、五塩化アンチモンをそれぞれ電子受容体とする高分子錯化合物を合成し電導度を検討した。これら錯化合物はいずれも電荷移動吸収帯と思われる吸収を示し、相当な電気抵抗の減少を示した。即ち、ポリビニルカルバゾールは  $10^{17} \Omega \text{ cm}$  程度の比抵抗であるにかかわらず、テトラシアノキノジメタン、ヨウ素、五塩化アンチモンの各錯化合物の順に  $10^{14} \sim 10^{16}$ ,  $10^{11} \sim 10^{13}$ ,  $10^5 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$  程度の比抵抗を示し、またみかけの禁制帯幅はそれぞれ 1.1～1.5, 0.9～1.1, 0.5～1.0 eV. であった。また予想通りフィルム形成能のある半導性化合物が得られることを見出した。特に五塩化アンチモン錯化合物では  $10^5 \Omega \text{ cm}$  程度の抵抗で空気中でも安定な物質が得られ、高分子錯化合物の応用面への発展が期待できた。

第2章では有機カチオンと有機アニオンよりなる色素塩とでもよぶべき化合物の電導性を検討した。両種イオンが大きな  $\pi$  電子系でよりかつ平面に近い構造をもつなら単なるイオン結合でなく電荷移動型錯化合物の生成が考えられる。それ故、カチオン染料とアニオン染料より12種の塩を合成した。これらの塩の溶液吸収スペクトルは成分染料の吸収と似ているが、メチレンブルーとローズベンガルから得られた塩の固体吸収スペクトルでは最長波長の吸収帯が2つに分裂することが見出された。これらの塩の電導性は比抵抗  $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$  禁制帯幅 1.1～2.3 eV. であった。この種の化合物は成分染料の組み合わせにより多数考えられ吸収スペクトルの結果からみても、新しい型の半導性化合物の出現が期待できる。

第3章では一方がイオンで他方が中性分子からなる電荷移動型錯化合物として有機ポリアイオダイドが如何なる電氣的性質を示すかを検討した。数種の有機窒素オニウムカチオンと各種ポリアイオダイドアニオンよりなる有機ポリアイオダイドを14種合成し、これらの電導性をしらべ比抵抗  $10^7 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ , 禁制帯幅 1.3~2.6 eV. を示すことを見出した。これらの比抵抗および禁制帯幅は、いずれもポリアイオダイドアニオンのヨウ素原子の数の増加と共に減少し、結晶構造におけるヨウ素骨格が電導性を決定するのに一次的な重要性をもつことが結論された。また単結晶測定に於いて禁制帯幅に異方性のあるものが見られた。熱起電力よりポリアイオダイドの電導における多数キャリアーが正孔であることが示され、光電導の結果もほぼこのことを支持した。更に、いずれのポリアイオダイドも光電導性を示し、光電流、光起電力の波長特性はよく似ていた。次にテトラメチルアンモニウムペンタアイオダイドの電導度におよぼす放射線の影響をしらべ、X線により電導度は増加し、 $\gamma$ 線により電導度が減少することを見出した。

第3編では有機ポリアイオダイド型の物質の電導機構解明の手がかりを得るため結晶構造既知のテトラメチルアンモニウムペンタアイオダイドにつき帯構造の計算を行なった。基本的にはペンタアイオダイドアニオン2コよりなるくりかえし単位を考え、ヨウ素の5p原子軌道を用い Hückel の近似法の限度内で経験的なパラメーターを用いた。

第1章では1つの方法として、くりかえし単位からなる分子軌道を考え、この波動関数を単純 LCAO MO 法で計算し得られた各エネルギーレベルの波動関数よりのブロッホ関数を用い堅く結ばれた近似法により帯構造を計算した。この結果、禁制帯幅として 1.26 eV. なる値が得られた。これは実験より求めた値 1.36 eV. とよく一致した。次に2つの異なったブロッホ関数の組相互作用をその線型結合により考慮したが、この場合も禁制帯幅は先の計算結果とほとんど変わらなかった。

第2章においては前章と別の方法で計算を行なった。即ち、もしあらゆるレベル間の相互作用を同時に考えるなら、禁制帯幅にかなりの変化が生じるかもしれない。従って原理的にあらゆるレベル間の相互作用を考慮している次の方法を用いた。まずくりかえし単位を構成する各原子軌道関数のブロッホ関数をつくり、次いでこれらのブロッホ関数をくりかえし単位の構成原子軌道の数だけ線型結合を行ない結晶波動関数とした。これを解き禁制帯幅を求めた。この方法は前章の方法にくらべ各帯の性格を知ることには難点はあるが禁制帯幅を求めるについては精度が増している。それにもかかわらず計算値は 1.20 eV. であり、前章の結果に近いものであった。

このように順次精度をあげて計算しても実験値と計算値はかなりよい一致を示し、電導が真性のものと考え、このものの電導機構に帯モデルが適用できると思われた。またヨウ素骨格がこのものの電導に一次的に重要な役割をもつとの第2編の実験よりの結論にも支持を与えた。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は電荷移動型結合を予想しうる物質について新しい型の有機半導体の開発を行なうとともに、電荷移動型結合の特質にもとづく応用を探求した成果をまとめたものであつて、序論、本論3編

および結論からなっている。

序論では有機半導体の現状を考察し、本研究の目的を概説している。

第1編は表面電位減衰特性を中心とする光電導性についての研究であり、電子写真用感光材料の開発とその基礎的性質について述べている。第1章は10種の複素環化合物を添加したポリマーフィルムの表面電位光減衰特性をしらべ相当な感度を有することを示し、第2章ではポリビニルカルバゾールの光電導、表面電位の光減衰特性を研究し、この物質の電導が主として正孔によりおこなわれることを明らかにし、また、ポリビニルカルバゾールが各種の電子受容性化合物の添加により電荷移動型錯化合物を生成せしめると増感されることを示している。この増感法は従来の色素増感とは異なる新しい方法である。特にテトラシアノエチレン、テレフタルジマロンニトリル等で増感したポリビニルカルバゾールは著しい感度を有し、電子写真用有機感光材料として実用的な意義をもっている。第3章では電子供与体である複素環化合物に各種電子受容体を添加したポリマーフィルムを検討し、この場合も同様な効果のあることを確認している。また以上の各章を通じて、光電導、減衰特性、吸収スペクトルの間に密接な関係のあることを指摘している。

第2編は電荷移動型錯化合物という見地から従来報告されていない型の有機半導性物質の開発を行っている。第1章ではポリビニルカルバゾールに各種電子受容性化合物を添加して得られる物質はポリビニルカルバゾールの電気抵抗を著しく低下させること、特に五塩化アンチモン錯化合物では  $10^5 \Omega \text{ cm}$  程度の抵抗で可撓性、フィルム形成能のある物質が得られることを示し、高分子錯化合物の応用面への発展の可能性を指摘している。第2章では大きな  $\pi$  電子系を有する有機カチオンと有機アニオンからなる有機色素塩を12種合成し、電気抵抗が  $10^9 \Omega \text{ cm}$  程度の物質が得られることを見出し、かかるイオン結合を含む型の半導性物質に非常に広い合成の可能性があることを示している。第3章ではヨウ素イオンとヨウ素分子との電荷移動結合よりなる  $I_3^-$ ,  $I_5^-$ , ……などのアニオンを含む有機ポリアイオダイドを14種合成し、電気抵抗が  $10^7 \Omega \text{ cm}$  程度の物質が得られること、およびこれらの比抵抗および見かけの禁制帯幅がいずれもポリアイオダイドアニオンのヨウ素原子数の増加とともに減少し、結晶構造におけるヨウ素骨格が電導性を決定するのに一次的な重要さをもつことを明らかにしている。

第3編では有機ポリアイオダイド型物質の電導機構解明のためテトラメチルアンモニウムペンタアイオダイドにつき帯構造の計算をおこなっている。基本的にはペンタアイオダイドアニオン2コからなるくりかえし単位を考え、ヨウ素の5p原子軌道を用い Hückel の近似の限度内で計算を行ない、気体ヨウ素分子に適用されるパラメータを用いて計算と実測との比較を行なっている。第1章では、くりかえし単位の分子軌道を LCAO MO 法で求め、各エネルギーレベルの波動関数から tight binding の近似法により帯構造を計算し、禁制帯幅として 1.26 eV. なる値を得、これは実験値 1.36 eV. とよく一致している。つぎにエネルギーを異にする2つのブロッホ関数間の相互作用を考慮に入れても以上の計算結果はほとんどかわらないことを示し、また、第2章ではより精度の高い方法として、各原子軌道からブロッホ関数をつくり、ついで、これらをくりかえし単位構成原子軌道の数だけ線型結合して結晶の波動関数を求めている。すなわち原理的にあらゆるレベル間の相互作用を考慮した計算を行なっている。この場合でも禁制帯幅の計算値は 1.20 eV. であって精度をあげて計算しても実測

値と計算値はかなりよく一致することを示し、このことからポリアイオダイドの電導は真性のものであり、電導機構に帯モデルが適用できることを示すとともに、ヨウ素骨格が電導に一次的に重要な役割をもっているという第2編の実験事実に支持を与えている。

結論では以上の成果を要約し本論文の結びとしている。

以上のように、本研究は、一貫して未開の面に多い電荷移動型結合を予想しうる各種の物質を扱い、実用的に興味ある物質を提起している外、一部の物質については理論的検討を行ない、その電導機構を明らかにしている。

主な結論は、

- (1) 電子供与性の大きい光電導性有機高分子物質を電子受容性化合物の添加により増感するという新しい方法を示した。
- (2) テレフタルジマロンニトリルの添加による増感は特に有効であることを示した。
- (3) 電荷移動型錯化合物の分野で、可撓性でフィルム形成能をもったメガオーム程度の抵抗をもつ物質を合成する可能性を示した。
- (4) 今まで研究されたことのない有機ポリアイダイドの電導性を研究し、それを理論的に扱って、電導機構を明らかにした。

以上の結果は、有機半導体の実用面の開拓に重要な貢献をしているのみならず、また電導機構の理解に貴重な資料を提供するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。