

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 非晶性高分子化合物と分子性結晶における電氣的性質の比較研究：ポリビニルカルバゾールとそのモデル化合物であるエチルカルバゾールに関して                                                                                                                                                                                                   |
| Author(s)    | 加藤，恵士                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Citation     | 大阪大学，1975，博士論文                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/31187">https://hdl.handle.net/11094/31187</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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >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

|         |                                                                                                                           |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 加 藤 恵 士                                                                                                                   |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                                                                                                   |
| 学位記番号   | 第 3 3 3 5 号                                                                                                               |
| 学位授与の日付 | 昭和 50 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  | 非晶性高分子化合物と分子性結晶における電気的性質の比較研究<br>——ポリビニルカルバゾールとそのモデル化合物であるエチルカルバゾール<br>に関して——                                             |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教 授 三 川 礼<br><br>(副査)<br>教 授 田 中 敏 夫 教 授 田 村 英 雄 教 授 塩 川 二 朗 教 授 吉 川 彰 一<br>教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 庄 野 利 之 教 授 永 井 利 一 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、非晶状態における有機物質の電気的性質に関する知見を得ることを目的として行なったものであり、緒論、本文 6 章及び結語からなっている。

緒論では、非晶性有機化合物の一つである高分子化合物の電気的性質の基礎的理解の必要性について述べ、本研究の必要性ならびにその立場を明らかにしている。

第 1 章では、従来より光電導性高分子化合物として多くの研究がなされてきたポリ-N-ビニルカルバゾール (以下 PVCz と略す) を非晶性物質として選り、その薄膜での光電導性をビニルカルバゾール共重体薄膜のそれらと比較し、 $\pi$  電子の重なりがキャリア移動に重要な役割を果すこと、またキャリアは主として高分子鎖に沿って移動することを明らかにしている。

第 2 章では、PVCz 薄膜のキャリアトラップに関して検討した結果を述べている。 $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{I}_3^-$  などの溶液電極は、PVCz 薄膜への正孔注入を可能とすることを認め、その正孔注入により観測される空間電荷制限電流は、PVCz 薄膜の非晶性に基ずくと考えられる構造的トラップによって支配されていることを初めて見出し、そのようなトラップが非晶高分子化合物の電気的性質に大きな影響を及ぼす可能性の大なることを指摘している。

第 3 章では、PVCz のモデル化合物である N-エチルカルバゾール (以下 EtCz と略す) の精製法及びその単結晶化の条件について検討した結果を述べている。

第 4 章では、EtCz 単結晶での  $\pi-\pi^*$  吸収域の光照射による光電導性について検討した結果を述べ、PVCz 薄膜のそれと比較考察している。

第 5 章では、EtCz 単結晶及び PVCz 薄膜のルビーレーザー光照射による光電導性を検討した結果を

述べている。キャリア生成の電界依存性が、EtCz 単結晶、PVCz 薄膜両者で異なることを見出し、その相異は、キャリア生成過程の状態による違いに基づくものであることを推論している。

第6章では、ピラゾリン誘導体のガラス形成能、単結晶化及び光電導性について検討した結果を述べ、それらの物質が、結晶状態と非晶状態での電氣的性質を比較研究するのに好都合な物質であることを提案している。

結語は、本論文の総括で、以上の結果の中から特に、PVCz 薄膜と EtCz 単結晶の電氣的性質に関して得られた重要な結果をまとめて述べ、非晶性有機化合物の電氣的性質の特徴ならびに今後指向すべき研究の動向を論じている。

## 論文の審査結果の要旨

高分子化合物は、種々の材料としての可能性を秘めており、その電氣的ならびに光学的物性は応用的見地から非常に興味深い。しかしながらそれら諸物性の統一的、基礎的理解は、高分子化合物であるが故の多様性、複雑性のために充分とは言えない。

本研究は、高分子化合物の非晶性に着眼し、高分子化合物と結晶とにおける電氣的性質を比較することにより、非晶状態の電氣的性質に及ぼす効果を明らかにすることを主目的としたものである。高分子化合物として光電導性をもつポリビニルカルバゾール (PVCz) を取り上げる一方、そのモデル化合物としてエチルカルバゾール (EtCz) を選び、EtCz の単結晶化に成功し、両者の比較研究を行なって、次のような成果を得ている。

- (1) ビニルカルバゾールと他のモノマー（側鎖に $\pi$ 電子を持たないモノマー、もしくは小さな $\pi$ 電子しか持たないモノマー）との共重合体における光電導性を PVCz のそれと比較することにより、PVCz フィルム中、キャリアは一本の高分子鎖に沿って、 $\pi$ 電子の重なりを通して移動することを明らかにした。
- (2) PVCz フィルムでの空間電荷制限電流の測定より、PVCz フィルム中には、その非晶性に基づく構造的トラップが存在していることを初めて見出し、そのようなトラップが非晶性高分子化合物の電氣的性質に大きな影響を及ぼす可能性のあることを指摘した。このようなキャリア移動ならびにキャリアトラップは、有機分子性結晶のそれとは対照的であり、非晶性高分子化合物の特徴と言える。
- (3) PVCz 及び EtCz 単結晶におけるキャリア生成に関して研究し、extrinsic なキャリア生成機構に若干の差がみられ、またルビーレーザー光照射によるキャリア生成は電界に強く依存すること、ならびにその依存性が PVCz フィルムと EtCz 結晶とで異なることを見出した。この電界依存性の相異は状態の違いに基づくキャリア生成過程の違いによるものであることを示唆した。

以上、キャリア移動過程ならびにキャリア生成過程において、高分子化合物の非晶性が電氣的性質に及ぼす効果を明らかにしたことは、高分子化合物のみならず、有機非晶性物質における電氣的性質

の一般的理解ならびにその利用に対し、基礎的な知見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。