

Title	高分子電気材料の光電導と電荷輸送過程に関する研究
Author(s)	尹, 文洙
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34678">https://hdl.handle.net/11094/34678</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"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

[10]

氏名・(本籍)	尹	文	洙
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	6 8 6 2	号
学位授与の日付	昭和 60 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	工学研究科 電気工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	高分子電気材料の光電導と電荷輸送過程に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 木下 仁志		
	教授 山中千代衛	教授 鈴木 胖	教授 三川 禮
	教授 加藤 義章	教授 黒田 英三	教授 藤井 克彦
	教授 横山 昌弘	教授 中井 貞雄	教授 望月 孝晏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリエチレン, 含ふっ素高分子, ポリパラフェニレンサルファイドを中心とする高分子電気材料のキャリア生成, 移動機構とそれに及ぼす分子構造, ドーピング効果, 放射線照射効果等を研究してきた結果をとりまとめたものであり, 8章から構成されている。

第1章では, 高分子が電気材料として占める重要性和本研究に関連する従来の研究結果及び問題点について述べ, 本論文の研究目的と意義を明らかにしている。

第2章では, 分子構造の比較的簡単なポリエチレンを用い, 真空紫外光電導の実験からポリエチレンの禁止帯幅, キャリア移動度を明らかにしている。また分子構造にベンゼン環を含んでいるポリスチレンの光電導スペクトルがポリエチレンと大きく異なり, 分子構造が異なるとキャリア生成, 移動過程に差がある事を明らかにしている。

第3章では, 分子構造に電気陰性度が大きいふっ素, 塩素原子を含んでいる高分子においても禁止帯幅はポリエチレンとあまり差がないが, 主なキャリア種は正孔であり, 電子の移動はふっ素, 塩素の影響を強く受ける事を示している。

第4章では, ポリエチレンの水素の一部を長い飽和炭化水素に置き換えたポリメチルペンテンを用い, 真空紫外光電導に及ぼす側鎖の影響, 熱処理効果, 空間電荷の影響等について明らかにしている。

第5章では, ポリパラフェニレンサルファイドとポリクロロフェニルアセチレンのノンドープ状態の電気伝導を調べ色々な電子受容体をドーピングした場合のドーピング効果, ダブルドーピング効果等を見出し, その機構について論じている。

第6章では, 高分子におけるキャリア移動度を時間走行法で評価し, またキャリア移動度とドーパン

ト濃度との関係を調べ、ドーピングによる電気伝導度の増加に移動度の増加が重要な役割を果たしている事を明らかにしている。

第7章では、高分子の高電界での電気伝導特性と高分子鎖の運動及びキャリア生成、移動に及ぼす高次構造の影響を調べ、ポリ- $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -グルタミドのスイッチングが側鎖、主鎖の運動によるものであり、また、電子線、 $\gamma$ 線照射したポリエチレンの残留電圧に電子線、 $\gamma$ 線照射時に生じた分子鎖の切断、欠陥等の影響が大きい事を示している。

第8章では、本研究の結果を総括し、研究の結論を述べている。

### 論文の審査結果の要旨

ケーブルを始め各種電気機器の絶縁材料として高分子は広く使われているが機器の高電圧化、小型化、高信頼度の要求が強くなるにつれ、設計電界の向上が不可欠となり、高分子の持つ本質的性能を最大限に発揮させるためにも、高分子材料の基礎的な電気伝導過程を十分に解明しておく必要にせまられている。

一方、最近導電率が任意に制御できる導電性高分子が開発され始め、新素材の一つとして、即ち機能性を持つ高分子として新たな展開が始まろうとしている。ここにおいても高分子中でのキャリア発生、輸送等の基礎過程を十分に解明しておく必要がある。

本論文はこの様な情勢の下で、光電導、ドーピング効果等の測定から、高分子の電子状態、輸送過程等を実験的に追求してきた成果を述べたもので、その主なものをあげると、次の通りである。

(1) 真空紫外域の光を用いた光電導の測定から、電気絶縁材料として重要なポリエチレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリメチルペンテン等多数の高分子の禁止帯幅を評価している。

主鎖が飽和結合であれば、側鎖が水素でもフッ素でも禁止帯幅はあまり変化せず、 $8.5 + 0.1eV$ であるが、側鎖にベンゼン等を導入すると大幅に小さくなる事を見い出している。

(2) 光電流の極性効果の実験から、キャリアの種類を判別し、分子構造により主となるキャリア種が異なる事、特に電気陰性度の大きい原子を導入するとホール伝導が主体となる事を見い出している。

光電流のバイアス電圧依存性、熱処理効果等の実験から高分子の電気伝導、光電導にその高次構造、空間電荷が大きく影響を与えることを見い出している。

(3) ポリパラフェニレンサルファイドの電気伝導はショットキー効果で支配されており、またガラス転移点を境にその特性が大きく変化する事を見い出している。

ポリパラフェニレンに  $I_2$ 、 $AsF_5$ 、 $SO_3$ 、TCNQ等のドーブをすると電気伝導は上昇するが、TCNQと  $I_2$ 等2種の物質を二重にドーブすると更に著しく導電率が上昇することを見出し、その機構を検討している。

(4) ポリパラフェニレンサルファイド、ポリクロロフェニルアセチレン等に  $N_2$ レーザー、エキシマレー

ザ光を照射して光誘起電流を測定し、キャリア種を判定すると共に移動度を評価している。

特にポリパラフェニレンサルファイド等にTCNQ等をドーピングすると移動度が大幅に上昇する事を見出ししている。即ちこれ等の高分子のドーピングによる導電率の上昇はキャリア密度の増加と移動度の上昇の両方に由来している事を明らかにしている。

- (5) ポリ- $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -グルタミドでは印加電圧の極性反転時に2種類の電流ピークが現われる事を見出し、側鎖、主鎖の運動に由来する事を明らかにしている。
- (6) ポリエチレンに架電後、回路をショート、続いて開放した場合に現われる残留電圧の特性、特に水、電子線照射等の影響を明らかにしている。更にこの結果、残留電圧測定によりポリエチレンケーブル等の劣化の判定が原理的には可能である事を明らかにしている。

以上述べた様に本論文は電気材料としての高分子材料に関する多くの重要な新知見を含み電気工学に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。