

論文の内容の要旨

論文題目 ポリビニルカルバゾール 2 成分系の相溶性と
発光および光電流特性

氏名 石崎史彦

第 1 章

光導電性高分子ポリビニルカルバゾール (PVCz)は、高分子 2 成分系や複合体の構成成分として、エレクトロルミネッセンス材料、フォトリフラクティブ材料などに利用されている。これらは次世代の表示・記憶材料として注目されているが、複合体の相溶性に着目した研究はほとんど行われていない。したがって、PVCz 複合体の相溶性評価法を確立すること、相溶性と光電導性の相関の有無を検討することは、重要な意味をもつ。本研究では、PVCz 2 成分系 (PVCz 複合体のモデル系)の相溶性評価法として、新たに PVCz のエキシマー発光を利用する方法を提案した。この方法は大きさ 10 nm 程度の不均一構造を検出できる。

簡便な相溶性評価法には光学顕微鏡、熱測定などがある。しかし、前者の分解能は 500 nm 程度であり、これらの手法では微小な不均一構造の検出は困難である。また高分解能の相溶性評価法には、2 次元 NMR、電子顕微鏡、X 線小角散乱などがあるが、これらは簡便性を欠く。簡便性と高分解能の両立はこれまで困難とされてきたが、エキシマー発光法は両者を合わせもつことが期待される。蛍光を利用した相溶性評価法には、エキシマー発光法以外にエネルギー移動法がある。しかし、エキシマー発光法はエネルギー移動法にくらべ研究が不十分であり、PVCz 2 成分系への適用はほとんど試みられていない。

さらに、本研究では、このような PVCz 2 成分系の相溶性と光電流特性の相関を検討した。高分子 2 成分系の相溶性と物性に関する研究の多くは、構造材料

を対象としてきた。本研究のような機能材料を対象とした例は、稀少である。

第2章

まず、エキシマー発光法の有用性を検討するため、熱測定の際報がある PVCz/ポリオキシエチレン(PEO)系を選択した。PVCz/PEO 系の定常光励起蛍光スペクトル、時間分解蛍光スペクトルを解析したところ、マイクロ相分離系でありながら分子レベルで相溶（“部分相溶”）していることがわかった。熱測定からは得られないこのような知見は、エキシマー発光法が高感度であることを示している。また、PVCz/PEO 系の結果から、相溶性の異なる PVCz 2 成分系が示す発光特性を予測した。

第3章

この予測を検証するため、PVCz/ポリスチレン(PS)系の発光特性を調べ、PVCz/PEO 系と比較した。PVCz/PS 系は、PVCz/PEO 系と異なる発光特性を示した。この結果、PVCz/PS 系の相溶性が PVCz/PEO 系よりも低いことがわかった。これにより、エキシマー発光法を用いると、相溶性の相対的な評価が可能であることがあきらかとなった。

第4章

PVCz/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)系の定常光電流測定をおこない、発光特性との比較から相溶性と光電流特性との相関を議論した。PVCz/PMMA 系を選択したのは、相溶性を評価した PVCz/PEO,PS 系では、光電流測定に必要な電極作成が困難であったためである。

PVCz(26,48%)/PMMA 系の光キャリアー生成効率ほぼ同じであった。これに対し、電荷輸送性低分子/高分子系の移動度は、電荷輸送性低分子の重量分率に強く依存することが知られている。PVCz(26,48%)/PMMA 系に特徴的な光電流特性と相溶性の相関を探るため、PVCz/PMMA 系の定常光励起蛍光スペクトルを測定した。この結果、PVCz/PMMA 系はマイクロ相分離系でありながら、分子レベルである程度相溶していることがわかった。PVCz(26,48%)/PMMA 系では、PMMA 連続相中の PVCz 鎖の状態が類似しているため、光キャリアー生成効率がほぼ同じになったと考えられる。

第5章

本研究では、エキシマー発光を用い、“部分相溶”の検出と異なる系の相溶性評価に成功した。さらに、マイクロ相分離系において、マトリックス連続相中の PVCz が光電流特性に影響をあたえることを見出した。

本研究の課題は以下の通りである。(1) PVCz/PEO,PS,PMMA 系以外の系の相溶

性を，エキシマー発光法により比較し，マクロな溶解度パラメータとの相関を議論する必要がある．(2) エキシマー発光法のみでは，マイクロ相分離構造におけるドメインの具体的なサイズは不明である．これを知るために，近接場光学顕微鏡をもちいて，エキシマー発光の強度を局所的に測定する必要がある．