

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 石崎史彦

ポリビニルカルバゾール (PVCz) は、光導電性、電荷輸送性を示す典型的な高分子である。1970 年代には、電子写真感光体として実用化された歴史をもつ。1990 年代に入り、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、複合体の構成成分として利用されるようになった。このような材料の特性は、相溶性の影響を強く受けることが予想されるが、機能と相溶性の相関を検討した研究は、重要であるにもかかわらずこれまで報告されていない。特にエレクトロルミネッセンス性の PVCz/共役高分子 2 成分系において、最適な混合比は、試行錯誤に依存しているのが現状である。その理由として、(1) PVCz、共役高分子の両者が電荷輸送性を示し、電荷輸送能と相溶性の相関の議論が困難であること、(2) 適切なナノメータスケールでの相溶性評価法が存在しないこと、が挙げられる。

本論文では、上記 (1) の問題点を回避するため、PVCz と電荷輸送能を示さない高分子を混合した系を取り扱い、(2) の解決に向けて、PVCz のエキシマー発光法を用いて相溶性を評価する方法を提案している。具体的には、エキシマー発光法の相溶性評価における有用性を検討したのち (第 2 章)、3 種類の PVCz 2 成分系の相溶性を比較している (第 3 章)。さらに、相溶性を評価した系の光電流特性を検討し、相溶性が光電流特性にあたる影響を考察している (第 4 章)。

第 1 章では、PVCz のエキシマー発光特性、光電流特性における過去の研究を分析し、PVCz 2 成分系における両特性がこれまでに報告されていないこと、また両特性を研究する意義について説明している。また、定常光照射時の光電導は、エレクトロルミネッセンスの逆過程に相当し、相溶性との相関を議論するうえで興味ある対象となることが示されている。

第 2 章では、熱測定の際報からマイクロ相分離系と判明している PVCz/ポリオキシエチレン (PEO) 系について、エキシマー発光特性を検討している。定常状態蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線を解析した結果、部分重なり型エキシマーサイトから、モノマーへのデトラップをへて、完全重なり型エキシマーサイトへエネルギーが伝達する過程が、PVCz 鎖の凝集により促進されることをあきらかにした。これにより、相溶性の高いとき、完全重なり型エキシマー発光に対する部分重なり型エキシマー発光の相対強度が減少することを示し、PVCz のエキシマー発光の相溶性評価における有用性を示している。この過程で、PVCz (40-80%) /PEO 系における部分重なり型エキシマー発光の相対強度が、PVCz (100%) の値よりも大きな一定値をとることを見いだした。この結果から、PVCz/PEO 系がマイクロ相分離系でありながら、局所的に相溶している可能性を指摘し、PVCz/PEO 系が<部分相溶>系であるとの提案をお

こなっている。

第3章では、PVCz/PEO系にくわえて、PVCz/ポリスチレン (PS) 系、PVCz/ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 系について、相溶性評価をおこなっている。PS、PMMA はいずれも典型的なマトリックス高分子である。定常状態蛍光スペクトルを中心に、位相顕微鏡写真、蛍光顕微鏡写真、示差走査熱量測定などの結果も検討し、相溶性が低い順に、PVCz/PS系、PVCz/PEO系、PVCz/PMMA系となることをあきらかにしている。同時に、定常状態蛍光スペクトルがもっとも明瞭にこれらの情報をあたえることを示している。

第4章では、相溶性を評価したPVCz/PMMA系について、定常光電流特性の検討をおこなっている。この結果、PVCz (26%) /PMMA系、PVCz (48%) /PMMA系のキャリアー生成効率 (吸収した光子1個あたりのキャリアー数) が同一になることを見いだした。これに対し、低分子ジアミン/マトリックス高分子系では、キャリアーの移動度が、低分子ジアミンの重量分率に強く依存することが知られている。そこで、PVCzの重量分率に依存しない、このようなキャリアー生成効率の特異性と、PVCz/PMMA系の相溶性の相関を議論している。PVCz/PMMA系が高い相溶性を示す (第3章から得られた知見) ことから、PMMA連続相中に溶解したPVCz鎖が、キャリアー生成効率の特異性に影響をおよぼしていると考えられている。また、定常状態蛍光スペクトルは、PVCz (26%) /PMMA系では、PVCz (48%) /PMMA系よりもPVCz鎖が分散していることを示しているにもかかわらず、両者のキャリアー生成効率が同一になっている。その理由として、定常状態蛍光スペクトルがPVCz豊富相を反映するのに対し、キャリアー生成効率が、PMMA豊富相の影響を強く受けている可能性を示唆している。

第5章では、本論文により得られた新たな結論とその意義を述べ、本論文の発展として今後の課題を説明している。

以上のように、本論文は、PVCz 2成分系において、エキシマー発光特性の相溶性評価における有用性を示し、相溶性が定常光電流特性にあたえる影響を示している。高分子 2成分系における相溶性と物性の相関に関する研究は、これまで構造材料に関するものがほとんどであった。本論文のように機能材料を含む高分子 2成分系において、相溶性と物性の相関を検討した例は珍しく、今後の光機能材料複合体の分子設計における指針となり、高分子物理化学の発展に寄与している。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として、合格と認められる。