

氏名・(本籍)	お松 本 正 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 1 4 号
学位授与年月日	昭和43年11月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和35年3月 東北大学理学部化学科卒業
学位論文題目	The Investigation on Electrical Properties of the Phenanthrene Crystal(フェナントレン結晶の電気的性質に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 田 中 信 行 教授 安 積 宏 教授 中 島 威

論 文 目 次

Chapter 1	Introduction
Chapter 2	Anisotropy of electrical conductivity in phenanthrene single crystals
Chapter 3	Current-voltage characteristics in phenanthrene single crystals
Chapter 4	An anomaly of the temperature dependence of electrical conductivity in phenanthrene crystals
Chapter 5	X-ray studies on the phase transition of the phenanthrene crystal
Chapter 6	The electrical conductivity of the phenanthrene crystal
Chapter 7	Practice of the purification of phenanthrene and studies on the purity
Chapter 8	Conclusion

論 文 内 容 要 旨

有機半導体の研究の端緒は、今世紀の初めに溯るが、近代的観点に立った研究の歴史は浅く、この分野の研究はまだ発展の初期段階にあるものと考えられる。

現在、この分野において最も関心が寄せられている問題は、有機固体における電導機構の解明、および大きな電導度を有する有機物質の合成という二つである。前者に関しては、電導キャリアの生成および移動の機構を明らかにすることが、主要課題となっており、この課題を解明する目的で、実験的および理論的取り扱いが比較的容易な一連の単純な多環芳香族化合物、なかでも特にアントラセン結晶がモデル物質としてとりあげられ、これらの電気的性質について研究が活発に展開されてきた。しかし、確実なデータの集積の不足と共に理論的取り扱いの困難さも手伝って、まだかなりの問題点が未解決のまま残されており、有機固体の電導性の本質は十分には解明されていないのが実状である。

このため、さらに多くの単純な芳香族化合物につき、信頼性の高い電気的性質に関する詳細な実験データの集積が必要となっている。しかるに、アントラセンの構造異性体であるフェナントレンは、このような状況下で当然注目されなくてはならない化合物であるにもかかわらず、その電導性に関するデータはほとんど皆無の状態であった。このような観点から、著者はフェナントレン結晶をとりあげ、その電気的性質に関し、まず、信頼性ある実験データを求め、これを基礎にして、その電導機構解明の理論的検討にまで進めることを目的として、本研究を行った。

この論文は8章から構成されており、第1章においては、有機固体の電導性に関する研究の歴史的な流れの概観と現状での問題点、および本論中の議論で必要となる電気伝導に関する基礎的な概念について述べる。第2章から第7章までは本論であり、第8章においては、本論の各章でえられた結果を要約すると共に、これらを広い見地から眺望し、これらの結果と関連して将来とりあげるべき興味ある問題を提起する。以下、本論の概要を各章ごとに逐次説明する。

電導キャリアの移動する機構を調べるための有力な手掛りの一つは、分子性結晶の電気伝導における異方性からえられる。第2章においては、フェナントレン結晶に見出した電気伝導の異方性を紹介し、この異方性を結晶中の分子配列の観点から考察した。

まず、ブリッジマン法で単結晶を育成し、その結晶のab面に直交方向 ($\perp ab$) および面内方向 ($\parallel ab$) の電気伝導を測定した。両結晶方向での比抵抗 (ρ) と絶対温度 (T) との関係は、半導体の特性式 $\rho = \rho_0 \exp(\Delta \epsilon / 2kT)$ に従い、この関係から求めた電導の活性化エネルギー ($\Delta \epsilon$) には、異方性は全く認められなかった。しかるに、 ρ の値は、 $\rho_{\perp ab} / \rho_{\parallel ab} \doteq 25$ のように、かなりの異方性を示した。この事実は、キャリアの生成は結晶方向に無関係で、それに規定されないことを示している。したがって、この電気伝導の異方性は、生成したキャリアの移動度 (μ) の結晶方向依存性に基づくものと考えられる。このような考えは、結晶中の分子配列の観点からも妥当な

ものである。すなわち、フェナントレン結晶では、その構成分子はab面にほとんど直交して配列しているため、近接分子同志の π 分子軌道の重なりの可能性は、ab面内で最大になるものと期待される。それゆえ、 π 分子軌道の重なりを通してキャリアが移動すると考えると、 μ_{ab} は $\mu_{\perp ab}$ より大きいことになり、電気伝導の測定結果から予想される μ の異方性と一致する。このことは逆に、フェナントレン結晶中のキャリアは π 分子軌道の重なりを通して移動するという考えを支持しているものであろう。

空間電荷制限電流 (SCLC) を調べることは、結晶中でのキャリアの移動およびトラッピングにつき、種々有用な知見が得られるという点で、前章に述べた研究と並んで重要なものである。第3章においては、フェナントレン結晶における体積電流が、高電場でオーム則から偏倚する現象を見出し、この現象をSCLCに基づくものとして解析した。

高電場における電流の挙動の観測には、特に薄い単結晶を必要としたので、気相法で育成した結晶を試料とした。観測された体積電流は、(1)電場が大体 2×10^4 V/cmまでの領域では、オーミックな挙動を示し、(2)これを越える電場領域では、オーム則からはずれ、電圧の2乗に比例して増大するようになり、(3)さらに電場が強くなり 5×10^4 V/cmを越えると、急激に増大した。電流-電圧特性が、このような三つの領域からなることは、固体でのSCLCの現象に特有なものである。そこで、SCLCを仮定して、(1)から(2)への遷移電圧から自由キャリア密度 (n_0) を求めたところ、 $n_0 = 1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となり、これを用いて計算したフェナントレンの比抵抗は、 $5.2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ で、(1)のオーミックな電流-電圧領域における実測の比抵抗値の $5.4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ ときわめて良い一致を示した。この事実は、上述の仮定が正しいことを示しているものと思われる。そこで、さらに計算を進め、電流が急増する(2)から(3)への遷移電圧を用いる解析を行ない、トラップ密度 (N_t) を求めたところ、 $N_t = 1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ がえられた。この値は、高純度の精製が困難で、しかも結合様式からみてかなりの結晶欠陥が存在すると考えられる有機分子性結晶に予想される N_t としては、意外に小さい。しかし、数種類ではあるが、既に報告されている有機分子性結晶の N_t の値も、 $10^{12} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にとどまっている。このように、有機分子性結晶での N_t が、予想される値よりかなり小さく、かつ $10^{12} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ という一定の範囲にある事実は、有機分子性結晶においては、通常の不純物および結晶欠陥は容易にはキャリア・トラップの原因にはならないことを示しているようでもあり、これは有機固体中でのトラッピングの特質を明らかにする一つの鍵となる注目すべき事実と思われる。

第4章においては、フェナントレン結晶の電気伝導における温度依存特性の研究の過程で見出した電気抵抗の特異な増大現象を紹介し、この特異現象は、従来知られていなかった新しい相転移の存在に基づくものであろうと推論した。

すなわち、帯域熔融法で精製した高純度のフェナントレン結晶を、自製の真空加圧式電導度セル

に充填し、その電気伝導を詳細に測定したところ、電気抵抗 (R) の対数と $1/T$ との間に成りたつはずの直線関係が、64 – 71°Cの温度領域で破れ、これに伴って、 R は正常の時に期待される値の6 – 7倍に増大した。この特異現象は、可逆的で再現性がかなり良いことなどから、上述の温度領域での新しい相転移の存在に基づくものであらうと予想した。そこで、このフェナントレン結晶の相転移の存在を確かめるため、示差熱解析と熱膨脹解析を試みた。その結果、前者から、エンタルピー変化 $\Delta H = 0.26 \text{ kcal/mol}$ を伴い、71°Cにピークをもつ吸熱現象の存在が明らかとなった。また、後者からは、68.7°Cを境いとして熱膨脹係数が 1.65×10^{-4} から 1.05×10^{-4} と判然と変化し、かつ、熱膨脹 – 温度特性曲線は典型的な高次の相転移の様相を示すことが判明した。これらの事実から、予想した新しい相転移の存在は、ほぼ確実なものとなり、上述の電気伝導の特異現象は、この相転移の存在に基づくものと考えて間違いないようである。

相転移が結晶の電気伝導へ影響するという事実をさらに解析することにより、有機固体の電導性の解明に対し、より有力な手掛りがえられるものと思われる。そこで、第5章においては、前章でその存在がほぼ確実となった、フェナントレン結晶の新しい相転移の姿をさらに明確にするため、粉末X線回折法による解析を試みた。

この解析の結果、問題の相転移現象は、50°Cに始って昇温と共に顕著となり、70°Cで終了すること、これにより晶系(単斜)ならびに空間群($P2_1$)には変化はないが、格子定数が転移温度領域において顕著に増大し、高温相(80°C)の格子定数は、 $a = 8.54$ 、 $b = 6.25$ 、 $c = 9.55 \text{ (\AA)}$ 、 $\beta = 99.0^\circ$ となる事実が判明した。また、結晶構成分子の相互の配向にも明らかに変化が起こることが確認できた。したがって、より厳密な取り扱いは今後の研究にまつとしても、前章で紹介した電気伝導の特異現象は、この相転移に伴う結晶構成分子の分子間相互作用の変化に基づくものと考えて、まず問題のないものと思われる。

第6章においては、前章までに紹介した、フェナントレン結晶の64 – 71°Cの領域での電気伝導の特異現象をさらに深くほりさげると共に、その過程で見出したもう一つの特異現象、すなわち $\log R$ と $1/T$ の直線関係が54°C付近で屈曲(bending)する現象を紹介し、これらの現象と結晶の相転移の影響、および不純物の効果の見地から考察した。本章では、さらに、フェナントレン結晶の内在的(intrinsic)な電導性についての議論も行った。

この章では、測定雰囲気中の電気伝導に及ぼす影響も考慮しながら、信頼性の高い電導の活性化エネルギーを得る目的で、真空中と空気中の両雰囲気中、比較的広い温度範囲にわたり、特に多数の試料につき測定を行った。これらの実験結果に基づき、64 – 71°Cの特異現象は、キャリアの移動度(μ)および電導のエネルギー・ギャップ($\Delta \epsilon_0$)の両者が、この温度領域で変化することに由来すると説明した。すなわち、相転移により分子配列に変化があると、 π 分子軌道の重なりに変化を生じ、 μ を変化せしめるであらうし、また一方、結晶中でキャリアが生成するときの分極に

基づく安定化エネルギー(P)が変り、 $\Delta\epsilon_0$ の変化をもたらすであろう。ところで、内在的な過程でキャリアが生成されるのに要するエネルギー、すなわち固有電導のエネルギー・ギャップ($\Delta\epsilon_0$)は、結晶状態でのイオン化ポテンシャルと電子親和力とから古典的な取り扱いで推定することができ、この方法によりフェナントレン結晶の $\Delta\epsilon_0$ を求めると、 $\Delta\epsilon_0 = 4.6 \text{ eV}$ となる。一方、この $\Delta\epsilon_0$ は結晶状態での分子の一重項励起準位からも推定可能であり、これによる推定値は 3.5 eV 程度となる。さて、電気抵抗-温度特性から実測した $64 - 71^\circ\text{C}$ の特異現象の前後における電導の活性化エネルギーは、 $3.0 \sim 3.3 \text{ eV}$ および $4.5 \sim 4.8 \text{ eV}$ であり、これらの値は上述の $\Delta\epsilon_0$ の推定値にほぼ一致している。この事実から、この特異現象の前後で実測した電導の活性化エネルギーは、各々フェナントレン結晶の低温相および高温相での固有電導の活性化エネルギーに相当するものと考えられる。他方、 54°C における屈曲現象は、零閉気の状態でその様相が左右され、また、屈曲点以下の温度領域で実測した電導の活性化エネルギーは $1.4 \sim 1.6 \text{ eV}$ であって、上述の推定した $\Delta\epsilon_0$ に比べてかなり小さいことなどから、不純物の効果によるものと考えられる。おそらく、空気中の酸素が関与しているものであろう。

有機固体での電氣的物性は、極く微量の不純物によって大きな影響をうける事が多い。このため、測定試料の周到なる精製が重要となる。第7章においては、本研究の実験に供したフェナントレンについて、その精製と純度とについて述べた。

まず、一般的な化学精製法である再結晶法と真空昇華法により十分に精製した試料を、帯域熔融法(zone melting)でさらに精製した。この帯域熔融および真空昇華による精製には、自製の装置を用いた。分光学的に純度を検討した結果、主不純物は、アントラセンであることが判明したが、最終的には上述の精製によって、 10^{-6} M (フェナントレンの1モル中の不純物のモル数)程度まで純度の向上ができた。一方、予想される含有不純物としては、アセナフテン、カルバゾール、フロレンなどがあるが、分光学的には、それらの存在は認められず、含有しているとしても $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ M}$ 以下と考えられる。

論文審査結果の要旨

有機半導体の研究分野における主要な問題の一つである電導機構に関しては、種々の物質について研究が行なわれているが、特に、アントラセン結晶について数多くのデータが得られている。本論文提出者松本正一はアントラセンの構造異性体であるフェナントレンについての研究がほとんど行なわれていないことに着目し、フェナントレン結晶における電導機構の解明を試みたが、その成果をまとめたのが本論文である。第1章の緒言について、第2章ではフェナントレンの結晶について見出した電気伝導の異方性を分子配列の観点から検討し、フェナントレン結晶中のキャリアは π 分子軌道の重なりを通して移動するという興味ある考を提出している。

高電場における電流挙動の観測に適する薄い単結晶を気相法によって育成し、体積電流を測定した。高電場ではオーム則からはずれ電流の2乗に比例して増大する傾向を示すこと、さらに、電圧が 5×10^4 V/cmを超えると、電流は急激に増大することを見出した。これらの現象を空間電荷制限電流(SCLC)に基づくものとして解析し、自由キャリア密度およびトラップ密度を計算した。特に後者の値より、有機分子結晶においては通常の不純物および結晶欠陥は容易にはキャリア・トラップの原因にならないであろうという興味あるかつ重要な推定を行なっている(第3章)。

第4章ではフェナントレンの電気伝導の温度依存性を追究し、見出された特異な増大現象は相転移の存在に基づくものと推論した。示差熱解析より ΔH の値を求め、また、熱膨張分析より相転移の性質を明らかにした。さらに、X線粉末写真の測定より相転移の性質を追究し、転移温度領域で格子定数が顕著に増大し、また、結晶構成分子の相互の配向に明らかに変化がoccurすることを確認し、電気伝導の特異現象は相転移に伴う結晶構成分子の分子間相互作用の変化に基づくものであるという重要な結論に到達している(第5章)。

第6章では、電気伝導の特異現象についてより詳細な検討を加えると共に、 $\log R$ と $\frac{1}{T}$ の関係に特異な点があることを見出して、これが不純物効果、特に空気中の酸素の関与によるものであるという興味ある結論を得ている。

この種の研究には十分に精製した高純度のフェナントレン結晶を用いる必要があるが、その精製と純度について第7章で報告している。

以上述べたように、松本正一の論文は、従来興味をもたれながら手がつけられなかったフェナントレンをとりあげ、試料の調製、測定方法に優れた考えと手法を用いて、フェナントレンの電導機構を明らかにしたものであり、物理化学に新しい知見を加えたものである。

審査担当者など出席のもとに、申請者松本正一に論文内容を発表させた後、質問に答えさせ、その結果をも併せて、松本正一の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。