x型無金属フタロシアニンを用いた有機光センサ

正員 大塚正男 (東京工芸大)

正員 内田孝幸 (東京工芸大)

非会員 菅原 将 (東京工芸大)

正員 佐俣博章 (青学大)

非会員 永田勇二郎 (青学大)

Organic Photosensor Comprising x-Type Metal free Phthalocyanine

Masao Ohtsuka, Member, Takayuki Uchida, Member, Masashi Sugawara non-Member (Tokyo Institute of Polytechnics)

Hiroaki Samata, Member, Yujiro Nagata, non-Member (Aoyama Gakuin University)

Organic photosensors were investigated by using x-type metal free phthalocyanine(x-H₂Pc) photoconductor. The desired values of some properties in the photosensor of 200dpi(dot per inch) resolution linear imagesensor for facsimile were examined. The photosensor comprising of Pb electrode of low workfunction metal which is in contact with the x-H₂Pc layer was recognized to be Schottky barrier. The relative darkcurrent of photosensors with Pb electrode of Schottky barrier and Au electrode (high workfunction metal) of ohmic contact were measured.

The darkcurrent value of Pb electrode was reduced by about 10^3 than that of Au electrode. The highest photoresponse time was observed by Pb electrode photosensor. It was clarified that the photoresponse times depended on the workfunction of electrode metals of the photosensor.

Photocurrent property of the photosensor with the Pb electrode of low workfunction indicated ohmic current, while the photocurrent of the photosensor with the Au electrode of high workfunction indicated space charge limited current. The results of photocurrent (1.1×10^{-6} A), photo-to-dark current ratio(7×10^4), photoresponse rise time(0.6ms) and decay time (0.9ms) were obtained by constructing the photosensor, ITO/x-H₂Pc/Pb. These results may be used for linear imagesensor of 200 dpi.

キーワード: 有機光導電イメージセンサ, x型無金属フタロシアニン, 光応答特性, 空間電荷制限電流, ショットキー接触

1. まえがき

有機光導電体でねじれた二量体構造といわれる x 型無金属フタロシアニン (x-H₂Pc) を用いた光センサの研究を行った。使用目的としてはファクシミリやコンピュータなどの画像入力イメージセンサ部である。有機光導電体を用いた光センサは塗布法で作製し、低コスト化、低公害性、大面積化などが可能となることが特徴である。

有機光導電体は電子写真やレーザプリンタの感光体として現在用いられており、価格や性能の総合評価では無機感光体をしのいでいる。更に、現在でも多くの感光体が活発に研究されている。特に、赤色半導体レーザの波長に合わせて、比較的容易に合成できるフタロシアニン化合物の研究が最も盛んで、この化合物を用いた感光体がレーザプリンタなどに多く実用化されている。

これら有機光導電体を光センサとして、イメージセンサの新たな電子デバイスとすることが本研究の目標であるが、これに関する研究は現在までフタロシアニン^{1,2)}やジブromoアンタントロン^{3,4)}を用いたイメージセンサについて 2, 3

の報告がされているだけである。その概要についてみると、x-H₂Pcを用いたイメージセンサの研究は最初に脇田等の報告があり、暗電流を抑え、大きな明暗電流比を得るために、ポリアミド樹脂の絶縁性薄膜をITO電極とフタロシアニン膜の間に挿入した積層構造を用いている¹⁾。K. Matsudaらはオキシタニルフタロシアニン (TiOPc) 光導電体を用い、応答速度の速いセンサを得るためにITO電極上に順次SiO_xブロッキング層、キャリア発生層 (CGL), N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス (3-メチルフェニル) -1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (TPD) のキャリア輸送層 (CTL), アルミニウム電極を設けた三層構造の光センサを構成し、これと接続したコンデンサとで電荷蓄積型のリニアイメージセンサを報告している²⁾。著者のグループもジブromoアンタントロンを用いたイメージセンサの報告を行っている^{3,4)}。

本研究は具体的にはファクシミリの読み込みセンサに用いるために、解像度200dpi (dot per inch) に必要な光電流、明暗電流比、光応答特性を目標に検討を行った。得られた結果は、先のフタロシアニン光センサの積層構造の報告^{1,2)} に対し、x-H₂Pcで単層型の光センサで積層構造以上の

特性が得られたことと、単層型のために簡単に作製でき、さらに膜厚が薄いことからセンサを駆動する電圧を低バイアスにすることが可能となる特徴が得られた。また単層型センサとして光導電体と電極金属との間でショットキーバリアの形成とこれによる暗電流、明暗電流比が向上し、更にこれらの電極金属が光応答特性に影響することなどが見いだされた。

2. 実験方法

〈2・1〉 光センサの層構成 図1に単層型と積層型の層構成を示した。単層型はITO透明電極上に光導電膜 (PCL :

図1 有機光導電 x-H₂Pcセンサの層構成

(a)単層型, (b)積層型

Fig.1 Single layer and double layer structures of x-H₂Pc organic photosensor.

(a)single layer, (b)double layer

photoconductive layer) を塗布し、この上に真空蒸着で電極を10mm²の面積で付与した。積層型はITO透明電極上にCTL(carrier transporting layer)とPCLの二層構造で構成している。この上に単層型と同じ方法で電極を付与した。CTLは暗抵抗を大きくし、光照射時にはホールキャリアをスムーズに輸送し光電流の増大と明暗電流比の向上を目的としている。この層構成は、機能分離型として電子写真の有機感光体に使われている。入射光はITO側からとした。

〈2・2〉 光センサの作製 光照射によって、光電流を発生させるPCLの塗布分散液は次のようにして調製した。x-H₂Pc (山陽色素, T-22S) とポリカーボネート樹脂 (帝人化成, K1300) を重量比として、実験目的に応じ 0.2 : 1, 0.5 : 1, 0.7 : 1, 1 : 1 とし、溶媒を1,2ジクロロエタンとして、2mmφのガラスビーズを充填したステンレスビーカー内でスリーワンモータを用いて分散、混合した。攪拌回転数は500rpmで、攪拌時間は50時間とした。この分散液をパーコーターによりITO (旭硝子) ガラス基板上に塗布し自然乾燥させた。この膜上に対向電極として目的に応じた金属 (Pb, Sn, Ni, Ag, Au等) を真空蒸着により設けた。

積層型のCTLはキャリア輸送物質に3-(4-メソオキシスチリル)-9-(4-メソオキシフェニル) カルバゾールを用いバインダとの重量比を1:1として、溶媒に1,2ジクロロエ

タンを用いマグネチックスターラーで2時間攪拌し、塗布した。塗布膜の厚みは、表面形状測定装置 (Veeco, Dektak³ST) で測定した。

〈2・3〉 光センサの特性測定

〈2・3・1〉 電界-光・暗電流特性 図2に光センサの光電流 (I_{ph}), 暗電流 (I_d) の測定装置の概略図を示す。透明電極 (ITO) と対向電極との間のバイアス電圧は対向電極側に正の電圧を印加した場合を正バイアス、負の電圧を印加した場合を負バイアスとした。光源は LED (STANLEY, H-3000L) を用い、センサに照射した時の電流を I_{ph} , 非照射時の電流を I_d とした。

図2 光センサの光電流(I_{ph})および暗電流(I_d)測定装置の概略図

Fig.2 Schematic diagram of the I_{ph} and I_d current measurement system of photosensor.

〈2・3・2〉 光応答特性の測定 光源は点滅応答時間の十分に速い赤色のLED (波長660nm, 4mW・cm²) を用い、その光応答波形をデジタルストレージスコープを用いて測定した。出力波形の飽和点に対し10~90%, 90~10%にかかる時間をそれぞれ、立ち上がり時間 (T_r), 立ち下がり時間 (T_d) とした。

〈2・3・3〉 エネルギー準位等の測定 x-H₂Pcのイオン化ポテンシャル $I_{p, pc}$ ならびに電極に用いた金属の仕事関数 ϕ_m は大気中紫外線光電子分析装置 (理研計器, AC-1) により常温常湿で行った。x-H₂Pcのエネルギーバンドギャップ $E_{g, pc}$ は次の2つの方法より求めた。1) x-H₂Pcをジクロロエタンで溶かした溶液を分光光度計 (日立, U3200) で測定した吸収特性からオプティカルバンドギャップ法により求めた。2) Xeランプとモノクロメーター (日本分光工業, CT25) による分光スペクトルを光センサに照射し、得られた光電流の波長依存性をFowlerプロット ($\sqrt{I_{ph}} - h\nu$)^{5,6)} により求めた。これら $I_{p, pc}$ と $E_{g, pc}$ の差から電子親和力 χ_{pc} を求めた。フェルミレベル $E_{f, pc}$ は接触電位差 (CPD) 法を用いて測定し、仕事関数 ϕ_{pc} とした。

〈2・4〉 センサの目標とする諸特性 光電流は画像読み取りの解像度200dpiを目標とし、ラインセンサとして用いる場合、画像部と非画像部を4:1とすると1dotの画像部の1辺の長さは0.1mmで0.01mm²の面積となる。この時必要とする最小光電流を 1×10^{-9} A とすれば、実験で用いた電極面積10mm² (3.16 × 3.16mm) に換算すると、必要とする光電流は

1×10^{-6} Aとなる。

明暗電流比はファクシミリ画像の読み取りを白黒2値とすれば約10で充分だが、今後中間調の再現も考慮し100以上とした。応答特性としては、A4原稿を5秒以内に読み取ることとし、 T_r 、 T_d ともに1ms以下とした。

3. 結果と検討

〈3・1〉 層構成の検討 図3はx-H₂Pcセンサの単層型と積層型の層構成による電界-電流特性である。電極はITOと対

図3 単層および積層型x-H₂Pc光センサの電界-電流特性
(a)PCL単層型, (b)PCL/CTL積層型

Fig.3 Electric field-photo/dark current of x-H₂Pc photosensors with single and double layers.

(a)PCL single layer, (b)PCL/CTL double layer

向電極としてPbを用いた正バイアス時の特性である。積層型に比べ単層型のセンサの方が特性が優れていることが分かるが、その詳しい値を表1に示した。

表1 単層型と積層型光センサの諸特性

Table 1 Characteristics of x-H₂Pc photosensors with single and double layers.

特性 条件		光電流 I_{ph} [A]	暗電流 I_d [A]	明暗 電流比 I_{ph}/I_d	光応答特性	
					立ち上がり時間 T_r [ms]	立ち下がり時間 T_d [ms]
正バイ 7ス	単層型	4.6×10^{-7}	5.3×10^{-11}	8680	0.7	1.0
	積層型	2.6×10^{-8}	2.3×10^{-9}	11	0.05	0.1
負バイ 7ス	単層型	1.1×10^{-5}	9.0×10^{-8}	122	3.2	31
	積層型	4.7×10^{-8}	3.0×10^{-9}	16	0.05	19

(電界強度 $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, 対向電極Pb)

光電流は表1に示したようにセンサに電界強度 $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ を印加した場合で、単層型と積層型でそれぞれ、 4.6×10^{-7} 、 2.6×10^{-8} A、同じく明暗電流比は8680、11となった。負バイアスでの単層型と積層型の光電流は 1.1×10^{-5} 、 4.7×10^{-8} A、明暗電流比は122、16となった。光応答特性は正バイアスで単層型、積層型で T_r が0.7、0.05ms、 T_d が1.0、0.1msとなり、いずれも目標応答時間1ms以下を満足している。負バイアスでは積層型の T_r は0.05msと速いが、 T_d は19msと遅い。単層型の T_r 、 T_d は3.2、31msで実用的でない。

積層型が単層型より光電流が少ない理由としては、ITO側からの入射光がCTLを通ることによって光減衰されそのため光キャリアの発生が低下やPCLとCTLに用いた光導電体とキャリア輸送物質のイオン化ポテンシャルの差によりキャリア移動が悪くなるなどが考えられる。積層型に比べ単層型のセンサは正方向バイアス時に高い明暗電流比が得られ、且つ光応答速度が速い結果となった。しかし光電流は 4.6×10^{-7} Aで目標光電流 1×10^{-6} Aに達しないが、これについては後述の〈3・5〉で検討する。総合的な特性から判断して単層型が優れているので、以後単層型センサについて検討を行う。

〈3・2〉 電極金属による光電流・暗電流の変化 表1の単層型センサの正、負バイアス方向で暗電流が 5.3×10^{-11} A、 9.0×10^{-8} Aと約3桁の差があることから、暗電流はx-H₂Pcのバルク抵抗のみでないことがうかがえる。そこで光半導体と電極とのショットキー障壁と暗電流の関係を検討した。電極に用いた金属と光導電体が接触してショットキー障壁が存在するならば、電極金属の仕事関数を変えることで、それに応じた電位障壁を光導電体とで形成する。この障壁がセンサの暗電流を抑え、明暗電流比の向上に寄与することになる。このことから本実験では、x-H₂PcのPCL単層型の対向電極に仕事関数の異なる金属を用い光センサを作製し、電位障壁と暗電流特性の検討を行った。

まず、ITO/x-H₂Pc/対向電極のエネルギー準位図と光導電機構について検討する。図4(a)にそれぞれの接触前のエネルギー準位図を示す。x-H₂Pcはゼーバック効果の測定結果や文献⁷⁾からp型半導体と確認されている。〈2.3.3〉の測定法により、ITOの仕事関数 ϕ_{ITO} は5.00eV、x-H₂Pcのイオン化ポテンシャル I_{pPc} は5.20eVとなった。x-H₂Pcのエネルギーバンドギャップ E_{gPc} は1.45eVとなり、電子親和力 χ_{Pc} は $I_{pPc} - E_{gPc}$ より3.75eVとなった。また、x-H₂Pcの仕事関数 ϕ_{Pc} は4.67eVで、フェルミ準位は価電子帯からおおよそ E_{gPc} の1/3の深さにある。対向電極にPbを用いた場合、その仕事関数 ϕ_{Pb} は4.12eVである。これらの電極とx-H₂Pcを接触させた準位図を図4(b)に示す。正バイアスの場合、Pb電極とx-H₂Pcとの接触界面には $I_{pPc} - \phi_{Pb} = 5.20 - 4.12 = 1.08$ eVのホールキャリアの電位障壁が形成される。負バイアスの場合、x-H₂PcとITOの接触界面で電位障壁が生じるが、それらの仕事関数は、 $\phi_{Pc} = 4.67$ eVと $\phi_{ITO} = 5.00$ eVであり、p型半導体の場合、 $\phi_{Pc} < \phi_{ITO}$ の条件が電位障壁のないオーム性の接触となるため、電極からの暗電流は電位障壁で抑制されない。対向電極を

図4 x-H₂Pcと電極のエネルギー準位図
(a)接触前, (b)接触後

Fig.4 Energy levels of x-H₂Pc and electrodes.
(a)before contact (b)after contact.

Auにした場合も、その仕事関数 $\phi_{Au} = 4.72 \text{ eV}$ で $\phi_{Pc} (4.67 \text{ eV}) < \phi_{Au} (4.72 \text{ eV})$ からオーム性接触となる。

図5に対向電極にPbとAuでそれぞれ作製したセンサの電界-光/暗電流特性を示す。Pb, Au電極の暗電流は電界強度 $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ で、それぞれ $5.3 \times 10^{-11} \text{ A}$, $9.7 \times 10^{-8} \text{ A}$ となり、約3桁の差を生ずることがわかった。この電流の差は、電位障壁に依存すると考えられる。

図5 x-H₂Pc光センサの光および暗電流特性
ITO/x-H₂Pc/対向電極, 対向電極;Au;Pb, 正バイアス
Fig.5 Photo/dark current of x-H₂Pc photosensors.
ITO/ x-H₂Pc/electrode, electrode;Au or Pb, positive bias

図6は電極に各種仕事関数の異なる金属のセンサを作製した、電界強度 $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ における暗電流を示した。(a)は正バイアスの場合で、対向金属の仕事関数の大きさ、すなわち電位障壁の高さによって暗電流が変化している。(b)の負バイアスの暗電流は電位障壁がITO側に依存するため対向電極の金属が変わっても一定の結果となった。

図6 x-H₂Pc光センサの電極金属の仕事関数と暗電流特性
ITO/x-H₂Pc/対向電極 (a)正バイアス, (b)負バイアス

Fig.6 Dark current of x-H₂Pc photosensors with various workfunction electrode metals. ITO/ x-H₂Pc/electrode (a)positive bias, (b)negative bias

図6で用いたセンサの正バイアス時での光電流と暗電流から求めた明暗電流比を図7に示した。光電流はAg, Au電極

図7 各種仕事関数による電極金属の x-H₂Pc光センサの光電流と明暗電流比
Fig.7 Photocurrent and photo/dark current ratio of x-H₂Pc photosensors with various workfunctions electrode metals.

の他は電極金属によらずほぼ一定である。光電流は200dpiの目標値 1×10^{-6} Aに対し、Ag, Au電極の 1.0×10^{-5} A, 1.2×10^{-5} Aが達しただけで、他の金属では不足する。明暗電流比(I_{ph}/I_d)は暗電流を最も抑えるPb電極が高い。以上から、p型半導体のx-H₂Pcと接触させる電極は、仕事関数の低い金属ほど暗電流を抑え、高い明暗電流比のセンサとなった。

〈3・3〉 電極金属と光応答特性の検討 光センサをファクシミリの画像読み取りに用いる場合、読み取り時間は重要な特性となる。この特性に直接関わるセンサの光応答特性について検討を行った。対向電極をPbまたはAuとしたセンサの光応答波形を図8に示す。 T_r はPbとAuで0.7msと40msである。 T_d はPbとAuで1msと300msで大きな差が現れた。

図8 PbとAu対向電極金属におけるx-H₂Pcセンサの光応答波形 (a) Pb電極, (b) Au電極
Fig.8 Photoresponse times of x-H₂Pc photosensors with Pb and Au electrodes
(a) Pb electrode, (b) Au electrode

図9 各種電極金属の仕事関数によるx-H₂Pc光センサの光応答時間 (a) 正バイアス, (b) 負バイアス
Fig.9 Photoresponse times of x-H₂Pc photosensors with various workfunctions electrode metals.
(a) positive bias, (b) negative bias

これを各種の金属電極の仕事関数のセンサに対しプロットしたのが図9である。 T_d は、負バイアスでは電極金属による依存性が見られないが、正バイアスでは、金属の仕事関数が小さいほど速くなることがわかる。従って応答特性は電極の金属の仕事関数に係る電位障壁の大きさに依存することが明らかとなった。

以上から、p型の有機光導電体x-H₂Pcを用いる場合、対向電極に仕事関数の低いPbを用い、正バイアスの条件で、光応答速度が速くなることが明らかとなった。

〈3・4〉 電流性と応答特性の関係 図7の電極の仕事関数と光電流特性でAu電極は光電流が最も大きかったが、図9(a)の応答特性ではAu電極の T_d は遅い。光電流が大きければ応答速度も速くなると考えられるが、逆の結果となった。このように、光電流の大きさならびに光応答速度が電極の仕事関数に依存することから、電極金属による各種センサの特性が電流性に影響しているのではないかと考え、以下にこれらの電流性について検討した^{8, 9)}。

センサの印加電圧が小さいときには光導電膜の光キャリア輸送が印加電圧に比例し、その電流密度 J は

$$J = n e \mu V / d \quad \dots\dots (1)$$

n : キャリア濃度, e : 電子の電荷, μ : キャリア移動度, V : 印加電圧, d : 膜厚

と与えられ、印加電圧と電流は比例し、電流はオーム性となる。

光導電体とバインダで構成したPCLにおいて、バイアス電圧に対しキャリアの輸送速度が追いつかない場合、空間電荷制限電流 (SCLC: space charge limited current) が電流を支配するchildの法則によって、光導電体にトラップがない場合のSCLCは

$$J = 9 \epsilon \epsilon_0 V^2 / 8 d^3 \quad \dots\dots (2)$$

ϵ : 試料の比誘電率, ϵ_0 : 真空の誘電率

となり、SCLCは電圧の2乗に比例する。

光導電体にトラップが存在し、印加バイアス電圧が大きくなりSCLCが流れる場合、次式の関係となる。

$$J \propto \frac{V^{\ell+1}}{d^{2\ell+1}} \quad \dots\dots (3)$$

ここで、トラップが指数関数分布の場合、 ℓ は $\ell > 1$ となる。

図10にセンサの印加電圧と電流特性の対数をとって $\ln V - \ln J$ としたグラフを示す。この図において、傾き $(\ln J / \ln V)$ が1の場合はオーム性電流、2または2以上の場合にはトラップのない、またはトラップのあるSCLCである。電界強度 $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ での各センサの傾きをみると、仕事関数の小さいPbは傾き1のオーム性であり、仕事関数の大きなAu電極では傾きは1.8となり、ほぼ2に近いことからセンサに流れる電流はSCLCが支配的であることがわかる。

図11に各種電極金属のセンサによる $\ln J / \ln V$ と光応答特性の関係を示す。この図より仕事関数が大きくなると $\ln J / \ln V$ は1から2に変化し、それに伴い、 T_r , T_d が遅くなることがわかる。よって、光応答電流においてSCLCが支配的になると、立ち上がり時間、立ち下がり時間が遅

くなる。

図10 x-H₂Pc光センサの電極金属による $\ln V - \ln J$ 特性
Fig.10 $\ln V - \ln J$ characteristics of x-H₂Pc photosensors with various electrode metals .

図11 各種仕事関数の電極金属によるx-H₂Pc光センサの光応答時間と $\ln J / \ln V$ 特性
Fig.11 Photoresponse time and $\ln J / \ln V$ characteristic of x-H₂Pc photosensors with various workfunctions electrode metals.

このため、有機光導電体x-H₂Pcを用い作製する光センサは、正バイアス時に低い仕事関数を持つPbなどの金属を対向電極に用いることで、x-H₂Pcと電極金属の電位障壁を有効に利用し、高い明暗電流比と高い光応答性を実現することが明らかとなった。

<3・5> 光電流の向上 これまでの結果から、x-H₂Pc光センサの電極に仕事関数の小さいPbを用いることで高い電位障壁が、高い明暗電流比と高い応答速度を実現したが、<3・2>で述べたように光電流が10mm²の電極面積に対し 4.6×10^{-7} Aと目標最小光電流値 1×10^{-6} Aに対し不足する。これを目標値に到達させるために次の2つの実験を行った。(1)光導電体とバインダの比率(重量比)の検討、(2)光センサの膜厚変化の検討。

(1)光導電体とバインダの比率の検討 この結果の結論は光

導電体とバインダーの重量比が0.5 : 1が最も良いことになった。これに基づいて、これまでの実験で示したデータはすべて重量比0.5 : 1のものであった。その決定した理由を述べると、先の<3・4>で電極金属によってセンサの電流性が光応答特性に影響することを $\ln J / \ln V$ から検討したが、ここでも光導電体とバインダの重量比を変えたセンサを作製し、光電流性を調べるためその電界-光電流特性から $\ln J / \ln V$ の検討を行った。図12は光導電体とバインダの4種類の重量比による光センサの $\ln V - \ln J$ プロットである。図より、光導電体の重量比を増加させると、光電流は

図12 x-H₂Pcとバインダの各種重量比における光センサの $\ln J / \ln V$ プロット

Fig.12 $\ln J / \ln V$ characteristics of photosensors of various x-H₂Pc/binder ratios.

増加するが、それにとまって、0.2:1, 0.5:1では $\ln J / \ln V$ が1のオーム性の電流となり0.7:1, 1:1では $\ln J / \ln V$ がほぼ2のSCLCとなる。また光導電体のバインダに対する重量比が増えるほど、低い電界領域からSCLCが発生しているが、この理由としては光導電体の増加によってPCLの非励起領域が大きくなり、光導電体内のキャリア輸送効率が低下し、これがSCLCの発生をもたらすと考える。このため、重量比を0.7:1以上にすると光電流は大きい光応答速度が遅くなる。0.2:1と0.5:1の応答特性は正バイアスの t_d が0.8ms, 1.0msと速い。光電流は0.2:1と0.5:1では 1.0×10^{-7} A, 4.6×10^{-7} Aとなった。これから、光導電体とバインダの重量比は0.5:1とした。

(2)膜厚変化の検討 重量比を0.5:1とし膜厚を変えたセンサでの光電流、暗電流、明暗電流比の特性を図13に示す。膜厚1μm以下は製膜方法をバーコーターからスピナーに変えITO上に塗布した。図より薄膜化することにより、光電流が増加し、明暗電流比が向上した。以上、x-H₂Pcとバインダの重量比を0.5:1、対向電極にPbを用い、膜

厚をおよそ $0.5\mu\text{m}$ にすることで、光電流 $1.1\times 10^{-6}\text{A}$ 、明暗電流比 7×10^4 、光応答時間(T_r , T_d) 0.6ms , 0.9ms となり、 $\langle 2.4 \rangle$ で示した200dpiの光センサとして掲げた目標値をすべて満足した。

図13 x-H₂Pc光センサの膜厚による光電流および明暗電流比 (a)正バイアス, (b)負バイアス

Fig.13 Photocurrent and photo/dark current ratio as a function of thickness of x-H₂Pc photosensor.

(a) positive bias, (b) negative bias

4. まとめ

有機光導電体 x-H₂Pcと種々の金属電極を用いて光センサを作製し、ファクシミリ用200dpiの解像度に必要な特性を目標とし、光電流、暗電流、明暗電流比ならびに光応答性について検討した。結果は以下の通りである。

- (1) 暗電流はx-H₂Pcと電極金属でショットキー障壁が形成され、仕事関数の小さいPb電極を用いた場合、オーム性接触のAu電極を用いたものよりも約3桁減少した。
- (2) 光応答速度は電極金属の種類に大きく依存することが明らかとなり、仕事関数の小さい電極程速くなることが明らかとなった。
- (3) 電極金属による各種センサの電流性を電界-電流特性から検討すると、オーム性電流の場合は応答時間が速く、空間電荷制限電流の場合は遅くなることが明らかとなった。
- (4) x-H₂Pcとバインダの重量比を0.5:1とし対向電極としてPbを用いることにより、光電流 $1.1\times 10^{-6}\text{A}$ 、明暗電流比 7×10^4 倍、光応答特性は立ち上がり時間 0.6ms および立ち下がり時間 0.9ms となり、解像度200dpiのり

ニアイメージセンサの実現に必要な特性を得ることが出来た。

謝辞

この研究に対し光導電体x-H₂Pcのフェルミレベル測定に対し、ご協力頂いた富士ゼロックス(株)の柳田和彦氏ならびに理研計器(株)の中島嘉之氏に感謝申し上げます。

(平成9年1月6日受付, 平成9年7月25日再受付)

文 献

- (1) 脇田佳寿子・長津偉・角田誠:「単層型有機イメージセンサー」Japan Hardcopy'92, 81~84 (1992).
- (2) K.Matsuda, A.Tamaki, N.Miyazaki and K.Ishihara:「Effects of charge trapping and charge injection on photoresponse time of organic linear image sensor」, The 9th International Congress on Advance in Non-Impact Printing Technologies / Japan Hardcopy'93, 214~217 (1993)
- (3) 大塚正男・工藤俊樹・前田昌俊・小口正信・野守弘之:「有機光導電イメージセンサーの研究」, 第54回応用物理学会講演会予稿集No.3,1106 (1993)
- (4) 大塚正男・野守弘之・重田邦男・古谷田昌信・小口正信:「ジプロモアンタントロン有機光導電体を用いたイメージセンサーの研究」電子写真学会, 35, 2~11(平8-1)
- (5) 藤森茂雄・柳沢昌輝・藤田静雄・藤田茂雄:「Alq₃薄膜のキャリア伝導」信学技報, Vol.94 No.104, 21~26 (1994)
- (6) S.M.Sze: Physics of Semiconductor Devices, 2nd Ed., JOHN WILEY & SONS, p.289. (1981)
- (7) R.O.Loutfy, J.H.Sharp:「Photovoltaic properties of phthalocyanines」J.Chem.phys, 71 No.3, 1211~1217 (1979-8)
- (8) 三川礼・舛林成和:「高分子半導体」講談社 29 (1977)
- (9) 日本写真学会編:「写真工学の基礎」コロナ社 33 (1982)

大塚 正男

(正員)1941年9月23日生。1966年3月工学院大学電気工学科卒。1967年東京工芸大学(旧東京写真大)工学部助手, 1978年専任講師, 1989年助教授を経て1995年教授となり現在に至る。工学博士。色素レーザー, 有機光導電体イメージセンサ, 電子画像の研究に従事。応用物理学会, 電子写真学会, 日本写真学会会員。

内田 孝幸

(正員)1963年2月6日生。1989年3月青山学院大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。同大学理工学部電気電子工学科助手, 1993年東京工芸大学工学部画像工学科助手, 1997年講師となり現在に至る。博士(工学)。電子画像, 画像読み取りセンサ, 超伝導の研究に従事。応用物理学会, 電子写真学会, 画像電子学会会員。

菅原 將

(非会員)1970年4月24日生。1997年3月東京工芸大学大学院工学研究科画像工学専攻修士課程修了。同年コニカ(株)入社、営業本部商品評価研究室勤務、現在に至る。応用物理学会会員。

佐俣 博章

(正員)1967年3月14日生。1991年3月青山学院大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。同年4月旭硝子(株)入社。1994年青山学院大学工学部助手。現在に至る。磁性材料、超伝導の研究に従事。応用物理学会、日本物理学会、応用磁気学会会員。

永田 勇二郎

(非会員)1944年7月23日生。1974年9月青山学院大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士課程修了、1981年青山学院大学工学部助手、1985年助教授、1992年教授となり現在に至る。工学博士、磁性材料、超伝導の研究に従事。応用物理学会、日本物理学会、応用磁気学会会員。