光電導性ポリマー

—ポリビニルカルバゾール—

光電導性を持つ各種高分子についてはすでに詳しい報告¹⁾があるので、最近電子写真に應用されて實用になっているポリビニルカルバゾールについて述べる。この物質は光電導性ポリマーの中では最もよく研究されているものと思われるが、それでも、本文を読んでいただくとわかるように、その光電導性についてほとんどわかっていないというのが現状である。もともと高抵抗物質の伝導現象を調べるのはむずかしいというに、結晶と違って分子の配列の不規則性ということが重なっている。しかし短距離では鎖の中でカルバゾール環配列の規則性が期待されることもあり²⁾、またきれいなゲルマニウムの無定形薄膜はかなり大きい移動度を示すということだから、ポリマーの場合にもきれいな試料をつくるのがたいせつなことではないかと考えられる。

佐 藤 久 直*

1. 電子写真と光電導

高分子の光電導を電子写真に應用するという考えはかなり古いものであるが、最近ポリビニルカルバゾール系の感光フィルムが実際に使われるようになった。

光電導を利用した電子写真感光層の構成は、原理的には第1図のように電極と光電導層からできている。この表面に暗所でコロナ放電によって電荷をのせておき、光をあてると、光があたった部分は抵抗が下るため表面電荷が速く減っていく。つまり感光層の上に明暗に応じて電荷による像ができるので、これを適当な方法で現像してやればよい。電子写真が有効に行なわれるためには、暗の中では十分高い抵抗を持ち、一方光電流は大きいほどいいわけで、ポリマーを利用するためにはその光電導特性をよく知る必要がある。

試料を電極ではさみ、一定電圧を加えて光電流を測ることを考えよう。試料が光を吸収して伝導電子と正孔ができたとなると、電子は陽極へ、正孔は陰極へ向って移動し、もし途中で止まらなければ、電子の電荷 q が陽極から陰極へ移動し、 q だけの電荷が外部回路に流れる。1秒間に吸収されるフォトン数を N_p 、キャリア生成の量子効率を η とすると、毎秒発生する電子・正孔対は ηN_p であるから電流は $q\eta N_p$ となる。しかしキャリアは途中で捕えられる（あるいは電子と正孔の結合によって

消滅する）かもしれない。キャリアが生まれてから捕えられるまでの自由に動くことができる時間を自由時間と呼ぶことにし、これを τ とする。キャリアの速度を v とすると、移動する距離 w は

$$w = \tau v$$

である。正孔と電子の移動距離をそれぞれ w_+ 、 w_- とすると、 $w_+ + w_-$ が電極間距離 d より小さいとき、正孔と電子が移動したことによって電極に現われる電荷は $q(w_+ + w_-)/d$ であるから、外部回路にはこれに対応して次式で表わされる電流が流れることになる。

$$I = q\eta N_p \left(\frac{w_+ + w_-}{d} \right) = q\eta N_p \left(\frac{\tau_+}{t_{tr+}} + \frac{\tau_-}{t_{tr-}} \right) \quad (1)$$

(1)式の後の部分は、キャリアの電極間走行時間 $t_r = d/v$ を使って書き直したものである。電極から試料内にキャリアが注入されないときには τ は t_r より大きくなることはできないが、電極から必要に応じてキャリアが供給される場合には、電子が陽極に吸い込まれると、代替りの電子が陰極から注入されるので、 τ が t_r より長くなることもある。電界強度を E 、移動度を μ とすると $v = \mu E$ で、 N_p は入射フォトン数に吸収係数 α をかけたものだから、光電流を決める因子は α, η, μ, τ ということになる。

有機分子結晶のキャリア移動度の例として、アントラセンのHall移動度を第1表に示した。比較のため無機結晶の例をいくつか書いてある。アントラセンに対して二つの非常に異なった値が出ているが、これは移動度の大きい広いバンドと、小さい移動度を持つ狭いバンドがあるためという解釈がされている²⁾。これを見ると有機

* Hisanao SATO 松下電器無線研究所 (571 大阪府門真市大字門真) 基礎第2研究室長・理博
Photoconducting Polymers—Poly-(vinyl-carbazol)

分子結晶でもキャリアはかなり動きうるものであるという感じがする。

2. ポリビニルカルバゾール

ポリビニルカルバゾール（以下 PVK と略す）は第2図に示すような構造と光の吸収スペクトルを持ち、この吸収に伴って光電流が観測されるが、PVK そのものは光電流が小さく実用にならないので増感しなければならない。ここで増感というのは吸収係数 α と量子効率 η の積 $\alpha\eta$ を大きくすることに関係している。PVK に対しては電子受容性の分子を添加すると電荷移動吸収帯を生じ、その吸収によって PVK に正孔ができるため光電流が増すといわれている³⁾。しかし、増感剤は PVK と電荷移動錯化合物をつくるアクセプタに限られるわけではなく、陽イオン性の色素は顕著な増感効果を持っているが⁴⁾、それもやはり色素の電子吸引性のためであろう。

第3, 4図に色素の増感効果を実験的に表わしている実験結果を示した⁵⁾。第3図は PVK および PVK に0.2 モル%の色素を添加したフィルム（12~18 μ ）の光吸収で、大体 PVK の吸収と色素の吸収の和になっている。添加色素はクリスタルパイオレット (CV) と CV の $N(CH_3)_2$ をすべて OCH_3 で置換したもの (T-5) で、その構造は次のごとくである。

第4図はフィルムの両面に半透明の Al 蒸着電極をつけ、電極を通して光をあてたときの定常光電流を表わしている。光電流キャリアは正孔であって、電子はほとんど寄与しないということも確かめられた。図からわかることは、第1に色素の吸収によって PVK に正孔ができること、第2に PVK 吸収帯の量子効率が增大すること、第3には、 OCH_3 の効果ということになるであろう。これらの事実は、PVK または色素の光励起の結果、PVK から色素へ電子が移行することを意味しており、 OCH_3 の効果は色素の電子親和力を大きくすることにな

第1図 電子写真感光層の構成

第2図 PVK の構造と吸収スペクトル (Pai¹¹⁾)

第1表 常温の Hall 移動度 ($cm^2/V \cdot sec$)

	電 子	正 孔
Ge	3900	1900
GaAs	8500	400
ZnS	165	
NaCl	14	
NiO		0.2
BaTiO ₃	1.2 (C_1)	
アントラセン	50 ~ 1	30 ~ 1

佐藤久直氏 昭和22年名古屋大学理学部物理学科卒業、研究歴は主として半導体。現在の仕事は電場発光、有機光電導と電子写真。趣味は碁。

第3図 PVK と色素の吸収 (Ikeda ら⁵⁾)

第4図 色素増感 PVK フィルムの光電流

っていると想像される。前に述べたように、定常光電流は $\alpha\eta\mu\tau$ に比例し (この場合 τ は再結合による正孔の寿命になる)、 α は別に測定できるので、 $\eta\mu\tau$ の値がわかることになる。 $\mu\tau$ を表面電位の減衰から推定して、T-5 で増感した場合 η は 10^{-2} ~ 10^{-1} となることが報告されている。

PVK に正孔をつくるためには正孔準位、すなわちイオン化ポテンシャル I を知りたいということになるが、これは仕事関数の知られている金属との接触によって測定されている⁶⁾。第5図のように透明電極の上に PVK のフィルムをつくり、その上に金属を蒸着し、一定電圧を加えて光電流を観測する。光電流スペクトルの長波長端は金属の仕事関数によって変化し、電流は金属側を正にしたときのみ流れるので、金属から PVK へ正孔を注入していると考えられる。エネルギー準位を書くと第6図になり、 ϕ_M は金属の仕事関数、 ϕ_H は光電流を生ずるフォtonsの限界エネルギーで、結果として第2表から $I=6.1\pm0.4$ eV となっている。金属のかわりに Se を蒸着すると、Se から PVK への正孔注入が見られる。第7図は厚さ 7.6μ の PVK の上に 0.3μ の Se を蒸着したものの電子写真感度を、PVK および Se の感度

第5図 金属から PVK への光正孔注入

第6図 金属と PVK の接触

第2表 金属から PVK への正孔注入

ϕ_M は金属の仕事関数

ϕ_H は光電流限界エネルギー

金 属	ϕ_M (eV)	ϕ_H (eV)	$\phi_M+\phi_H$
Au	5.22	1.28	6.50
Cu	4.45	1.48	5.93
Al	4.20	1.53	5.73

と比較したもので⁷⁾、この測定は第5図とは違い、第1図のように表面に正電荷をのせて表面電位の光減衰を測ったもので、縦軸はその減衰速度に対応している。この結果は Se から PVK への正孔注入が非常に効率よく行なわれることを示しているといえるであろう。したがって Se の価電子帯の位置と PVK の正孔準位は近いところにあると考えられる。なお無定形 Se のイオン化エネルギーは光電子放射から 5.86 eV と報告されている⁸⁾。

PVK では移動度が小さいので Hall 効果は測定されていないようであるが、ドリフト移動度が測定されている。測定は第8図のように試料を電極ではさみ一定の電圧を加え、透明電極を通して試料に短時間 (約 $1\mu\text{sec}$) 光をあてて試料表面にキャリアをつくる。吸収係数が 10^5cm^{-1} の光を使えば、キャリアは表面の厚さ 10^{-5}cm の中につくられ、その後、電界によって対向する電極まで走っていくわけで、この電極間走行時間 t_r を測るのである。したがってフラッシュ光の幅は t_r よりずっと短いということが必要になる。回路の CR が t_r より十分短いときにはキャリアが走っている間一定の電流が流れ、逆に CR が t_r より十分長いときにはキャリアが到

第7図 PVK, セレン, PVKにセレン膜をつけた層の電子写真感度 (Regensburger⁷⁾)

第8図 ドリフト移動度の測定

達するまでたまっていく電荷を測ることになる。この方法で PVK のドリフト移動度として $10^{-8} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ という値が報告⁹⁾ されているが, PVK では一本の鎖のまわりのカルバゾール環はらせん状に配向し, その間にかなり π 電子波動関数の重なりが期待されるということから考えると^{1), 10)}, 10^{-8} は小さすぎる感じがする。同じ

ようにして移動度を測った Pai¹¹⁾ によると, PVK の正孔は局所状態に捕えられながら電界の助けを借りて隣の状態に飛び移り, そのようにして電界方向に移動するというのである。

以上のことからわかるように, 量子効率にしても移動度にしてもまだ明確な結果は出ていない。トラップが関係したことについてはそれ以上に何もわからないのである。この方面の研究がもっとふえることを期待したいと思う。

文 献

- 1) 岡本健一, 舛林成和, 三川 礼: 工化, **73**, 1351 (1970)
- 2) J. Dresner: *J. Chem. Phys.*, **52**, 6343 (1970)
- 3) H. Hoegl: *J. Phys. Chem.*, **69**, 755 (1965)
- 4) Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1660 (1966)
- 5) M. Ikeda, K. Morimoto, Y. Murakami, H. Sato: *Japan J. Appl. Phys.*, **8**, 759 (1969)
- 6) A. I. Lakatos, J. Mort: *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1444 (1968)
- 7) P. J. Regensburger: *Photochem. Photobiol.*, **8**, 429 (1968)
- 8) A. G. Leiga: *J. Appl. Phys.*, **41**, 3227 (1970)
- 9) A. Szymanski, M. M. Labes: *J. Chem. Phys.*, **50**, 3568 (1969)
- 10) A. Kimura, S. Yoshimoto, Y. Akana, H. Hirata, S. Kusabayashi, H. Mikawa, N. Kasai: *J. Polym. Sci., Part A-2*, **643** (1970)
- 11) D. M. Pai: *J. Chem. Phys.*, **52**, 2285 (1970)

高分子

KOBUNSHI
(High Polymers, Japan)

次号予告

素 描

人類の終焉をみつめて科学と技術を……斎藤信彦

特 集 現代の高分子—

くなお, 編集その他の都合により多少の変更があるかもしれませんがご了承下さい>

第二部「高分子工業のあゆみ」

繊維工業と高分子物性……真島利三・太田利彦

繊維工業と高分子化学……鈴木三男

展 望

天然高分子ゲル中の水の物理化学的性質……

……鈴木周一・相沢益男・高橋正昭

Poly Mood

モスクワでの研究と生活(下)……長田義仁

Plastics Research in Japan……

……G. S Learmonth