高分子科学 最近の進歩

高分子の電気物性 電気伝導を中心に

雀部 博之・上迫 浩一

Hiroyuki Sasabe・Koichi Kamisako, 東京農工大学 工学部

1. 緒 言

二昔前、高分子の電気物性といえば電力用ケーブルの絶縁特性や伝送損失（誘電損）の改良を目指して、(i)絶縁材料としての高分子における導電機構（導電性）の解明、および(ii)高分子鎖の運動に付随した緩和機構（誘電性）の解明を対象とした研究であり、実用上の要請から多くの研究者の興味をひいていた¹⁾。1970年代初頭には、高電界下でのイオンの動きや絶縁破壊直前の電子崩壊の挙動、分子構造や分子鎖集合状態と誘電性との関連など、高分子を“受動的な材料”として利用する際の指標はかなり明確化されたといえる。一方、分子性結晶での光導電性の研究に刺激され、高分子でも高いエネルギーをもった光や電子線の照射により電子的キャリアを生成し、導電性を高める研究も行なわれるようになり、ポリビニルカルbaz

Electrical Properties of Polymers: Electrical Conduction

雀部博之 東京農工大学工学部電子工学科 (184 小金井市中町2-24-16) 助教授・工博

昭和39年東京大学工学部物理工学科卒、41年同大学院工学系研究科応用物理学修士課程修了。41～49年通産省電子技術総合研究所、49年から現職。50～52年米国基督教大学非晶体研究所招聘研究員。専門は非晶質物性。＜趣味＞ドライブ、スポーツ（写真右）

上迫浩一 同上・教務職員・理博

昭和49年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了。同年より現職。専門は高分子固体物性。現在、導電性、光導電性について研究中。

＜趣味＞旅行、読書、バドミントン（写真左）

ール(PVK)の電子写真への応用という成果が生まれた²⁾。また、高分子をエレクトレット化することにより圧電性や焦電性を発現せしめ、情報変換素子³⁾あるいはエネルギー変換素子⁴⁾として利用する可能性も生まれた。電子受容性（あるいは電子供与性）低分子物質のドーピングにより、高分子を電荷移動型錯体化や金属錯体化し、絶縁体から半導体（金属ポリフタロシアニンなど⁵⁾）や金属伝導体（ポリアセチレンにハロゲンなどをドーブしたもの⁶⁾など）に、さらには超伝導体〔(SN)_x〕⁷⁾へと導電性を一段と改良できるようになった。

このように高分子に機能性を賦与し、“能動素子”へと変身させる努力が着々と実を結びつつあるのが、現在の電気物性的側面から眺めた高分子研究の段階といえよう。これらの話題に関しては優れたレビューも多く⁸⁾、網羅的に取り上げることは本稿の目的からはずれるので、電気物性の基幹ともいえるべき電気伝導機構を中心に最近の話題を紹介する。

2. 直 流 電 導

直流導電率 σ_{dc} がキャリアの種類（電荷量 q ）、その濃度 (n)、および移動度 (μ) の積で与えられることはよく知られている。したがって、各因子を独立に分離して測定し、高分子の構造、集合状態、あるいは熱的・力学的・電気的物性量と関連させて議論できるならば、高分子における導電機構は解明されたことになる。しかし、実際には、キャリア種を取り上げてみてもイオンと電子（あるいは正孔）が混在していたり、キャリア源は何か、その移動過程はどうなっているか、といった基本的問題すら十分には理解されていない。それでもイオン伝導に関しては、キャリア源が重合触媒の残渣、重合時（単量体も含めて）の不純物イオンの混入、極性分子の熱分解などに帰着できること⁹⁾、キャリア濃度は熱的活性化過程に依存すること¹⁰⁾、ガラス転移点より高温での液体状態では $\sigma_{dc}\tau_{\alpha}^m = \text{const}$ (τ_{α} は主分散に対する誘電緩和時間、 m は定数) の関係にあり、イオン移動が高分子の非晶部分で起こり、したがって自由体積に強く依存すること¹¹⁾、極性反転法を用いて移動度を決定できること¹²⁾、など

第1図 ポリアセチレンのバンド構造 (Grant ら²²⁾)

かなり理解は進んできた。イオン伝導では高分子の“能動素子”の応用可能性が小さく、ここでは紙面の都合上、これ以上の議論は割愛する。

2-1. バンド伝導

高分子の電子性伝導を論ずる際に重要な点は、“自由な”電子(正孔)が高分子鎖のどこを通過して移動するかを明らかにすることである。半導体の概念を借用してバンド構造を導入するのが一般的で、分子鎖に沿っての分子内伝導の場合にはこのような取り扱いはや当であろう。バンド構造を理論的に計算するには、ポリエチレン(PE)やポリアセチレン(PA)のように単純な分子構造のもので、結晶構造も既知でなければならない。PEについてはMcCubbinの先駆的な理論計算に始まり^{13)~15)}、多くの仕事が行なわれた^{16),17)}。最近ではESCA、紫外光吸収¹⁸⁾、紫外光電流¹⁹⁾などの実験面からのバックアップもあって、バンドギャップは約 8.0 ± 0.3 eVと推定されている。PAについてはLCAO-MO法に適切な近似を加えて、Beveridgeら²⁰⁾、Falk-Fleming²¹⁾、Grant-Batra²²⁾、Yamabeら²³⁾が理論計算をした。その結果の一例を第1図に示す²²⁾。充満帯の幅は約6 eV、価電子帯と伝導帯のバンドギャップは約1.2 eVとなり、PEの場合とかなり異なる。その原因としては、PEは飽和結合から成り、 σ 結合がバンド形成に関与するのに対し、PAは共役二重結合から成り、1炭素当たり1個の π 電子を供出して伝導にあずからせていることがあげられる。分子内伝導であっても分子鎖の結合に欠陥があれば、そこはキャリアトラップとなり、トラップ制限バンド伝導になる。

2-2. ホッピング伝導

ところで、1本の高分子鎖が十分に長いとしても巨視的な電気伝導が分子鎖内だけで起こるはずはなく、必ず分子間伝導が必要となり、これがむしろ電気伝導の律速になると考えられる。前述のバンド理論に代え

第2図 PAQR ポリマーの直流導電率の温度依存性 (Colson ら²⁰⁾)

て非晶質半導体で活用されている局在状態を考慮したバンド理論を援用し、分子間伝導を局在準位間のホッピングで説明する。このホッピング過程は最近接の空局在準位間でのトンネル効果によるものであり、移動度 μ_{TH} は

$$\mu_{TH} \approx (eR^2/kT) \nu_{ph} \exp(-2R/a) \quad (1)$$

で与えられる²⁴⁾。ただし、 R は局在中心間距離、 a は局在状態の広がり尺度でトンネル障壁中の局在状態波動関数 $\psi \sim \exp(-r/a)$ を与える。 ν_{ph} はフォノン周波数で 10^{13} s^{-1} 程度の値をもつ。

フェルミ準位 E_F 近傍の深い準位の場合には、いったん熱的に励起してからトンネル過程に移る、いわゆる熱励起ホッピング伝導をする。この時の移動度 μ_{TAH} は

$$\mu_{TAH} \approx \mu_{TH} \exp(-\Delta W/kT) \quad (2)$$

となる。 ΔW は励起エネルギーである。

しかし、低温ではフォノンの寄与が極めて小さくなり、最近接でなくとも kT 以下のエネルギー差しかないような局在中心間のトンネル過程が有利となる(広域ホッピング Variable range hopping: VRH という)。導電率 $\sigma(T)$ は

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\{-(T_0/T)^{1/n}\} \quad (3)$$

となり²⁴⁾、定数 n はホッピングの次元数 d と $n=d+1$ の関係をもつ。 $n=4$ の時、定数 σ_0 、 T_0 はそれぞれ

$$\sigma_0 = e^2 R^2 \nu_{ph} N(E_F) \quad (4)$$

$$T_0 = \lambda \gamma^3 / kN(E_F) \quad (5)$$

で与えられる²⁵⁾。ただし、 λ は無次元の定数(≈ 18.1)、 $N(E_F)$ は E_F での状態密度、 γ は a^{-1} 程度の定数である。Heegerらの測定した B_r ドープPAでは $n=4$ となり、三次元的なVRH²⁶⁾、またColson

らによるポリアセンキノジカル (PAQR) ポリマーの測定では $n=3$ の二次元的な VRH 伝導^{27)~29)} が示されている。第2図は PAQR ポリマーの例であり、平均として $N(E_F) \approx 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $T_0 \approx 1.7 \times 10^4 \text{ K}$ の値が得られている。

2.3. パーコレーション理論

ホッピング伝導を一種の確率過程と考え、一つのキャリアがある位置 (サイト) から他の位置へ移動する過程を酔歩運動で記述することができる。このような取り扱いをパーコレーション理論という^{80)~82)}。キャリアの通る道筋 (ボンド) が阻害されているか否かを考える場合 (ボンド過程: BP) と、キャリアの飛躍する相手方の位置が空いているか否かを考える場合 (サイト過程: SP) とがある。高分子に適用する際には分子内伝導は BP であるが、分子間伝導は SP という具合に問題が錯綜しており、取り扱いに注意を要する。BP は容易に SP に変換できるが、逆は成り立たない。

流体 (電流) が一つのサイトから出て無限個のサイトをぬらしうる確率 (浸透確率 $P(p)$) は、ボンド (あるいはサイト) が開いている確率 p の関数として臨界確率 p_c 近傍では

$$P(p) \propto (p - p_c)^\gamma \quad (6)$$

で表わされる。 γ は臨界指数で 0.3~0.4 程度の値をもつ。分子内共役二重結合を含んだ高分子では、共役系の部分を導体棒に置き換え、棒が交差するか最近接の時に電流の道筋 (percolation path) が形成されるとし、モンテカルロ法で導電路を計算機シミュレーションすることができる⁸³⁾。熱処理したポリアクリロニトリルはその熱処理条件によって導体棒の長さを制御できる。棒の長さを6単量体長として計算した例を第3図に示す。100×100の二次元正方形格子に対しては $p_c = 0.20$, $\gamma = 0.21$ となる。

第3図 浸透確率と棒濃度との関係の計算例⁸³⁾

広域ホッピング伝導の(3)式を導くのにパーコレーション理論が適用され、成功を収めた^{34)~36)}。その際、サイト i, j 間をコンダクタンス g_{ij} で結び抵抗回路網として解析を進める、いわゆる Miller-Abraham の方法⁸⁷⁾が一般的である。あるコンダクタンス g 以上のサイト間を結んで電極から電極へ chain ができたとする。 g の最小値 g_c が閾値(percolation threshold)となり、 g_c より小さいコンダクタンスでは電流は流れない。Pollak は電流が最小インピーダンスだけでなく、第 n 最小インピーダンスをも流れうるとして計算を行ない⁸⁸⁾, (7) 式を導いた。

$$Z_m = 4.5C[N(E_F)kTa^3]^{3/4} \times \exp[1.82[N(E_F)kTa^3]^{-1/4}] \quad (7)$$

ただし、 Z_m は境界インピーダンスであり、(3)式での $n=4$ に相当する。 C は定数で物質に依存する。高分子では g_{ij} に分子内伝導と分子間伝導との相違を導入し、コンダクタンス比を $1: \exp(-dE/kT)$ と仮定して同様の計算を行なうことができる⁸⁹⁾。

絶縁性高分子の導電率を高める努力は導電性物質との複合化や電荷移動型錯体化、金属錯体化の方向で成されている。導電性カーボンブラックを種々の高分子に充てんした複合系で、充てん量がある臨界体積分率 v_f^c を越えると急激に導電率増加が見られる⁸⁹⁾。これはまさに連続的な導電路網が形成されたことを意味しているが、カーボンブラック粒どうしの直接接触ばかりでなくトンネルホッピング過程(1)を考慮せねばならない。 v_f^c が高分子の臨界表面張力と強い相関をもつことも指摘されており、コンダクタンス $g(p) \propto (p - p_c)^t$ における臨界指数 t の物理的意味を検討する上で有益な情報を与えるものと期待される⁴⁰⁾。一方、ポリビニルアルコール (PVA) やポリアクリルアミド (PAA_m) は銅キレート化⁴¹⁾、鉄キレート化⁴²⁾ により多少導電率が高まり、光導電性を示すこと、さらにヨウ素などで表面処理すると導電率が約6桁大きくなり金属伝導的な温度依存性を示すこと^{43), 44)} などが観測されているが、その機構についてはまだ不明な点も多く今後の研究が待たれる。

3. 交流電導

有極性高分子に交番電界を印加して導電率を測定すると分子運動に伴う誘電緩和現象が重畳し、真の交流導電率を得ることは難しい。ここでは誘電緩和の寄与を取り除いた交流導電率 σ_{ac} を対象にする。交番電界下では電子が局在中心間を往ったり来たりホッピングし、分極効果を示す。交流ホッピング伝導はデバイ型⁹⁰⁾の誘電性に対応し、 σ_{ac} は角周波数 ω と

$$\sigma_{ac} \propto \omega^s \quad (8)$$

第4図 熱処理したポリアクリロニトリルの交流導電率の周波数・温度依存性⁴⁸⁾

の関係を示す²⁴⁾。ただし、 s は $0 < s \leq 1$ の定数である。不純物半導体については Pollak-Geballe が理論的解析を行なったが⁴⁵⁾、さらに拡張して Austin-Mott⁴⁶⁾ および Pollak⁴⁷⁾ は非晶質半導体の低温での交流ホッピング伝導に対し、

$$\sigma_{ac} = \frac{\pi^3}{96} N(E_F)^2 k T a^5 \omega \left[\ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \right]^4 \quad (9)$$

を導いた。 $\omega \leq \nu_{ph}/10^4$ では $\omega [\ln(\nu_{ph}/\omega)]^4 \simeq \omega^{0.8}$ と近似される。高分子に適用した例は少なく、熱処理した PAN(180°C, 18時間) では $\sigma_{ac} \propto \omega^{0.95}$ 、および $N(E_F) \simeq 1.8 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ 、ポリエチレンナフタレートでは $N(E_F) \simeq 1.8 \times 10^8 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ の結果が得られて、(9) 式の妥当性が確かめられた⁴⁸⁾。第4図に PAN の測定例を示す。

4. 光 電 導

高分子の光励起に伴うキャリアー生成とその輸送過程の研究は活発であるが、特に輸送過程の解析はキャリアーの移動度を正確に求める上で極めて重要視されている。光照射によって試料表面近傍に生じた(あるいは注入された)キャリアー束は薄いシート状であるが、試料中を走行する間に次第に空間的な分布が大きくなる。キャリアー移動過程でのトラップ、ホッピング距離、ホッピング時間などの統計的な分布によりキャリアー束の分布は非ガウスのであり、分散型輸送過程を考えねばならない。非晶質半導体に対する解析法として時間依存の酔歩運動を取り入れた Scher-Montroll (SM) 理論⁴⁹⁾は、高分子物質にも適用可能である。これはキャリアーの走行時間 t_r よりも短時間側では光電流 $I_{ph}(t)$ は $t^{-(1-\alpha)}$ に、長時間側では $t^{-(1+\alpha)}$ に比例し、したがって $\log I_{ph}(t)/I_{ph}(t_r) \sim \log t/t_r$ プロットは2本の直線で近似され、その勾配の和は-2になることを示している。この換算曲線は温

度、印加電圧などに依存せず、物質定数 α にのみ依存するという普遍則が成り立つ。しかし、PE⁵⁰⁾、ポリスチレン⁵¹⁾などでは普遍則が成り立たない例も現われている。Schmidtlin の提案した多重捕獲過程を考慮した解析法⁵²⁾にしたがっても SM 理論と同様の結果がもたらされ、同時に分散型から非分散型輸送過程への転移や普遍則の不成立といった SM 理論での欠点を除去できることが明らかとなった。同様の検討は Noolandi⁵³⁾、Siver-Cohen⁵⁴⁾ によっても行なわれている。

また、キャリアーの移動過程をキャリアー分布の連続式を出発点とし、トラップの空間分布やエネルギー分布、空間電荷効果、拡散効果などを考慮に入れて過渡的光電流を計算することもできる⁵⁵⁾。

5. 結 語

駆け足で高分子における電子性伝導の機構に関する研究の展開を眺めてきた。非晶質半導体の電気物性の理論的解明が進むのと並行して高分子のそれも大いに発展してきたが、両者の本質的な違いは何といっても“高分子性”、すなわち、分子鎖に沿っての一次元的な分子内伝導と確率過程的な分子間伝導とが一体化して存在する点にある。さらに高分子は結晶相と非晶相の混在、多様な分子構造(立体規則性も含めて)など、非晶質半導体には見られない複雑な要因を含んでいるだけに問題は一層複雑化してくる。しかしながら伝導機構の解明によって高分子機能化のための分子設計の基盤が築かれるので、今後より多くの研究者がこれらの問題に関心を持たれることを念じつつ摘筆する。

文 献

- 1) 例えば、N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, : "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Wiley, N.Y. (1967); 斎藤省吾: 高分子, **17**, 672 (1968); 家田正之, 沢五郎: 電学誌, **89**, 812 (1969)
- 2) 例えば、W.D. Gill: "Photoconductivity and Related Phenomena", J. Mort, D.M. Pai (Ed), Elsevier, N.Y. (1976) Chap. 7
- 3) 例えば、和田八三久: 電通誌, **61**, 17 (1978); 日本学術振興会: 情報科学用有機変換材料第142委員会研究報告書 (1979)
- 4) 中山 勉, 熊沢金也, 出村敏夫, 上迫浩一, 雀部博之: 高分子学会予稿集, **29**, 1943 (1980)
- 5) 例えば、高分子実験学講座「機能性高分子」, 高分子学会編, 共立出版 (1974) 7章
- 6) 白川英樹, 谷 俊朗: 固体物理, **14**, 435 (1979)
- 7) 吉野勝美, 犬石嘉雄: 応用物理, **49**, 212 (1980)
- 8) 上記の他, H. Block: Adv. Polym. Sci., **33**, 93 (1979); 電気学会研究会資料, EIM-80-62, 64

- (1980)
- 9) H. Sasabe, K. Sawamura, S. Saito, K. Yoda: *Polym. J.*, **2**, 518 (1972)
 - 10) H. Sasabe: *Res. Electrotech. Lab.*, No. 721 (1972)
 - 11) H. Sasabe, S. Saito: *Polym. J.*, **3**, 624 (1972); 鐘ヶ江裕三, 宮本晃男: 電学論誌, **95A**, 372 (1975)
 - 12) 田中祀捷: 電力中研技報, No. 68081 (1968)
 - 13) W.L. McCubbin, I.D.C. Gurney: *J. Chem. Phys.*, **43**, 983 (1965)
 - 14) W.L. McCubbin, R. Maine: *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 230 (1968)
 - 15) W.L. McCubbin: *J. Polym. Sci.*, **C**, **30**, 181 (1970)
 - 16) K. Morokuma: *J. Chem. Phys.*, **54**, 962 (1971)
 - 17) J.E. Falk, R.J. Fleming: *J. Phys.*, **C6**, 2954 (1973)
 - 18) R.A. George, D.H. Martin, E.G. Wilson: *ibid.*, **C5**, 871 (1972)
 - 19) K.J. Less, E.G. Wilson: *ibid.*, **C6**, 3110 (1973)
 - 20) D.L. Beveridge, I. Jano, J. Ladik: *J. Chem. Phys.*, **56**, 4744 (1972)
 - 21) J.E. Falk, R.J. Fleming: *J. Phys.*, **C8**, 627 (1975)
 - 22) P.M. Grant, I.P. Batra: *Solid State Comm.*, **29**, 225 (1979)
 - 23) T. Yamabe, K. Tanaka, H. Teramae, K. Fukui, A. Imamura, H. Shirakawa, S. Ikeda: *ibid.*, **29**, 329 (1979)
 - 24) N.F. Mott, E.A. Davis: "Electronic Process in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, London (1971)
 - 25) D.K. Paul, S.S. Mitra: *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1000 (1973)
 - 26) C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid: *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098 (1978)
 - 27) R. Colson, P. Nagel, R. Speckaert: "Amorphous and Liquid Semiconductors", W.E. Spear (Ed), U. Edinburgh (1977) p. 775
 - 28) R. Colson, P. Nagel: *Philos. Mag.*, **B38**, 503 (1978)
 - 29) R. Colson, P. Nagel: *J. Non-Cryst. Solids*, **35-36**, 129 (1980)
 - 30) V.K. Shante, S. Kirkpatrick: *Adv. Phys.*, **20**, 325 (1971)
 - 31) S. Kirkpatrick: *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973)
 - 32) B.I. Shklovskii, A.L. Efros: *Sov. Phys.-Usp.*, **18**, 845 (1976)
 - 33) M. Kobayashi, H. Sasabe: *Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **23**, 431 (1980)
 - 34) V. Ambegaokar, B.I. Halperin, J.S. Langer: *Phys. Rev.*, **B4**, 2612 (1971)
 - 35) M. Pollak: *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 1 (1972)
 - 36) K. Maschke, H. Overhof, P. Thomas: *Phys. Stat. Solidi (b)*, **62**, 113 (1974)
 - 37) A. Miller, E. Abraham: *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960)
 - 38) 小林光輝, 上迫浩一, 雀部博之: 日本物理学会 1980年秋の分科会, 4pG4 (1980)
 - 39) 渡辺 清, 城島栄一郎, 宮坂啓象, 石川欣三: 高分子学会予稿集, **28**, 1590 (1979)
 - 40) 雀部博之: 第18回高分子材料自由討論会 (1980)
 - 41) O. Sumita, A. Fukuda, E. Kuze: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 877 (1980)
 - 42) 福田敦夫: 日本學術振興会第142委員会, 14回研究会資料, 1 (1979)
 - 43) F. Higashi, C.S. Cho, H. Kakinoki, O. Sumita: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2303 (1977); *ibid.*, **17**, 313 (1978)
 - 44) 上迫浩一, 鶴岡美秋, 雀部博之: 高分子学会予稿集, **29**, 2007 (1980)
 - 45) M. Pollak, T.A. Geballe: *Phys. Rev.*, **122**, 1742 (1961)
 - 46) I.G. Austin, N.F. Mott: *Adv. Phys.*, **18**, 41 (1969)
 - 47) M. Pollak: *Philos. Mag.*, **23**, 519 (1971)
 - 48) 上迫浩一, 小林光輝, 由木美晴, 雀部博之: 分子論文集, **36**, 639 (1979)
 - 49) H. Scher, E.W. Montroll: *Phys. Rev.*, **B12**, 2455 (1975)
 - 50) K. Yoshino, J. Kyokane, T. Nishitani, Y. Inuishi: *J. Appl. Phys.*, **49**, 4849 (1979)
 - 51) J. Kyokane, S. Harada, K. Yoshino, Y. Inuishi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1479 (1979)
 - 52) F.W. Schmidtlin: *Phys. Rev.*, **B16**, 2326 (1977)
 - 53) J. Noolandi: *ibid.*, **B16**, 4466 (1977)
 - 54) M. Silver, L. Cohen: *ibid.*, **B15**, 3276 (1977)
 - 55) 出村敏夫, 上迫浩一, 雀部博之: 高分子学会予稿集, **29**, 1999 (1980)