光導電性が最も大きい高分子は

The Polymer with the Highest Photoconductivity

1. はじめに

光導電性とは、光を吸収することによって電気伝導性が向上する特性であり、伝導に寄与するキャリアーの数が熱平衡状態にあるときよりも光励起したときの方が大きいときに認められる。光励起によって、電子、正孔のキャリアーが生じ、生じたキャリアーが印加電場のもとで電場方向に移動し、光電流を与える。したがって、光導電性が大きい有機物質のほとんどは、暗導電性の小さい半導体もしくは絶縁性物質である。

2. 光導電性の機構

一般に電流密度 J [A cm^{-2}] は、単位体積当たりのキャリアー数を n [cm^{-3}]、電子電荷を e [Coulomb]、キャリアーが電場下で移動する速さを v 、キャリアーのドリフト移動度を μ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]、電場強度を E [V cm^{-1}] とすると次式で表される。

$$v = \mu E$$

$$J = nev = ne\mu E$$

ここで、キャリアーの平均寿命 (τ) を考慮し、単位時間内に単位体積中に発生するキャリアー数を n_0 とすると、

$$n = n_0 \tau$$

の関係があるため、定常光電流 J_{PH} [A cm^{-2}] は、電極と試料がオーミック接触をしている場合、次式で示される。

$$J_{\text{PH}} = n_0 q \mu E$$

上式からもわかるように、光キャリアー生成の量子効率が大きく、その寿命が長く、キャリアー移動度が大きな物質が大きな光導電性を与える。

光伝導の機構は、上に示したように光照射によるキャリアー生成とキャリアー輸送からなる。生成するキャリアーの数 n_0 は、吸収したフォトン数とキャリアー生成の量子効率 (η) に依存する。フォトン数は、吸光係数と膜厚の積が小さい場合には、光強度と吸収係数の積となる。このため、照射強度が弱い場合 (生成したフリーキャリアー再結合を考慮しなくてもよい場合)、光電流は光強度に比例する。 η は電場強度に依存し、Onsager が提案したモデルに従う。キャリアーの移動はドリフト移動度 μ によって特徴づけられる。大別してバンドモデルとホッピングモデルの二つが提案されている。アモルファスな高分子では、ホッピングモデルで移動過

程は解析できる²⁾。

光導電性材料の有機感光体として実用化が進むにつれて両機能を分離して開発が進んでいる。ポリビニルカルバゾール (PVK) などのポリマーは紫外部に吸収帯をもち、キャリアーの生成効率 η は $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 程度と低く、かつ可視部には吸収帯をもたない。そのため、実用的な観点から、電荷移動錯体を形成できる 2,4,7-トリニトロフルオレノンのような電子受容体やピリリウム塩のような色素を添加することで増感させ、かつ可視光域においても光導電性を与える必要がある。後者の添加の場合、量子効率は 0.56 に達する (電界強度; 10^6 V cm^{-1})³⁾。また、古くは無定型 Se、最近では電荷発生能のあるフタロシアニンやアゾ色素と電荷輸送能を有する高分子を用いての 2 層構造を用いることで、外部で発生したキャリアーをポリマー層に注入するキャリアー注入型の増感が行われている。現在、電子写真やレーザープリンターは、ほとんどこのタイプの感光体を用いていると思われる。ただし、これらの系は多成分系であり高分子単体としての光導電性を示しているものではない。

3. 光導電性高分子の分類

a. π 共役系高分子

この分類の高分子は通常ドナーまたはアクセプターをドーピングすると導電性を発現することで注目されているが、ポリアセチレンやポリフェニレンビニレン等の光導電性もまた調査されている。例えば、*trans*-ポリアセチレンにヨウ素をドーピングすると暗電流と明電流の比は 1000 程度になる⁴⁾。

b. 縮環系芳香族化合物を側鎖にもつ高分子

アントラセンやピレンのような縮環系芳香族化合物を側鎖にもつポリマーがいくつか合成されているが、合成は概して難しく、光導電性は PVK と同程度である。

c. 芳香族アミンをもつポリマー

最も多く研究され実用化に至った高分子は、PVK に代表される大きな π 電子系を有するビニルポリマーである。増感物質となるモノマーを共重合した例もある。

高分子単体と呼べないが、トリフェニルアミン誘導体、アリルヒドラゾン誘導体等を不活性ポリマー中に分散した分子分散系は、上述したような多層型の有機感光体の電荷輸送相として用いられている。

荻野 賢司

Kenji OGINO

東京農工大学工学部応用化学科・
助手, 工博

d. 大環状分子を含む高分子

フタロシアニン環が面を突き合わせてスタックした高分子においては⁹⁾, 擬似的な一次元構造をとることが期待できる。赤外線領域で大きな光伝導を示すものがある。また, 多層型の感光体において, 量子効率の高い電荷発生層として検討されている。

4. 最も大きな光導電性を示すポリマーは?

光導電性は, 測定に使用する光源の波長および強度, 膜厚, 雰囲気, 測定法等の実験条件に依存するため, 相対的に値を比較することは難しい。しかし, PVK のようなアモルファス材料は, 分子性結晶と比較してはるかに小さい移動度をもつことはよく知られている。そのため, 大きな光導電性を与える高分子は線状共役系高分子であるポリジアセチレン単結晶およびその同族体であると考えられる^{6)~10)}。これらの高分子の単結晶は, ジアセチレンのモノマー単結晶に, UV 光や γ 線を照射したり, 熱や圧力を加えることで, トポケミカルな固相重合により作製できる。

ポリ-2,4-ヘキサジーン-1,6-ビス(*p*-トルエンスルホネート)は, 最も大きな単結晶として得られる高分子の一つであり, 457 nm の連続光を用いて, 真空中, 293 K で定常状態の光導電性が測定されている⁶⁾。この結晶においては, 電場 ($4 \times 10^3 \text{ V cm}^{-1}$) を高分子鎖の配向方向に印可した場合の光電流量は, 垂直方向の場合と比較して3オーダー程度高い。単純な速度論的な解析から, 電荷発生量子効率およびドリフト移動度の両方が異方性を示すことがわかった。高分子鎖方向のドリフト移動度として $3.5 \pm 1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値を得ている。また, ポリ-ビス(*N*-カルバゾール)-2,4-ヘキサジーンにおいては, 電子線反射スペクトル測定から, 高分子鎖方向に $\mu = 2,800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常に大きなドリフト移動度が見積もられており¹⁰⁾, 現在のところ, この値が移動度としては最大であると考えられる。

しかしながら, 実用上の観点から, 加工性や製膜性に優れたアモルファス高分子の重要性が減じることはない。

5. おわりに

光導電性高分子は, 電子写真の分野で実用化されている。他の応用例として有機太陽電池があるが, 現在のところ変換効率は低い。最近, 有機のフォトリフラクティブ材料が広く研究されている。この材料において光伝導現象により, 空間的に変調された電場が形成し, 電気光学効果を介して屈折率格子ができる。光導電性と屈折率格子の形成速度には, パラレルな関係があり, 光導電性は材料の基礎物性の一つとなっている。

光導電性高分子の研究は, 光伝導に関連する物理過程の基礎研究および電子写真を中心とした応用研究を軸にして進められてきた。今後は, 用途に応じた材料設計の重要性もさることながら, デバイス設計の最適化といった実用上の問題も重要となると思われる。

文 献

- 1) L. Onsager: *Phys. Rev.*, **54**, 554 (1938)
- 2) J. Mort, D. M. Pai, Ed.: "Photoconductivity and Related Phenomena", Elsevier Publ. Co., Amsterdam/New York (1976)
- 3) M. Ikeda, H. Sato, K. Morimoto, Y. Murakami: *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 60 (1975)
- 4) E. T. Kang, P. Ehrlich, A. P. Bhatt, W. A. Anderson: *Macromolecules*, **17**, 1020 (1984)
- 5) M. Hanack, H. Ryu: *Synth. Met.*, **46**, 113 (1992)
- 6) K. Lochner, B. Reimer, H. Bässler: *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 388 (1976)
- 7) U. Siefert, B. Ries, H. Bässler: *J. Phys.*, **C16**, 5189 (1983)
- 8) A. S. Siddiqui: *J. Phys.*, **C17**, 683 (1984)
- 9) R. R. Chance, R. H. Baughman: *J. Chem. Phys.*, **64**, 3889 (1976)
- 10) L. Sebastian, G. Weiser: *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1156 (1981)

訂正とデータの更新

高分子3月号154頁表1, PPのメタロセン錯体触媒のデータに誤りがありましたのでお詫びして訂正いたします。

誤 $mmmm > 98.7\%$

正 $mmmm > 99.1\%$

また, このデータは以下のように更新されています。

新 $mmmm > 99.6\%$

N. Kashiwa, et al.: *Proc. Int. Symp. Metalorganic Catal. Synth. Polym.*, (1998) in press.

高分子チャンピオンデータ

反論コーナー

掲載のチャンピオンデータは, 執筆者が現時点で知りうる範囲での記述によるものであり, 必ずしも最高の記録であるとは限りません。数値についての疑念や, 上回る数値の主張, また測定の評価法についての異論や質問を歓迎いたします。編集委員会