破壊にはこのほかに化学的破壊があり、たとえば酸化腐食などによる破壊も重要であるが、ここでは力学的破壊についてのみ述べた。

一 文 献

- 1) 川端季雄, 材料, 17, 393 (1968), p. 136.
- 2) G. M. Bartenev, Yu. S. Zuyev, "Strength and Failure of Visco-Elastic Materials", Pergamon Press (1968).
- 3) C. C. Hsiao, "Fracture Processes in Polymeric Solid", Rosen 編, Interscience Pub., (1964), p. 529.
- 4) F. Bueche, T. Dudek, ASD-TDR 62-902 Report, Wright Patterson Air Force Base, (1962). および文献 3), p. 406.
- 5) P. J. Blatz, N. George, S. Kawabata, AFRP-L-TR-65-112, Edwards Air Force Base, MATSCIT, PS-65-2, California Institute of Tech., (1965).
- 6) 5 回国際レオロジー会議事録, 印刷中.
- 7) S. Kawabata, P. J. Blautz, *Rubber Chem. Tech.*, 39, 923 (1966).
- 8) T. L. Smith, ASD-TRD 62-572 Report, Wright Patterson Air Force Base (1962) および文献 3), p. 379 および p. 381.
- 9) R. F. Randel, R. F. Fedors, 文献 3), p. 403.
- 10) F. Bueche, T. Dudek, ASD-TDR 62-902 Report, Wright Patterson Air Force Base (1962).

光 電 導 性 高 分 子

岡 本 健 一 ・ 舩 林 成 和 ・ 三 川 礼^{*1}

1 は じ め に

有機半導体の中で最も多く研究され、また理論的取り扱いがなされてきたのは、縮合多環芳香族化合物、特にアントラセンであり、その研究成果は有機半導体の研究において指導的役割を果たしている。高分子半導体では高分子なるが故の多分子性、構造的欠陥、純度などに問題があり、実験結果のばらつきが大きく、また他方では、高い電導性物質の開発、あるいは光電導性の増感等、実用面への興味が大きかったため、電導機構が統一的に論じられるにはまだいたっていない。しかしながら近年、アントラセン等多分子性結晶における研究の発展とともに高分子半導体分野での統一的研究も活発になっている。

今までに研究された主な光電導性ポリマーは表 1 のように分類できるであろう。本総説においては今までに研究された光電導性高分子物質すべてを引用し記載するという立場でなく、光電導性の機構にふれて研究されたような物質をたどりながら、それらの光電導性を暗電導性とともに関連を追って考えてみることにした。

表 1 光電導性を有するポリマーの分類 (例)

(1) 面状共役ポリマー	PAQR ポリマー, 熱処理ポリアクリロニトリル
(2) 線状共役ポリマー	ポリエン (ポリアセチレン, ポリアジン, ポリンフベス), ポリイン (ポリアセチレン), ポリカーフェニレン
(3) 飽和結合のみのポリマー	ポリエチレン, ポリフッ化ビニル, ポリ塩化ビニル, サラン, ポリスチレン, ナイロン
(4) 大きなπ電子系を有するビニルポリマー	ポリビニルカルバゾール, ポリビニルピレン, ポリビニルアントラセン, ポリアセナフチレン, ポリビニルメチルビニルエーテル
(5) 生体高分子	DNA, タンパク質

2 面状共役ポリマー

2.1 ポリアセニノンラジカルポリマー (PAQR ポリマー) 芳香族化合物と酸無水物との縮重合により得られる不溶不融の

ポリマーで、その構造は主として下記のようなキノン型である。

この種縮合面状共役ポリマーは、ほとんどのものが高い電導性を得る目的で研究され、光電導性が観測されているのはこの PAQR ポリマーぐらいのもので、Pohl らの一連の研究がある¹⁾。暗電導性はモノマーの構造によって著しく左右され、芳香族化合物の縮合環の数が多いほど抵抗 ρ 、電導の活性化エネルギー ΔE_a は小さく、共役系の発達が電導性に大きく効いている (表 2)。ゼーベック係数 Q は ρ の大きい試料ほど大きな正の値であるが、温度上昇とともに約 $-1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ で負方向に向いており、主たるキャリアーは正孔から次第に電子になることを示している。真性半導体において Q とバンドギャップエネルギー E_g との間には (1) 式が成立するが、これから求めた電子と正孔の移動度比 $c(=\mu_e/\mu_h)$ は $0.6 \sim 1$ で、 μ_e と μ_h はほとんど同じである (特に良電導性の試料ほど c は 1 に近い)。

$$Q = -\frac{k}{e} \cdot \frac{c-1}{c+1} \left(\frac{E_g}{2kT} + 2 \right) \quad (1)$$

Hall 電圧の測定からピレン-ピロメリット酸無水物ポリマーで、

表 2 PAQR ポリマーの電導性¹⁾

試料	ア セ ン	ρ_{25} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ΔE_a [eV]	ρ_0 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Q_{25} [$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$]	$c = \mu_e/\mu_h$	S [スビン/g]
86	ジベンゾピレン	9.5×10^2	0.206	0.31	-19.0	1.04	—
55	ピレン (306°C)	7.6×10^3	0.155	18	+69.6	0.82	—
39	ピレン (253°C)	1.6×10^4	0.198	7.1	+21.8	0.95	1.9×10^{20}
37	フェナントレン	1.0×10^5	0.205	34	+15.6	0.69	1.5×10^{19}
35	アントラセン	8.3×10^5	0.257	38	+34.6	0.47	—
33	ナフタリン	9.7×10^6	0.322	34	—	—	1.5×10^{18}
66	トリフェニルメタン	5.8×10^{11}	0.420	4.6×10^4	—	—	5.0×10^{16}

*1 Kenichi OKAMOTO, Shigekazu KUSABAYASHI, Hiroshi MIKAWA 大阪大学工学部: 大阪府吹田市山田上.

Hall 係数 $R_H=288 \text{ cm}^3/\text{coul}$, 従って有効キャリア数 $N_h=(R_H \cdot eV)^{-1}=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, Hall 移動度 $\mu_H=R_H \sigma=0.04 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ が得られている。

以上の実験結果をもとに Pohl らは次のように考えている¹⁾。PAQR ポリマーのような共役系がある程度以上発達したポリマーでは、熱平衡状態でパイラジカルまたは励起子の生成が容易になり次の平衡が考えられる。

ここで、 ΔF_1 , ΔF_2 は自由エネルギーの変化量, K_1 , K_2 は平衡定数, 1E , 3E は最低励起一重項, 三重項への励起エネルギーである。intrinsic な (内因的) キャリヤー生成を考えると, $[\cdot R^{\ominus}] = [\cdot R^{\oplus}] = n_1$, また実測スピン数 $S=2[\cdot R]$ (第 7 図から $[\cdot R] > n_1$ と考えてよい) である。従って, キャリヤー数 n_1 は (4) 式で表わせる。

$$n_1 = \left(\frac{S}{2} \right) \exp \left(\frac{-\Delta F_2 + {}^3E}{2kT} \right) = [R] \exp \left(\frac{-\Delta F_2 - {}^3E}{2kT} \right) \quad (4)$$

一方, z 個の原子が π 電子共役系をなすと考え, 箱型自由電子気体模型を用いると励起エネルギーは (5) または (6) 式となる。

開環系の場合

$$\Delta E = \frac{h^2(2n+1)}{8ml^2z^2} = \frac{19.2(z+1)}{z^2} [\text{eV}] = {}^1E \approx {}^3E \quad (5)$$

閉環系の場合

$$\Delta E = \frac{h^2}{4ml^2z^2} = \frac{38.4}{z} [\text{eV}] = {}^1E \approx {}^3E \quad (6)$$

今, (3)~(6) 式を用いて表 2 のピレンーピロメリット酸無水物 (No. 39) に対して Pohl らが与えている数値から, z , n_1 , ΔF_2 および E_g を概算してみる。ESR 吸収強度の温度依存性から $\Delta F_1=0.019 \text{ eV}$, 従って $z=2000 \sim 1000$, $\sigma=(1.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $\mu_H=0.04 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ として $n_1 \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $S=1.9 \times 10^{20}$ スピン/g から $\Delta F_2=0.44 \text{ eV}$, 従って $E_g=0.46 \text{ eV}$ 。この E_g および n_1 は実測値と一応一致している。以上のように不対電子を eka-coniugation のためとし, スピン濃度と ρ の関係に立脚すれば, 実測の暗電導の活性化エネルギーはキャリヤー生成のためと解せられるであろう。

しかし, Pohl らは芳香核にヘテロ原子を導入するかまたは解離定数の大きな酸無水物を用いると σ が大きくなることおよび, 暗電流がオーム則から上向きにずれることなどから分子間バリエーションの存在を考え, 実測の暗電導の活性化エネルギーはキャリヤー移動によるものであり, ホッピング電導が考えられるとしている¹⁾。このようなキャリヤー数が温度にほとんど依存しないという考え方では光電流の説明が困難であろう。PAQR ポリマーは白色光の照射により, 弱いながら光電流, 光起電力を示し, その大きさは暗電流 $5 \times 10^{-6} \text{ A}$ に対し光電流 $3 \times 10^{-7} \text{ A}$, 光起電力 9 mV ($3 \times 10^{17} \text{ photon}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) で, その減衰は 1 次である。

いずれにしても PAQR ポリマーの精製は反応物から触媒, 未反応物等を抽出により除去するしかなく, しかも Labes が指摘しているように²⁾, 抽出過程で σ が著しく異なるようである。また, その構造も不均一である。それ故, σ が大きく詳細な測定が可能であるにもかかわらず, 統一した電導機構が提出されるにいた

っていないのであろう。

2.2 熱処理ポリアクリロニトリル

ポリアクリロニトリルは熱処理によりつぎのような構造になる

と考えられている³⁾。あらかじめ延伸し, ポリマーの配向をよくしてから熱処理すれば, その電導性はよくなる⁴⁾。暗電導の温度依存性は (7) 式に従い, 250°K より高温と低温で ΔE_a は異なり高温の方が大きい。低温側では不純物電導, 高温側では真性電導が考えられる⁵⁾。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT) + \sigma_1 \exp(-E_1/kT) \quad (7)$$

表 3 に示すように熱処理温度が高いほど, 共役系は大きくなり, 光吸収端は長波長に移行し, 暗電導性は増大する。光電流限界値は図 1 のように吸収端にあり, (7) 式から求めた E_g とかなりよく一致すること, および光電流の波長依存性が吸収スペクトルと一致することから, このポリマーの光電導は共役 π 電子が充満帯から伝導帯へ光励起されることによると考えられている。詳細は井口・大東の総説を参照されるとよい⁵⁾。

なお Topchiev⁶⁾ および Airapetyants⁷⁾ は熱起電力の温度依存性の測定を行ない, 空気中では P 型であるが, 高真空中 420°C まで加熱すると吸着酸素の脱離により可逆的に n 型となることを見出し, 真空中での熱起電力がほとんど温度に依存しないことから, キャリヤー数は温度に依存せず縮退していると示唆している。しかし, Topchiev 自身が指摘しているように⁶⁾, 延伸の効果により σ は著しく大きくなるが, E_g および Q はあまり変化しないこと, さらに光電導が存在することは, このような擬メタリ

表 3 熱処理 PAN の電氣的, 光學的性質

熱処理条件 (3 hr, $^\circ\text{C}$)	室温の 比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	エネルギー ギャップ $E_g(\text{eV})$	光吸収端 $E_{ph}(\text{eV})$	共役結合 数の N
250 (空気)	1.2×10^{16}	2.14	1.61	13~24
250 (真空)	7.7×10^{16}	2.18	2.35	9~15
300 (〃)	1.2×10^{15}	1.96	1.98	11~20
350 (〃)	1.0×10^{15}	1.19	1.26	17~30
400 (〃)	4.0×10^{11}	1.00	0.82	25~50
450 (〃)	1.6×10^9	0.67	0.57	35~70
500 (〃)	2.2×10^6	0.48	0.49	40~80
550 (〃)	1.6×10^3	0.40	—	50~100
600 (〃)	1×10^2	0.29	0.27	70~140

図 1 ポリアクリロニトリル熱処理物質の吸収スペクトルと光伝導の波長特性

ックな電導機構では説明困難であろう。

3 線状共役ポリマー

3.1 ポリアセチレン $-(CH=CH)_n$

アセチレン化合物を適当な有機金属触媒で重合させて得られるポリアセチレンは $R=H$ の時のみ結晶性の良いポリマーが得られ、 $\sigma \approx 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の大きな電導性を示すが⁸⁾、側鎖に大きな置換基（フェニル基など）を有するポリアセチレン誘導体では無定形ポリマーしか得られず、電導性も $\sigma = 10^{-9} \sim 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ でよくない⁹⁾。結晶性ポリアセチレンの構造は、2重結合がトランス-トランスに位置し、共役面間隔は $3.75 \text{ \AA}$ である⁸⁾。また2次元的な規則性しかなく、シリンダー状鎖が $4.30 \text{ \AA}$ の間隔で擬六方最密充填しているとの報告もある¹⁰⁾。

島村らは $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ で重合したポリアセチレンについて暗電流の温度依存性を圧力の関数として測定し（図2）、暗電導性が（7）式に従い、 σ_0 および σ_1 が圧力によらず一定であることから、キャリア移動度は圧力に依存せず一定であり、低温域で不純物電導（ $E_1 = 0.20 \sim 0.41 \text{ eV}$ ）を、高温域で真性電導（ $E_g/2 = 0.35 \sim 0.55 \text{ eV}$ ）を示唆している¹¹⁾。共役鎖の長さは ESR 吸収線幅から 20 以上、また（5）式から良結晶性試料（ $E_g = 0.45 \text{ eV}$ ）で 45 個程度と推定されている⁸⁾。Tobin は LCAOMO を用いてバンド構造の計算を行ない、無限ポリエテン鎖

図2 ポリアセチレンの暗電導の温度依存性¹¹⁾

図3 ポリアセチレンの赤外部光電流の波長特性¹³⁾

図4 ポリアセチレンの電導性と酸素含有量の関係¹⁹⁾

に対して $E_g = 0.15 \text{ eV}$, 伝導帯幅 2 eV を、そして Bardeen-Schockley 理論から $\mu = 1.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, $n_1 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($\sigma = 0.12 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) を得ている¹²⁾。また旗野らの良結晶性ポリアセチレンに対して $n_1 = 1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 0.05 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ($\sigma = 2.38 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) を得、共役鎖の配向不完全および共役鎖が有限長であることを考え、妥当な値だと評価している¹²⁾。

図3のように、ポリアセチレンは 5μ より短波長の光で光電導性を示し、その限界値 0.23 eV は同一試料の $\Delta E_a = 0.27 \text{ eV}$ とよく一致しており、不純物単位から伝導帯へのキャリア励起によると思われる¹³⁾。しかし、ポリアセチレンでは、熱処理ポリアクリロニトリルのようにバンド-バンド間またはフリーキャリア生成に対する光吸収は認められていない¹³⁾。

ポリアセチレンは酸素によりかなり容易に自動酸化され、主に $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ の型で酸素が主鎖に入り、共役系が小さくなるか、または架橋が生じ結晶性が減少する。それ故図4のように酸素含有量とともに電導性は著しく減少する¹⁹⁾。

また、ポリ- β -ヨードフェニルアセチレンの光電導性はヨウ素含有量に依存し、 σ で $10^{-7} \sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である¹⁴⁾。

3.2 ポリアジンおよびポリシフベース

ジカルボニル化合物とヒドラジンまたは p -フェニレンジアミンとの縮重合により得られる黄～緑または黒色ポリマーで、その分子量はあまり大きくない（最高 5000 程度）。暗電導性はモノマーであるジカルボニル化合物の構造およびポリマーの結晶性の優劣により大きく異なり、 $\sigma = 10^{-11} \sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である¹⁵⁾。この共役二重結合系の場合も前述のポリアセチレンと同様、側鎖置換基のないものが結晶性が劣るにもかかわらず最も電導性がよい。これは大きな側鎖置換基が共役二重結合の平面性をそこなうためであろう。ポリアセチレンに比して σ が小さいのは、結晶性が劣るため、および低分子量故に共役鎖が短いためである。（I）と（II）のフィルムは、可視および紫外部に暗電流の 10 倍以上の大きな光電流が観測されている¹⁵⁾。その大きさは光強度の 0.5

～0.8 乗に比例し、その活性化エネルギーは $\Delta E_a^* = 0.05 \text{ eV}$ (I) または 0.19 eV (II) である。

3.3 ポリイン

アセチレン化合物の脱水素重合により得られる暗黄色不溶性ポリマーで、 $\sigma = 10^{-4} \sim 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の暗電導性を示す^{16,18}。120 W 水銀ランプ照射により暗電流の $10^2 \sim 10^3$ 倍の大きさの光電流を示す。その大きさは光強度の 0.5～1 乗に、また印加電圧の 2 乗に比例する ($i_{ph} \propto V^2 \cdot I^{0.5-1}$)¹⁷。レスポンスタイムは 10^{-5} 数分であり、その減衰は 2 次である。このような速い応答は光電流が電子的であることを示唆している。光電流、光起電力の波長特性を $[\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ を例にとり図 5 に示す¹⁷。光電流および光起電力の限界値は光吸収端にあり、約 1.82 eV である。この値は暗電流の温度依存性から求めた $E_g = 1.85 \text{ eV}$ ¹⁸ とよく一致している。この場合の光起電力はデンバー効果と表面層の電気二重層による光電流との和と考えられ、主たるキャリアーは正孔である。UV 光前照射により光電流および光起電力は大きくなり、かつ光電流は長波長シフトする¹⁷。UV 光前照射により、ポリマーのイオン化およびそれによる局在カチオン中心 (電子トラップとして作用) の生成が考えられる。事実 UV 光前照射により ESR シグナルの増大がみられる。なおこのポリマーの光電流、光起電力は色素により分光ならびに化学増感される¹⁷。

図 5 ポリアセチレン (ポリイン) のスペクトル¹⁷⁾

1, 2: 拡散反射スペクトル, 3: 光起電力, 4: ケイ光スペクトル, 5: 光電流

3.4 ポリ-p-フェニレン

ポリ-p-フェニレンは種々の方法で得られるが、その電導性は生成条件により異なるので、以下フリーデルクラフト触媒によりベンゼンまたはナフタリンを脱水素重合させて得られる不溶不融のポリマーについて記す¹⁹。生成条件から考えて共役系が発達していると思われる試料ほど ΔE_a は小さく、しかも図 6 のように ΔE_a と σ の関係から、 ΔE_a は分子内 π 電子の励起エネルギーに対応すると考えられ、(5) 式に共役フェニル基の数 $p=2\sim 6$ の範囲で ΔE 値と実測 E_g 値が一致するように補正項を加えて (8) 式が得られる¹⁹。

$$\Delta E = 19.2 \times \frac{4P+1}{9P^2} + \frac{31.5}{P} \left(1 - \frac{3.90}{P} + \frac{3.82}{P^2} \right) \text{ eV} \quad (8)$$

IR 吸収で一置換と二置換ベンゼン環の吸光度比から $P=40$ と考えられる試料で、(8) 式からの計算値 $\Delta E=0.88 \text{ eV}$ は、実測値 $E_g=0.93 \text{ eV}$ とかなりの対応を示す。 ρ が大きい程、 Q は大きな

正の値であり、主たるキャリアーは正孔である。500 W タングステン光照射下で光電流を示すが、その大きさは暗電流より小さい。光電流は光強度の $1/2$ または 1 乗に比例し、その減衰は 1 次または 2 次である。移動度は $\mu=0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と推測される。

Beck は熱起電力の温度依存性が (1) 式から予想されるより著しく小さいのでバンドモデルではなく、トンネル効果によるキャリアー移動を考え、局在化モデルの場合の移動度 (9)

式において $a=3 \text{ \AA}$, $\mu=0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ として得られる $\tau_{loc}=10^{-14} \text{ sec}$ は一重項励起状態の寿命 $10^{-8}\sim 10^{-9} \text{ sec}$ より十分小さいからキャリアー移動が可能だとしている¹⁹。

$$\text{局在化モデルの場合} \quad \mu = ea^2/6 kT\tau_{loc} \quad (9)$$

ここで a : 分子間距離, τ_{loc} : キャリヤーが分子に局在化している時間

しかし、 $\mu=0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ はトンネリング移動にしては大きすぎるようである。オリゴマーである $p\text{TPh}$ ($P=3$) および $p\text{QPh}$ ($P=4$) の単結晶において、空間電荷制限電流 (SCLC) の測定から $\mu=1\times 10^{-3}$ および $1\times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ が得られている²⁰。

また、Szymanski は $p\text{TPh}$, $p\text{QPh}$ およびポリ-p-フェニレンについて SCLC および熱刺激電流の測定から、 $p\text{TPh}$ および $p\text{QPh}$ の結晶ではトラップ密度は小さいが、ポリマーでは種々の深さのトラップが高濃度あり、電導性に大きな影響を及ぼしていることを示している²¹。

3.5 共役系高分子化合物の電導性まとめ

以上述べた共役系高分子化合物の電導性に関して、次の共通点がある。(a) 生成条件により電導性が大きく異なる。安定性に問題のあるものもある。(b) π 電子系により作られるバンド間

図 7 電導率 (σ) と不対電子数 (s) の関係¹⁹⁾

○: ポリ-p-フェニレン, △: PAQR ポリマー, ×: ポリアセチレン

の熱的光学的励起による intrinsic なキャリア生成と、不純物からの熱的・光学的キャリア生成により暗電流および光電流が生ずる。(c) E_g は箱型自由電子気体模型で概算できる。(d) 主たるキャリアは正孔であるが、 σ の大きな試料では $c(= \mu_e / \mu_h)$ はほぼ 1 である。(e) キャリヤー移動度は $\mu = 10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度である。(f) 不対電子濃度と電導度には一応の関係(図 7)はあるが、不対電子がキャリアではない。(g) ゼーベック係数 Q の温度依存性は、真性半導体に対して予想されるより著しく小さい。浅いトラップ準位が関与しているためとも考えられる²²⁾。

4 飽和結合のみのポリマー

1950 年代 Fowler が Rose の提案した指数関数的分布のトラップレベルを含むバンドモデルを適用して、ポリエチレンやポリスチレン等電気絶縁体の X 線誘起電流の実験結果を電子電導の立場から説明して以来²³⁾、電子電導に立脚する実験が多く行なわれてきた。また一方、これら絶縁体における電導がイオンのであると考える主な根拠は、(a) 暗電流が時間とともに減少する。(b) 暗電流の負の圧力依存性、すなわち圧力の増大とともに σ が減少する²⁴⁾。(c) 水分の影響により σ が増大する、等であり、イオン電導を示唆する実験も多数報告されている。現在では、これら絶縁体の電導機構として電子的プロセスとイオンのプロセスの両方が存在し、満されるべき条件がそろった時、どちらか一方が支配的になると考えてよさそうである^{25,26)}。以下電子電導の立場から個々のポリマーについて考えてみる。

4.1 ポリエチレン (PE)

PE は γ 線などの高エネルギー線照射で可逆的な誘起電流を示す。PE に高エネルギー線を照射すると化学的には末端ビニルの消失、トランスビニレンの生成、カルボキシル基の生成(空气中)および架橋構造の生成などがあると言われている²⁶⁾。一方物理的にはキャリアの生成とそのトラップの生成がみられる^{26,27)}。図 8 の熱刺激電流は 77 K β 線照射で生成しトラップされていたキャリアの熱的再励起による。キャリアは、(a) 非晶質部、(b) 結晶領域表面上の不規則な部分、(c) 結晶領域にトラップされ、それら各領域からの熱励起は PE の熱運動と密接な関係にある(図 8, 9)。またトラップされたキャリアの再励起は光によっても起こり、図 10, 11 のように可視、近赤外部の光電流(特に

1.2 eV 付近の光に対して鋭敏)の原因となっている。この光電流は暗電流と同じ ΔE_g すなわち高温部 1.1 eV, 低温部 0.5 eV を示す。高温でも安定な捕獲中心としては、アリル型フリーラジカルが考えられている²⁶⁾。PE の結晶性と誘起電流の関係は図 12 に示すとおりであり、結晶性の減少とともに誘起電流は減少し、結晶領域の方が非晶領域よりキャリアが移動しやすいことを示している²⁷⁾。これらの研究から高エネルギー線照射 PE の電導性は電子電導と考えられ、図 13 のようなエネルギー図にもとづく

図 9 β 線照射高密度 PE の $\rho-1/T$ 特性²⁸⁾

図 10 β 線照射 PE の光電流と光エネルギーの関係

図 8 β 線前照射 PE の熱刺激電流²⁷⁾

●: 低密度, ○: 高密度

	未照射	10 Mrad 照射*	100 Mrad 照射*
25°C			
	$I_t = 3.0$ $I_0 = 0.1$ $I_p = 0.00$	$I_t = 1.8$ $I_0 = 10.5$ $I_p = 0.5$	$I_t = 12.6$ $I_p = 3.8$
40°C			
	$I_0 = 3.1$ $I_p = 0.5$	$I_0 = 6.0$ $I_p = 4.0$	$I_0 = 41.5$ $I_p = 26$
60°C			
	$I_0 = 11.0$ $I_p = 1.2$	$I_0 = 87$ $I_p = 20$	$I_0 = 14.7$ $I_p = 33$
80°C			
	$I_0 = 10.2$ $I_p = 2$	$I_0 = 180$ $I_p = 18$	$I_0 = 684$ $I_p = 302$
100°C			
	$I_0 = 260$ $I_p = 12$	$I_0 = 280$ $I_p = 20$	$I_0 = 1210$ $I_p = 200$
I_0 : 暗電流 I_p : 定常光電流 I_t : 過渡光電流ピーク値 電流単位: 10^{-12} A * 高エネルギー電子線照射			

図 11 PE の光励起電流と温度および電子線吸収量の関係²⁶⁾

図 12 ポリエチレンの γ 線誘起電流と結晶度の関係²⁷⁾ 図 13 β 線照射ポリエチレンのエネルギー単位²⁶⁾

trapping conduction により説明されている²⁶⁾。

未照射 PE に対しても光電流の測定が行なわれている²⁹⁾。中圧水銀灯照射下で暗電流の 10~100 倍の光電流が生じ、この光電流は主に 260 m μ より短波長の光によるものであり、365 m μ 光では光電流は生じない³⁰⁾。この UV 部での光電流は γ 線誘起電流の約 1/20 の大きさであり、240 m μ から 380 m μ にかけて存在する固体構造に特有の非常に弱い吸収（構造的欠陥等による）の関与した extrinsic（外因的）なキャリアー生成によるらしい³⁰⁾。固有吸収域（真空紫外）での光電流測定はまだ行なわれていないようだが、 γ 線の場合と類似の光電流を示すと予想される。

錫陰電極から PE 中に電子を注入し、分極電圧を測定し移動度を求める方法により Dehoust³¹⁾は低密度 PE に対して、40°C で $\mu_0 = 3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、60°C で $\mu_0 = 6.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ を得、PE 鎖に沿って電子がホッピングプロセス（活性化エネルギー 0.3 eV）により移動していると考えている。この活性化エネルギー 0.3 eV は Fowler の X線誘起電流の活性化エネルギー 0.4 eV と略一致している。

4.2 ハロゲン化ビニルポリマー

Kryszewski らは一連のビニルポリマー、すなわち PE、ポリ

フッ化ビニル (PVF)、ポリ塩化ビニル (PVC) およびポリ臭化ビニル (PVBr) について、その光電導性の測定から次の結果を得ている²⁹⁾。結晶性のよい PE (60%)、PVF (43%) は中圧水銀灯照射により暗電流の 10~100 倍の光電流を示し、その大きさは雰囲気ガスにあまり影響されず、主として 260 m μ より短波長の光により生ずる。光電流の電圧依存性は、 $i_{ph} \propto V^n$ において $i_{ph}^{\oplus}$ （正孔電流）に対して $n \approx 1$ 、また $i_{ph}^{\ominus}$ （電子電流）に対して $n > 1$ である。一方、PVBr（無定形）では UV 光による分解 (HBr, Br₂ の発生) が起り、光電流はゆっくり一様に増加する。しかし、その大きさは PE および PVF に比して小さく、UV 光前照射物は光電流を示さなくなる。結晶性の悪い PVC は、UV 光照射により負性光電流を生じ、UV 光前照射した試料で始めて小さな光電流を示すようになる。以上のような光電流は、その成因がイオンのでなく電子的であることを示唆している。なお、光電流波形はキャリアーのトラップおよびトラップされたキャリアーによる空間電荷の影響が顕著であることを示している。また、過渡的 SCLC から PVC のキャリアー移動度は $\mu_0 \approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ と測定されている³²⁾。

図 14 254 m μ 光照射サランフィルムの吸収スペクトル³³⁾

数字は照射時間を示す。 $5 \times 10^{18} \text{ photon}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$

サランに中圧水銀灯を照射すると図 14 のように約 285 m μ にピークを持ち 500 m μ まで達する吸収を示すようになる³³⁾。しかもこの吸収強度は全波長域で照射時間とともに大きくなるので、Marvel ら³⁴⁾が指摘しているような脱塩化水素による共役系の発達では説明困難である。UV 光照射サランは数日後でも ESR 吸収 (10^{16} スピン/g) を示し、長寿命のラジカルが存在する。しかし 100°C に加熱すれば、この ESR 吸収は消失する。UV 光照射により暗電導性は 10^8 倍程度大きくなる。サラン自体光電導を示さないが、UV 光前照射サランは $10^{15} \text{ photon}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の UV 光強度で暗電流の 100 倍程度の光電流を示す。光電流は光強度に比例し、主に 260 m μ より短波長光によるものであり、300 m μ より長波長光では光電流を示さない。また一度加熱すると、ESR 吸収同様、光電流も示さなくなる³³⁾。

同様の現象は、ZnS または CdS 等を含む PVC およびサランにおいても見られる。すなわち、これら金属塩存在下で加熱すれば純粋試料を UV 光前照射したのと同じ効果を持つ³⁵⁾。

4.3 ポリスチレン (PS)

PS は側鎖 π 電子系が小さいので、PE と同じ典型的絶縁体として振舞う。PS の第 1 吸収ピークは 260 m μ 付近にあり、UV 光で光電流を示すと期待されるが、今までのところ UV 部に顕著な

光電流は観測されていないようである。Ofra らによれば, PS は真空紫外域に光電流を示し, その大きさは $58.6 \text{ m}\mu$ 光で $10^{-11} \text{ A}/10^{-3} \text{ lm}$, その限界波長は分子状のイオン化電位に相当する $140 \text{ m}\mu$ (8.8 eV) である³⁶⁾。光電流波長特性は吸収スペクトルと一致しない。励起子の関与したキャリア生成ではなく, キャリアの直接励起によると考えられる。光電流はオーミックであるが, 光強度に対して飽和現象を示し, またトラップの関与した現象もみられる³⁶⁾。なお, タングステン光照射により図 11 に示した PE にみられるのと同様な光照射時の過渡光電流が生じ, これは浅いトラップからの再励起によると考えられる³⁶⁾。

Kepler らは X 線誘起電流の測定から, 350°K で $\mu_{\text{free}} \approx 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $\mu_t \approx 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, トラップ深さ 0.2 eV およびトラップ濃度として $N_o/N_t = 20$ を得ている³⁷⁾。このトラップ濃度は非常に大きなものである。

4.4 ナイロン

ナイロンの電気伝導は, その構造がタンパク質類似であるので, 生体内での電子移動との関連で興味を持たれ多く研究されている。その電導性はイオンのであるという考えが支配的であるようだが³⁸⁾, 十分乾燥した試料においては, 電子のプロセスも存在する。高真空中長時間乾燥した試料の電導性は, (a) 80°C 以下の領域, 暗電流は時間とともに減少, ΔE_a 小さい, (b) $80 \sim 110^\circ\text{C}$ の領域, 暗電流一定, $\Delta E_a \approx 1.8 \sim 2.2 \text{ eV}$, (c) 120°C 以上の領域, 暗電流時間とともに減少, 水素ガス発生, $\Delta E_a = 1.35 \text{ eV}$, の三領域に分けられる。 120°C 以上では自己イオン化により生成した水素イオンと電子の移動によるイオン電導である。ナイロン 66 のガラス転移温度 (110°C) 以上では, 水素結合のネットワークの切断が生じ, 電子電導に不利となるためであろう³⁹⁾。 110°C 以下では水素結合の関与した電子電導である。二軸延伸試料において, 電導性は分子軸に垂直で水素結合面に平行な方向で最大であり, 分子軸方向で最少である³⁹⁾。 $\text{[C=O}\cdots\text{H-N]}_n$ 系に対して, SCFMO を用いての計算から, そのバンドギャップエネルギーは 5 eV と考えられている^{40,41)}。暗電流の温度依存性から求めた値は $E_g \approx 2 \sim 3 \text{ eV}$ であり, タンパク質においても認められていることであるが⁴¹⁾, 計算値 5 eV より著しく小さい。その原因は明らかでないが, 吸着水分によるのではなく, 他のキャリア生成機構, たとえば電極からのキャリア注入等によるのかもしれない⁴¹⁾。白色光照射により暗電流の 1000 倍程度の光電流が観測できる⁴²⁾。UV だけでなく可視および赤外光によっても光電導性を示すので, タンパク質において見られたような光電流の限界値と実測 E_g 値との一致は⁴³⁾, ナイロンにおいては存在しない。

4.5 ま と め

飽和結合のみのポリマーの電導性に関して, 次の共通点がみられた。

- (a) 暗電導はイオンのプロセスと電子のプロセスが存在する。
- (b) 高エネルギー線照射により直接キャリア生成による誘起電流が生ずる。またキャリアのトラップもおこる。
- (c) トラップされたキャリアの再励起により暗電流および可視または近赤外部の光電流が生ずる。
- (d) キャリア移動度は $\mu_o = 10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり非常に小さい。またトラップの影響が大きい。trapping conduc-

tion モデルが適用できる。

5 大きな π 電子系を有するビニルポリマー

大きな π 電子系を有するビニルポリマーの中, ポリビニルカルバゾール (PVCz) は暗電導に比して大きな光電導性を示し, 増感が可能で皮膜形成能があるため, 電子写真材料への応用が考えられ実用化の段階にある⁴⁴⁾。また PVCz 自身の光電導性もかなり詳細に研究されている。さらに PVCz がその構成単位であるアルキルカルバゾールより大きな光電導性を示すことに着目して, 光電導性の大きな芳香族化合物を側鎖基として持つ種々のビニルポリマーが合成され, その光電導性が研究されている。

5.1 PVCz

PVCz の光電導性はエチルカルバゾールやイソプロピルカルバゾール等に比してはるかに大きい^{45,46)}。イソプロピルカルバゾール単結晶は図 15 のとおり $280 \text{ m}\mu$ より短波長域に弱い intrinsic な光電導性を示すだけで, 低エネルギー $\pi-\pi^*$ 吸収域で光電導性を示さないが⁴⁷⁾, PVCz は低エネルギー $\pi-\pi^*$ 吸収域に大きな可視部に小さな光電導性を示す (図 16)。PVCz の真新しい試料においては $600 \text{ m}\mu$ より長波長に光電流は認められないが, 加熱処理, 紫外光前照射, 空気の導入等により可視部の光電流は大きくなり, 赤外部にも光電導性を示すようになる。この可視・赤外部の光電流は直前の UV 光照射により著しく大きくなり, また赤外光の照射により次第に減少する。赤外部光電流の大きな試料ほど暗電流も大きい。これらの可視・赤外部の光電流および暗電流はトラップ準位からのキャリアの光学的または熱的再励起によると考えられる⁴⁸⁾。暗電流, 光電流の温度依存性は表 4 のとおり, 低温と高温で ΔE_a および ΔE_a^* は異なり, しかも $\Delta E_a \approx \Delta E_a^*$ である。 ΔE_a , ΔE_a^* はトラップの影響ならびに後述の移動度の温度依存性を考慮すれば, キャリア移動に対する活性化エネルギーと考えられる⁴⁸⁾。

固有吸収領域の光電流の波長特性は照射電極に関係なく図 17

図 15 (a) *N*-イソプロピルカルバゾール (NIPC), 1% ピクリクロリド-NIPC および 1:1 錯体の光電流の励起光エネルギー依存性, (b) 光電流波形⁴⁷⁾

表 4 PVCz の暗, 光電流の活性化エネルギー (表面セル)⁴⁸⁾

	高真空中		空气中
	20~130°C	130~200°C	20~120°C
ΔE_a	—	1~1.3 eV	0.6~0.8 eV
ΔE_a^*	0.1~0.3 eV	0.6~1.0 eV	0.3~0.6 eV

図 16 PVCz の光電流波長特性

2500 V/cm, 25°C

①: 真新しい試料 (10^{-5} mmHg), ②: 第2回目 (10^{-5} mmHg), ③: 加熱後 (10^{-5} mmHg), ④: 第1回目 (空气中), ⑤: 第2回目 (空气中)
⑥: 吸収スペクトル

図 17 PVCz の光電流波長特性⁴⁹⁾

実線: $i_{ph}^\ominus$, 点線: $i_{ph}^\oplus$, $\triangle$: 高真空中,
 $\circ$: 空气中, $\cdots$: 吸収スペクトル

のとおりであり, $i_{ph}^\oplus$ の 340, 295 mμ のピークはフィルムの吸収ピークと一致し, 一方 $i_{ph}^\ominus$ の 360, 310 mμ のピークは吸収スペクトルの谷に一致している。 $i_{ph}^\oplus/i_{ph}^\ominus \approx 50 \sim 100$ であり, 主たるキャリアーは正孔である。280 mμ より短波長の光電流は大きさに差はあるが, $i_{ph}^\oplus$ でも $i_{ph}^\ominus$ でも見られ, ピークはともに 240 mμ で, イソプロピルカルバゾール単結晶の波長特性と対比すると興味あるところである⁴⁹⁾。なお, この領域においてサンドイッチセルでは印加電圧なしでもかなりの光電流がみられ, これ

は, 電極とフィルム界面のポテンシャル障壁の存在を示唆している。この固有吸収領域の光電流は, 前述のようにアントラセン等においてみられる吸収スペクトルとの対応を示し, 励起子の関与した extrinsic なキャリアー生成によると考えられる。 $\pi-\pi^*$ 励起により生ずる励起子は移動性であり, その寿命中にカルバゾール環約 3000 個をポッピングして移動することが, PVCz-ペリレンのエネルギー移動の実験から知られている⁵⁰⁾。従ってその寿命中に励起子がポリマー中の不純物または構造的欠陥等と相互作用してキャリアーを生成するのであろう。

PVCz の正孔の移動は $\mu_h = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}^{51)}$, $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}^{52)}$, その活性化エネルギーは $\Delta E_\mu = 0.4 \sim 0.7 \text{ eV}^{51)}$, $0.12 \text{ eV}^{52)}$ と報告されている。これが空气中の測定値であり, またトラップ効果を考えれば, トラップのない時は相当大きな移動度が期待できそうである。(10) 式を用い $N_c = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_t = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $E_t = \Delta E_\mu = 0.4 \text{ eV}$, $\mu_t = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ として概算してみると, $\mu_0 \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ となり, アントラセン等分子性結晶と同程度の移動度が期待できる。

trapping conduction に対する移動度

$$\mu_t = \mu_0 \cdot \frac{N_c}{N_t} \exp(-E_t/kT) \quad (10)$$

PVCz はどのような重合方法により得たものでも X 線的に差がなく, 熱処理により結晶性がよくなり, X 線回折で $2\theta = 8^\circ 15'$ に唯一本の鋭い結晶性ピークを与える⁵³⁾。lateral order のみの結晶で, 面間隔 $10.7 \text{ \AA}$ から一本のポリマー鎖は直径約 $12.6 \text{ \AA}$ のシリンダーと考えられ, このシリンダーが熱処理により配向してパッキングがよくなり結晶性もよくなると考えられる。一本のポリマー鎖についてみると図 18 に示すようにアイソタクチック 3/1 ラセンとシンジオタクチック 2/1 ラセンとのブロック的なポリマー鎖と考えられ, 一本の鎖中でカルバゾール環の間の π 電子相互の重なりが期待できる⁵³⁾。このように固体状態で PVCz は,

図 18a PVCz のアイソタクチック 3/1 ラセン構造⁵³⁾

図 18b PVCz のシンジオタクチック 2/1 ラセン構造

カルバゾール環がバルキーであるため rigid chain であると考えられるが、NMR の測定⁵⁴⁾から、溶液中でもやはり rigid でありカルバゾール環の間の相互作用の強いことがわかる。すなわち、芳香核のプロトン1個は著しく高磁場シフトして、 5.0τ に吸収を示す。rigid chain についているカルバゾール環相互間の影響が大きいであろう。

このように考えてくると PVCz の場合、キャリアは一本の鎖中のカルバゾール環の π 電子の重なりを通じてカルバゾール環をつぎつぎと移動してゆくと考えられ、トラップを含んだバンドモデルを適用できるのではないだろうか。なお金属電極から PVCz の価電子帯への正孔注入による光電流の測定から、PVCz フィルムのイオン化電位は 6.1 eV と求められている⁶⁰⁾。

5.2 ポリビニルピレン (PVP)

ポリビニルメチルビニルエーテル (PPME)

PVP フィルムは可視から紫外部に光電導性を示し、光電流ピークは固有吸収端 $470\text{ m}\mu$ にあり、 $i_{ph}^{\ominus}$ が $i_{ph}^{\oplus}$ より大きく、また酸素により電導性は増大するので、主たるキャリアは正孔であろう⁵⁵⁾。PPME はアイソタクチック性に富むと考えられるポリマーで図 19 のとおり固有吸収の肩 $410\text{ m}\mu$ に光電流ピークを持ち、可視部まで光電導性を示す。 $\Delta E_a^* = 0.3\text{ eV}$ である⁵⁶⁾。PVP や PPME の光電導性の母体であるピレン結晶が大きな光電導性を示すのに対して、これらのポリマーの光電導性はあまり大きくない。PVP は球晶の生成が見られ、熱処理により結晶性がよくなる。しかし X 線的に結晶性はあまり良好ではない⁵⁷⁾。これらポリマーの光電導性があまり良くないのは結晶性が劣るためなのか、多量の不純物の存在がキャリアをトラップするためなのか、または他の理由によるのか詳細な検討が必要である。

5.3 その他のビニルポリマー

ポリ-1,5-ジフェニル-3-(4-ビニルフェニル)-2-ピラゾリン (PVPyraz)

PVPyraz フィルムでは固有吸収端 $400\sim 425\text{ m}\mu$ にピークを持つ光電流が観測され、 $i_{ph}^{\ominus}$ の方が $i_{ph}^{\oplus}$ より大きいので主たるキャリアは電子であろう。表面電位減衰法でこのポリマーとその側鎖である 1,3,5-トリフェニル-2-ピラゾリンとの光電導性を比較すると、ポリマーの方がかなり良いことが報ぜられている⁴⁴⁾。ポリビニルナフタレンはほとんど光電導性を示さないが、ポリアセチナフチレンはわずかの光電導性を示し、ポリアセチナフチレンで

図 19 PPME およびその TCNE 錯体の光電流波長特性⁵⁶⁾

—: 拡散反射スペクトル, —○—: 高真空中 PPME-TCNE 錯体
 ...●...: 空气中 PPME-TCNE 錯体, ...▲...: 高真空中 PPME

は立体規則性がよいためと考えられる⁴⁴⁾。

なお、これらの大きな π 電子系をもつビニルポリマーの光電導性は TCNE などの電子受容体と電荷移動 (CT) 錯体を作ることにより分光並びに化学増感される (一例図 19)^{46,58)}。一方、ピレン-TCNE、イソプロピルカルバゾール-ピクリルクロライドなどの分子結晶性 CT 錯体においては、CT 励起状態は光電流に第 2 次的な寄与しかしていない⁵⁹⁾。その理由は明らかでないが、ポリマーの構造的な欠陥が寄与しているのであろう。この CT 化合物の問題は低分子芳香族炭化水素と異なるポリマーの特質として興味ある所である。

5.4 ま と め

大きな π 電子系を有するビニルポリマーの電導性に関して次の共通点がみられた。

(a) 暗電導に比して、側鎖 π 電子系の固有吸収領域に大きな光電導性を示す。光吸収により生じた励起子と不純物、構造的欠陥等との相互作用による extrinsic なキャリア生成が考えられる。

(b) トラップ準位からのキャリア再励起により暗電流ならびに光電流が生ずる。

(c) トラップ効果のためキャリア移動度は $\mu_t = 10^{-8} \sim 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と小さく、活性化エネルギー $\Delta E_a = 0.1 \sim 0.7\text{ eV}$ を持つ。trapping conduction が考えられる。

(d) 色素または電子受容体により光電導性の増感が可能である。

6 結 語

以上、もっともよく研究されているポリアクリロニトリル熱処理物、PE および PVCz 等を中心に光電導性高分子の暗および光電導性、特にキャリア生成とキャリア移動について考えてみたが、アントラセン等縮合多環芳香族化合物に見られるのと同じような現象があることがわかった。また、反面高分子物質に特徴的な現象も見られた。

高分子物質の光電導メカニズムをさらに詳しく知るためには、さらに多くの物質について研究が必要であるとともに、構造のはっきりわかった高分子についてその光電導性を詳細に研究する必要がある。これらはいずれも今後の課題である。

一 文 献

- 1) H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, *J. Phys. Chem.* 66, 2085

- (1962); H. A. Pohl, D. A. Opp, *ibid.*, 66, 2121 (1962); J. W. Mason, H. A. Pohl, R. D. Hartman, *J. Polym. Sci. Part C*, No. 17, 187 (1967); J. H. T. Kho, H. A. Pohl, *ibid.*, Part A-1, 7, 139 (1969).
- 2) M. M. Labes, *ibid.*, Part C, No. 17, 194 (1967).
- 3) R. C. Hantz, *Text. Res. J.*, 20, 786 (1950).
- 4) A. V. Airapetyants et al., *Vyskomol. Soyed.*, 6, No. 1, 86 (1964).
- 5) 井口洋夫, 大東弘二, 高分子, 13, 272 (1964).
- 6) A. V. Topchiev, *J. Polym. Sci. Part A*, 1, 591 (1963).
- 7) A. V. Airapetyants et al., *ibid.*, Part C, No. 4, 1327 (1963).
- 8) 旗野昌弘, 神原 周, 岡本重晴, 工化, 65, 716 (1962); *ibid.*, *J. Polym. Sci.*, 51, S 26 (1961).
- 9) Y. Okamoto et al, *Chem. Ind.*, 2004 (1961); M. Benes, J. Peska, O. Wichterle, *J. Polym. Sci.*, Part C, No. 4, 1377 (1963).
- 10) E. M. Angelescu, I. V. Nicolescu, *Rev. Roum. Chim.*, 12, 1261 (1967).
- 11) K. Shimamura, M. Hatano, S. Kanbara, I. Nakada, *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, 10, 445 (1967).
- 12) M. C. Tobin, *J. Chem. Phys.*, 37, 1156 (1962).
- 13) A. Matsui, K. Nakamura, *Japan. J. Appl. Phys.*, 6, 1468 (1967).
- 14) I. A. Drabkin et al., *Electrokimiya*, 4(12), 1426 (1967).
- 15) A. V. Topchiev et al, *J. Polym. Sci.*, Part C, No. 4, 1305 (1963).
- 16) V. V. Korshak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov, *J. Polym. Sci. Part C*, No. 4, 1315 (1963).
- 17) V. Mylnikov, A. Terenin, *ibid.*, Part C, No. 16, 3655 (1968).
- 18) H. Tani, S. Tanaka, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1267 (1963).
- 19) F. Beck, *Ber. Bunsengesell. Physik. Chem.*, 68, 558 (1964).
- 20) P. Mark, M. Helfrich, *J. Appl. Phys.*, 33, 205 (1962).
- 21) A. Szymanski, M. Kryszewski, *J. Polym. Sci.*, Part C, No. 22, 867 (1969).
- 22) R. E. Burgess, *ibid.*, No. 17, 51 (1967).
- 23) J. F. Fowler, *Proc. Roy. Soc.*, A 236, 464 (1956).
- 24) たとえば, Shogo Saito, *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, 12, 407 (1969).
- 25) 家田, 電学誌, 89, 812 (1969).
- 26) T. Tanaka, Y. Inuishi, *Japan. J. Appl. Phys.*, 6, 1371 (1967).
- 27) K. Yahagi, K. Shinohara, *J. Appl. Phys.*, 37, 310 (1966).
- 28) M. Ieda, M. Kosaki, V. Shinohara, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1103 (1963).
- 29) M. Kryzewski, A. Szymanski, A. W. Lochowicz, *J. Polym. Sci. Part C*, No. 16, 3921 (1968).
- 30) H. J. Wintle, *Photochem. Photobiol.*, 3, 249 (1964); *ibid.*, 4, 803 (1965).
- 31) O. Dehoust, *Z. Angew. Phys.*, 27, 268 (1969).
- 32) M. Kryzewski, A. Szymanski, J. Swiatek, *J. Polym. Sci. Part C*, No. 16, 3915 (1968).
- 33) G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, *ibid.*, 57, 937 (1962).
- 34) C. S. Marvel, "Organic Chemistry", Vol. 1, H. Gilman, Ed., Wiley, New York, 1943, p. 754.
- 35) M. Kryzewski, M. Skorko, *J. Polym. Sci. Part C*, No. 4, 1401 (1963).
- 36) M. Ofra, N. Oron, A. Weinres, *J. Chem. Phys.*, 48, 4805 (1968); *ibid.*, 49, 960 (1968); *ibid.*, 50, 3131 (1969).
- 37) F. N. Coppage, R. G. Kepler, *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, NS-13, No. 6, 127 (1966).
- 38) たとえば, D. D. Eley, D. I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2280 (1961).
- 39) D. A. Seanor, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 6, 463 (1968); *ibid.*, Part C, No. 17, 195 (1967).
- 40) M. Suard, G. Berthier, B. Pullmann, *Biochem. Biophys. Acta*, 52, 254 (1961).
- 41) D. D. Eley, *J. Polym. Sci. Part C*, No. 17, 73 (1967).
- 42) T. Nakajima, Y. Matsumoto, *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, 6, 241 (1963).
- 43) D. D. Eley, D. I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1432 (1960).
- 44) 森本和久, 村上嘉信, 池田光祐, *National Technical Reports*, 15, 125 (1969).
- 45) 金城紀久雄, 永島伸郎, 吉武克躬, 電子写真, 3, No. 3, 29 (1961).
- 46) M. Lardon, E. L. Döller, J. W. Weigl, *Molecular Crystals*, 2, 241 (1967).
- 47) J. H. Sharp, *J. Phys. Chem.*, 71, 2587 (1967).
- 48) 岡本, 艸林, 三川, 電子写真学会 (第 22 回), 1968.
- 49) 岡本, 艸林, 三川, 高分子年次大会 (第 18 回), 1969.
- 50) W. Klô, *J. Chem. Phys.*, 50, 2337 (1969).
- 51) P. J. Regensburger, *Photochem. Photobiol.*, 8, 429 (1968).
- 52) A. Szymanski, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 50, 3568 (1969).
- 53) A. Kimura, S. Yoshimoto, Y. Akana, H. Hirata, S. Kusabayashi, H. Mikawa, N. Kasai, *J. Polym. Sci. Part A-2*, in press.
- 54) S. Yoshimoto, Y. Akana, A. Kimura, H. Hirata, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Chem. Commun.*, 1969, 987.
- 55) T. Ishizuka, K. Tanikawa, S. Kusabayashi, K. Suzuki, H. Mikawa, International Symp. on Macromol. Chem. Tokyo Kyoto, 1966, Preprint VIII-189.
- 56) 吉本, 岡本, 平田, 艸林, 三川, 高分子年次大会 (第 18 回), 1969.
- 57) K. Tanikawa, S. Kusabayashi, H. Hirata, H. Mikawa, *Polymer Letters*, 6, 275 (1968).
- 58) 岡, 森, 艸林, 谷口, 山本, 石黒, 三川, 電子写真, 5, 77 (1963).
- 59) H. Akamatsu, H. Kuroda, *J. Chem. Phys.*, 39, 3364 (1963).
- 60) A. I. Labatos, J. Mort, *Phys. Rev. Letters*, 21, 1444 (1968).