電荷移動型高分子の電気伝導および光導電性^{*1,*2}

(昭和45年2月20日受理)

広橋 亮^{*3}・飛鋪 靖^{*3}・滝田 進弘^{*4}

複素環を主鎖に含む高分子とヨウ素との電荷移動型高分子を合成し、電子受容体として用いたヨウ素の含有量を変え、電気伝導、および光導電性を検討した。ポリチオヒダントイン、ポリローダニンを電子供与体とし、ヨウ素との電荷移動型高分子の電気伝導はいずれもヨウ素の含有量とともに増し、室温における比抵抗値は $10^8 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ を示した。電気伝導のエネルギーギャップは低温領域で $0.8_3 \sim 1.0_7 \text{ eV}$ 、高温領域で $1.5_4 \sim 2.3_1 \text{ eV}$ と屈折点をともなった。表面伝導型セルにて、可視から近赤外領域の光を照射した時、光電流が観測され、その電界依存性 $I_p = kV^\beta$ および暗電流の電界依存性 $I_d = kV^\alpha$ にて α が $0.7 \sim 1.2$ 、 β が $0.7 \sim 1.4$ とそれぞれ得られた。光電流の光強度依存性 $I_p = kL^n$ にて n がポリチオヒダントイン系電荷移動型高分子の場合 $2.92 \sim 3.82$ 、ポリローダニン系電荷移動型高分子の場合、低照度領域で $1.55 \sim 2.28$ 、高照度領域で $4.07 \sim 4.10$ と大きな値が得られた。また光電流の波長依存性はいずれの高分子錯体においてもヨウ素の含有量に関係なく $0.3_3 \sim 1.0_6 \mu$ の広い波長領域にわたって光電流が観測された。

1 緒 言

電導性高分子物質が近年盛んに研究されているが、多くが比抵抗値 $10^{10} \sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ と高い値を持つ。Mullikenによって、電荷移動理論が提出されて以来¹⁾、低分子の有機化合物に関する錯体の分光学的研究²⁾が行なわれ、その後錯体の触媒作用³⁾、電気伝導性⁴⁾が検討された。なかでもチアジン-キノンなどは比抵抗値が $10^3 \sim 10^5 \Omega \text{cm}$ と低いものがある⁵⁾。これらの考えを高分子に適用することによる著しく電気伝導性が高められることが期待できる。光導電性の優れているポリビニルカルbazールを電子供与体とし、ハロゲンを電子受容体とした電荷移動型高分子において、光電流の波長依存性を見ると長波長領域に大きな光電流が見出された⁶⁾。電導度を高くする目的から電荷移動型高分子錯体の合成が試みられ、ポリビニルピリジンとテトラシアノキノジメタンとの錯化合物⁷⁾、ポリビニルアントラセンとヨウ素との錯化合物⁸⁾、ポリエチレンにヨウ素をドーブしたもの⁹⁾などが多く研究されつつある。主鎖にチオヒダントイン環、ローダニン環を持つポリチオヒダントインおよびポリローダニンを電子供与体とし、ヨウ素を電子受容体とした電荷移動型高分子の電気伝導および光導電性

について得られた結果を報告する。

2 実験方法

2.1 電荷移動型高分子の構造

ポリチオヒダントイン (PT)、ポリローダニン (PR) とヨウ素との電荷移動型高分子 (CTP) を合成した¹⁰⁾。得られた高分子の構造をヨウ素の含有量とともに表1に示す。前報で得られたようにローダニン環あるいはチオヒダントイン環とヨウ素との錯体は1:1の組成を持つことが分光学的に Benesi-Hildebrand¹¹⁾ の式より確認されている。

2.2 比抵抗、表面電流の測定

比抵抗、表面電流の測定は既報¹²⁾に従って測定した。特に光電流の測定では錯体の吸着ガスの影響をなくするため充分、減圧で脱気した。

表1 ポリチオヒダント系電荷移動型高分子

平均分子量⁹⁾ 2000、平均重合度 5.0 (チオヒダントイン環をポリマー中10ヶ含む)
a) 蒸気圧法で測定

試料番号	ヨウ素含有量 (wt%)	錯体形成に関与しているチオヒダントイン環の数 ¹⁰⁾
T 1	11.2	2.0
T 2	25.7	4.0
T 3	38.2	6.8
T 4	43.8	7.8

ポリローダニン系電荷移動型高分子

平均分子量 1900、平均重合度 4.3 (ローダニン環をポリマー中 8.6 個含む)

試料番号	ヨウ素含有量 (wt%)	錯体形成に関与しているローダニン環の数 ¹⁰⁾
R 1	13.4	3.2
R 2	16.7	3.9
R 3	22.6	5.4
R 4	27.0	6.4

- *1 この報文を「電導性高分子物質に関する研究 (第11報)」とする。
 *2 前報 (第10報)、広橋 亮、飛鋪 靖、滝田進弘、工化、73, 1876 (1970).
 *3 Ryo HIROHASHI, Yasushi HISHIKI 千葉大学工学部写真工学科：千葉市弥生町。
 *4 Nobuhiro TAKITA 現在、大日本スクリーン製造 株式会社：京都市上京区堀川通。
 1) R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 811 (1952).
 2) R. Foster, T. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 296 (1963).
 3) M. Tsuda, T. Kondow, H. Inokuchi, H. Suzuki, *J. Catalysis*, 11, 81 (1968).
 4) 松永義夫, 日化, 89, 905 (1968).
 5) Y. Matsunaga, *J. Chem. Phys.*, 42, 1982 (1965).
 6) A. M. Hermann, A. Rembaum, *J. Polymer Sci.*, B5, 445 (1967).
 7) 井上博夫, 野田和夫, 滝内 峻, 井本 英二, 工化, 65, 1286 (1962).
 8) 野守弘之, 篠野昌弘, 神原 周, 工化, 64, 1604 (1964).
 9) D. W. Swan, *J. Appl. Phys.*, 38, 5051 (1967).

- 10) 広橋 亮, 飛鋪 靖, 滝田進弘, 工化, 73, 1876 (1970).
 11) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 2703 (1949).
 12) 広橋 亮, 飛鋪 靖, 春田昌宏, 工化, 73, 1042 (1970).

3 結果と考察

3.1 電荷移動型高分子の電気伝導 (比抵抗の温度依存性)

ポリチオヒダントインおよびポリローダニンを電子供与体とし、ヨウ素を電子受容体とした CTP の比抵抗値の温度依存性を測定した。得られた結果を表 2 に示し、その直線関係を図 1 および図 2 に示す。さらに式 (1) より通常の有機半導体のエネルギーギャップを求め表 3 に示す。

$$\rho = \rho_0 e^{dE_G/2kT} \quad (1)$$

表 2 ポリマーの比抵抗 (成型圧力約 200 kg/cm², 測定圧力約 50 kg/cm², 試料の表面積 1.307 cm²)

ポリチオヒダントイン系電荷移動錯体					
試料番号	T 1	T 2	T 3		
印加電圧 (V)	1.52	3.05	3.05		
試料の厚さ (L cm)	0.54	0.67	1.05		
温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)	温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)	温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)
18	5.22×10 ¹³	10	2.71×10 ¹²	10	5.82×10 ⁹
25	3.04×10 ¹³	15	1.50×10 ¹²	48	4.65×10 ⁸
35	9.61×10 ¹²	23	6.53×10 ¹¹	60	3.01×10 ⁸
57	1.30×10 ¹²	58	2.80×10 ¹⁰	70	1.26×10 ⁸
70	4.24×10 ¹¹	73	1.03×10 ¹⁰	80	9.95×10 ⁷
82	1.44×10 ¹¹	84	5.52×10 ⁹	90	6.36×10 ⁷
97	4.68×10 ¹⁰	93	2.98×10 ⁹	108	1.57×10 ⁷
110	1.52×10 ¹⁰	104	1.52×10 ⁹	122	4.51×10 ⁶
121	6.08×10 ⁹	113	5.84×10 ⁸	135	1.80×10 ⁶
135	2.74×10 ⁹	135	1.45×10 ⁸	150	7.88×10 ⁵
151	6.29×10 ⁸				
試料番号	T 4	R 1	R 2		
印加電圧 (V)	3.05	23.4	15.2		
試料の厚さ (L cm)	1.05	0.73	0.72		
温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)	温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)	温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)
9	1.12×10 ⁸	19	1.50×10 ¹³	21	9.17×10 ¹²
20	4.52×10 ⁷	37	9.79×10 ¹²	37	2.39×10 ¹²
36	2.41×10 ⁷	48	4.01×10 ¹²	46	1.15×10 ¹²
53	5.67×10 ⁶	67	1.36×10 ¹²	66	2.75×10 ¹¹
70	5.28×10 ⁶	82	4.63×10 ¹¹	78	1.26×10 ¹¹
88	1.70×10 ⁶	98	1.50×10 ¹¹	91	4.37×10 ¹⁰
110	3.66×10 ⁵	116	4.25×10 ¹⁰	112	8.73×10 ⁹
127	2.29×10 ⁵	127	1.68×10 ¹⁰	128	3.01×10 ⁹
140	1.52×10 ⁵	138	7.39×10 ⁹	140	1.22×10 ⁸
試料番号	R 3	R 4			
印加電圧 (V)	3.05	3.05			
試料の厚さ (L cm)	0.82	0.57			
温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)	温度 (°C)	比抵抗 (Ωcm)		
12	2.03×10 ¹¹	17	2.31×10 ⁸		
20	1.22×10 ¹¹	37	6.94×10 ⁷		
44	1.77×10 ¹⁰	57	4.74×10 ⁷		
63	3.43×10 ⁹	78	1.72×10 ⁷		
83	1.16×10 ⁹	102	6.43×10 ⁶		
102	2.68×10 ⁸	114	2.48×10 ⁶		
113	1.27×10 ⁸	124	9.92×10 ⁵		
124	6.96×10 ⁷				
138	3.36×10 ⁷				

表 3 電荷移動型高分子錯体のエネルギーギャップ

試料番号	温度範囲 (°C)	ΔE_G (eV)	温度範囲 (°C)	ΔE_G (eV)
PT	13~130	1.25		
T 1	18~121	0.78	121~151	2.18
T 2	10~84	1.46	84~135	1.79
T 3	10~80	1.00	80~150	1.78
T 4	9~70	0.84	70~140	1.23
PR	30~142	1.61		
R 1	19~116	1.37	116~138	2.19
R 2	21~91	0.92	91~140	1.89
R 3	12~83	1.12	83~138	1.62
R 4	17~102	0.79	102~124	2.18

CTP の電気伝導を測定する時、ヨウ素の含有量増加とともに電導性が良くなるため試料への印加電圧を小さくした。

CTP の ΔE_G の値が低温側と高温側にて異なり、ある温度で屈折点が見られる。この温度が CTP に含まれているヨウ素の含有量が増えるに従って、高くなる傾向が見られた。体積電気伝導を測定した時の試料中に含まれているヨウ素の含有量変化を、Schöniger のフラスコ燃焼法¹³⁾により求めた。その結果を表 4 に

図 1 電荷移動型高分子の比抵抗値の温度依存性

○: T 1, △: T 2, ●: R 1, ▲: R 2

図 2 電荷移動型高分子の比抵抗値の温度依存性

□: T 3, ○: T 4, ■: R 3, ⊙: R 4

13) 上野景平, 化学の領域, 12, 942 (1958); W. Schöniger, *Mikrochim. Acta.*, 1959, 869,

表 4 電荷移動型高分子中のヨウ素分析結果

	測定前の含有量 (%)	測定後の含有量 (%)
T 2	25.7	25.4
T 3	38.2	32.5
R 1	13.4	13.2
R 2	16.7	16.6
R 3	22.6	19.6

示す。

ヨウ素の含有量の高い試料ほど測定終了後のヨウ素の減少が激しい。CTP の比抵抗値の温度依存性に屈折点が見られるのは高分子の二次転移点，ヨウ素量の変化によるものか確認されていない。ポリローダニン，ポリチオヒダントインの電気伝導度はヨウ素含有量に比例して約 2~6 桁増す。これは明らかにヨウ素とヘテロ環との電荷移動によるものと考えられる。電極と CTP との接触状態を調べるため，体積電気伝導の電圧依存性を測定した結果を図 3 に示す。 $I_d = kV^\alpha$ の関係より得られた勾配を図 3 から求めると 1.0 から 1.2 にあり，オーミックな関係が得られた。

図 3 体積電気伝導の電圧依存性

△: T 2, □: T 3, ▲: R 2, ■: R 3

電気伝導度とエネルギーギャップの相関性はこの CTP のヨウ素含有量変化からは得られなかった。錯体のエネルギーギャップは分子のイオン化エネルギー (I) と電子親和力 (A) に関係して $I-A$ が小さい程電導性の高いことが予想される。試料に電圧を印加したときの電流値の変化は一般に図 4 に示したような経過をたどる。ここで示した平衡もれ電流に達するまでの吸収電流¹⁴⁾が高分子を構成している成分および測定条件によって異なる。すなわち，この吸収電流が分極現象あるいは試料の形状からくる空間電荷効果に基づくものかその本質は確認されていない。この吸収現象がヨウ素の含有量を増すとき，また印加電圧を高くした時，平衡もれ電流に達するまでの時間が短くなる傾向がある。

3.2 光電流の電界強度依存性

CTP に可視から近赤外領域の光を照射した時の光電流の電界依存性および表面暗電流の電界依存性について，ポリチオヒダ

吸収現象

図 4 吸収現象

ントイン系ならびにポリローダニン系の結果をそれぞれ図 5 および図 6 に示す。測定電流の対数値と電界強度の対数値との直線関係から，一般に $I_d = kV^\alpha$ (I_d : 表面暗電流) および $I_p = kV^\beta$ (I_p : 表面光電流) とあらわすことができる。この直線の傾き α および β を表 5 に示す。

暗電流の電界依存性より α が 0.7~1.2 であることはヨウ素を含む CTP で，銀電極と試料との接触がオーミックであることを示している。光電流の電界依存性ではポリチオヒダントイン系の CTP の場合，ヨウ素含有量の増加とともに β 値が 1.3 以上となり (ヨウ素含有量 38.2% 以上)，ヨウ素と銀電極との表面接触状態が非オーミックな接触を示した。ヨウ素含有量の高い CTP は銀電極を付けて，長期保存中 (室温に半年以上放置) ヨウ素が幾らか遊離するため銀電極の表面が薄く黒化する。一方，ポリローダニンの CTP ではヨウ素含有量が 27.0% までの範囲ではオーミックな接触を示した。

図 5 ポリチオヒダントインの電荷移動型高分子の光電流，暗電流の電界強度依存性

記号 —: 光電流, ----: 暗電流
○: T 1, △: T 2, □: T 3, ●: T 4

14) 中島達二，高分子，17，1172 (1968)。

図 6 ポリローダニンの電荷移動型高分子の光電流，暗電流の電界強度依存性

記号 — : 光電流，— — : 暗電流
● : R1, ▲ : R2, ■ : R3, ⊙ : R4

表 5 電荷移動型高分子の電界強度依存性

	暗電流の勾配 α	光電流の勾配 β
PT	1.1	1.2
T 1	低電界 1.2, 高電界 0.7	0.7
T 2	1.0	1.1
T 3	1.0	1.3
P 4	0.9	1.4
RR	0.65	低電界 0.9, 高電界 1.8
R 1	1.2	0.8
R 2	1.1	0.8
R 3	1.1	1.1
R 4	1.0	1.1

CTP に含まれているヨウ素の含有量とともに暗電流および光電流が著しく増す。またポリローダニンの CTP の方がポリチオヒダントインの CTP よりほぼ同じヨウ素含有量でも良い電気伝導性を示した。複素環のイオン化ポテンシャル¹⁰⁾を見ると，フェニルローダニンが 7.31 eV，フェニルチオヒダントインが 7.55 eV とフェニルローダニンの方が小さい。これは低いイオン化電圧をもつ電子供与体の方が電導性の良いことを松永⁹⁾が指摘していることと同じ傾向を示した。暗電流に対する光電流の比はいずれも暗電流が大きいため，ポリローダニン系の CTP では 2.8 倍から 116 倍，ポリチオヒダントイン系の CTP では 22 倍から 1400 倍をそれぞれ示した。

3.3 光電流の光強度依存性

PR および PT の CTP の光電流の光強度依存性の関係を $I_p = kL^n$ にて，それぞれ図 7 および図 8 に示し，直線部分の傾きから求めた n の値を表 6 に示す。ポリチオヒダントイン系 CTP では全照度領域にわたって直線関係が得られ，勾配 n は 2.92~3.82 を示し，一方ポリローダニン系 CTP では低照度領域で勾配 n は 1.55~2.28，高照度領域で 3.14~4.10 と勾配の異なる二つの直線関係が得られる。この屈折点の照度がヨウ素の含有量とともに低照度側に移る傾向が認められた。通常の有機半導体では n は 2 以下が多く，X 線あるいはレーザー光線を照射する時，4 前後が報

図 7 ポリチオヒダントインの電荷移動型高分子の光電流の光強度依存性

○ : T1 (10V), △ : T2 (10V), ⊙ : T4 (0.05V)
() 内の電圧は印加電圧を示す

図 8 ポリローダニンの電荷移動型高分子の光電流の光強度依存性

○ : R1 (10V), △ : R2 (2V), ⊙ : R4 (0.05V)
() 内の電圧は印加電圧を示す

表 6 電荷移動型高分子の光強度依存性

	印加電圧 (V)	勾配 (n)			
PT	10	1.37			
T 1	10	3.33			
T 2	10	3.82			
T 4	0.05	2.92			
			低照度	高照度	屈曲照度 (W)
PR	10	0.86	1.68		225
R 1	10	2.28	4.10		375
R 2	2	1.55	3.13		300
R 3	0.05	2.22	4.07		225

告されている¹⁵⁾。錯体を形成しているヨウ素がイオンの形に遊離するのか、 I_3^- のようにポリアイオダイドになって強い光の照射とともに大きな光電流が観測されるのか確認がない。照射している可視領域の照射エネルギーは3.1~1.4 eVであり、ヨウ素分子がイオンに分かれるに必要なエネルギーはガス状態で8.5 eV、また水溶液中でも2.4 eV¹⁶⁾と実測値とのかかなりの差があることよりイオンの生成は難しいと考える。いずれにしても強い光を照射するときキャリアの生成が再結合速度にくらべて大きく、深いトラップのキャリアが浅いトラップに捕えられ、照射により伝導帯へ上げられることを示している。

3.4 光電流の波長依存性

PT, PR の光電流の波長依存性に対して CTP のそれを図9および図10に示す。PT, PR はそれぞれ0.5 μ に光電流の極大が

図9 ポリチオヒダントイン系の電荷移動錯体の光電流の波長依存性

△: T 2 (10V), □: T 3 (0.01V), ○: T 4 (0.01V), ☆: T P (10V)
() 内の電圧は印加電圧を示す

図10 ポリローダニン系の電荷移動錯体の光電流の波長依存性

△: R 2 (0.3V), □: R 3 (0.1V), ○: R 4 (0.05V), ☆: P R (10V)
() 内の電圧は印加電圧を示す

見られたが、CTP にするとヨウ素の含有量に関係なく0.3 μ ~1.0 μ の広い波長領域にわたって光電流が観測された。これらは錯体中のある電子が長波長領域の弱いエネルギーで励起され、励起された電子が伝導帯にあげられたことを示す。このように長波長の光が照射されることにより光電流が見られることは錯体の特徴の一つである。なおヨウ素のクロロホルム溶液中の可視領域の吸収極大は514 m μ (分子吸光係数 $\epsilon=8.70 \times 10^2$ l/mol $\cdot$ cm)にある。

(1970年4月, 日本化学会第23年会発表)

本研究実施にあたり、東京大学物性研 井口洋夫教授ならびに井口研究室の方々に御指導して頂いたことを心から感謝致します。なお光電流の測定装置の設置に東京大学理学部駒場武男氏にお世話になりましたことお礼申し上げます。

16) R. P. Bell, E. Gelles, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2734.