有機光半導体

森 本 和 久*

Organic Photoconductor.

Kazuhisa MORIMOTO*

I. は し が き

有機化合物に光を照射すると発熱、分解、脱色、反応重合、発光（けい光、りん光）、光伝導、光起電力などの現象がみられることはよく知られており、それぞれについて学問的、実用的な立場から多くの研究がなされている。これらのうち、本稿では有機物質における光伝導性について概説し、その応用例を述べる。すでに本誌にて三川らの総説¹⁾があり、また、すぐれた著書²⁾によくまとめられている。

有機物質における光と電気の関係を示す言葉として“Organic Photoconductor”, “Organic Photoelectric Semiconductor”, 「有機光伝導物質」, 「有機光導電物質」, 「有機光半導体」, 「有機半導体の光伝導性」などいろいろ用いられているようである。いずれも有機物質において、光により励起された電子の移動現象を取り扱ったものであるが、研究の観点の相違から異なった表現となっている。筆者は「光伝導性をもつ有機半導体」という意味で「有機光半導体」を用いることにする。

II. 有機半導体

まず、一般的有機半導体について解説してから、その光伝導に入る。普通、有機固体は電氣的に絶縁物として考えられている。しかし、最近では固体状態で電子伝導性をもつ有機化合物が多く見出されるようになった。これらを総称して「有機半導体」といっている。一般に半導体とは電気伝導度が、金属 ($10^4 \sim 10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と絶縁物 ($10^{-22} \sim 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の中間にある $10^{-9} \sim 10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の伝導度をもつものをいう。しかし、有

機半導体の場合には少し意味を拡大し、炭素-炭素結合を持つ物質で電子伝導を示すものを指すのが普通である。したがって、たとえばナフタレンやアントラセンは、室温での抵抗値は 10^{18} ohm-cm であるが、抵抗の温度係数が負であるので半導体であると考えられる。半導体のもつ特性としてほかに、光起電力、光伝導性がある。

有機半導体の物性はいくつかの点で興味深い。第1に多くの物質が分子性結晶であることであり、無機半導体には見られない点である。第2に目的物を合成することができるため、分子構造と電気特性を関連づけて研究できる点である。第3に有機化合物の半導性は化学反応におけるエネルギー過程、とくに生化学との関連で重要な問題をもっている点である。

しかし、無機半導体の研究と応用が過去20年間にめざましく進歩したのにくらべると、有機半導体ははるかに遅れているといえる。これは有機物質の多種多様なこと、構造単位が複雑なこと、純度が十分でないことによるのであるが、最近では種々の利点が重視され、無機物質にない長所をもつ材料を見出そうとする試みが多くなされてきている。

1. 研究の歴史 有機物質の電氣的性質の研究は今世紀の初めに始まり、Pocchettino³⁾, Volmer⁴⁾ らは1906年から1913年頃にかけてアントラセン結晶に紫外光を照射し、微弱ながら電流が増加するのを見出している。その後、二、三の研究はあるが、系統的な研究を行なったのは Vartanyan と Eley である。Vartanyan⁵⁾ は写真エマルジョンの増感において、増感色素の光伝導がもつ役割を研究し、Eley⁶⁾ は1948年にフタロシアニンの伝導性を研究している。

有機半導体の研究に新しい道を開いたのは、赤松らの電荷移動型錯体⁷⁾ が低抵抗値をもつことを示したものである。その後、Du Pont社の研究陣による TCNQ 錯体⁸⁾ の発表、Epstien⁹⁾ のポリフタロシアニンが続く。

* 松下電器産業株式会社無線研究所 ()

* Wireless Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. ()

一方, Nelson¹⁰⁾, Weigl¹¹⁾らは1951年以降, 染料溶液から溶媒を蒸発したり, 昇華によって染料フィルムを作り光半導性を研究した。

実用的な観点から, 有機光半導体を電子写真の感光材料に用いようとする試みが Hoegl¹²⁾ らによって, 約10年前からドイツを中心に行なわれ, あとに述べるような特徴を期待して現在でも各所で研究されている。

2. 有機半導体とは 固体物質は, 金属, イオン結晶, 共有結合結晶, 分子性結晶の4つの理想型に分けられる。金属は正荷電原子の組合せであり, 電気伝導性, 熱伝導性ともに大きい。イオン結晶は正荷電元素と負荷電元素からなり, 高温でのみ良いイオン伝導性を示す。共有結合型結晶は硬く, 高融点であるが, 電子伝導性, イオン伝導性はほとんどない。分子性結晶は不活性原子か分子からなり, 分子間の結合は van der Waals 力か水素結合によっているが, 結晶内で電子の移動(ときにはイオン性伝導も含む)が可能である。その分子-分子間の電子移動は通常非常に小さい。

多くの固体はこれらの理想型の組合わさったもので, 半導体ではとくにそのようなものが多い。たとえば, シリコン, ゲルマニウムは共有結合型結晶と金属の中間状態であり, Ag_2S や ZnS はイオン結晶と金属の中間状態である。グラファイトは炭素原子の面状格子(これが1分子と考えてよい)からなり, 面間距離は大きい(3.35Å)ので共有結合はなく, 弱い van der Waals 力で結ばれている分子性結晶である。面方向の電気伝導度は $10^8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と金属相当であるが, 面に直角方向では $10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となる。よく似たことがセレン, テルルでみられる。

半導性をもつ有機固体は, 縮合多環芳香族化合物, フタロシアニンのような比較的大きい面状分子からなる化合物に見られることが多い。この化合物は分子面を動きうる π 電子を持っている。グラファイトの場合も含めて, 分子面内の電気伝導はこの π 電子により, 面間の伝導は π 電子の軌道が重複していることによると考えられる。

次に面状分子でなく線状分子も考えられる。 $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$, $(=\text{C}=\text{C}-)_n$ のような π 結合をもつ線状分子である。前者はジフェニルポリエン, カロチノイドに見られる構造であり, 半導性が研究されているが, 後者は実在しない。別な型のものとしてフリーラジカル, すなわち不対電子をもつ化合物がある。フリーラジカルは普通不安定であるが, 比較的安定な形である放射線照射ポリマ¹³⁾, DPPH¹⁴⁾ などについて研究されているが伝導性は低い。

電荷移動型錯体はよい伝導性をもっている。芳香族炭化水素分子が電子供与体となり, ハロゲン, TCNQ などが電子吸引体となって, 分子性結晶とイオン性結晶の中間状態を作るものである。これは Mulliken¹⁵⁾ の提出した電荷移動機構にて説明されるものであるが, その伝導度は極めて大きい。これについては McGlynn の総説¹⁶⁾がある。

以上, 有機半導体の光現象に入る前に固体有機半導体全般について述べた。その他に, 液体, 溶液, ガラス化, プラスチックなどの状態での伝導性の研究があり, これらの方がむしろ実用化に近い分野であると考えられる。それについては次章にて例をあげながら解説する。

III. 有機光半導体

1. 有機固体における光伝導

i. アントラセン 今世紀初めのアントラセン光電流の研究に始まり, ペリレン, カルバゾールなど非常に多くの縮合環化合物, またある種の染料が光伝導性をもつことが知られるようになった。共役二重結合構造をもつ化合物の多くはケイ光性をもち, ケイ光を示さない物質の方がむしろ少ないが, 同じように, ある程度共役系をもつ化合物はほとんど光感度を示すといえる。

有機固体における光伝導は, イオン伝導でなくて, 電子伝導であるとの証拠がいくつか出されている。たとえば, 分極することなく長時間の光電流が観測できること, イオン性物質のない状態での光電流測定, 光起電力, キャリヤインジェクション, トラップレベルなど典型的な電子伝導現象がみられ, ほぼ無機光半導体類の挙動を示す。

アントラセンの光伝導性は他の有機半導体にくらべて, はるかに容易に測定できるので実験例も多い。有機半導体研究の初期に Schneider¹⁷⁾ らは光伝導性をもつモデル化合物としてアントラセンを用い, 光照射によって生成する電荷担体の挙動について研究している。そして, 結晶軸方向と垂直方向で担体の移動する様子が異なること, 表面光電流が波長依存性をもち, 図1に示すように吸収スペクトルと一致することを明らかにしている。

サンドイッチセルにおいて, 表面電流をガードリングで除くとバルク電流が得られるが, これはいろいろ興味ある現象を示す。セルの一電極側のみを照射すると, 電荷担体は電極に近い部分のみで生成する。担体の易動度が異なるとアントラセンの場合は正孔の易動度が大きい一結晶の両側で電位差(光起電力)を生じる。Kallmann¹⁸⁾ らは, アントラセン結晶薄層の両側に適当な電

図 1 アントラセン単結晶の光吸収と光伝導
 — 光吸収係数 光伝導

極をつけたときの光起電力を報告している。起電力は約 100 mV であり、厚い結晶では大きくなる。しかし、抵抗が大きいため電力としてはきわめてわずかである。

両側電極の 1 つを透明にして光起電力を測定することにより、電荷担体の符号を定めることができる。アントラセン¹⁹⁾の場合には、主たる電荷担体の符号は正であることが見出されている。この試料の光電流を測定するとき、もし結晶の正電極を照射すると、負電極を照射したときのバルク電流より大きい値が得られる。また、印加電圧、照射光強度によって変化する。正極照射の電流は光強度の 1/2 乗に比例し、負極照射の場合は約 1 乗に比例するのが普通である。分光光電流のときはまた様子が異なる。Kallmann²⁰⁾らは結晶に光と電圧を加えてから暗所で放置すると、数日間も分極が保たれることを示した。これは永久内部分極 (PIP) といわれるものである。

アントラセンの光現象は次の三つの仮定²¹⁾で説明できる。1) 結晶に吸収されたエネルギーが適当なものであれば、電荷担体は吸収の起った領域近くに生成する。2) どちらの符号の担体も電極で放電するが、電極で補充されることはない。3) 正孔が動き易い。この仮定から、図 2 のような電界と担体の分布の様子が得られる。強く吸収される波長の光を用いると、担体は照射電極の近くにしかできない。その電極が正であると、正の電荷が結晶中を負電極へ移動する。その易動度が大きいと、比較的大きい電流が得られる。照射電極が負であると、負の電荷担体が結晶中を動かねばならない。負の担体の易動度は小さいので得られる光電流は小さい。この効果は担体がトラップされると高められる。そして、照射電極の近くに空間電荷層を生じ、結晶内の電界を減少させる。こ

図 2 アントラセン (サンドイッチセル) の電場の分布

の効果は負電極を照射するときに著しい。

アントラセン結晶を均一に照射し、表面電流、バルク電流 (このときはアントラセンに弱く吸収される 4358 Å の光を用いる) を得ると、印加電圧と光電流の関係は直線となる。不均一な照射によって空間電荷が生成すると非直線関係となる。Moore²²⁾らはアントラセンのサンドイッチセル中での空間電荷分布を求める方法を工夫し、アントラセンでの伝導過程が外部効果による、すなわち、電荷は電極から注入されるという結論を得た。

アントラセンのバルク電流はトラップにきわめて敏感である。結晶を短時間中性子にさらすと、波長、電圧、光強度が光電流に与える影響²³⁾は大きく変る。注意深く作った結晶でも欠陥や不純物をもち、その濃度によりバルク電流は異なった性質をもつことになる。低温 (77°K) で結晶に光を照射してのち光を切り、急速に加熱する。ある温度でトラップされた電荷担体は放出され、暗電流が異常に増加する。トラップされていた担体がなくなると、暗電流は通常値にもどる。温度軸と電流極大の関係からトラップの深さを推論することができる。アントラセンの場合には約 0.8 eV である。中性子でたたくとアントラセン結晶の暗電流は著しく増加するが、光電流は 1/100 に減少することが知られている²⁴⁾。伝導性はまた電子²⁵⁾、 γ 線²⁶⁾照射により影響される。

ii. 縮合環化合物 i ではアントラセンについて比較的くわしく述べたが、測定感度を十分あげると、ほとんどの有機半導体は光伝導性を示す。光伝導の大きさは測定条件によって変わるので、いろいろの化合物について光電流値を直接比較することが難しいことが多い。ただ

光伝導のための活性化エネルギーは再現性あるパラメータと考えられる。光電流は温度に關係し、式〔1〕で与えられる。

$$i_{ph} = i_0 \exp(-E_{ph}/kT) \quad \cdots \cdots \cdots [1]$$

表 1 に光伝導の活性化エネルギーと有機半導体光電流の大きさの相対値を示す。

表 1 有機半導体光伝導の活性化エネルギー²⁷⁾

有機半導体	E_{ph} (eV)	相 対 光 電 流 値
アントラセン	0.18	10
β -メチルアントラセン	0.17	9.6
1,2,5,6-ジベンズアントラセン	—	9.1
ピレン	0.35	8.8
1,2-ベンズアントラセン	—	8.5
スチルベン	0.082	8.4
クリセン	—	8.4
アクリジン	—	7.7
ターフェニル	0.14	7.6
ジベンズチオフェン	—	7.5
フェナンスレン	—	7.4
ビフェニル	0.087	7.3
ナフタレン	0.078	6.6
アズレン	0.24	6.2

アントラセンにみられた吸収スペクトルと分光光電流の一致關係は、他の化合物にもみられる。照射光エネルギーを一定にするのではなく、吸収されたエネルギーが各波長で一定になるようにして、光電流と波長の關係をプロットすると、吸収端のところに最高感度がみられる。図 3 にピレンの例²⁸⁾を示す。

図 3 ピレンの分光光電流

(A) 照射エネルギー一定 (B) 光吸収 (C) 吸収エネルギー一定

iii. 染料 染料が光照射によって伝導度がますことは Zcodro²⁹⁾ により 1919 年に見出された。系統的に研究が行なわれたのは 30 年後に Vartanyan⁵⁾, Nelson¹⁰⁾, Noddack³⁰⁾, Meier³¹⁾ によってである。Vartanyan, Nelson は塩基性染料のみを取扱ったが、Noddack は酸性、非イオン性染料もまた光伝導性があることを示した。50以

上の染料の実験結果から、染料中での電荷担体の移動は電子的なものであり、不純物が移動したり、光化学的な分解によるのではないとされた。故に、染料においても、無機半導体とほぼ同じ理論が用いられる。

ただ、高抵抗であること、吸光係数が非常に大きいこと、単結晶を作ることが困難であること、光化学的な変化が起りうることなどが染料での光伝導の研究を一層難しくしている。

光電流を測定するには、アントラセンの場合と同じように表面セル、サンドイッチセルを用いることができる。染料の暗伝導度は普通 $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるが、可視光を照射すると伝導度は $10^3 \sim 10^4$ 倍増加する。光電流の増加と減衰は、ある種の染料(トリフェニルあるいはジフェニルメタン染料)にてはゆっくりしているが、ピナシアノール、フロキシシン、インジゴ、フタロシアニンのように応答の速いものも数多くある。応答の速いものと遅いものの例を図 4 に示す。

図 4 光電流の立上りと減衰

(a) ピナシアノール (b) クリスタルバイオレット

パルス光照射の実験から、多くの染料が非常に速い応答速度、 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ sec}$ の時定数をもつことがわかる。これは、染料における伝導が電子伝導であり、イオン伝導でないことを意味する。一般に照射を終った時の減衰速度の方が遅く、 10^{-3} sec から数秒またはそれ以上である。電荷担体濃度を高くして大きな光電流を得た場合に減衰速度が遅いのが普通である。Tollin³²⁾ はこれを担体移動度の濃度依存性によって説明している。さらに、数分を要することもあるが、これは二分子再結合で拡散速度が強く支配するためとされている。

式〔1〕において i_{ph} と $1/T$ の關係は直線となり、そ

の傾斜から光伝導のための活性化エネルギーを求めることができる。例を 表 2 に示す。

表 2 光伝導の活性化エネルギー³⁸⁾

染料	$E_{ph}(eV)$
エリスロシン	0.27
ピナシアノール	0.22
亜鉛フタロシアニン	0.25
銅フタロシアニン	0.25
インジゴ	0.22
アクリジンイエロ	0.22
クリスタルバイオレット	0.31
ローズベンガル	0.37

サンドイッチセルでは、光強度が増加するとともに直線関係で光電流が増加³⁹⁾するのが普通であるが、フタロシアニンの表面セルでは光強度の平方根に比例³²⁾する。

光電流のスペクトルが吸収スペクトルと一致するのは、アントラセンにみられたのと同じである。このことから分子によって吸収されたエネルギーが光伝導に寄与することがわかる。図 5 にマラカイトグリーン¹¹⁾膜の吸収ス

図 5 マラカイトグリーン膜 (A_F), 溶液 (A_S) の吸収と分光光電流 (P.C.)

ペクトル, 溶液吸収スペクトル, 光伝導スペクトルを示す。染料の量子効率⁴⁰⁾はマラカイトグリーン: 0.2, ピナシアノール: 0.37, メロシアン A-10: 0.6 と報告³⁵⁾されている。これは染料の光伝導が光化学的な退色によるものでないことを裏づけるものである。なぜならば、酸化による退色過程の量子効率は 10^{-3} 前後であるからである。量子効率は次の因子に依存する³⁶⁾。

(a) 膜厚が減少すると量子効率は増加する。たとえば、クリスタルバイオレットの量子効率は 1×10^{-5} cm 厚で 0.06 であるが、 3×10^{-6} cm 厚では 0.33 となる。

(b) 量子効率は構造により変化する。トリフェニルメタン染料において、光伝導性はアミノ基のメチル化度に比例する。メチル基をエチル基、水素で置き換えると、感度は $CH_3 \gg C_2H_5, H, C_6H_5$ と減少する。光伝導性はメチン基の数とともに増加する。これは、シアン

ン, メロシアン染料の研究でも示されている。

染料は酸素の影響から n 型, p 型に分けることができる。トリフェニルメタン染料, ローダミン類では酸素を吸着すると伝導性は減少し (n 型), メロシアン, フタロシアニンでは酸素吸着で伝導性は増加する (p 型)。水素の場合は逆の現象となる。表 3 に染料における電荷担体の符号を示す。

表 3 各種染料の電荷担体の符号

Di- and tri-phenyl methanes:		Cyanines:	
Crystal violet	—	Cyanine	+
Malachite green	—	Pinacyanole	—
Pyocyanine	—	3, 3'-Diethyl-thiacarbocyanine iodide	+
Brilliant green	—	3, 3'-Diethyl-5, 5'-dinitro-thiacarbocyanine- <i>n</i> -toluyl sulfonate	—
Auramin	+		
Thiazines:			
Methyl green	+	Neocyanine	+
Azines:		Kryptocyanine	+
Phenosafranin	+	Phthalocyanines:	
Acridines:		Metal-free phthalocyanine	+
Trypaflavin	+	$Fe^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ -sulfur, $Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{2+}$ -sulfur, Zn^{2+}, Mg^{2+}	+
Xanthenes:			
Methyleosin B	—	Ethylchlorophyllide	+
Rhodamin B	—	(<i>a, a+b</i>)	+
Floxine	+	Chlorophylls (<i>a, a+b</i>)	+

ホール効果の測定から Delacote³⁷⁾ らはフタロシアニンの担体の易動度が $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であると報告している。染料の光伝導は少量の有機化合物を添加することによって非常に高められることが知られている。これについて Meier³⁶⁾ は次の経験則をあげている。

(a) p 型であるフタロシアニン, メロシアンは電子吸引性化合物 (ヨード, o-クロラニル, TCNE) を添加することにより, $5 \sim 10^4$ 倍光伝導が増加する。その暗伝導度は $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ まで下る。

(b) 伝導に関与する担体の符号は変らない。

(c) 光半導体 1 cm^2 当り 10^{-7} モルの添加まで効果的である。

(d) 量子収率は数倍大きくなり 1 を超えることもある。(メロシアン A-10 では 2.3)。

これらの効果は電子供与性である染料から電子吸引性化合物に電子が移動するためであり, これは Mulliken³⁹⁾ の提出した意味での電荷移動過程と同じである。量子効率が 1 より大となるのは CdS のような無機光半導体でもみられることである。これは, 電子吸引性化合物により捕獲されて動けない電子ができる, すなわち, 照射により負の空間電荷が生成するため正孔が陽極から注入されることになり, 正孔が陰極に移動した後でも, 正孔が存在する。換言すると, 電荷担体の寿命が長くなったこ

とになる。

アントラセンにて述べたような光起電力が染料にても見られる。n型染料(たとえばローダミンB)とp型染料(たとえばメロシアン)の系で100 mVの光起電力, 光電流 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ A, 立上り速度 10^{-2} sec 以下³⁹⁾である。他のいろいろの組合せの研究がある。

染料—無機半導体の組合せでは, CdSe/メロシアン A-10, ZnO/エオシン, AgBr/ローダミンBなどの系が研究³⁹⁾されている。

以上紹介した染料の光半導体としての性質の他に, 染料は有機半導体の光増感剤として大きな役割をもつものであり, 実用的効果は大きい。

iv. 電荷移動型錯体 電子供与性として働くことのできる芳香族化合物と, ハロゲン, キノン, シアノ, ニトロ化合物のような電子吸引性化合物との分子間電荷移動型錯体の電気的性質は詳しく調べられている。松永⁴⁰⁾, 黒田⁴¹⁾の総説を参照されたい。この錯体は一般に, 可視・紫外領域にある錯体特有の電子吸収をもつことが特徴である。この錯体は芳香族分子(ルイス塩基)と電子吸引性化合物(ルイス酸)間の酸-塩基反応の結果のものと考えられている。

この型のものについては光伝導の研究はあまりないが赤松⁴²⁾らはピレン-TCNE, プロマニル, トリニトロベンゼン系で実験し, 光電流を一次光伝導と二次光伝導に分け, それぞれの電荷担体発生機構を考察した。

黒田⁴²⁾らはピレン-TCNEの系で, パルス光による担体のドリフト易動度を測定し, (100)面に直交する方向で電子の易動度が $0.18 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, 正孔の易動度が $0.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ との結果を得た。アントラセン結晶における担体のドリフト易動度は $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 程度であるから, ピレン-TCNE 錯体では易動度はむしろアントラセンより小さいことになる。前者の伝導性が後者よりよい原因はすべて, バンドモデルにおける充満帯と伝導体の間の禁止帯の幅が小さい点にあるとした。

Sharp⁴³⁾はN-イソプロピルカルバゾールとピクリルクロリドの電荷移動型錯体単結晶を作り, 光半導体としての性質を調べた。1:1 錯体での電子の易動度は $0.12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, 正孔の易動度を $0.33 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ としている。

筆者⁴⁵⁾らは電子供与体としてアントラセン, 9,10-ジメチルアントラセン, 1,2-ベンズアントラセン, N-エチルカルバゾールを, 電子吸引体として3,6-ジニトロ無水ナフタル酸, p-クロラニル, TCNQを用い, それぞれの錯体について吸収スペクトルと分光光電流の関係を求め, 電荷移動吸収帯に光電流スペクトルの極大が一

致することを認めた。

光伝導性高分子における電荷移動については後に述べる。

2. 溶融, ガラス化, 溶液状態における光伝導

i. 溶融状態 ナフタレン, ジフェニル⁴⁶⁾において溶融状態での光電流が固体の1000倍も大きいことが知られている。この伝導性が増加するのは, 溶融状態において分子相互の接触がより密になるため, 易動度が増加することによると考えられる。この効果は不純物や欠陥が多いと大きくなる。

ii. ガラス化, 溶液状態 有機化合物を不活性な溶媒, 樹脂を共存させたときにも光伝導性を示すことが知られている。Zchodro⁴⁷⁾はコロジオン中の染料溶液が光伝導をもつことを示した。Schneider⁴⁸⁾らは, パラフィン中でアントラセンが2~3%程度に減少するまで光伝導性が認められたとしている。電子写真用感光材料¹⁾としての有機光半導体はほとんどが, 自身光伝導性をもたない高分子化合物(マトリックス)を用いてガラス化したものを感光層としている。有機半導体の一般通念からすると, 光伝導物質がマトリックスで薄められた場合にも, 伝導が起るためには, 光伝導物質の分子から分子への電子移動があると考えるのが妥当である。

Mehl⁴⁸⁾らはロイコマラカイトグリーンの種々の有機媒体中での固溶体の光伝導を研究した。ロイコマラカイトグリーンを, 50重量%のサッカロースベンゾエート, ポリ塩化ビニル(VAGH)と混合し固溶体とする。その

図6 ロイコマラカイトグリーン固溶体の分光光電流

試料は透明でありフィルムにすることができる。その分光光電流を 図 6 に示す。6320 Å にみられる山は、ロイコ体が酸化されてできたマラカイトグリーンの吸収に相当する光電流である。すなわち、照射時にポリ塩化ビニルの塩素の 1 部がフリーラジカルの形で放出され、これをロイコ体が受けてマラカイトグリーンが微量 (約 0.1%) 生成する。生成した色素が可視域での増感剤の役割をもつと考えられる。光電流の染料濃度依存性は 10^{-3} M/l まで直線的である。1~2 μ sec のフラッシュで照射し、担体パルスを発生させてドリフト易動度を求めると 5×10^{-2} cm² V⁻¹ sec⁻¹ であった。

Weigl⁴⁹⁾ はメタクリル樹脂をマトリックスとし、ビニルカルバゾールと電子吸引性化合物 (テトラクロロ無水フタル酸, トリニトロフロノン, *p*-クロラニル) を分散させた系の光吸収, 光電流を求めた。その量子効率の結果を 図 7 に示す。

図 7 ビニルカルバゾール (Δ), ビニルカルバゾールトリニトロフロノン系 (○, □) の Photocarrier 発生量子効率

Pitt⁵⁰⁾ らはトリフェニルアミンのベンゼン, ヘキサン溶液 (10^{-4} M) の光伝導を測定した。この研究は、電子

写真用感光材料として用いる場合の樹脂マトリックスを溶媒におき代えたものである。すなわち、結晶の光伝導でなく無定形物系中での光伝導を得たところに特徴がある。その光電流は 図 8 に示すように、ベンゼン, ヘキサン中いずれでも同じ形である。その値はベンゼン中ではヘキサン中より 2 桁大きくなるが、トリフェニルアミンとベンゼンの錯体によるのではないとしている。

図 8 トリフェニルアミン溶液の光電流の立上りと減衰

その他, α -メチルナフタレン⁵¹⁾, テトラメチルフェニレンジアミン⁵²⁾溶液の研究がある。

3. 光伝導性高分子 最近になってとくに高分子化合物の光伝導現象が興味をもたれている。それは、高分子化合物特有のプラスチック性をもつ材料、また、加工容易な材料の開発が目的であると考えられる。これは増感が容易であるという利点がある反面、純度、均一性など解析を困難とする面も多い。

Oster⁵³⁾ はサラン膜を 254 mμ の紫外光で照射すると、285 mμ に吸収極大をもち可視部に幅広い吸収をもつようになること、これが光伝導性を示すことを報告している。最近、Kryszewski⁵⁴⁾ らはポリエチレン, ポリフッ化ビニル, ポリ塩化ビニル, ポリ臭化ビニルに紫外光を照射したときの光電流を示した。ポリエチレン, ポリフッ化ビニルでは、260 mμ 以下の紫外光を照射すると、暗電流の 10~100 倍の光電流が観測され、その大きさは照射側電極の極性に依存した。ポリスチレンに X 線パルスを照射したときの電荷担体の易動度が、 10^{-2} cm² V⁻¹ sec⁻¹ であったという報告⁵⁵⁾がある。

筆者らは側鎖にピラゾリン環をもつビニルポリマ⁵⁶⁾, ポリアセナフチレンおよびそのニトロ化物⁵⁷⁾の光伝導について報告している。

Terenin⁵⁸⁾ は約 400 種の高分子化合物について研究し、応答速度の早い光伝導性をもち、かつ増感可能なものとして、アセチレニド-金属ポリマ、三重結合含有ポリマを報告している。一般式として、

または

をもつもので、暗伝導度は $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるが、120 W 水銀灯を照射すると、2~3 桁伝導度が上るものを 50 種類見出した。光電流緩和時間は 10^{-5} sec から数分である。たとえば、ポリ (*p, p'*-ジエチルアゾベンゼン) $\left[-C\equiv C-\langle \text{ } \rangle-N=N-\langle \text{ } \rangle-C\equiv C-\right]_n$ の光伝導、光起電力を 図 9 に示す。金属含有ポリマとして $R-C\equiv C-M$, $M-C\equiv C-R-C\equiv C-M$ (*M* は Ag, Cu) で示されるもの、たとえば、フェニルアセチレン銅は暗抵抗 $10^9 \sim 10^{10} \text{ ohm}$ のものが、500 mμ の単色光を照射

図 9 ポリ (*p, p'*-ジエチルアゾベンゼン) の (1) 分光光電流, (2) 紫外光 (365 mμ) 照射後の分光光電流, (3) 光起電力, (4) 吸収スペクトル

記号 *i*, 光電流; *E*, 照射エネルギー; *V*, 光起電力; *R*, 反射率

すると $10^7 \sim 10^8 \text{ ohm}$ となり、光起電力も認められる。これはまた、クロロフィル、ローダミンBで増感することができる。

ポリ-N-ビニルカルバゾールについての研究^{1,59,60)} は数多い。これは 362 mμ の光をあてると電気伝導度はいちじるしく増加するが、染料、電子吸引性化合物を添加するとその感光域を容易に可視部に移すことができる。三川⁶¹⁾らは、ポリ-N-ビニルカルバゾールが主鎖に大きな π 電子系の結合した構造を持つことから電子供与性化

合物と考え、電子吸引性化合物 (TCNQ, TCNE, クロラニル, プロマニルなど) を添加したときの増感効果を考察した。1% の TCNQ 添加により、360~450 mμ にわたるなだらかな分光感度域を認めた。また、林⁶²⁾らは染料、ルイス酸を添加したときの増感効果を系統的に研究した。

最近、筆者⁶³⁾らは、ポリ-N-ビニルカルバゾールフィルムに種々の増感剤を添加し、PhotocARRIER 発生の量子効率を求めた。結果を 図 10 に示す。

図 10 PhotocARRIER 発生の量子効率

すでに述べたように、アントラセンは良好な光伝導性をもつが、ポリビニルアントラセンにても光伝導性がみられる。筆者⁶⁴⁾はポリ-9-ビニルアントラセンを、四塩化チタン、無水塩化アルミニウムのような触媒を用いてさらに反応させると、9,10-ジメチレンアントラセン構造を作り光感度が上昇することを示した。

4. 薄膜の光伝導 有機化合物の蒸気中に基盤を置き、その基盤に対して電子ビームを照射して重合させる方法と、有機化合物の蒸気中でグロー放電させて重合薄膜を作る方法がある。いずれもエレクトロニクスにおける超小型回路に応用する目的で研究されているものであるが、ここではグロー放電重合膜の光伝導について述べる。

一連の研究が Bradley⁶⁴⁾ によって行なわれた。彼は 40 種類以上の化合物の約 1 mmHg 蒸気圧でグロー放電を行ない、厚さ約 2 μ の薄膜を得た。この膜は緻密であり、光をあてることにより電流の増加が認められた。暗

電流および光電流は膜の組成によりいくらか異なり、極性基をもつものが大きくなる傾向である。チオアセトアミドは室温での $I_p : I_d$ が 2500 : 1 であるが、90°C では 200 : 1、150°C では 5 : 1 となる。チオフェンでは高温でも光感度は残っている (図 11)。[1] 式から計算した光伝導の活性化エネルギーは 0.2~0.3 eV の範囲に入る。照度を変えたときの光電流を 図 12 に示す。チアンスレンの場合光電流は照度の 0.8 乗に比例する。

図 11 チオフェンから得た薄膜の暗電流、光電流 (○印) と温度の関係

* 24 V, × 6 V, ● 1.5 V, Δ 0 V

図 12 チアンスレンの光電流と照度の関係

▲ 22.5 V, ● 10.5 V, ■ 3 V.

IV. 応 用

本稿で述べた有機光半導体を工業的に応用するのに、フォトセルを考えるのは適切でないように思われる。光

電流が大きく取れないという点もあるが安定性が十分でないことが問題である。光起電力素子についても同様である。

現在、有機光半導体の実用的な応用は電子写真用感光材料が唯一のものであると考えられる。これは約10年前からドイツで研究が始められ、有機化合物のもつ特徴を期待して各所で研究されている。すでに、ドイツ Kalle 社からオフセット原版用の“Elfasol”，イギリス Caps 社のリーダプリンタ用感光紙が市販されている。

電子写真用感光材料として、現在使用されているのは酸化亜鉛、セレンであり、その他、硫化カドミウム、硫化亜鉛、酸化チタンなどを用いるがいずれも無機光半導体である。有機光半導体を用いたときの特徴⁶⁰⁾は

1) 透光性 2) 高解像性 3) 可洗性 4) 軽量 5) 汎色性 6) 正負の帯電使用ができる などがあ
る。現在までに各国からきわめて多数の特許が出されて

いる。
筆者⁶⁷⁾らは、ポリ-3,6-ジブロム-N-ビニルカルバゾールをトリアリルカルボニウム塩で増感したときの、増感剤の化学構造と効果について報告した。

V. ま と め

紙面の関係と必ずしも定説となっていないことから、有機光半導体研究の紹介に止まり、その物性的な解釈は除く結果となった。光照射によってできる励起状態、励起子生成過程、輸送現象、電子状態、トラップなど本稿に述べなかった重要な問題が残っていることを記しておく。

また、実験法に関しては多くの著書²⁾、解説⁶⁸⁾を参照頂き度い。

(昭和44年8月9日受理)

文 献

- 1) 三川礼, 舛林成和, 森本和久, 有合化 **24** 1010 (1966)
- 2) たとえば, 井口洋夫, 有機半導体, 昭和41年, 共立出版
F. Gutmann, L. Lyons “Organic Semiconductors” (1967) John Wiley & Sons
- 3) A. Pocchettino, *Accad. Lincei Rendic.* **15** 355 (1906)
- 4) M. Volmer, *Annln Phys.* **40** 775 (1913)
- 5) A.T. Vartanyan, *Acta Phys.-chim. URSS* **22** 201 (1947); *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **71** 641 (1950)
- 6) D.D. Eley, *Nature, Lond.* **162** 819 (1948)
- 7) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature, Lond.* **173** 168 (1954)
- 8) D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Moc-

- hel, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6408 (1960)
- 9) A. Epstein, B.S. Wildi, *J. Chem. Phys.* **33** 324 (1960)
 - 10) R.C. Nelson, *J. Chem. Phys.* **19** 798 (1951)
 - 11) J.W. Weigl, *J. Chem. Phys.* **24** 364, 577, 883 (1956)
 - 12) H. Hoegl, *J. Phys. Chem.* **69** 755 (1965)
 - 13) D. Ingram, "Free Radicals" (1958) Butterworths Sci.
 - 14) D.D. Eley, H. Inokuchi, *Z. Elektrochem.* **63** 29 (1959)
 - 15) R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 811 (1952)
 - 16) S.P. McGlynn, *Chem. Rev.* **58** 1113 (1958)
 - 17) A.G. Chynoweth, W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **22** 1021 (1954); *ibid.* **27** 160 (1957); *ibid.* **28** 582 (1958)
 - 18) H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **30** 585 (1959)
 - 19) E.K. Putseiko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **67** 1009 (1949)
 - 20) H. Kallmann, B. Rosenberg, *Phys. Rev.* **97** 1596 (1955)
 - 21) J. Kommandeur, W.J. Schneider, *J. Chem. Phys.* **28** 582 (1958)
 - 22) W. Moore, M. Silver, *J. Chem. Phys.* **33** 1671 (1960)
 - 23) J. Kommandeur, W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **28** 590 (1958)
 - 24) D.M. Compton, W.G. Schneider, T.C. Waddington, *J. Chem. Phys.* **28** 741 (1958)
 - 25) J.L. Delany, J. Hirsch, *Solid St. Communs* **4** 107 (1966)
 - 26) H.G. Kim, B. Koh, *J. Phys. Soc. Japan* **21** 1016 (1966)
 - 27) S.C. Datt, J.K.D. Verma, B.D. Nag, *J. Sci. & Ind. Res.* **26** 57 (1967)
 - 28) J. Kommandeur, G.J. Korinek, W.G. Schneider, *Can. J. Chem.* **36** 513 (1958)
 - 29) N. Zcodro, *Bull. Acad. St. Petersburg* **6** 727 (1919)
 - 30) W. Noddack, G. Eckert, H. Meier, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsens. physik. Chem.* **57** 691 (1953)
 - 31) H. Meier, *ibid.* **58** 859 (1954)
 - 32) G. Tollin, D.R. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **32** 1013 (1960)
 - 33) A. Terenin, "Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids" p. 42 (1961) Interscience
 - 34) H. Meier, *Photogr. Sci. Eng.* **6** 235 (1962)
 - 35) W. Noddack, H. Meier, A. Haus, *Z. physik. Chem.* **212** 55 (1959)
 - 36) H. Meier, *Angew. Chem., Intl. Ed.* **4** 619 (1965)
 - 37) G. Delacote, M. Schott, *Physica Status solidi* **2** 14 60 (1962)
 - 38) R.S. Milliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 600 (1950); **74** 811 (1952)
 - 39) H. Meier, *J. Phys. Chem.* **69** 719 (1965)
 - 40) 松永義夫, 日化 **89** 905 (1968)
 - 41) 黒田晴雄, 化学と工業 **19** 1059 (1966)
 - 42) H. Akamatu, H. Kuroda, *J. Chem. Phys.* **39** 3364 (1963)
 - 43) H. Kuroda, K. Yoshihara, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 1365 (1963)
 - 44) J.H. Sharp, *J. Phys. Chem.* **71** 2587 (1967)
 - 45) 石田 英輔, 森本 和久, 日化 第20年会 IL 018 (1967)
 - 46) J. Kommandeur, G.J. Korinek, W.G. Schneider, *Can. J. Chem.* **36** 513 (1958)
 - 47) N. Zchodro, *J. chim phys.* **26** 59 (1929)
 - 48) W. Mehl, N.E. Wolff, *J. Phys. Chem. Solid* **25** 1221 (1964)
 - 49) M. Lardon, E. Lell-Döller, J. Weigl, *Molecular Cryst.* **2** 241 (1967)
 - 50) E. Pitts, G.C. Terry, F.W. Willets, *Trans. Faraday Soc.* **62** 2851 (1966)
 - 51) H.P. Kallmann, V.J. Krasnansky, A. Orenstein, *J. Chem. Phys.* **43** 1631 (1965)
 - 52) G.E. Johnson, A.C. Albrecht, *ibid.* **44** 3162 (1966)
 - 53) G. Oster, G.K. Oster, M. Kryszewski, *J. Polymer Sci.* **57** 937 (1962)
 - 54) M. Kryszewski, A. Szymanski, A. Wlochowicz, *ibid. Pt. C No. 16* 3921 (1968)
 - 55) F.N. Coppage, R.G. Kepler, *IEEE Trans. NS-13 No. 6* 127 (1966)
 - 56) K. Mormoito, Y. Hayashi, A. Inami, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 1651 (1963)
 - 57) A. Inami, K. Morimoto, Y. Hayashi, *ibid.* **37** 842 (1964)
 - 58) V. Mylnikov, A. Terenin, *J. Polymer Sci., Pt. C No. 16* 3655 (1968)
 - 59) H. Hoegl, *J. Phys. Chem.* **69** 755 (1965)
 - 60) 井波章, 森本和久, 林美樹, *National Tech. Rept.* **12** 79 (1966)
 - 61) 岡誠子, 森公視, 舩林成和, 谷口融正, 山本芳久, 石黒政一, 三川礼, 電子写真 **5** No. 3 19 (1964)
 - 62) Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 1660 (1966)
 - 63) M. Ikeda, K. Morimoto, Y. Murakami, H. Sato, *Japan. J. Appl. Phys.* **8** 759 (1969)
 - 64) K. Morimoto, E. Ishida, A. Inami, *J. Polymer Sci., A-1* **5** 1699 (1967)
 - 65) A. Bradley, J.P. Hammes, *J. Electrochem. Soc.* **110** 543 (1963)
 - 66) 森本和久, 電子材料 5月号 11 (1969)
森本和久, 村上嘉信, 池田光佑 *National Tech. Rept.* **15** 125 (1969)
 - 67) K. Morimoto, Y. Murakami, *Appl. Optics, Suppl. Electrophotography* 50 (1969)
 - 68) 化学の領域 **23** 1 (1969)