

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 半導電性有機固体の電気伝導に関する研究   |
| Author(s)    | 山本, 義宏  |
| Citation     | 大阪大学, 1983, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/1825">https://hdl.handle.net/11094/1825</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

半導電性有機固体の  
電気伝導に関する研究

山 本 義 宏

# 目 次

|   |         |
|---|---------|
| 内 容 梗 概 .....   | (3)~(5) |
| <b>第 1 章 緒 論</b> .....  | 1       |
| 参考文献 .....  | 7       |
| <b>第 2 章 珪素一、及びゲルマニウム-フタロシアニンの電気伝導</b> .....                        | 10      |
| § 2-1 緒 言 .....   | 10      |
| § 2-2 試料の作製 .....   | 11      |
| § 2-3 実験結果及び考察 .....  | 14      |
| 2-3-1 溶液及び薄膜の吸収スペクトル .....  | 14      |
| 2-3-2 蒸着膜の電気伝導 .....  | 18      |
| § 2-4 結 言 .....   | 21      |
| 参考文献 .....  | 22      |
| <b>第 3 章 フタロシアニン-ハロゲン錯体の電気伝導</b> .....                              | 24      |
| § 3-1 緒 言 .....   | 24      |
| § 3-2 電荷移動型錯体の電子状態 .....  | 26      |
| § 3-3 試料の作製 .....   | 28      |
| § 3-4 実験結果及び考察 .....  | 29      |
| 3-4-1 沃素をドーブしたフタロシアニン膜の吸収スペクトル .....                                | 29      |
| 3-4-2 臭素をドーブしたフタロシアニン単結晶の電気伝導 .....                                 | 30      |
| 3-4-3 フタロシアニン及び導電性高分子(SN) <sub>x</sub> 蒸着膜への<br>ハロゲンのドーピングの影響 ..... | 37      |
| § 3-5 結 言 .....   | 39      |
| 参考文献 .....  | 40      |

|              |                                |    |
|--------------|--------------------------------|----|
| <b>第 4 章</b> | <b>共役二重結合鎖高分子ポリアセチレン膜の電気伝導</b> | 42 |
| § 4-1        | 緒 言                            | 42 |
| § 4-2        | ポリアセチレンの分子構造及び結晶構造             | 44 |
| § 4-3        | ポリアセチレンの電子状態                   | 46 |
| § 4-4        | ポリアセチレン膜の作製                    | 49 |
| § 4-5        | 実験結果及び考察                       | 52 |
| 4-5-1        | 電極材料とオーミック接触                   | 52 |
| 4-5-2        | ポリアセチレン膜中の電気伝導                 | 54 |
| 4-5-3        | ポリアセチレン膜の光導電特性                 | 58 |
| 4-5-4        | 高電界中での電気伝導機構                   | 59 |
| § 4-6        | 結 言                            | 61 |
|              | 参考文献                           | 62 |
| <br>         |                                |    |
| <b>第 5 章</b> | <b>半導電性及び導電性有機電気材料の工学的応用</b>   | 65 |
| <br>         |                                |    |
| <b>第 6 章</b> | <b>結 言</b>                     | 68 |
|              | 謝 辞                            | 70 |
|              | 発 表 論 文                        | 71 |
|              | 学 会 発 表                        | 72 |

# 内 容 梗 概

本論文は著者が行った、半導電性有機固体の電気伝導に関する研究の成果を纏めたもので、本文 6 章、及び謝辞から成っている。

以下、各章毎に順を追って内容の概容を述べる。

## 第 1 章 緒 論

本章では、有機固体物性の研究の歴史を振り返り、現状について述べている。特に本研究の内容と関りの深い半導電性、及び導電性有機固体の研究について述べ、近年盛んに研究されている低次元伝導の話題に言及している。その中で半導電性、及び導電性有機物質を研究すること、及びそれ等の工学的応用を考える上での利点、特徴、問題点等について述べることにより、本研究の目的と位置付けを明らかにしている。

## 第 2 章 珪素-, 及びゲルマニウム-フタロシアニンの電気伝導

本章では 4 価の珪素、及びゲルマニウムを配位したフタロシアニンの電氣的、光学的性質について述べている。従来、電氣的、光学的性質を調べる為に用いられたフタロシアニンは無金属フタロシアニンと銅フタロシアニンが主で、その他のものでも 2 価の金属を配位したものが殆どであった。4 価の珪素やゲルマニウムをフタロシアニン環の中心に配位させた場合、珪素やゲルマニウムはフタロシアニン環とキレート結合し、その他に 1 価の原子、或は分子 2 個と結合して 6 配位構造をとっている。この構造上の特徴がフタロシアニン環の  $\pi$  電子系、及び結晶中の分子間相互作用に及ぼす影響を溶液、及び蒸着膜の吸収スペクトルから議論している。珪素-フタロシアニンが多くの金属フタロシアニンに比べ数桁大きな導電率を持ち、またその温度依存性の雰囲気効果より、その原因について述べ、吸収スペクトルから得られた結果と比較している。

### 第3章 フタロシアニン-ハロゲン錯体の電気伝導

フタロシアニン結晶にハロゲン元素をドーピングすると導電率は著しく増加し、またその活性化エネルギーは減少する。沃素をドーピングした蒸着膜の吸収スペクトルを電荷移動型錯体の理論に基づいて説明している。また、導電率の温度依存性や熱起電力の測定等から、此等の錯体中の電気伝導機構について議論している。フタロシアニン蒸着膜へのハロゲンのドーピングを行い、単結晶の場合との違いについて述べ、それをより明確にする為に金属性高分子( $SN$ )<sub>x</sub>の蒸着膜へのハロゲンのドーピングを試み、電気伝導に与える影響について述べている。

### 第4章 共役二重結合錯高分子ポリアセチレン膜の電気伝導

共役二重結合鎖ポリアセチレンの物性は高分子有機固体物性の主要な課題であり、またドーピングにより、低次元金属的な性質を示すこと、更に工学的応用を考える上で非常に有利な半導体的及び金属的性質を示すこと等から、俄に注目を浴びている。本章では多結晶質ポリアセチレン膜の電気伝導機構について述べている。始めに電気物性の基礎となる分子構造と結晶構造、及びポリアセチレンの電子状態について述べている。金属との接触部の性質を調べ、インジウムやアルミニウム等比較的仕事関数の小さな金属はポリアセチレン膜と整流接触を形成していることを示した。導電率の温度依存性や熱起電力、光導電特性等を測定し、それ等の結果からポリアセチレン膜中の電気伝導機構について考察し、またシス型からトランス型への異性化の過程、熱変性に伴う導電率の変化、及び電気的性質の雰囲気効果についても調べ議論している。電流-電圧特性から高電界に於ける電気伝導機構について述べ、低電界での電気伝導機構と比較検討を行っている。

## 第5章 半導電性及び導電性有機固体の 工学的応用

第2章から第4章の中で取り上げた物質、及びその他の半導電性、及び導電性有機固体の工学的応用性、将来性、及びそれらについての問題点等について述べている。

## 第6章 結 言

第2章から第4章の中で述べた研究結果を総括して、本研究の結論を述べると共に、今後の問題点について述べている。

# 第 1 章 緒 論

電気材料という立場から有機固体を見れば、その殆どが絶縁体である。然し、それ等の内からも半導体的性質、更には金属的性質を示すものが数多く見い出されるようになり、また、有機化学は新しい物質を合成するという点では無限の可能性を秘めていることを考えれば、今後より興味深い、そして、より応用性に豊む物質が見い出されてくることであろう。

現在、高度に発展した半導体技術は主に結晶成長の技術、ドーピングの制御の技術、及び酸化膜や金属膜の形成の技術等に基いている。これ等の技術の進歩が人間の視覚と手工の限度を遥かに越えた *LSI* を作り出し、また太陽電池、発光素子、半導体レーザー等の光半導体素子を作り出してきた。その中で半導体材料として使用されているものの殆どがシリコン、ゲルマニウム、及び数種の化合物半導体である。然し、今後増々複雑化、多様化してゆくエレクトロニクスの分野で、それに応えるべき新しい絶縁体、半導体、及び金属材料の開発が重要になってくるであろう。有機物質はそのような多様性を備えているばかりでなく、より工業的な要求を満たす性質を持った物質をデザインしてゆくことができる。即ち、或る性質を持つ物質を捜したり、或る物質が持つ性質の応用を考えるだけでなく、積極的に分子、原子のレベルにまで立ち入って物質をデザインしながら新しい物質の開発や改良を行うことができる。この新しい物質を開発してゆくことに対する柔軟性こそが有機固体物性の特徴であり、利点である。

電子材料として応用されている有機物質を考えると、無機物質に比べ格段の差がある。しかしながら、放射線用シンチレーター、感光剤、及び近年汎用されている色素レーザーや液晶表示素子等に見られるように着実にその応用範囲を広げつつあり、新しい絶縁体材料、半導体材料及び金属材料を探求してゆく上で有機物質に多くの眼が向けられるのもそれ程遠い先ではないであろう。

本研究の内容を述べる前に、有機固体物性の歴史を振り返り、現状について述べ、本研究の位置付けについて述べてみよう。

有機固体物性の研究は 1906 年 *Pocchettino* のアントラセン単結晶での光導電の観測<sup>1)</sup>に溯ってその起源を求めることができる。然し、有機固体物性の研究に多くの研究者を動員し始めるのに、1940 年代に始まる生体物質の物性研究が大きな役割を果たしてい



る。その後、研究者、及び対象とする物質の増加に伴い、研究の目的に応じて幾つかのセクションに分れていった。勿論、扱う物質に於いても、研究目的に於いてもこれ等のセクションは互いに重なり合う部分が多く、明確な区分はし難いが、ここでは(1) 縮合多環芳香族炭化水素の物性、(2) 感光剤としての研究、(3) 生体物質の物性、及び(4) 有機半導体、及び有機金属の物性、の4つに分けて話す。

有機分子性結晶の物性研究は、それ等の分子が持つ $\pi$ 電子系、及びそれによる結晶中での分子間相互作用の理解に他ならない。弱い *van der Waals* による集合体である分子性結晶に於いて、分子の大きさと分子内電子状態や分子間相互作用との関係は重要な問題である。その意味に於いて(1)に挙げたベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセンから黒鉛に至る縮合多環芳香族は有機分子性結晶の物性研究の基本的対象である。<sup>2)</sup> 取り分けアントラセンは古くから入手が容易であったことや精製により高純度のものが得やすいこと、更に、放射線エネルギー測定用シンチレーターとして使用されるようになって結晶性の高い単結晶が得られるようになったこと等により、また単純な分子構造を持つことから、常に有機分子性結晶の物性研究の出発点であると共に諸性質が最もよく理解されている物質である。従来これ等の物質の電気的性質は古典的な半導体理論により、そして、光学的性質は有機分子化学理論によって解釈され、詳細な理論的考察はそれぞれ別個に進歩してきた感がある。しかし、近年アントラセンやテトラセンでのキャリア移動度の詳細な測定結果が報告され、<sup>3~5)</sup> それと共にそれ等をよく説明する理論考察がなされてきたこと<sup>6~8)</sup>や、これ等の物質の表面の素励起に関する詳細な実験<sup>9~12)</sup>及び理論考察<sup>13~15)</sup>がなされていること等からも分るように、この分野も新しい局面を迎えている。

最も工学的応用と結びついた研究方向として感光剤、特に増感色素に関する研究が挙げられる。<sup>2), 16)</sup> 写真乾板のハロゲン化銀に少量の色素を混ると入射光に対する波長感度を広げることができる。これは色素が入射光から吸収したエネルギーをハロゲン化銀に伝えるためである。それ等の機構の解明、及び応用の拡張のために、色素自体の物性研究が1940年代中頃から始まった。然し、その機構の複雑さから、一時研究は下火になり、有機半導体の研究へ合流した。電子写真技術の進歩と共に増感剤の問題は再び注目され、多くの感光材料、及びその特性を応用した光電素子等が開発研究されている。その例として紫外光に光導電の感度を持つ酸化亜鉛に色素をドーブすることにより、可視光に感度をもつエレクトロファックス<sup>2)</sup>や、有機高分子ポリ-N-ビニルカルバゾールに電子受容体と

なるトリニトロフロノンを混ぜ、電荷移動型錯体を形成し、その電荷移動吸収帯による増感を利用した感光体<sup>17)</sup>等が開発されている。また、近年、フタロシアニンやメロシアニン等の有機色素の特徴的な光吸収を利用した感光体や光電素子、<sup>18~20)</sup> 更には、有機色素と有機高分子半導体を組み合わせ、光吸収と発生したキャリアの輸送の機能を分離した光電素子等が研究されており、それ等の応用性が有望視されている。

他の主要な流れとして生体物質の研究がある。<sup>2), 23~25)</sup> この分野の研究の発端はヘモグロビンやポルフィリン等の生体中での触媒作用の解明を目的とする研究である。1941年 *Szent - Gyorgi* は $\pi$ 電子の分子間移動が生体中でのエネルギー輸送の基本的な機構であるという考えを提案し、<sup>26)</sup> その機構を半導体中の電荷移動と対比し、規則正しい *Peptid* の配列から成る蛋白質に於けるエネルギー帯の存在を指摘した。羊毛の電気伝導に於ける水分の影響を調べていた *Baxter* は吸着した水分子間を電子がホッピングしていることに因る半導体的性質であることを主張し、蛋白質中の伝導帯の存在に対し、否定的であったが、<sup>27)</sup> 1946年、*Szent - Gyorgi* 自ら染料を含む蛋白質膜で光導電を観測し、彼の考えが正しいことを証明した。<sup>28)</sup> 彼の考えは多くの研究者を刺激し、分子軌道法による有機分子の電子エネルギー状態の研究や多環有機化合物の電気伝導の研究等が盛んになり、有機半導体物性の研究の源流となった。*Linstead* 等によって合成されたフタロシアニン<sup>29), 30)</sup> は図1-1に示すようにヘモグロビンやクロロフィル等のポルフィリン系分子とよく似た基本構造を持つことから、始めはその触媒作用が調べられていたが、1948年 *Eley* によって、その半導体的性質が示された。<sup>31)</sup> 彼はこの物質の導電率が *Ohm* の法則に従い、そ

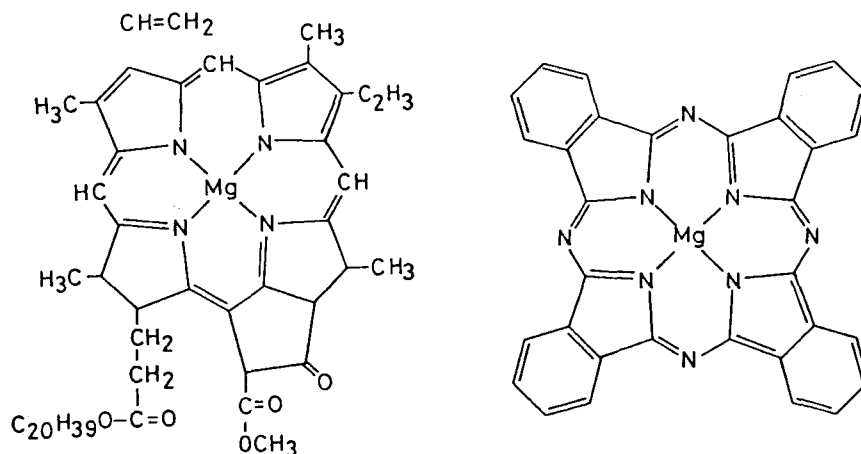


図1-1 クロロフィルa (左)とマグネシウムフタロシアニン (右)の分子構造

の温度依存性は *Arrhenius* の式 ( $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ )、 $k = \text{Blitzmann}$  定数、 $T$  : 絶対温度) に従うことを示し、これは  $\pi$  電子軌道が分子間で重なり合ってエネルギー帯を形成しているためであると説明した。同様な結果が同じ頃 *Vartanyan* によって報告されている。<sup>32)</sup> *Eley* は、また、このエネルギー帯理論に基いて、多くのアミノ酸や蛋白質の電気伝導を調べた。<sup>33)</sup> 彼のモデルでいう伝導帯はエキシトン状態であり、電気伝導に寄与しないことが *Davydov* によって指摘され、<sup>34)</sup> 無機半導体のエネルギー帯理論をそのまま応用することが戒められたが、結晶中の分子の束縛エネルギーの大きさを考慮に入れる等その後の理論の進展により補正されながらも、エネルギー帯理論は今日も広く用いられている。また、*Katz*<sup>35)</sup> 及び *Bradly* と *Calvin*<sup>36)</sup> は光合成をこの有機物質の半導体的性質に基いて説明し、新しい理論を再び生体作用の研究に帰還させた。

これ等の進展は同時に有機電子論の発展をも促した。1949年 *Evans* と *Gergely*<sup>37)</sup> は *Huckel* 近似の分子軌道法 (*HMO* 法) によってポリペプチドの  $\pi$  電子系のエネルギー帯構造を計算し、それに続いて多くの物質についてエネルギー帯構造が計算された。然し、*HMO* は分子軌道法であるため、イオン構造が過大評価されているし、 $\pi$  電子しか考慮されていないし、また一電子近似であるために電子相関が無視されている等、定量的な議論を行うには多くの欠点を持っている。それ等を補正する為に、*HMO* 法で経験的なパラメータの自己無撞着な補正を行う *HMO SCF* (*HMO Selfconsistent Field*) 法、及び *Pauli* の原理や電子間反発を取り入れた *ASMO* (*Antisymmetrized Molecular Orbital*) 法、更に *ASMO SCF* 法等が取り入れられた。今日、この種の計算に最もよく用いられるのは *HMO SCF* 法で得られた分子軌道をもとに *Hartree-Fock* 法を用いる方法で、*Rootaan*<sup>38)</sup> の方程式を解く方法である。*Pariser*、*Parr*<sup>39)</sup> や *Pople*<sup>40), 41)</sup> らの *zero-differential-overlap* 近似を用いることにより計算を簡易化し、半経験的な方法で収斂解を求め、更に各種の状態の配置間相互作用を取り入れることにより、実験とよく合う解が得られている。<sup>42~45)</sup>

有機分子性結晶中での電子のエネルギー状態は非常に複雑で、芳香族炭化水素等の固体中のエネルギー状態を量子力学的手法と半古典的手法で論じたのは *Lyons*<sup>46)</sup> である。その後、分子性固体中のキャリアの移動に関する量子力学的な扱いは *Le Blanc* によるアントラセン結晶のバンド構造の計算によって始められた。<sup>47)</sup> 彼が *Huckel* の波動関数を用いたのに対し、*Rice* 等は自己無撞着原子軌道を用いてより正確な結果を得ている。<sup>48), 49)</sup> 有機分

子性結晶中の電荷輸送機構を論ずる場合、バンド理論から迫るか、或はホッピングまたはトンネリングモデルから迫るかが重要な問題であった。*Heilmeier*と*Warfield*は彼等が行った一連のフタロシアニン結晶中の電気伝導の研究の中でこの結晶中の電気伝導に対するバンド理論の適応性を論じている。<sup>50)</sup> また *Friedman*は有機分子性結晶中の電荷輸送をバンド理論の立場から計算し、<sup>51), 52)</sup> 幅広い議論を展開した。一方、*Fixman*は局在状態のトンネルモデルから結晶中のキャリアの移動度を計算した。<sup>53)</sup> 最近では量子力学的な扱いの進展からアントラセンやテトラセン結晶中のキャリアの移動度の大きさ、温度依存性及び異方性等が、かなり良く説明されている。<sup>6~8)</sup>

この様に生体物質の物性研究は、その主流が有機半導体物性へと変っていった。然し、生体作用の問題も進展を続け、多くの分野へ波紋を広げた。特に生理学、病理学、薬理学等の分野で諸現象、諸作用を有機電子論的な立場から研究されるようになるのに大いに貢献した。生体作用の理解及び生体作用への人為的な働きかけの他に、この分野の研究者にとって生体内でのエネルギーの輸送や保存等に見られる神秘的な営みを生体外で実現するという目標があり、今後の発展が期待される分野である。

有機半導体の研究は、その後有機金属と呼ばれる物質をも含め、急速に進歩している。これ等を材料の面から大きく分けると多環芳香族化合物、電荷移動型錯体化合物及び高分子化合物の3つに分けられる。多環芳香族化合物は分子性結晶の研究の基本となっているアントラセンやテトラセン及び生体物質の研究から出てきたポルフィリン系及びフタロシアニン系化合物等が含まれる。これ等の物質には比較的高純度で結晶性の高い試料が得られることや、分子構造が単純なものから複雑なものまで、また小さなものから大きなものまで多様な物質があること等から基本的な物性研究が多い。特に化学的に安定で多様な性質をもつフタロシアニン系化合物は、アントラセンやテトラセン等と並び代表的な多環芳香族化合物の1つとして基本的物性研究に用いられるとともに、それ等の諸性質に於ける中心金属の役割に関する研究も盛んに行われている。

本論文の2章に於いては従来能く調べられてきた無金属フタロシアニン及び2価の金属が配位したフタロシアニンに関する研究成果を基にして、4価の珪素やゲルマニウムが配位したフタロシアニンの光学的及び電気的性質について調べ、それ等が持つ6配位構造の影響について述べている。

有機半導体物性の研究の初期に於いては導電率の大きな物質を見出すことが1つの

目的であった。その理由には半導体素子へ応用し得る材料の開発や導電性有機固体そのものに対する物理的興味等が挙げられる。前者の目的は多種多様な物質の出現により、導電率の大きさよりもむしろ各有機材料の特性を生かした素子の考案、結晶性の改善、或は材質の安定性や成形性等が問われるようになってきている。また、後者の目的は  $TTF-TCNQ$  で代表される有機金属を生み出し、更にそれ等は有機固体物性の範囲を越えて、低次元物性という新しい研究分野を生み出した。低次元、特に一次元物性は諸現象を表わす理論式の解析が三次元の場合に比べ、極めて簡易である場合が多く、三次元で観られない理論と実験の対応を一次元物質に期待するという目的もある。然し、上に述べた低次元物性とはパイエルの不安定性に帰因する金属-絶縁体転移や顕著なフォノンのソフト化等、三次元では観られない低次元物質特有の現象を究明してゆく研究である。

大きな導電率を持つ有機固体の殆どは電荷移動型錯体である。複数の成分から成るこれ等の錯体の電気伝導に関しては、電子受容体と電子供与体の組み合わせや、それ等の組成比の違い等により、莫大な数の研究報者がある。<sup>2), 24)</sup> 然し、それ等の中でも導電性有機固体と呼ぶに相しい物は数少なく、また、単に導電率の大きさを調べただけに終わった物も多く、これ等の錯体中の電気伝導機構に関しては不明な点が多い。

本論文 3 章に於いては  $\pi$  電子間や  $\pi$  電子系と金属間、或は金属間の相互作用に因る特徴的な電気伝導を行うフタロシアニン結晶にハロゲン元素をドーブして錯体を形成し、それ等の電気伝導機構について調べ、またフタロシアニンの多結晶質と低次元伝導体の多結晶質へハロゲンをドーブしたものについても調べハロゲンの電気伝導に対する役割について述べている。

有機半導体材料の中で最も興味深く、応用性に豊む一方、最も取り扱い難い材料が高分子である。高分子材料の特徴である可撓性、成型性、軽量性、及び量産性は電気工業に於いては絶縁材料として如何無く発揮されているが、半導電性、或は導電性材料として応用されている物は稀である。高分子半導体の応用研究で比較的成果を上げているのは高分子をポリカチオン、或はポリアニオンとする錯体で、感光体への応用が考えられている。物理的に極めて興味深い共役二重結合系高分子に関しては良質の試料を得られるものが少なく、研究の立ち遅れがあったが、近年共役二重結合鎖の中でも最も単純な構造を持つポリアセチレンの良質の多結晶質膜が得られるようになり、また、その膜の導電率がドーピングにより絶縁体-半導体-金属の範囲で制御できることが見い出され、俄に注目を浴びて

いる。このポリアセチレン膜の応用性や今後の半導電性、及び導電性高分子の研究に与える影響は多大なものがある。

本論文4章に於いては最近明らかになってきたポリアセチレンの分子構造、結晶構造及び電子状態について述べ、また、ポリアセチレン膜の応用を考える上で基礎となる無添加の試料の電気的性質について述べている。

第2章から第4章で述べた四価の元素を含むフタロシアニン、フタロシアニン-ハロゲン錯体やこれ等を含めた一般的な半導電性及び導電性有機固体の工学的応用について第5章に述べ、また本論文のまとめを第6章に揚げ、最後に謝辞及び研究業績を記している。

### 参 考 文 献

- 1) *Pocchettino ; Acad Lincei Rendiconti*, 15 (1906) 355.
- 2) 井口洋夫, 中田一郎, 篠野昌弘; 有機半導体〔共立出版〕(1966).
- 3) *L. B. Schein ; Chem. Phys. Lett.* 48 (1977) 571.
- 4) *L. B. Schein and C. B. Duke ; Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 197.
- 5) *L. B. Schein and A. R. McGhie ; Phys. Rev.* 20 (1979) 1631.
- 6) *H. Sumi ; J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 2943.
- 7) *H. Sumi ; Solid State Commun.*, 28 (1978) 309.
- 8) *H. Sumi ; J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 3403.
- 9) *M. S. Brodin, M. A. Dudinskii and S. V. Marisova ; Opt. Spectrosc.*, 34 (1973) 651.
- 10) *J. M. Turlet and M. R. Philpott ; J. Chem. Phys.*, 62 (1975) 4260.
- 11) *M. R. Philpott and J. M. Turlet ; J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 3852.
- 12) *K. Syassen and M. R. Philpott ; J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 4870.
- 13) *H. Ueba and S. Ichimura ; J. Phys. Soc. Jpn.*, 41 (1976) 1974.
- 14) *H. Ueba and S. Ichimura ; J. Phys. Soc. Jpn.*, 42 (1977) 355.
- 15) 上羽弘, 市村昭二; 固体表面の素励起; 固体物理, 14 (1979) 185.
- 16) 小池勇二郎, 和田正信; 光電装置〔近代化学社〕.
- 17) 林美樹; 電子材料. 1972年 9月号 p 114.

- 18) *D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw and C. Fishman ; Appl. Phys. Lett. 32 ( 1978 ) 495 .*
- 19) *Fu-Ren Fan and L. R. Faulkner ; J. Chem. Phys. 69 ( 1978 ) 3334 .*
- 20) *Fu-Ren Fan and L. R. Faulkner ; J. Chem. Phys. 69 ( 1978 ) 3341 .*
- 21) *R. O. Loutfy and J. H. Sharp ; J. Chem. Phys. 71 ( 1979 ) 1211 .*
- 22) *K. Y. Law, P. S. Vincett, R. O. Loutby, L. Alexandru, M. A. Hopper, J. H. Sharp and G. E. Johnson ; Appl. Phys. Lett. 36 ( 1980 ) 884 .*
- 23) 右衛門佐重雄他；量子生物学Ⅱ〔吉岡書店〕(1974)。
- 24) *J. E. Katon ; " Organic Semiconducting Polymers " [ Marcel Dekker Inc ] ( 1970 ) .*
- 25) *D. R. Kearns ; Ph. D. Dissertation, Uiv. of California. ( 1960 ) .*
- 26) *A. Szent - Gyorgi ; Science. 93 ( 1941 ) 609 .*
- 27) *S. Baxter ; Trans. Faraday Soc. 34 ( 1943 ) 207 .*
- 28) *A. Szent - Gyorgi ; Nature. 157 ( 1946 ) 875 .*
- 29) *P. A. Barret, C. E. Dent and R. P. Linstead ; J. Chem. Soc. ( London ). ( 1936 ) 1719 .*
- 30) *P. A. Barret, D. A. Frye, and R. P. Linstead ; J. Chem. Soc. ( London ). ( 1938 ) 1158 .*
- 31) *D. D. Eley ; Nature, 162 ( 1948 ) 819 .*
- 32) *A. T. Vartanyan ; J. Phys. Chem. U. S. S. R., 22 ( 1948 ) 769 .*
- 33) *D. D. Eley ; Trans. Faraday Soc., 56 ( 1960 ) .*
- 34) *A. S. Davydov ; J. Exptl. Theoret. Phys. ( U. S. S. R. ), 8 ( 1948 ) 210 .*
- 35) *E. Katz ; Photosynthesis in Plants, J. Franck and W. E. Loomis, Eds. [ Iowa State College Press ] 1949 .*
- 36) *B. F. Bradley and M. Calvin ; Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 41 ( 1953 ) 563 .*
- 37) *M. G. Evans and J. Gergely ; Biochem. et Biophys. Acta., 3 ( 1949 ) 188 .*
- 38) *C. C. J. Roothan ; Rev. Mod. Phys., 23 ( 1951 ) 61 .*

- 39) *R. Pariser and R. G. Parr ; J. Chem. Phys.* 21 ( 1953 ) 466, 767.
- 40) *J. A. Pople ; Phys. Soc., A* 68 ( 1955 ) 81.
- 41) *J. A. Pople ; Trans. Faraday. Soc.,* 49 ( 1953 ) 1375.
- 42) 長倉三郎 ; 有機電子論 [ 培風館 ] 1974.
- 43) *M. J. S. Dewar ; The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*  
[ *McGraw-Hill* ] 1969.
- 44) 伊藤礼吉 ; 量子化学 [ 朝倉書店 ] 1974.
- 45) *R. G. Parr ; Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*  
[ *W. A. Benjamin INC* ] 1972.
- 46) *L. E. Lyons ; Physics and Chemistry of the Organic Solid State*  
*vol. 1 (Wiley)* 1963.
- 47) *O. H. Le Blanc, Jr. ; J. Chem. Phys.* 35 ( 1960 ) 1275.
- 48) *J. L. Katz, S. A. Rice, S. I. Choi and J. Jortner ; J. Chem. Phys.*  
39 ( 1963 ) 1683.
- 49) *R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice and M. T. Vala ; J. Chem. Phys.*  
42 ( 1965 ) 733.
- 50) *G. H. Heilmeyer and G. Warfield ; J. Appl. Phys.* 34 ( 1963 ) 2278.
- 51) *L. Friedman ; Phys. Rev.* 133 ( 1964 ) A 1668.
- 52) *L. Friedman ; Phys. Rev.* 140 ( 1963 ) A 1813.
- 53) *M. Fixman ; J. Chem. Phys.* 39 ( 1963 ) 1813.
- 54) 白川英樹, 谷俊朗 ; 固体物理 14 ( 1979 ) 435.



## 第 2 章 珪素—及びゲルマニウム—フタロシアニンの電気伝導

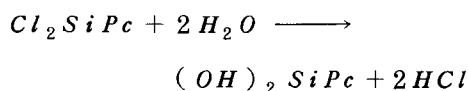
### § 2-1 緒 言

フタロシアニン系化合物、特に無金属フタロシアニン ( $H_2Pc$ ) と銅フタロシアニン ( $CuPc$ ) は緑色から青色及び黒色の有機顔料、及び染料として工業的に重要な物質で、我々が日常目にする青色、緑色の人工色の大部分がこれ等の顔料によるとさえ言われている。<sup>1)</sup> これ等の物質が多様な光学的、電気的性質を持つことや、生体内で重要な役割を為すクロロフィルやヘモグロビン等と基本的な分子構造がよく似ていること等から、これ等の性質は古くから広い範囲の分野にわたり、多くの研究者によって調べられていることは第 1 章で述べた。

これ等の物質の最も特徴的なことは分子の中心に配位している金属原子が、その物質の諸性質に大きな影響を与えていることである。例へば、フタロシアニンの溶液や結晶の中には蛍光のみを発するもの ( $H_2Pc$ ) や、燐光のみを発するもの ( $CuPc$ 、白金フタロシアニン ( $PtPc$ ) 等)、或はその両方の光を発するもの (亜鉛フタロシアニン ( $ZnPc$ ) 等) があり、<sup>2~6)</sup> これ等は金属原子のスピン—軌道相互作用による  $\pi$  電子系の 1 重項と 3 重項状態の混合の割合によって説明されている。<sup>2)</sup> また電気伝導に於いても中心金属の原子軌道の形や広がり電荷輸送機構に大きな影響を及ぼす。Westgate と Warfield は  $H_2Pc$  と鉛フタロシアニン ( $PbPc$ ) 単結晶のドリフト移動度を *transient SCLC* 法及び *Time-of-flight* 法によって測定し、<sup>7)</sup>  $H_2Pc$  に対しては  $0.05 \sim 0.1 \text{ cm}^2 / V \cdot \text{sec}$ 、 $PbPc$  に対しては  $0.6 \sim 4.0 \text{ cm}^2 / V \cdot \text{sec}$  という約 1 桁大きな値を得ている。また、Heilmier 等は  $H_2Pc$  と  $CuPc$  の Hall 移動度を測定し、<sup>8), 9)</sup>  $H_2Pc$  に対しては  $0.1 \sim 0.4 \text{ cm}^2 / V \cdot \text{sec}$ 、 $CuPc$  に対しては 88 (電子) と 131 (正孔)  $\text{cm}^2 / V \cdot \text{sec}$  という値を報告している。測定法や測定技術等に問題もあるが Heilmier 等は  $CuPc$  に於けるこのように大きな移動度を結晶中での銅原子の 3d 軌道と上下の分子の  $\pi$  電子系の相互作用によるものであると考え、 $H_2Pc$  と  $CuPc$  の電気伝導度の違いを説明している。

従来、電気的及び光学的性質を調べる為に用いられたフタロシアニンは  $H_2Pc$  と  $CuPc$  が主で、その他のものでも 2 価の金属が配位したものが殆どであった。4 価の珪素やゲルマニウムをフタロシアニン環に配位した場合、図 2-1 に示すように、珪素やゲルマニウムの 4 個の価電子の内 2 個はフタロシアニン環とキレート結合を形成し、残りの 2 個は 1

価の原子または分子（図2-1中のQ）と結合している。Qをいろいろな原子または分子で置き換えることにより、いろいろな誘導体を作ることができる。Kenney等は *dichloro-SiPc* [ $Cl_2SiPc$ ], *diphenoxy-SiPc* [ $(C_6H_5-O)_2SiPc$ ], *dibenzoxy-SiPc* [ $(C_6H_5-CH_2-O)_2SiPc$ ], *bis-triphenoxylesiloxo-SiPc* [ $(C_6H_5-C_6H_4-SiH_2-O)_2SiPc$ ], *bis-diphenylbenzoxysiloxo-SiPc* [ $(C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4-CH_2-O-SiO^2)_2SiPc$ ]及び同様な*GePc*誘導体を合成し、<sup>10~13)</sup>更に $(-SiPcO-)_n$ で表される多量体も合成している。<sup>14)</sup>本章の実験に用いたのは最も構造が単純な $Cl_2SiPc$ と $Cl_2GePc$ で図2-1の中でQの位置に塩素原子が結合したものである。2個の塩素原子はSi及びGeの $SP^3$ 混成軌道の形より分子面に垂直な方向に、イオン結合でSi及びGeと結合している。この結合は化学的に活性であるために、酸等に浸すと、



で表される加水分解により、塩素原子が水酸基と置換される。<sup>15)</sup> SiとGeの $SP^3$ 混成軌道の共有結合半径は各々 $1.17\text{\AA}$ と $1.22\text{\AA}$ であるので、<sup>16)</sup>半径が $1.35\text{\AA}$ のフタロシアニン環の中心空間に配位した場合、安定な平面構造をとる。

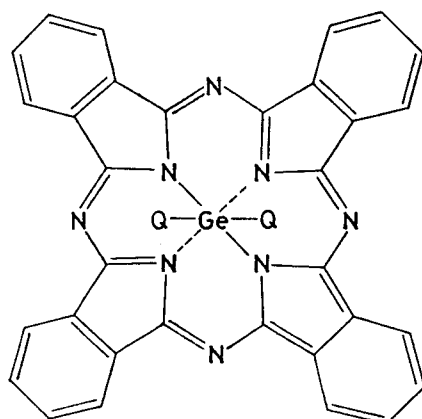
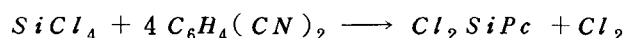
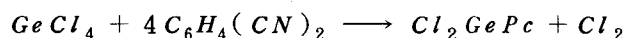


図2-1 GePcの分子構造（Q：1価の原子または分子）

本章ではSiPc及びGePc分子の中心に於ける6配位構造がフタロシアニン環の $\pi$ 電子系や結晶中の分子間相互作用に与える影響を調べるために、溶液、及び蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、また電気伝導に与える影響を調べるために導電率の温度依存性、及びその雰囲気効果を測定し、考察を述べている。

## § 2-2 試料の作成

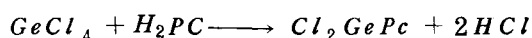
$Cl_2GePc$ 及び $Cl_2SiPc$ はKenney等が報告した方法で合成した。<sup>10), 12), 13)</sup>この方法はListead法に基くもので、<sup>17), 18)</sup>次の様な反応で表される。



$Cl_2GePc$ の合成 —— フタロニトリルと四塩化ゲルマニウムをモル比4 : 1で適量のキノリンに混ぜ、約240°Cで数時間還流を行なう。黒色のタール状物質を未反応物質が分離されやすいように熱時濾過し、固形成分を取り出す。それをソクスレー抽出器を用いて、ベンゼンとアセトンでそれぞれ数時間洗浄した。得られた物質は黒緑色の粉末に赤い微結晶が混ったものであった。昇華再結晶法で1度精製して得られた $GePc$ の4塩化ゲルマニウムに対する収量のモル比は0.1以下であった。こうして得られた $GePc$ は反射光が赤紫色で透過光は青緑色の微結晶であった。

原子吸収分析から求めた炭素、水素、窒素、ゲルマニウム及び塩素の原子数の比は理論値とよい一致を示した。また赤外吸収スペクトル(図2-2)に於いては約 $1120\text{ cm}^{-1}$ の $GePc$ 特有の吸収ピーク、<sup>17)</sup>及びフタロシアニン系化合物に共通して現れる多数の吸収ピークが観測された。

$Cl_2GePc$ は $H_2Pc$ 分子の中心の水素原子をゲルマニウム原子で置換することによって、即ち、



で表される反応によっても得られる。<sup>12)</sup>この方法を用いると収率はかなり高くなる。然し、未反応物質として $H_2Pc$ が混入し、これを有効に取り除く精製法がない。本章の研究目的のように電気的性質を調べる場合は僅かな不純物の混入がその物質の電気的性質に大きな影響を与える可能性が大いにあり得るので、本章の研究にはこの方法で得られた試料は用いていない。

$Cl_2SiPc$ の合成 —— フタロニトリルと四塩化珪素をモル比8 : 9で適量のキノリンに混ぜ、240°Cで数時間還流を行う。四塩化珪素は低沸点の液体であり、また $Cl_2GePc$ の合成の場合と異なり、フタロニトリルに対する混合比も大きいので、多量に使用する場合別容器から徐々に反応フラスコへ流し込むようにした。還流が終った段階では微かに赤味を帯びた反射光をもつ黒色のタール状物質が得られた。その後の処理は $Cl_2GePc$

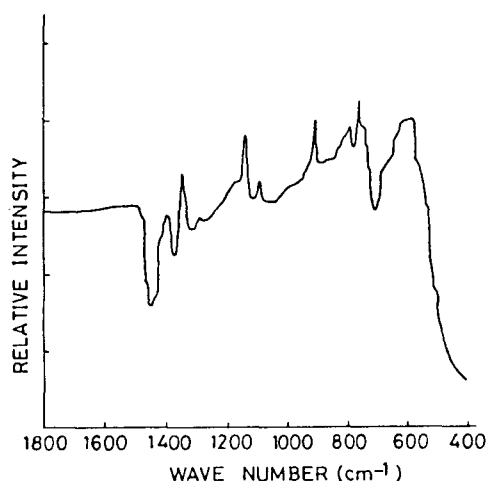


図2-2  $GePc$ の赤外吸収スペクトル

の場合と同様である。精製して得られた物質は紫色を帯びた赤色で透過光が青色の微結晶であった。

精製 —— 洗浄及び乾燥して得られた物質は昇華再結晶法によって精製した。黒緑色の微粉末を巻き込まないように1回目の精製は真空昇華再結晶法で行い、2回目以降は収率の高いキャリヤガス法で行った。真空昇華精製装置及び電気炉の温度分布を図2-3に示す。原試料と内管を装填したガラス管を円筒炉の中に置く。ガラス管と内管は予め内部

を減圧しながら500~600°Cで熱処理し、管壁に付着している昇華性物質を除き、その後洗浄、乾燥してから用いた。管内に原試料を入れ管内を $10^{-3}$  torr. 以下に減圧し、原試料の温度をゆっくりと上げた。これは、原試料が多量にガスを含んでいるため、温度の上昇に伴い、それ等を放出する際粉末自体が内管内へ飛び出しやすいからである。その後、管内の圧力を $10^{-4}$  torr. 以下に下げ、定位置に置いて昇華を始めた。この方法で精製して得られた試料は微粉末であったが、真空中で封入して昇華再結晶し

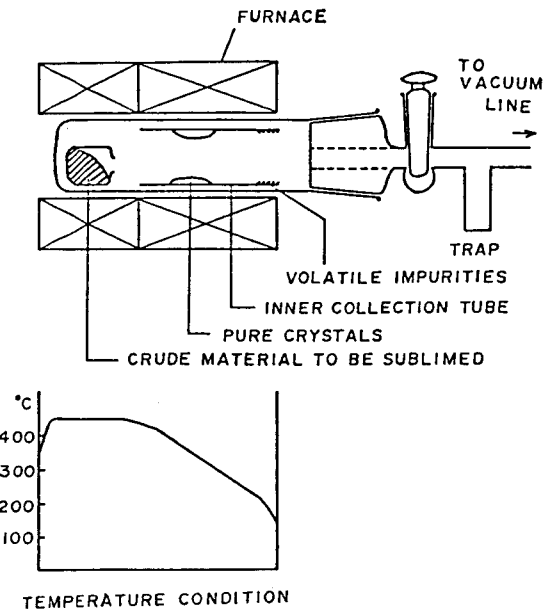


図2-3 真空昇華再結晶法、精製装置と温度分布

て得られたものは大きなもので長さ1 mm程度の針状結晶が得られた。 $H_2Pc$  や  $CuPc$  の場合は同様な方法で長さ約10 mm、幅0.1~0.3 mmの針状結晶が得られた。

真空昇華再結晶で精製して得られ試料を図2-4に示すようなキャリヤガス法によって精製を繰り返した。炉は図中にその温度分布が示してあるように、原試料を昇華させる部分、昇華した試料を再結晶させる部分、及び中央の部分の温度を制御する部分の3つの部分に分れている。キャリヤガスには窒素を用い、その流量は毎分数十mlで管内の圧力は数mmHgに保った。得られた試料は $SiPc$  と  $GePc$  の場合は真空封入法の場合とほぼ同様な形状をもち、 $H_2Pc$  や  $CuPc$  の場合は真空封入法の場合より、更に大きな針状結晶(長さ10~15 mm、幅約0.5 mm)が得られた。

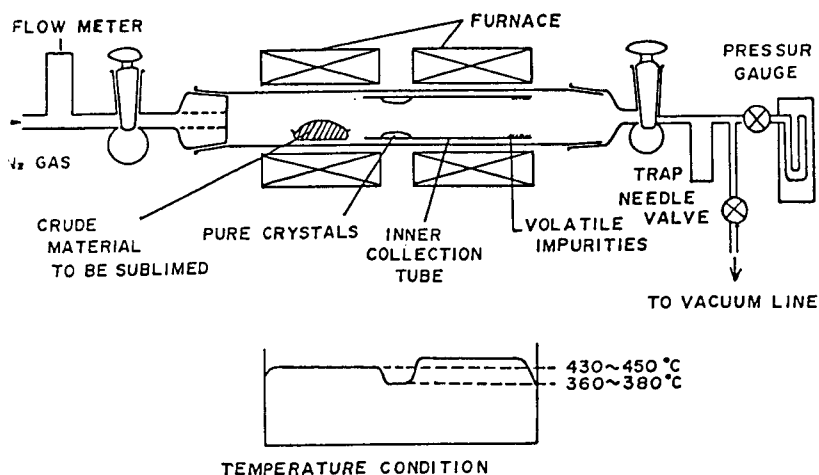


図2-4 キャリヤガス法による昇華再結晶精製装置と温度分布

吸収スペクトル及び電気伝導の測定に用いた蒸着膜は真空度が $10^{-4}$  torr. 以上の雰囲気中で石英基板にフタロシアニンを蒸着して得た。電気伝導の測定に用いたセルは石英基板に幅1 mmのギャップを持つ金電極を蒸着し、その上にフタロシアニンを蒸着して得た。

### § 2-3 実験結果及び考察

#### 2-3-1 溶液及び蒸着膜の吸収スペクトル

多くのフタロシアニンの溶液は $650 \sim 700 \text{ m}\mu$ の波長範囲に吸収ピークを持つ。<sup>18), 19)</sup>これはフタロシアニン分子の $\pi$ 電子系の基底状態から第1励起状態への遷移に因るもので、その吸収スペクトルは中心金属と $\pi$ 電子系との相互作用の違いによって多少異なる。また、 $\pi$ 電子系の対称性の違いは吸収スペクトルに大きく影響する。能く調べられている $H_2Pc$ と $CuPc$ の $\alpha$ -クロロナフタレン溶液の吸収スペクトルを図2-5に示す。また2回対称

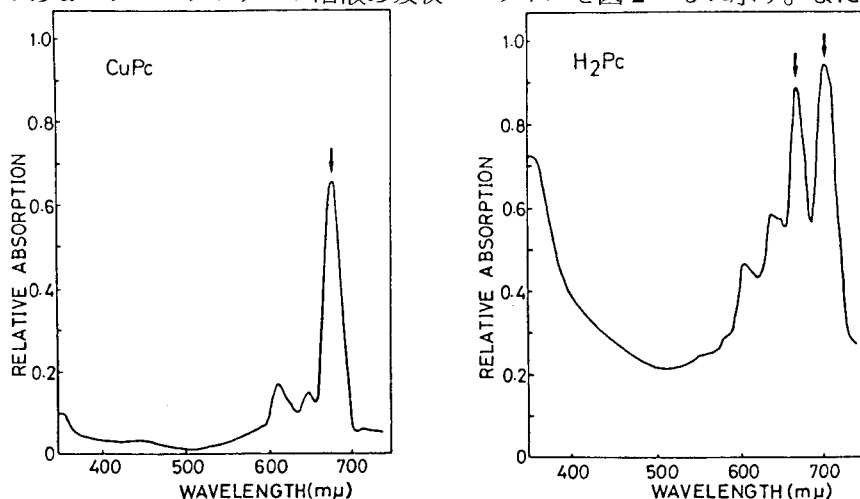


図2-5 CuPc及びH<sub>2</sub>Pcの $\alpha$ -クロロナフタレン溶液の吸収スペクトル

性及び4回対称性を持つフタロシアニンの $\pi$ 電子系の電子エネルギー状態について、単純なLCAO法による計算結果、<sup>18), 20~22)</sup>及びそれ等のエネルギーレベル間の可能な光学遷移を図2-6に示す。CuPcの場合、群論表示でいう $D_{4h}$ の対称性を持ち、その第1励起状態( $E_g$ )は二重に縮退している。一方 $H_2Pc$ のように $D_{2h}$ の対称性をもつものの第1励起状態は縮退が解け、2つの一重項状態になっている( $B_{1g}$ と $B_{2g}$ )。CuPcの680  $m\mu$ 、及び $H_2Pc$ の700  $m\mu$ と666  $m\mu$ のピークはこれ等の電子状態への励起に対応する吸収ピークである。また、650~500  $m\mu$ の波長範囲にある吸収のピークや肩は、上に

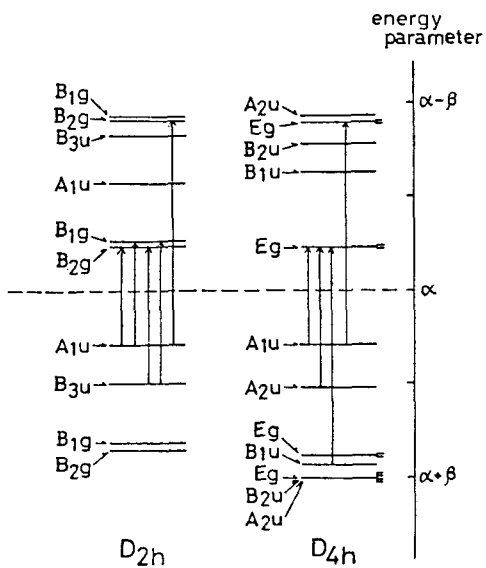


図2-6 フタロシアニンの $\pi$ 電子系のエネルギー準位と電子遷移

述べた吸収ピークの分子振動を伴うレプリカ或は $\pi$ 電子系とは関係のない吸収である。

$SiPc$ 及び $GePc$ の $\alpha$ -クロロナフタレン溶液の場合は図2-7に示すような吸収スペクトルを示す。 $SiPc$ 及び $GePc$ の場合 $Si$ 及び $Ge$ の4個の価電子の内2個がフタロシアニ

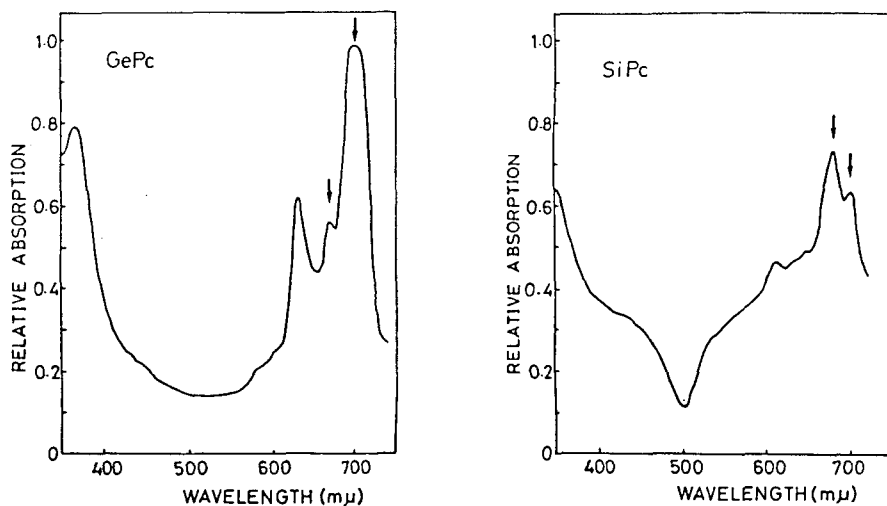


図2-7 GePcとSiPcの $\alpha$ -クロロナフタレン溶液の吸収スペクトル

ン環の中心の4個の窒素原子と同等に結合しているので、 $\pi$ 電子系は $D_{4h}$ の対称性を持つ筈である。然し、*GePc*の場合 $700\text{m}\mu$ に強い吸収があり、また667、630、600及び $575\text{m}\mu$ に吸収帯がある。これ等の吸収帯は $H_2Pc$ の各吸収帯の位置と殆ど一致しており、各吸収帯のピーク位置は $14290 + 1585 n_1 \text{ cm}^{-1}$ と $15060 + 1585 n_2 \text{ cm}^{-1}$  ( $n_1, n_2$ は整数)<sup>18)</sup>また、 $667\text{m}\mu$ の吸収帯は次のエネルギー側の吸収帯 ( $630\text{m}\mu$ )との吸収強度の比較からも $700\text{m}\mu$ の吸収帯とは独立の吸収帯であると考えられる。この様な第1吸収帯の分裂は*SiPc*でも観られる ( $700$ と $680\text{m}\mu$ )。これ等の吸収スペクトルはキノリン溶液でも測定したが違いはなく、溶媒による効果は見られなかった。この様な吸収スペクトルを示す原因としては、 $\pi$ 電子系とは関係のない電子の励起を伴う吸収、不純物の混入或は $\pi$ 電子系の対称性の低下等が考えられる。然し、 $\pi$ 電子系と関係のない吸収の場合、分子振動ラレプリカが見られることはない。*GePc*の場合 $H_2Pc$ と殆ど同じ位置に吸収帯があるが、原子吸光分析の結果から、 $H_2Pc$ の混入は若しあったとしてもモル比から言えば無視できる程である。従って、この様な吸収スペクトルを示す原因としては、 $\pi$ 電子系の対称性の低下 ( $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$  或はより低い対称性) に因る可能性が強い。 $\pi$ 電子系の対称性の低下として、その原因を考えてみると*Si*や*Ge*の配位自体はフタロシアニン環の中心空間の大きさと*Si*や*Ge*の共有結合半径との比較、及び $SP^3$ 混成軌道の形からフタロシアニン環を歪ませる様な配位ではなく、また塩素原子は*Si*や*Ge*の混成軌道の形から分子面に垂直に配位しているので位置的にも $\pi$ 電子の対称性を低下させるような配位ではない。従って原因として考えられるのは塩素の原子軌道が $\pi$ 電子系に摂動を与えているか、或は図2-8に示すようなポルフィリン環の中心で同じく6配位構造をもつヘム蛋白質で見られるような *Jahn-Teller* 効果<sup>28)</sup>に因るものと考えられる。

分子性結晶であるフタロシアニン結晶は相互作用の弱い *van der Waals* 力による分子の集合であるため、結晶の吸収スペクトルも孤立分子の吸収スペクトルを反映したものが得られる。そして多くのフタロ

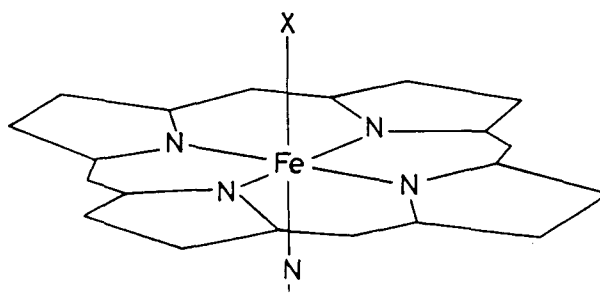
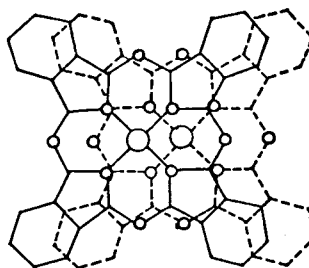


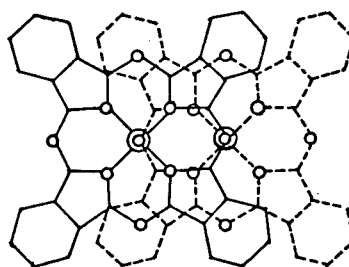
図2-8 ヘムの6配位構造 (X:第6配位座)

シアニンはその結晶構造が僅かに異なる幾つかの異形を持ち、それぞれの結晶中での分子間相互作用の違いが吸収スペクトルに反映される。室温付近の温度の基板に蒸着した膜は、多くのフタロシアニンで $\alpha$ 型と呼ばれる準安定な構造を持つ多結晶質膜で、それを或る温度以上で熱処理を行うと $\beta$ 型と呼ばれる安定な構造に転移する。図2-9に両方の結晶中での分子面の重りの様子を示す。この様に上下の分子との重りが僅かに異なるだけであるが、この違いが分子間の $\pi$ 電子系同志、及び中心金属と $\pi$ 電系との相互作用の大きさに違いが生じる。

図2-10に $GePc$ 及び $SiPc$ 蒸着膜の熱処理前後の吸収スペクトルを示す。 $GePc$ 及び $SiPc$ 共に熱処理前後で吸収スペクトルに変化が観られ、多くのフタロシアニン蒸着膜の場合と同じく熱処理により結晶の構造相転移が起きていることを示している。 $GePc$ の



$\alpha$ -phase



$\beta$ -phase

- CARBON ATOMS
- NITROGEN ATOMS
- METALLIC CENTER OF THE MOLECULE

図2-9  $\alpha$ 型及び $\beta$ 型結晶中での分子の重なり方(分子面に垂直方向から見た上下の分子の重なり)

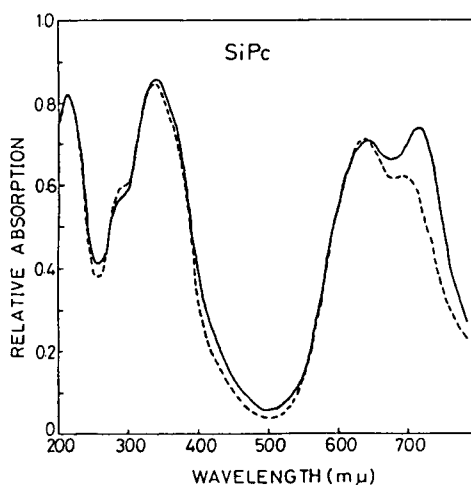
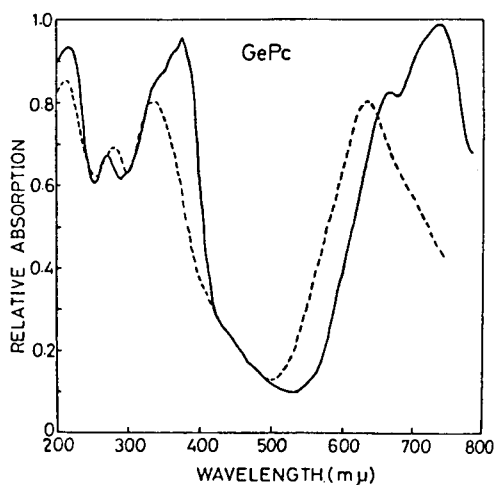


図2-10  $GePc$ 、及び $SiPc$ 蒸着膜の吸収スペクトル  
(実線：熱処理前、破線：熱処理後)



場合 *SiPc* や他の多くのフタロシアニンと比べ、この変化が著しい。この事は、図 2-9 で示したような結晶中の分子配列の僅かな変化が分子間相互作用に大きな変化をもたらした事を示している。*SiPc* では他のフタロシアニンと同程度の変化しか観られないにも拘らず、*GePc* で顕著に現れるのは、*GePc* の  $SP^3$  混成軌道の広がりが大きく、塩素原子をも含む配位子系が分子間相互作用に大きく関与し、結晶構造に敏感であるためであると考えられる。

### 2-3-2 蒸着膜の電気伝導

溶液及び蒸着膜の吸収スペクトルから *GePc* 及び *SiPc* 中の 6 配位構造が分子の  $\pi$  電子系の状態や結晶中の分子間相互作用に大きな影響を及ぼしていることが判った。この様な効果が膜の電気的性質に与える影響を見るために、電気伝導度の測定を行った。

図 2-11 に *GePc* 膜の導電率の温度依存性を示す。結晶構造に敏感な分子間相互作用をもつ *GePc* の導電率の大きさは室温で約  $10^9 / \Omega \text{ cm}$  のオーダーで *CuPc* 等多くの金属フタロシアニンの場合と同じオーダーである。また、導電率の温度依存性も他の多くのフタロシアニン膜の場合とよく似ている。約  $140^\circ\text{C}$  を境として、それより低温側では約  $0.58 \text{ eV}$  の活性化エネルギーを示し、高温側では  $1.08 \text{ eV}$  の活性化エネルギーを示す。他のフタロシアニンの場合と照合して考えると、<sup>9), 24), 25)</sup> 低温側の特性は不純物、特にフタロシアニン中の電気伝導に大きな影響を与える酸素に因る特性で、高温側の特性はフタロシアニン固有の特性と考えられる。*H<sub>2</sub>Pc* や *CuPc* で考えられているようにキャリアがバンドモーションをしていると考えれば、この高温側の特性より *GePc* のエネルギー禁制帯幅は約  $2.16 \text{ eV}$  と見積られ、他のフタロシアニンと大体同じ大きさである。  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  の温度範囲の異なる温度で熱処理した膜の吸収スペクトルの測定結果から、*GePc* 膜の結晶構造相転移は約  $240^\circ\text{C}$  で起こることが分ったが、その温度に於いて、吸収スペクトルで見られたような著しい変化は導電率の温度依存性には反映されていない。

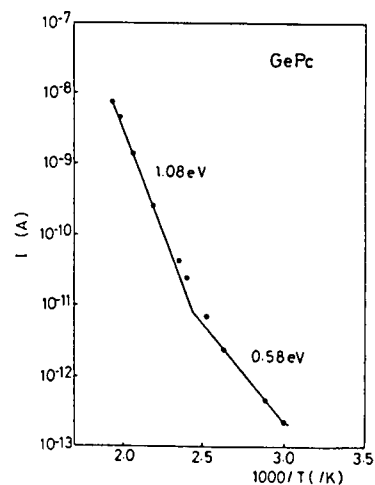


図 2-11 *GePc* 膜の導電率の温度依存性

*SiPc* の場合、*CuPc* や *GePc* よりも、室温で 3~4 桁大きな導電率を持っている。*SiPc* 膜の導電率の温度依存性を図 2-12 に示す。この特性は他の多くのフタロシアニンの場合と異っており、また熱処理の効果が見られる。新しい試料の温度を上げて行くと、その導電率はやや複雑な変化を示すが、温度を下げて行くときは全測定範囲で約 0.5 eV の活性化エネルギーを示す直線的な特性を示し、以後の熱サイクルに対してもこの特性が

繰り返される。この特性が *SiPc* 固有のものか或は他のフタロシアニンの場合に見られる不純物領域の拡張なのかを調べる為に、真空中での導電率の温度依存性を測定した。その結果を図 2-13 に示す。最初の昇温中は僅かに小さな導電率を示しながらも、空気中での場合と余り変らぬ特性を示す。然し、約 220 °C で導電率は急激に減少する。その後の降温中は約 1.0 eV の活性化エネルギーを示しながら減少する。そして、図 2-14 に示すように、その後の真空中での熱サイクルに対し、この特性が繰り返される。図 2-15 に真空中での熱サイクルに対する導電率の変化と、その後の空気中での熱サイクル中の導電率の変化が示してある。真空中で減少した導電率は空気に曝すことにより、元の値に回復する。この導電率の回復は室温で放置しておいても見られるが、温度が高い程回復が速い。真空中での熱処理後の特性は、他のフタロシアニンの特性と似ており、約 1.0 eV の活性化エネルギーは *SiPc* の固有領域の特性であると考えられる。この事より、*SiPc* のバンドギャップは約 2.0 eV であると考えられ、他のフタロシアニンとよく似た値である。これ等の結果より、*SiPc* の高い導電率は、*SiPc* 固有の性質でなく、他のフタロシアニンの場合から類

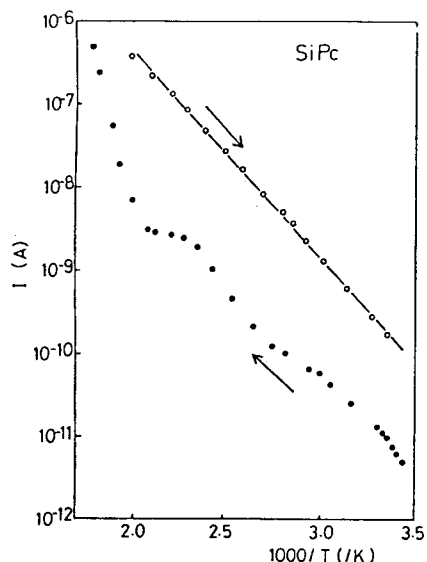


図 2-12 *SiPc* 膜の導電率の温度依存性

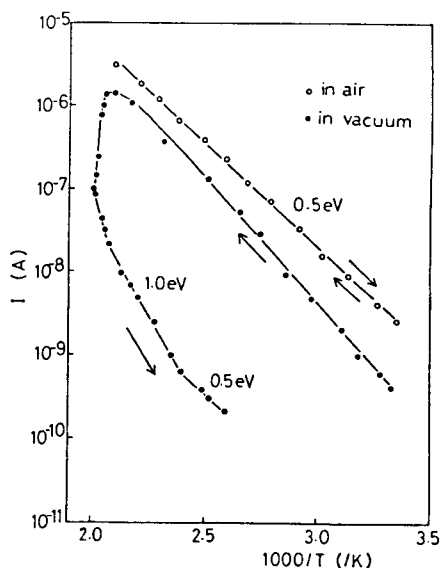


図 2-13 *SiPc* 膜の空気中と真空中での導電率の温度依存性

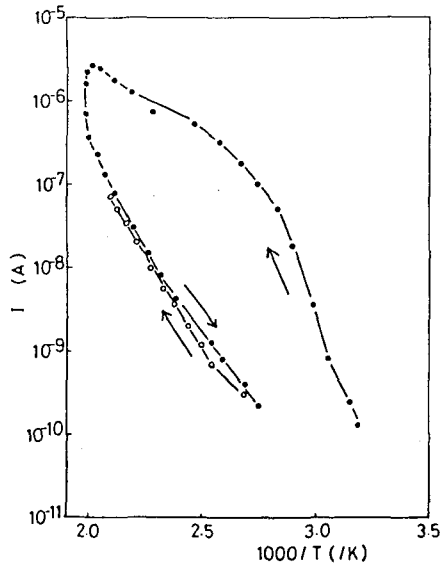


図 2-14 SiPc 膜の真空中での熱サイクルに対する導電率の変化

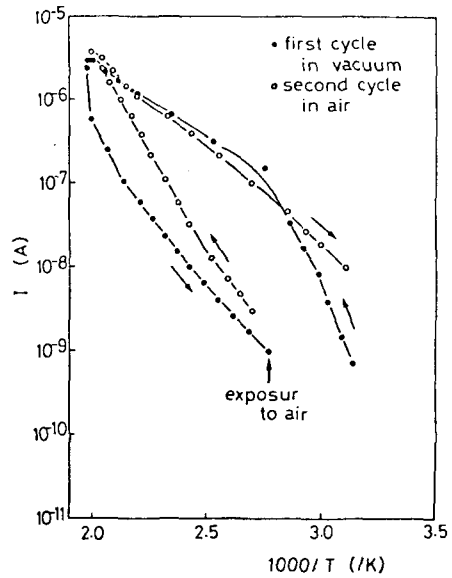


図 2-15 SiPc 膜の真空中、及び真空中での熱処理後の空气中での導電率の温度依存性

推すると、空气中から膜中に入り込んだ酸素の影響が大きいと考えられる。図 2-12 で観られたような、新しい試料と熱処理後の試料との温度特性の違いは、導電率の変化の異常が見られる温度等から、結晶構造相転移との関連は考え難く、むしろ、熱処理による不純物の再配列に因るものと考えられる。導電率の変化の異常が広い温度範囲に渡って見られることから、熱処理前は混入した酸素がいろんな状態にあり、熱処理により、均一な状態になったものと考えられる。また図 2-

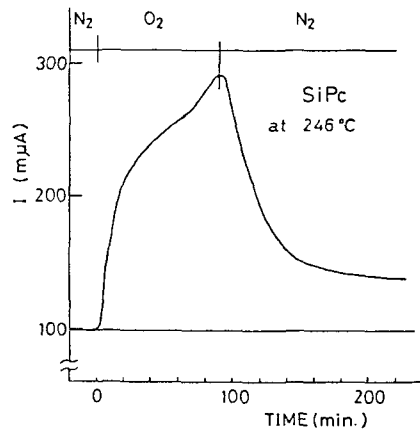


図 2-16 雰囲気中の酸素と窒素の分圧の変化に対する SiPc 膜の導電率の変化

13 で見られたように真空中に置くだけで僅かに減少することより不純物の一部は比較的弱い力で膜中に束縛されているものがあることが判る。導電率に影響を与えているガスが酸素であることを確かめるために、導電率の雰囲気効果について調べた。空気の主成分である窒素と酸素の分圧比を変えていった時の導電率の変化を図 2-16 に示す。試料を窒素ガス雰囲気約 270°C で熱処理し、温度を測定温度にまで下げて一定に保つ。その後徐々に酸素ガスを流入し、雰囲気中の酸素ガスの分圧を上げてゆく。図中では酸素ガスを流

入し始めた時を  $t = 0$  としてある。酸素ガスの分圧に応じて導電率が増加していることが判る。またその後酸素ガスの流入を止め、代りに窒素ガスの分圧を下げてゆくと ( $t > 90$ )、導電率は減少してゆく。導電率が元の値にまで戻らないのは、最初の熱処理温度と、測定温度の違いにより、膜中の残留酸素の量が異なるためと考えられる。これ等の結果より、*SiPc* の電気伝導に影響を与えているのは酸素であることが明らかである。

フタロシアニン結晶中に含まれる酸素の量は、結晶中の分子間の自由空間の広さと雰囲気中の酸素ガスの分圧との釣合い、及び酸素とフタロシアニンとの錯体形成の強さによって決まるものと考えられる。*Si* と *Ge* の  $SP^3$  混成軌道の広がりを見ると *SiPc* が *GePc* 等と比べ非常に大きな自由空間を持つとは考え難い。また膜の吸収スペクトルの形状から他のフタロシアニンの場合と比べ分子間相互作用の大きさに著しい違いが見られないことから、分子間の空間の広さに大きな違いがあるとは考え難い。従って、*SiPc* の導電率に対する酸素の大きな影響は  $[>SiCl_2]$  構造に関連した化学的な親和力により、多量の酸素が入り込むか、或は *SiPc* と酸素との間の電荷移動力が強く、分子 1 個当りからより多くのキャリアを作り出している為であると考えられる。

#### § 2-4 結 言

合成して得られた *SiPc* 及び *GePc* の光学吸収、及び電気伝導に関して次のように要約できる。

- 1) *GePc* 及び *SiPc* の溶液の吸収スペクトルに於いて、 $\pi$  電子系の対称性の低下に因ると考えられる吸収帯の分裂が見られた。
- 2) 蒸着膜の吸収スペクトル及びその熱処理効果より、熱処理による結晶構造相転移に伴う結晶中の分子間相互作用の変化が *GePc* の場合、他のフタロシアニンの場合よりも著しく大きいことが判った。
- 3) *SiPc* 膜の導電率は *GePc* や *CuPc* 等のものより 3~4 桁大きく、また、その温度依存性も他のフタロシアニンの場合と異なり特徴的であることが判った。
- 4) *SiPc* 膜の大きな導電率、及びその特徴的な温度依存性は不純物として空気中から入り込む酸素の影響が他のフタロシアニンの場合に比べ大きい為であることが導電率及びその温度依存性の雰囲気効果の測定結果から明らかになった。

*SiPc* 及び *GePc* のこれ等の特徴的な諸性質は、同じ 6 配位構造を持つヘム蛋白質等の

多様な性質を考えると興味深い。また、*SiPc* 及び *GePc* は塩素原子と他の原子または分子と置き換えることにより、新しい物をデザインしてゆくことができるので、興味深い性質を持つ物を見い出せる期待がある。配位原子の電子状態やスピン状態及びそれ等と  $\pi$  電子系との相互作用等の詳細な研究とともに、塩素原子を他の原子や分子で置換した *SiPc* や *GePc*、*SiPc* や *GePc* の多量体、及び *Si* や *Ge* 以外の原子による 6 配位構造を持つフタロシアニン等の物性研究が期待される。

### 参 考 文 献

- 1) 番匠吉衛 ; フタロシアニンの発展, 有機化学合成 30 (1972) 514.
- 2) *P. S. Vincett, E. M. Voigh and K. E. Pieckhoff ; J. Chem. Phys.* 55 (1971) 4131.
- 3) 吉野勝美 ; 有機結晶の電気的光学的性質に関する研究〔学位論文〕1971年
- 4) 金藤敬一 ; 分子性結晶の電子状態及び電荷輸送過程に関する研究〔学位論文〕1977年
- 5) *K. Yoshino, M. Hikida, K. Tatsuno, K. Kaneto and Y. Inuishi, J. Phys. Soc. Jpn.,* 34 (1973) 441.
- 6) *K. Kaneto, K. Yoshio and Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Jpn.,* 37 (1974) 1297.
- 7) *C. R. Westgate and G. Warfield ; J. Chem. Phys.,* 46 (1967) 94.
- 8) *G. H. Heilmeyer and G. Warfield ; Phys. Rev. Lett.,* 8 (1962) 309.
- 9) *G. H. Heilmeyer and S. E. Harrison ; Phys. Rev.,* 132 (1963) 2010.
- 10) *R. D. Joyner and M. E. Kenney ; J. Am. Chem. Soc.,* 82 (1960) 5790.
- 11) *R. D. Joyner, J. Cekada, Jr., R. G. Linck, M. E. Kenney ; J. Inorg. Nucl. Chem.,* 15 (1960) 387.
- 12) *R. D. Joyner, R. G. Link, J. N. Esposito and M. E. Kenney ; J. Inorg. Nucl. Chem.,* 24 (1962) 299.
- 13) *R. D. Joyner and M. E. Kenney ; J. Inorg. Nucl. Chem.,* 1 (1962) 236.
- 14) *T. R. Janson, A. R. Kane, J. F. Sullivan, K. Knox and M. E. Kenney ; J. Am. Chem. Soc.*      (1969) 5210.

- 15) 特殊公報 昭 44 - 5711
- 16) *L. Pauling* 著, 小泉正夫訳; 化学結合論 [ 共立出版 ] 1946.
- 17) *U. S. Patt.* 3094536 (1963)
- 18) *L. E. Lyon, J. R. Walsh and J. W. White*; *J. Chem. Soc.*, (1960) 167
- 19) *L. Edwards and M. Gouterman*; *J. Mol. Spectry.*, 33 (1970) 292.
- 20) 小林宏; 日本化学雑誌, 第82卷(1961) 272.
- 21) 小林宏; 日本化学雑誌, 第83卷(1962) 1167.
- 22) *S. C. Mathur*; *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3470.
- 23) 右衛門佐重雄他; 量子生物学Ⅱ [ 吉岡書店 ] 1974.
- 24) *S. E. Harrison and K. H. Ludwig*; *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 343.
- 25) *G. A. Cox and P. C. Knight*; *J. Chem. Solids*, 34 (1973) 1655.

## 第 3 章 フタロシアニン-ハロゲン錯体の電気伝導

### § 3-1 緒 言

2 種類或は多成分の分子化合物から固体を形成すると、各成分の単一物質よりも大きな電気伝導度を持つ場合がある。それ等は異種の物質間で電荷の遣り取りを行ない、異種及び同種の分子間の相互作用が強くなり、キャリアの移動が容易になる事、また電荷の遣り取りにより、電子供与体分子には正の電荷が、電子受容体分子には過剰電子ができ、これ等がキャリアとなって電気伝導に寄与するためである。従ってより多くの電荷を遣り取りさせるには、イオン化ポテンシャルの小さな物質と電子親和力の大きな物質による組み合わせが良い。

このような電荷移動型錯体の電気伝導に関する研究には、電子供与体及び電子受容体として多数の物質が用意され、また、それ等の組み合わせによる違い等について調べられ、その研究報告は莫大な数にのぼる。<sup>1), 2)</sup> 中でも、ハロゲンや *tetracyano-p-benzoquinodimethan* (*TCNQ*) を電子受容体とするものについては報告も多い。

赤松等は芳香族炭化水素系の分子性結晶が沃素と錯体を形成することにより、その電気抵抗が著しく減少することを報告した。<sup>3)</sup> その後 *Kommandeur* 等はピレンとペリレンが沃素と錯体を形成することにより、導電率が 10 ~ 12 桁増加することを見出し、それ等の電氣的及び磁氣的性質を調べ報告した。<sup>4), 5)</sup> その後、多くの研究成果から、金属的性質を示すものが見い出され、それ等の特徴的な一次元伝導が、物理的興味に富み新しい分野を築いていった経緯については第 1 章で述べた。低次元金属の代表的な物質である *TTF-TCNQ* は *TTF* と *TCNQ* の分子間で電子電荷の 0.59 倍の電荷を遣り取りすることにより、金属的な性質を示す。同じく低次元金属である白金シアノ錯体も白金の 5 *d<sub>z</sub>* 軌道から成るエネルギー帯は充満帯と空の伝導帯に分れている。その充満帯を臭素で部分酸化を行ってやることにより充満帯の電子の一部が臭素に移り、残った正の電荷が金属的な振舞を担っている。

フタロシアニン結晶のように  $\pi$  電子系間、中心金属と  $\pi$  電子系間或は中心金属間の相互作用により、結晶の一方向に移動度の高いパスを形成していると考えられているものに、イオン化ポテンシャルの小さなものや電子親和力の大きなものをドープリ、錯体を形成することにより、母体のフタロシアニン中に多数のキャリアを生成し、また、フタロシアニ

ン分子間の相互作用を一層強くし、特徴的な電気伝導を示すことが期待できる。

多くのフタロシアニンの単結晶は $\beta$ 型の結晶構造で、単位胞に2個の分子を含む底心単斜晶系である。図3-1に示すように、各分子面は $ac$ 面に対して少し傾きをもって $b$ 軸方向にカラムを形成している。<sup>6)</sup>各分子は $van\ der\ Waals$ 力の弱い結合による集合体であるが、 $\pi$ 電子の軌道の広がりや、また $d$ 電子軌道や $f$ 電子軌道を持つ金属を中心に持つフタ

ロシアニンではそれ等の軌道が分子面に垂直に広がっていることから $b$ 軸方向と、 $a$ 及び $c$ 軸方向とでは分子間相互作用の強さに違いがあると考えられている。第2章で述べたように、金属フタロシアニンと無金属フタロシアニンとではキャリアの移動度に大きな違いが認められている。この移動度の差は、第2章の図2-9に示したように、 $\beta$ 型結晶では金属原子がその分子の4個の窒素原子と上下の分子の窒素原子から成る八面体の中心に位置しているため、金属の $d$ 軌道のように分子面に垂直に延びている軌道があればその軌道を介して分子間のキャリアの移動が容易になるためであると説明されている。<sup>7)</sup>また、図3-2に示すように、単純なHuckel法の計算結果によると、金属原子を囲む6個の窒素原子の位置では $\pi$ 電子密度が他の炭素原子の位置よりも高くなっている。

この豊富な $\pi$ 電子とその位置へ延びている金属原子軌道が金属フタロシアニンの電気伝導機構に大きく関与していると考えられている。この電気伝導機構の考察を裏付ける実験が充分でなく、測定方法や測定結果の評価等にも問題が残っており、未だ電気伝導機構に関しては不明な点が多い。然し、アントラセンやテトラセン等の炭化水素系の分子性結晶と比べると特徴的な電気伝導機構をも

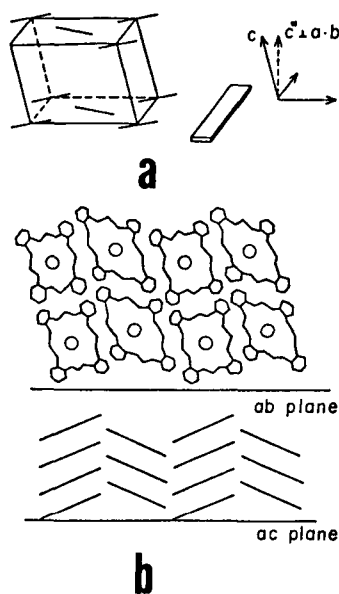


図3-1 フタロシアニンの結晶構造  
(a) 単位胞と針状結晶  
(b) 結晶中での分子の配列

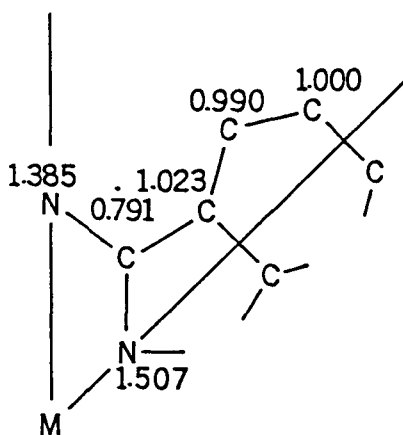


図3-2 フタロシアニン分子中の $\pi$ 電子密度分布



っていると考えられる。

フタロシアニンへのドーピングに関しては *Kearn* が初めて無金属フタロシアニン蒸着膜に *orthochloranil* 等のベンゼン溶液をスプレーして試料の導電率の増加とその活性化エネルギーの減少を観測したが、<sup>8)</sup> それらがどのような構造をとり、どのような形で電気伝導に寄与しているのか殆ど解っていない。また、最近 *NiPc* と沃素との錯体 (*NiPcIn*) が金属的な電気伝導を示し、約 90 K で金属-絶縁体転移を起こすことが報告され、<sup>9)</sup> フタロシアニン-ハロゲン錯体の内には一次元金属的な性質をもつものがあることが判った。

本章以下では、各種フタロシアニンに電子新和力の大きいハロゲン元素をドーブし、電荷移動型錯体を形成し、その電気的性質を調べ、ハロゲンの役割について述べている。また、多結晶質フタロシアニン蒸着膜の電気伝導に与えるハロゲンの影響を明確にするために、導電性高分子 (*SN*)<sub>x</sub> の蒸着膜へハロゲンをドーブし、その電気的性質を調べ比較している。

### § 3-2 電荷移動型錯体の電子状態

電荷移動型錯体の電子状態は電子供与体と電子受容体の相互作用を、各々の分子が電気的に中性である非結状態と電子供与体から電子受容体へ電子が 1 個移動したイオン化状態の共鳴で扱う *Mulliken* の理論<sup>10)</sup> によって能く説明される。

電子供与体分子を *D*、電子受容体分子を *A* とし、非結合状態とイオン化状態の波動関数を各々  $\phi(DA)$  と  $\phi(D^+A^-)$  と表わし、また各々の状態のエネルギーを  $W_1$  と  $W_2$  とする。両状態の共鳴を考え、全系の波動関数  $\Phi$  を  $\phi(DA)$  と  $\phi(D^+A^-)$  の一次結合

$$\Phi = a\phi(DA) + b\phi(D^+A^-) \quad (3-1)$$

と表わすと、そのエネルギーは

$$W = \frac{\int \Phi H \Phi dz}{\int \Phi \Phi dz} = \frac{a^2 W_1 + b^2 W_2 + 2ab H_{12}}{a^2 + b^2 + 2ab S} \quad (3-2)$$

と表わされる。ここで

$$H_{12} = \int \phi(DA) H \phi(D^+A^-) dz$$

$$S = \int \phi(DA) \phi(D^+A^-) dz$$

である。変分原理によって

$$\frac{\partial W}{\partial a} = \frac{2(aW_1 + bH_{12}) - 2(a + bs)W}{a^2 + b^2 + 2abS} = 0 \quad (3-3)$$

$$\frac{\partial W}{\partial b} = \frac{2(bW_2 + aH_{12}) - 2(b + as)W}{a^2 + b^2 + 2abS} = 0$$

とおくと

$$\begin{aligned} (W_1 - W)a + (H_{12} - SW)b &= 0 \\ (H_{12} - SW)a + (W_2 - W)b &= 0 \end{aligned} \quad (3-4)$$

という連立方程式が得られ、その永年方程式

$$\begin{vmatrix} W_1 - W & H_{12} - SW \\ H_{12} - SW & W_2 - W \end{vmatrix} = 0 \quad (3-5)$$

より

$$W = \frac{W_1 + W_2 - 2SH_{12} \pm \sqrt{(W_2 - W_1)^2 + 4(H_{12} - SW_1)(H_{12} - SW_2)}}{2(1 - S^2)} \quad (3-6)$$

となる。従って図3-3に示すようにDA間での電荷の移動によって

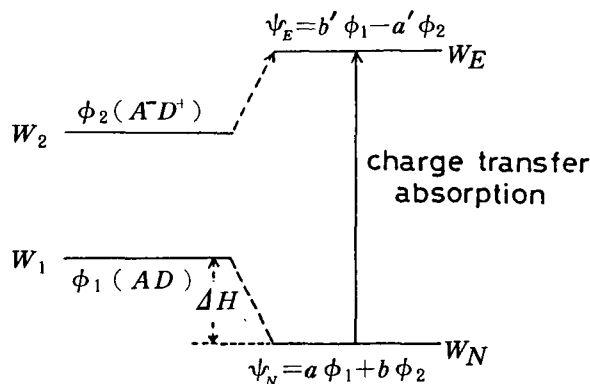


図3-3 電荷移動型錯体の電子状態

$$W_E = \frac{W_1 + W_2 - 2SH_{12} + \sqrt{(W_1 - W_2) + 4(H_{12} - SW_1)(H_{12} - SW_2)}}{2(1 - S^2)} \quad (3-7)$$

$$W_N = \frac{W_1 + W_2 - 2SH_{12} + \sqrt{(W_1 - W_2) + 4(H_{12} - SW_1)(H_{12} - SW_2)}}{2(1 - S^2)}$$

の2つのエネルギー準位ができる。従って錯体形成による安定化エネルギーは

$$\Delta H = W_1 - W_N \quad (3-8)$$

となる。また $W_N$ から $W_E$ への遷移による新たな吸収帯（電荷移動吸収帯）が現われる。その遷移エネルギー $\Delta W$ は

$$\Delta W = W_E - W_N = \frac{\sqrt{(W_1 - W_2) + 4(H_{12} - SW_1)(H_{12} - SW_2)}}{1 - S^2} \quad (3-9)$$

で表わされる。

この様な電荷移動型錯体形成に因る新たな吸収帯を利用して、電子写真感光体の感度特性を変えているものがある。*PVK*（ポリビニルカルバゾール）は紫外光に光導電感度を持つが、*TNF*（トリニトロフルバレン）をドーピングし、錯体を形成すると、*PVK*にも*TNF*にも見られぬ可視領域に感度を持つようになる。

### § 3-3 試料の作製

ハロゲンのドーピングはフタロシアニン単結晶や蒸着膜をハロゲンガスに曝すことによつて行つた。フタロシアニンの単結晶は *Linstead* 法によつて合成されて得られた粉末試料を第2章で述べたキャリヤガス法により、数回精製した後に針状のものを得た。<sup>10)</sup>

臭素のドーピングは図3-4に示すような装置を用いて行つた。試料を入れる管(左)と臭素を入れる管2本(右、中)が付いており、全体は真空系に繋っている。試料を入れる管には、臭素ガス処理中、電気的な測定ができるように、管の底部の試料ホル

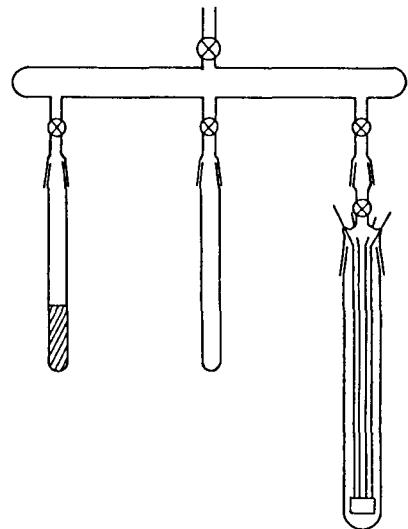


図3-4 臭素ドーピング装置

だから管外への接続端子が付いている。臭素は市販のものを2本の内の一方へ入れ、液体窒素温度で固化し、真空に引いた後、(メタノール+ドライアイス)の槽に漬け、ゆっくりと昇華させる。初期の昇華分は真空系のコールドラップへ逃し、その後、他方の管を液体窒素温度にして、そちらへ移動させる。残溜分が少なくなった時点でそれも真空系へ逃す。この様な精製を数回繰り返した後、臭素の温度を一定に保ち、装置内の臭素ガス圧を設定し、試料の入った管内に導入した。沃素のドーピングの場合、室温以下では沃素の蒸気圧が低いため沃素と試料を同一の管に入れ50～100℃で処理した。

電極には単結晶の場合はハロゲンガス中で安定なカーボンコロイドを使用し、蒸着膜の場合はハロゲンガスでの処理後金を蒸着した。電極構造は4端子構造で試料の電気抵抗が大きい場合は内側の2端子を用いた。

( $SN$ )<sub>x</sub> 蒸着膜は、( $SN$ )<sub>x</sub> 単結晶を約150℃で昇華させ、液体窒素温度のガラス基板に蒸着して得た。<sup>11)</sup>

### § 3-4 実験結果及び考察

フタロシアニン単結晶を臭素ガスや沃気ガスに曝すと導電率や結晶の色が変化する。然し、それを真空中に戻すと臭素ガスで処理したものは或る安定な状態に落ち着くが、沃素ガスで処理したものは徐々に処理前と同じ状態にまで戻る傾向が見られる。また蒸着膜の場合、沃素ガス中で処理したものは、真空中に置いても或る安定な状態に落ち着くが、臭素ガスで処理したものは、真空中に置くと、徐々に処理前の状態に戻ってしまう。これ等の原因については、後に3-4-2節で考えるが、この様な事があるため、以下の実験では、蒸着膜については沃素ガスで処理したもの、単結晶膜については臭素ガスで処理したものを試料として用いた。

#### 3-4-1 沃素をドーブしたフタロシアニン膜の吸収スペクトル

フタロシアニンの単結晶や蒸着膜をハロゲンガスに曝すとその色が変わることは上で述べた。図3-5にCuPcとH<sub>2</sub>Pc蒸着膜の沃素ガス処理前後の吸収スペクトルを示す。沃素をドーブすることにより、フタロシアニンの第1吸収帯は短波長側へシフトし形も大きく歪んでいる。そして、無処理のフタロシアニンでは透過しやすい400～500mμの波長の光も処理後は新たな吸収帯によって吸収されている。この様な吸収スペクトルの変化

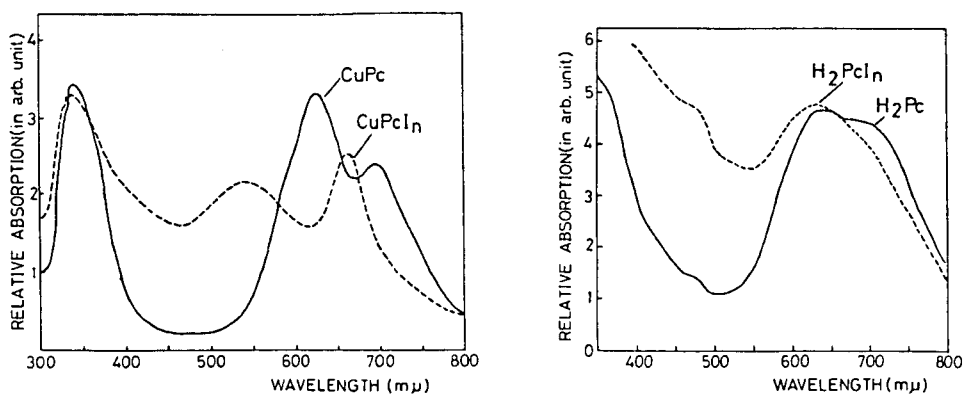


図3-5 CuPcとH<sub>2</sub>Pc蒸着膜のフッ素ガス処理前後の吸収スペクトル

により、CuPc、H<sub>2</sub>Pcともに処理前は特徴的な青色を呈していたものが、処理後は青色の透過が減り、黄色の透過が増えたために、多少くすんだ黄緑色に変る。また、スペクトルが平坦化しているため、厚い膜や単結晶の赤から赤紫色の色は黒っぽい色に変化し、反射光は白色化する。これ等の吸収スペクトルの変化は§3-2で述べた電荷移動型錯体の説明と能く合い、吸収端の短波長側へのシフトは錯体形成による電子系の安定化に因るもので、また吸収帯幅の増加は結晶中での分子間相互作用の増加を表しているものと考えられる。フタロシアニンの $\pi - \pi^*$ 遷移による吸収帯がこの様に大きく変化していることは、フッ素をドーピングすることによる電荷移動型錯体の形成に、フタロシアニンの $\pi$ 電子系が大きな役割を果たしていることが解る。

#### 3-4-2 臭素をドーピングしたフタロシアニン単結晶の電気伝導

フタロシアニン単結晶をハロゲンガス中に曝すと導電率が増加することは先に述べた。20 mm Hgの臭素ガス中でのCuPc単結晶の導電率の変化を図3-6に示す。臭素ガスを試料に接触し始めた時を $t = 0$ としてある。最初の急激な立上りは試料の表面に付着した臭素に因る増加で、その後のややゆっくりとした増加は臭素が結晶のバルク中へ入ってゆく時の増加と考えられる。5~6分でほぼ定常な値になり、この試料では7桁以上導電率が増加している。導電率の変化の様子や度合は結晶によりかなりのばらつきがあるが、図3-7に示すように臭素ガスの圧力が高い程導電率の変化の度合も大きくなる。然し、100 mm Hg以上の臭素ガス中では殆どのCuPc単結晶はその $b$ 軸方向に沿って亀裂が生じ、更にはファイバ状に炸裂してしまう。この事は臭素分子が結晶の表面に付着している

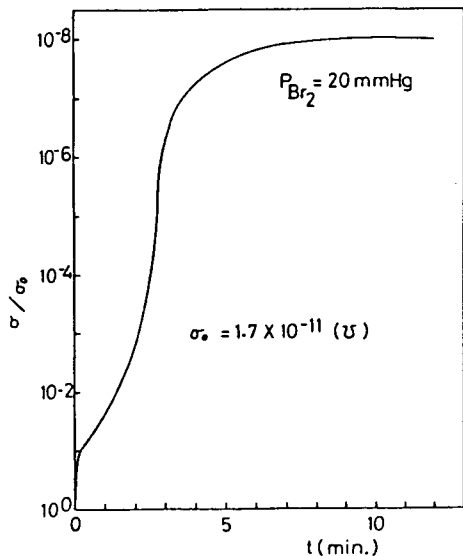


図3-6 臭素ガス中でのCuPc単結晶の導電率の変化 ( $\sigma_0$ は臭素ガスに接する前の導電率)

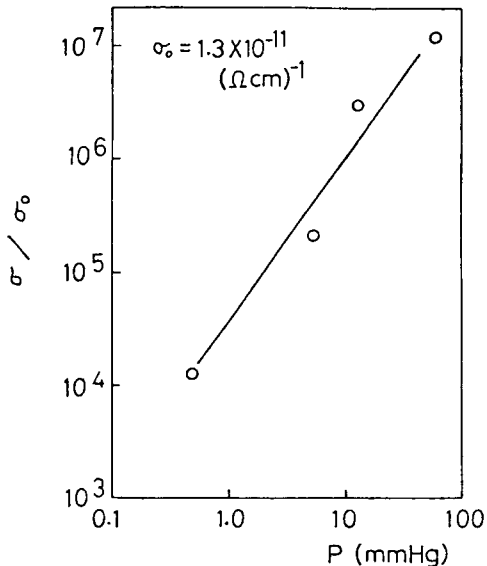


図3-7 臭素ガス圧に対するCuPc単結晶の導電率の変化の大きさ

だけでなく、フタロシアニン分子の間を縫ってバルクの内にも侵入していることを示しており、図3-6の説明を裏付けている。臭素ガス中で増加した導電率は真空中に戻すと、図3-8に示すように幾分減少してゆき、約20時間で定常値になる。これは、結晶の表面等に弱い力で付着していた臭素が真空中で放出されるためと考えられる。多量の結晶を秤量して調べた結果によると、CuPc中の臭素の量は処理直後ではフタロシアニン分子1個当り、臭素原子が約0.8個で、真空中で定常になった状態では約0.25個であった。

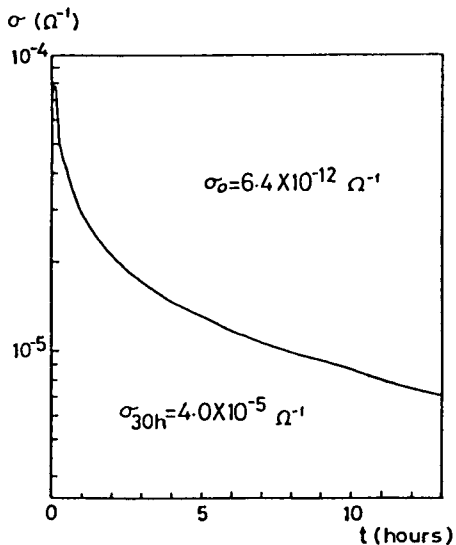


図3-8 臭素ガス処理後の真空中での導電率の変化

臭素をドーピングする前と後のCuPc単結晶の導電率の温度依存性を図3-9に示す。導電率は室温での値で規格化されている。ドーピングする前の試料の室温付近での活性化エネルギーは約0.85 eVで、この値はHeilmeyer等が報告した結果<sup>7)</sup>とほぼ同じである。ドーピングした試料では  $\log \sigma$  vs.  $1/T$  プロットでの直線性が悪く、見かけ上の活性化エネルギー

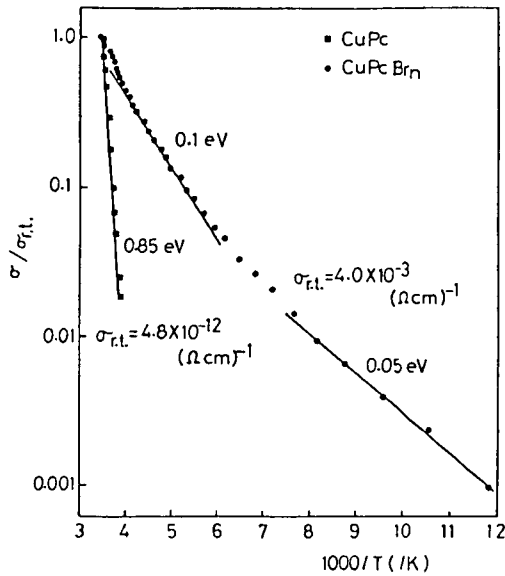


図3-9 無添加のCuPcとCuPcBrnの導電率の温度依存性

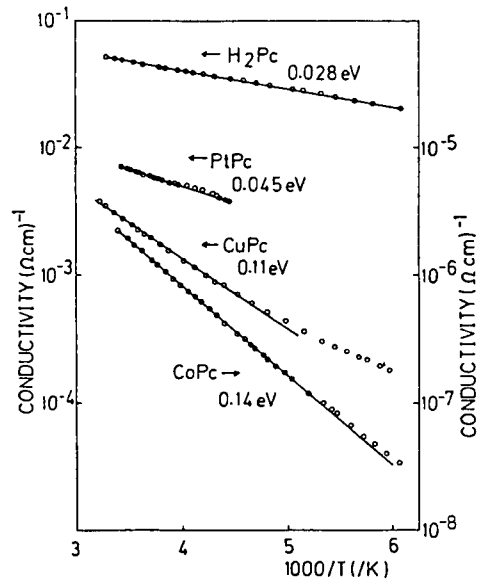


図3-10 臭素をドーピングしたH<sub>2</sub>Pc及び金属フタロシアニン(CuPc、PtPc及びCoPc)の導電率の温度依存性

は著しく減少している。このような変化は、図3-10に示すようにH<sub>2</sub>Pc及び多くの金属フタロシアニンについて見られる。これ等の試料は、できるだけ多く臭素をドーピングしたものであるが臭素ガス中での結晶の安定性はフタロシアニンの種類によって異なる。例えばCoPcは200 mm Hg くらいの臭素ガス中でも安定であるが、PtPcは10 mm Hg くらいの臭素ガス中でも、結晶が壊れてしまう。ここで用いた各種試料は、結晶がその形状を崩さない程度にできるだけドーピングしたもので、結晶中に含まれる臭素の量はそれぞれ異なっているものと思われる。注目すべきことは、中心に金属原子を持たず、無添加の結晶ではキャリアの移動度も多くの金属フタロシアニンよりも小さく、それ故に導電率も小さいH<sub>2</sub>Pcに臭素をドーピングすると導電率の非常に高いものが得られることである。ドーピング前後の導電率の比は11~13桁に及び、CuPcの8~9桁に比べ変化の度合いが極めて大きい。この違いは結晶中に含まれる臭素の量の違いとは考え難く、これ等の錯体中では無添加の結晶で考えられているような金属を介することによる電気伝導機構は有効に働いていないことを示している。従って、これらの錯体中では、臭素を介したフタロシアニンのπ電子系間の相互作用が電気伝導機構を支配していると考えられる。この事は、前節で吸収ス

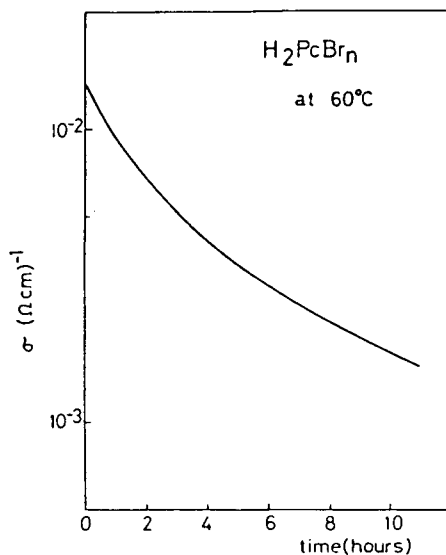


図3-11 60°Cでの $H_2PcBr_n$ の導電率の変化

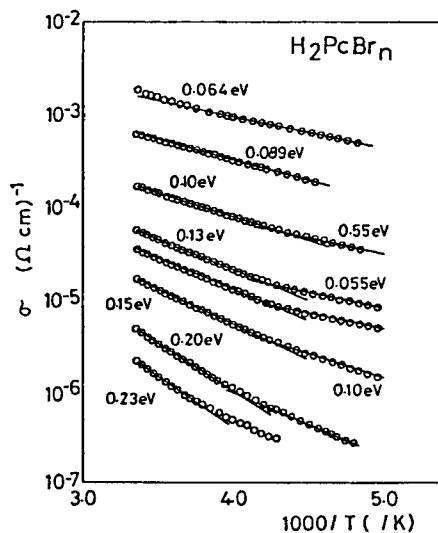


図3-12 熱処理による導電率の温度依存性の変化  
(一番上は無処理の場合)

ペクトルについて述べたように錯体形成にフタロシアニンの $\pi$ 電子系が大きな役割を果たしていること、及びその結果、分子間相互作用にも大きな変化が生じたこと等からも支持される。

臭素をドーピングした結晶を約50°C以上で熱処理すると、導電率は減少する。図3-11に60°Cでの $H_2PcBr_n$ の導電率の変化を示す。この変化は図3-8に示した導電率の変化と似ており、温度を高くするに従って弱く束縛されている臭素から順に熱によって結晶の外へ放出されるためと考えられる。いろんな温度で熱処理した試料の導電率の温度依存性を図3-12を示す。導電率の減少に伴ってその活性化エネルギーは増加している。この変化の様子については後に考察する。熱処理によって導電率が減少した試料を再び臭素ガスに曝すと元の特性に戻る。この熱処理とドーピングのサイクルに対し、特性の再現性が良いことから、熱処理による変化は臭素の結晶からの離脱に因るものであることが明らかである。

多くのフタロシアニン結晶は臭素をドーピングした後空気に曝しても導電率は余り変化がないが、長時間曝しておくると徐々に導電率が減少する傾向がある。然し、 $H_2Pc$ の場合、臭素をドーピングした後、空気と接触すると導電率が増加する。その様子が図3-13に示してある。また導電率の活性化エネルギーも0.065 eV(図3-12参照)から0.03 eV(図3



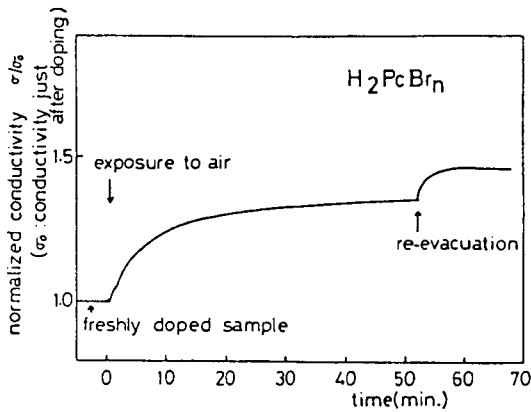


図 3-13 真空中から空气中へ、及びその後再減圧の過程での  $H_2PcBr_n$  の導電率の変化

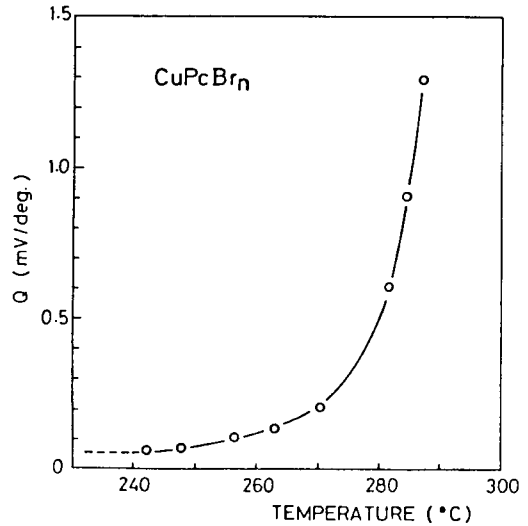


図 3-14  $CuPcBr_n$  の熱起電力の温度依存性

- 10 ) に減少する。この試料を真空中に戻すと、更に導電率が僅かに増加する。この原因は明らかではないが、測定に用いた他種のフタロシアニンでは見られない傾向である。

臭素をドーブした  $CuPc$  の熱起電力の温度依存性を図 3-14 に示す。測定は窒素雰囲気中で行っているが、熱起電力の大きさは不安定で、時間の経過に伴って小さくなる傾向があった。然し、測定に用いた総ての試料に於いて、高温側でゼーベック係数が大きくなる傾向があった。同様な結果は  $H_2PcBr_n$  でも得られた。また室温から 77 K までの全温度範囲で符号は正であった。この事より、これ等の錯体中では正孔が多数キャリアとして存在していることを示している。フタロシアニンからハロゲンへの電子の移動により、フタロシアニンの価電子帯に正孔ができ、それが電気伝導を担っているものと考えられる。高温側で大きなゼーベック係数を示す特性は、禁制帯中のアクセプタ準位から、価電子帯へ正孔が励起され、それがバンドモーションしている場合の特性に合わない。また Hall 効果の測定では Hall 電圧が小さく測定系の精度から、移動度は  $0.1 \text{ cm}^2 / V \cdot \text{sec}$  以下であると見積られた。フタロシアニン分子の密度を  $10^{21} / \text{cm}^3$ 、フタロシアニン分子と臭素原子の比を 1 対 0.25、導電率を  $10^{-2} / \Omega \cdot \text{cm}$  とし、 $Br_3$  でキャリア 1 個をつくっているとすると、<sup>9)</sup> 移動度は  $7.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / V \cdot \text{sec}$  と計算される。実際には、 $Br_3$  1 個当たりがつくり出すキャリアの数は 1 個以下になると考えられるので実際にはもう少し大きな値が見積られるべきであるが、導電率が 12 桁以上増加していること、及び熱起電力の温度特性

からホッピングを行って  
 いる可能性が大きいこと等  
 からかなり小さな移動度をも  
 っているものと考えられる。  
 錯体形成により、分子間の  
 相互作用が大きくなると考  
 えられるにもかかわらず、  
 キャリヤの移動度がかなり  
 小さく見積られることは、  
 錯体形成により電気伝導  
 機構がかなり異なったもの  
 になっていることを示して  
 いる。

以上の結果から、これ等の錯

体中の電気伝導機について考  
 えてみる。無添加のフタロシ  
 アニンは単結晶であるので、  
 フタロシアン分子は周期的に  
 配列しているが、臭素原子は  
 熱拡散で入っているので、フ  
 タロシアン結晶中では無秩序  
 に配位していると考えられる。  
 すると、錯体中のポテンシ  
 ャルも無秩序になり、その中  
 をキャリヤが移動すること  
 になる。図3-15にフタロシ  
 アニン単結晶、フタロシアン  
 単結晶にハロゲンがドープし  
 ている場合、そのハロゲンが  
 周期的に配列し、周期ポテン  
 シヤルを形成すると、§3-2  
 で述べたような電子系の安  
 定化及び分子間相互作用の増  
 強が起こり、バンドのシフト  
 及びバンド幅の増加が起こ  
 る。臭素が通常の半導体中の  
 不純物のようにアクセプタレ  
 ベルを形成し、熱励起により  
 キャリヤを形成しているのは  
 ない事は、*NiPI*mのように  
 一次元金属的な性質を持つも  
 のが見いだされたことや、図  
 3-12で見たように、導電率  
 の活性化エネルギーが数十  
 meVから無添加の値まで大  
 きく変化することから明らか  
 である。従って、この様な錯  
 体の単結晶中では、ドーピン  
 グによるフェルミレベルのシ  
 フトが著く、ある程度の量  
 で、フェルミレベルは価電帯  
 に到達し、金属的な性質を示  
 すようになる。然し、ハロ  
 ゲンがフタロシアン中で無秩  
 序に配置した場合、禁制帯中  
 に電子準位ができ、ドーピン  
 グによるフェルミレベルのシ  
 フトは鈍くなり単結晶の場合  
 と同じ量をドープしても、局  
 在化した準位の所に位置する  
 ことが多い。本節で示したフ  
 タロシアン錯体では室温付

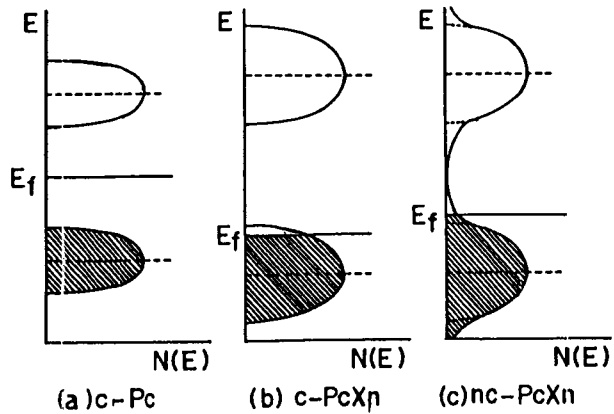


図3-15 フタロシアン単結晶(a)、フタロシ  
 アニン-ハロゲン錯体の単結晶(b)及  
 び非晶質フタロシアン-ハロゲン  
 錯体の電子状態密度分布模型

近に於いても約  $0.03 \text{ eV}$  と小さな導電率の活性化エネルギーを示すものがあること、その活性化エネルギーが臭素の離脱により、無添加の時の値まで広い範囲で変化すること、及び非常に小さな移動度が見積られたこと、熱起電力効果の温度依存性がバンドモーションタイプの特徴を示さない事等から、図(c)で示す様な局在準位中のキャリアの移動による電気伝導を示しているものと考えられる。この様な無秩序なポテンシャルの系での電気伝導には、Mottの *variable-range hopping* のモデルがよく適用される、<sup>12)</sup> この場合、導電率は  $\sigma \propto \exp(1/T^{1/(n+1)})$  の関係式で表される。ここで  $T$  は絶対温度、 $n$  は電気伝導の次元を表わす。フタロシアニンの場合、§ 3-1 で述べたように、一方向のみに大きな移動度を持っていると考えられることから、一次元ホッピング伝導を行っていることが期待される。結晶の表面で  $b$  軸と  $a$  軸方向の電気伝導度を測定した結果、 $b$  軸方向の方が  $a$  軸方向よりも5倍程大きな導電率を示した。これは、表面の漏れ電流も含まれているので、バルク中ではより大きな異方性が期待できる。上のモデルに基き、図3-16に *CuPcBrn* の場合の  $\log \sigma$  vs.  $1/T$ 、 $1/T^{1/2}$  及び  $1/T^{1/4}$  プロットを示す。上の議論からの期待に反し、 $\log \sigma$  vs.  $1/T^{1/2}$  よりも  $\log \sigma$  vs.  $1/T^{1/4}$  プロットでよい直線性が得られ、これは3次元伝導の妥当性を示している。完全な一次元系では、キャリアが格子不整等によるポテンシャルの障壁や窪みに面した時、キャリアはそのポテンシャルの所で捕えられたり、跳返されたりするか、或はそこを通り過ぎるかの選択に迫られる。然し、カラムどうしの相互作用が無視できない擬三次元構造を持つ物質では、キャリアは隣接したカラムへ移ることも可能である。フタロシアニン-ハロゲン錯体の場合、フタロシアニンの  $b$  軸方向に沿ったカラムには臭素の無秩序な配列によるポテンシャルができ、そこをホッピングで移動するホールが時には隣接したカラムへ移り、その為に巨視的には異方性のある三次元に近い

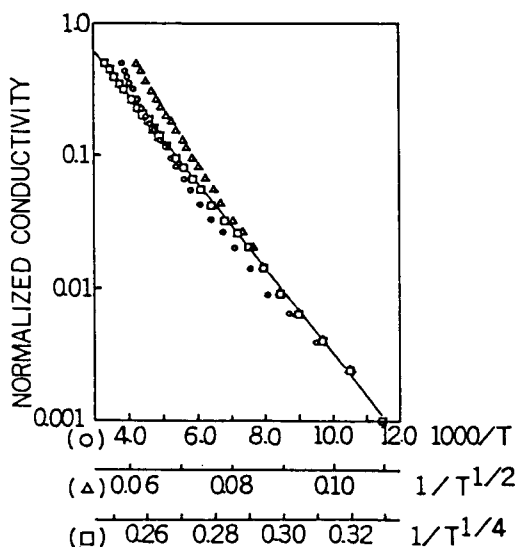


図3-16 *CuPcBrn* の導電率の温度依存性の  $\log \sigma$  vs.  $1/T$ 、 $1/T^{1/2}$  及び  $1/T^{1/4}$  プロット

電気伝導を行っているものと考えられる。

### 3-4-3 フタロシアニン及び導電性 $(SN)_x$ の蒸着膜への

#### ハロゲンドーピングの影響

フタロシアニン蒸着膜をハロゲンガスに曝した場合、§ 3-4の冒頭で述べたように結晶の場合とは異なり、臭素ガス中では、導電率の増加や色の変化は見られるが、真空中に戻ると徐々に元の状態に戻ってしまう傾向がある。結晶ではバルクの中へ入り難い沃素は結晶の表面に吸着はするが、真空中ではそれ等は離脱してしまう。然し、沃素ガスに曝した蒸着膜は真空中に戻しても、沃素ガス中で変化した色や導電率は安定である。此等は蒸着膜が微結晶からできているので、臭素分子はフタロシアニン分子間からバルクの中へ侵入できるが、結晶の表面近くでは格子欠陥やボイド或は結晶界面等から真空中へ熱放出される傾向があり、また、沃素は結晶のバルクの中へは侵入できないが、欠陥部や微結晶の界面等に割合安定に入り込む為と考えられる。

沃素をドーブした  $CuPc$  蒸着膜の導電率の温度依存性を図 3-17 に示す。臭素をドーブした単結晶の場合とはほぼ同様な特性が得られた。導電率の大きな物質、特に導電率の異方性の大きな物質の多結晶の試料に於いては、電気伝導は結晶粒の界面の影響を受けやすい。単結晶では金属的な性質を示す  $TTF-TCNQ$  錯体や、金属性高分子  $(SN)_x$  等多結晶質の試料では導電率の温度依存性は半導体的である。<sup>11), 18)</sup> その半導体的性質は、明らかに電気伝導が結晶粒の界面によって制限されているためである。

沃素をドーブした  $CuPc$  蒸着膜に於いて、3-4-1で述べたように、沃素とフタロシアニンとは少なからぬ相互作用をしかっている。然し、先に述べた様に、臭素の場合とは異なり、沃素は結晶のバルクへは入れず、蒸着膜に於いては微結晶界面或は欠陥部に入っていると考えられるが、それだけで臭素をドーブした結晶と同程度の導電率の増加と、ほぼ同様な温度依存性が得られている。この事は沃素は

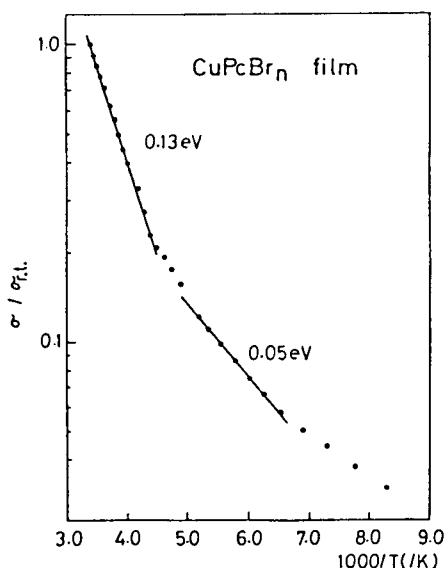


図 3-17 沃素をドーブした  $CuPc$  蒸着膜の導電率の温度依存性

フタロシアニンの微結晶粒の界面や欠陥部等に入り込むだけで微結晶粒中に十分なキャリアをつくり、そのキャリアの伝導を制限しているポテンシャルの大きさは、臭素をドーブした単結晶の場合と同程度であることを示している。臭素をドーブした結晶に於いて、フタロシアニンのカラム方向とその垂直方向とが同程度のポテンシャルで制限されていると考えれば、前節で述べた3次元に近い電気伝導も説明できる。以上述べたような多結晶性試料中に於けるハロゲンの役割をより明確にするために、金属性高分子  $(SN)_x$  の蒸着膜へのハロゲンのドーピングを試みた。

$(SN)_x$  単結晶を臭素ガスに曝すと、臭素分子が結晶中のファイバー間、或は鎖間に入り込み、導電率が増加することが知られている。<sup>14)</sup> 然し、臭素と異なり、沃素は結晶の中へ入り込めない為に、ガスに曝すだけではドーピングはできないことも知られている。<sup>15)</sup> 半導体的な導電率の温度依存性を示す  $(SN)_x$  蒸着膜を臭素ガスに曝しても、やはり導電率は変化し、またその活性化エネルギーが減少する。その変化の様子が図3-18に示してある。電気伝導が結晶粒界面で制限されているために半導体的な振舞いをする蒸着膜において、導電率の活性化エネルギーが減少することは明らかに結晶粒の界面に於ける電位障壁の低下を表している。また、単結晶では結晶の中へ入れず導電率に変化を与えない沃素ガスに  $(SN)_x$  蒸着膜を曝すと、図3-19に示すように、臭素ドーピングの場合と同

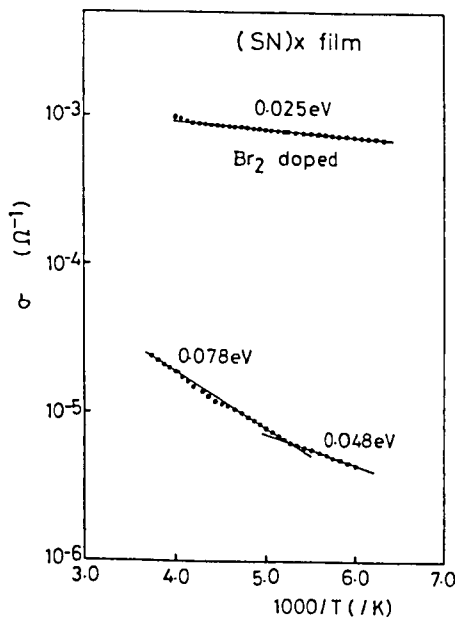


図3-18 無処理及び臭素をドーブした  $(SN)_x$  蒸着膜の導電率の温度依存性

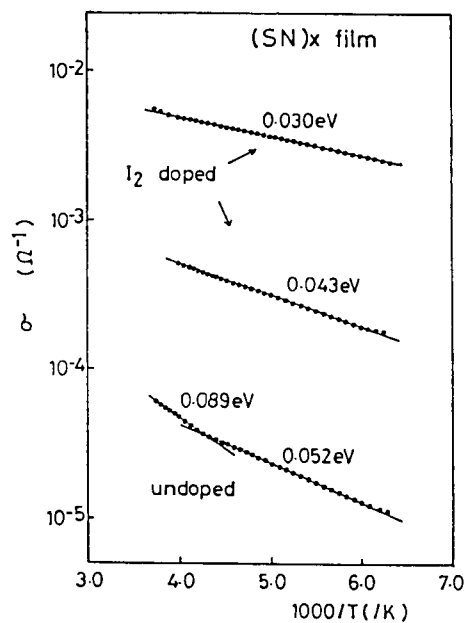


図3-19 無処理及び沃素をドーブした  $(SN)_x$  蒸着膜の導電率の温度依存性

様な変化が観られる。 $(SN)_x$ 蒸着膜の場合もフタロシアニンの場合と同様に、沃素は結晶粒界面等に入り込んでいるものと考えられるが、そこで電位障壁を下げることにより、導電率を増加させ、その活性化エネルギーを減少させていることが明らかである。

この様なハロゲンの役割はポリエチレンへのハロゲンのドーピングに於いても観られる。ポリエチレンに臭素や沃素をドーブすると、やはり、導電率が増加し、それはポリエチレン膜中のキャリアの移動度が変化したためであると言われている。<sup>16), 17)</sup> また、近年ハロゲン等をドーブすることにより金属的な性質を示すことで興味を持たれている多結晶質のポリアセチレン膜中でのハロゲンの役割についても<sup>19)</sup>上で述べたような効果が関与しているものと考えられる。

この様な $(SN)_x$ 蒸着膜へのハロゲンドーピングの電気伝導への影響から、有機結晶中に於いても、ハロゲンは、母体の物質と電荷の遣り取りを行なって錯体を形成することにより導電率を増加させるとともに、その物質の結晶粒界面等に於いては、その電位障壁を低下させることによっても電気伝導に影響を与える。

### § 3-5 結 言

フタロシアニン単結晶及び蒸着膜、更に凝一次元高分子 $(SN)_x$ の蒸着膜へのハロゲンのドーピングの効果についてまとめると次のように要約できる。

- 1) フタロシアニン-ハロゲン錯体の吸収スペクトルより、ハロゲンとの錯体形成にフタロシアニンの $\pi$ 電子系が重要な役割を果していることがわかった。
- 2) フタロシアニン単結晶に臭素をドーブすることにより、導電率が著しく増加し、また、導電率の増加に伴ってその活性化エネルギーが減少することがわかった。
- 3) 無金属フタロシアニン単結晶への臭素のドーピングにより、導電率が約 $10^{-1}/\Omega cm$ にまで増加した。1)で述べた結果や $NiPcIn$ 単結晶の金属的な性質等を考え合わせると、多くのフタロシアニンがハロゲンと錯体を形成することにより、一次元金属的な性質をもつ可能性があることが見い出された。
- 4) これ等の錯体中でのキャリアの移動度は元のフタロシアニン結晶中よりも小さく見積られ、また、熱起電力効果の温度特性等を考え合わせると、これ等の錯体中では、キャリアは局在化した状態間をホッピングしながら三次元に近い伝導を行っていると考えられる。

- 5) フタロシアニン蒸着膜及び擬一次元金属高分子  $(SN)_x$  の多結晶質膜へのハロゲンのドーピングによる電気的性質の変化より、ハロゲンは母体の物質と電荷の遣り取りを行って錯体を形成することにより導電率を増加させているとともに、その物質の結晶粒界面等に於いては、その電位障壁を低下させることによっても電気伝導に影響を与えていることがわかった。

### 参 考 文 献

- 1) 井口洋夫, 中田一郎, 篠野晶弘; 有機半導体 [ 共立出版 ] ( 1966 ).
- 2) *Ed. J. E. Katon ; Organic Semiconducting Polimer.* ( 1970 ).
- 3) *H. Akamatsu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga ; Bull. Chem. Soc. Japan.* 29 ( 1956 ) 213.
- 4) *J. Kommandeur and F. R. Hall ; J. Chem. Phys.,* 34 ( 1961 ) 129.
- 5) *L. S. Singer and J. Kommandeur ; J. Chem. Phys.,* 34 ( 1961 ) 133.
- 6) 植田 夏; 物性 3 - 38 ( 1966 ) 158.
- 7) *G. H. Heilmeier and S. E. Harrison ; Phys. Rev.,* 132 ( 1963 ) 2010.
- 8) *D. R. Kearns ; ph. D Dissertation, Univ. California.* ( 1960 ).
- 9) *C. J. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hofman and T. J. Marks ; Science* 200 - 7 ( 1978 ) 47.
- 10) *K. Yoshino, M. Hiki da, K. Tatsuno, K. Kaneto and Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Jpan.* 35 ( 1977 ) 120.
- 11) *K. Yoshino, R. Makio, K. Kaneto and Y. Inuishi ; Japan J. Appl. Phys.* 16 ( 1977 ) 1047.
- 12) *N. F. Mott ; Philos. Mag.* 19 ( 1969 ) 835.
- 13) *W. Beyer, W. D. Gill and G. B. Street ; Solid State Commun.* 27 ( 1978 ) 343.
- 14) *C. K. Chiang, M. J. Cohen, D. L. Peebles, A. J. Heeger, A. Akhtar, J. Kleppinger, A. G. MacDiarmid, J. Milliken and M. J. Moran ; Solid State Commun.* 23 ( 1977 ) 607.

- 15) *K. Yoshino, K. Tanimura, Y. Yamamoto, K. Kaneto and Y. Inuishi ;  
Tech. Rept. Osaka Univ. 28 (1978) 437.*
- 16) *D.K. Davies ; J. Phys. D : Appl. Phys. 5 (1972) 162.*
- 17) *T. J. Lewis and D.M. Taylor ; *ibid.* 5 (1972) 1664.*
- 18) *K. Yoshino, S. Harada, S. Iwakawa, J. Kyokane and Y. Inuishi Tech.  
Rept. Osaka Univ. 30 (1980) 101.*
- 19) *C.K. Chiaong, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa  
E. J. Louis, S. C. Gau and A.G. MacDiarmid ; Phys. Rev. Lett. 89  
(1977) 1098.*



## 第 4 章 共役二重結合鎖高分子ポリアセチレン膜の電気伝導

### § 4-1 緒 言

共役系高分子の物性は有機固体物性の中心的な課題であり、古くから研究されている。然し、多環有機分子性結晶(アントラセン、フタロシアニン等)や電荷移動型錯体等 비해良質の試料を得られるものが少ない事等から研究の立ち遅れが見られた。理論の面からは、絶間なく研究成果が報告されており、この分野の重要性を示してきたが、実験的な裏付けがない事から、やはり立ち遅れが見られる。

共役系高分子では強い結合系により、 $\pi$ 電子は非局在化した電子状態を有する。その最もよい例が黒鉛である<sup>1)</sup>。また、フタロシアニンの重合体も平面状に非局在化した電子状態を有し、その電気的性質が注目された<sup>2)</sup>。然し、黒鉛は共役系高分子としての基本的な研究よりも、むしろ層状物質としての面からの研究の方が盛んに行なわれてきた。

鎖状共役系高分子については、図 4-1 に代表的な例を示してあるが、非常に多様な構造を有し、それ等の化学的な性質の解明ばかりでなく、それ等の電子状態及びそれに及ぼす側鎖の影響等に多くの関心が寄せられてきた。その中でもポリエチン系は、最も単純な鎖状結合系を有することから、鎖状共役系の電子状態に対する理論考察の対象となってきた<sup>3)~9)</sup>

実験の面からも側鎖にいろんな置換基をもつものについて、それ等の電気伝導等が調べら

れている<sup>10)</sup>。然し、中でも最も単純な構造をもつポリアセチレン(正しくはポリビニレン)は最も能く調べられている。簗野等は重合条件を変えて得られた、結晶性及び非結晶ポリアセチレンの電気的性質を調べ、結晶化度や酸素の影響等について報告している<sup>11),12)</sup>

Berets等は、ポリアセチレンの電気的性質に与える酸素の影響を調べるとともに、いろんなガス中で電気伝導の雰囲気効果を調べ、電子供与体となる $\text{NH}_3$ や $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ガス中では電気伝導度が3~4桁減少し、一方電子受容体となる $\text{BCl}_3$ や $\text{BF}_3$ ガス中では2~3桁増

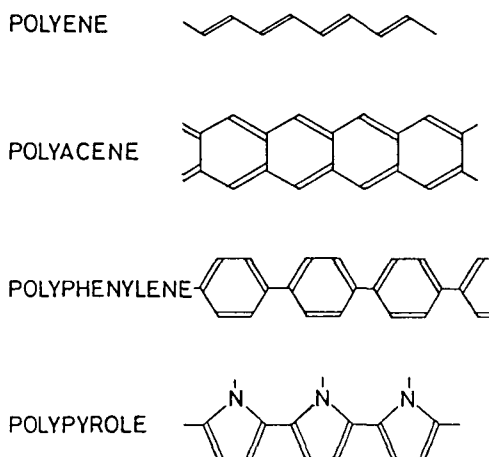


図 4-1 代表的な鎖状共役系高分子

加することを報告した。<sup>13)</sup>

この様な長年の努力にもかかわらず、従来測定に用いられてきた粉末の試料は、諸特性が酸素や結晶化度等の影響を受け易く、実験の面でいろんな支障があった。然し、近年、白川等により良質の多結晶質膜が得られるようになり<sup>14), 15)</sup> 然も、その膜はドーピングにより、導電率が絶縁体-半導体-金属に及ぶ広い範囲でコントロールできることがペンシルバニア大学のグループによって報告され<sup>16)~23)</sup> 俄に注目を浴びた。彼等はハロゲンや五フッ化砒素、またナトリウム等のドーピング過程について調べるとともに、<sup>16)~23)</sup> 金属的性質<sup>19)</sup>、金属-絶縁体転移機構<sup>22)</sup>、*p-n*接合の形成<sup>17)</sup>、*n*型の無機半導体との異種接合の形成<sup>21)</sup>等興味深い報告を次々として行ってきた。彼等の研究に刺激され、多くの研究者がポリアセチレン膜の研究に着手し、多くの研究成果が報告されている。<sup>23)~25)</sup> また、無添加及び金属性ポリアセチレンの電子状態についても理論と実験の両面からの研究が進み、<sup>26)~33)</sup> 飛躍的な進展が見られる。

この様に、僅か2~3年の間に、これ程多くの研究者が精力的にポリアセチレンを研究し始めたのは、一つは先にも述べたように、共役結合系の電子物性が極めて興味深い問題であるにもかかわらず、良質の試料が得られなかったことが研究の進歩を制限していたことである。然し、より大きな要因として次の3つのことが挙げられる。第1に、近年盛んに研究されている低次元物質の一つとして格好の材料であることである。ポリアセチレンはその分子構造及び結晶構造から本質的に一次元性を備えており、更に、その鎖方向は共役結合系から成るため、理論的考察を行う場合その立場が明確である。第2に、ポリアセチレンはシス型で1.78 eV、トランス型で1.35 eVのバンドギャップを持つ半導体であり、ドーピングにより*p*型にも*n*型にもなり得ること、そして更に、有機高分子特有の可撓性や延伸性をもつことから、有機半導体材料として応用性が大きい期待できることである。既に、ポリアセチレンの吸収スペクトルが太陽光のスペクトルと似ていることから太陽電池への応用が考えられている。また、ドーピングにより導電率が12桁の範囲で制御できることから、半絶縁性、半導電性及び導電性膜としての応用も期待できる。特に五フッ化砒素をドーピングしたポリアセチレン膜で $1000(\Omega\text{cm})^{-1}$ 以上の導電率が得られ、これは低次元(或は異方性の強い)金属として知られているTTF-TCNQ錯体や(SN)<sub>x</sub>等の多結晶質試料と比べ遥かに大きな値である。<sup>34)</sup>そして第3に、Littleによって予言された高温超伝導の探求が挙げられる。Littleは彼の論文の中で<sup>35)</sup>高温超伝導体のモデル構造として、

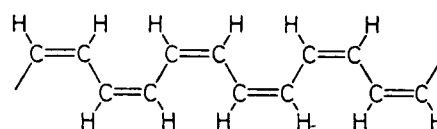
側鎖に分極率の大きな分子を持つ共役結合鎖を挙げている。この様な高温超伝導の可能性は否定的な見方が強い。然し、これは僅かでも可能性が残されている限り、また、*Little* のモデルに囚われずとも、新しい機構による超伝導を捜してゆく上でも、研究者の探求心を駆り立てる問題である。今のところ、この高温超伝導を意識した研究報告は見当たらないが、ポリアセチレンがこれ程注目されている要因の一つになっている。

以上述べた様に、非常に興味深い性質を持ち、更に有機半導体材料として応用性に富んでいるにもかかわらず、無添加のポリアセチレン膜の電気伝導機構については殆ど解っていない。この膜の電子材料としての応用性や、この物質の誘導体の開発等を考える上で、無添加のポリアセチレン膜の基本的な電気的性質を理解することは重要である。本章の以下において、ポリアセチレンの分子構造と結晶構造及び電子状態について述べ、それから、無添加のポリアセチレン膜の電気的性質について研究した結果を報告する。

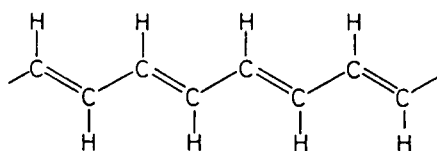
また、上に述べたように、典型的な一次元電子系の構造を持つポリアセチレンではあるが、その膜の電気的性質においては、電気伝導の次元性を議論するには未だ不明な点が多い。ドーパされたポリアセチレン膜の電気伝導及び無添加の膜の光導電特性等に集団モードの孤立滞在波、即ちソリトンの概念を用いた解釈が盛んになってきている。然し、本章以下に示す無添加のポリアセチレン膜の電気的、及び光電的性質に関する実験結果では、その様な概念の導入の妥当性を明確に示すものはなく、その為一般的な電子的な扱いにより説明している。

#### § 4-2 ポリアセチレンの分子構造及び結晶構造

ポリアセチレンは、図4-2に示すように炭素間の結合が二重結合と一重結合が交互に組み合わさった直鎖状高分子である。各炭素は $SP^2$ 混成軌道を形成しており、水素原子1個及び両隣の炭素原子と $\sigma$ 結合によって、平面上に結合を形成している。もう1個の電子は $\pi$ 電子として面と垂直な方向にその軌道を広げている。1つのユニット( $>C=C<$ )を考え、同じユ



C I S



T R A N S

図4-2 シス型及びトランス型ポリアセチレンの分子構造

ニットをその両隣りに結合させる場合、シス型とトランス型の2通りの配位がある。ベンゼン等の環状分子の共役系で考えられているような共鳴構造を考えると、このような直鎖状分子に於いても二重結合と一重結合は区別されるべきでないように思われる。有限長の分子では $\pi$ 電子の局在性により、偶数個の炭素から成る分子と奇数個の炭素から成る分子とは異なる様相を示す。偶数個の炭素から成る分子ではC-C結合の中心に $\pi$ 電子密度の極大をもち、それが結合の一つおきに現れるので、1個の炭素原子から見て右と左では結合力が異っており、所謂*Kuhn*の周期性がおこる。奇数個の炭素から成る分子は炭素原子の位置に極大をもつため、このような結合交替は起こらず一様な結合系から成る。無限長の極限では $\pi$ 電子の非局在化により、*Kuhn*の周期性は無くなり、一様な結合系になることが期待できる。然し、実際には無限長の極限でも結合交替が存在している<sup>10)</sup>ここでは、このような結合交換を二重結合と一重結合で表している。トランス型では $180^\circ$ の螺旋回転の対称性があるために、二重結合と一重結合が入れ替っても変化はないが、立体障害の大きなシス型ではその対称性により本質的に違いが出てくる。そのために、図4-3に示すように2つの型を区別する必要がある。C-C、C=C及びC-Hの結合長は各々1.46、1.35及び1.09 Åである。<sup>36)</sup>

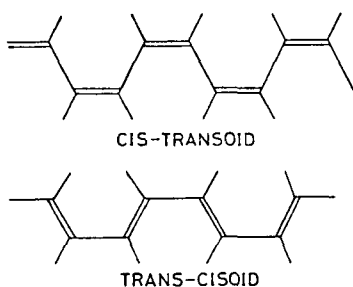


図4-3 CIS-TRANSOID型とTRANS-CISOID型の分子構造

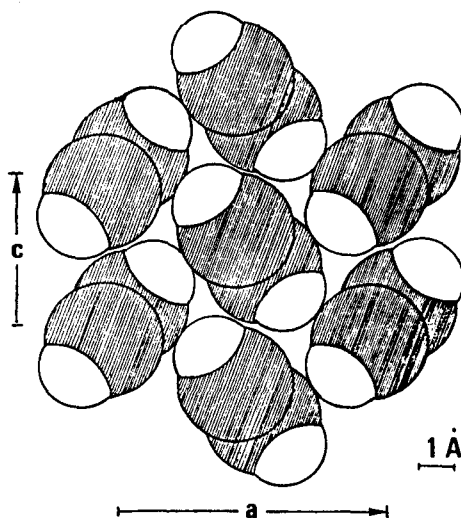


図4-4 b軸から見たシス型ポリアセチレンの結晶構造  
a = 7.61 Å b = 4.47 Å c = 4.39 Å

このような鎖が束になって結晶を構成している。結晶中では鎖は真直なまま束になっており、ポリエチレン等で見られるようなラメラ構造にはなっていない。結晶の中での各鎖の配列については、最近 *Baughman*等がX線回折からシス型ポリアセチレンの結晶構造を調

べた。その構造を図4-4に示す。 $b$ 軸方向から見た図で、鎖の束の断面図である。単位格子は斜方晶系である。鎖の中では強い共有結合系であるが、鎖間は弱い *van der waals* 力による集合体であるので、ポリアセチレン結晶はその構造上からは一次元的な性質を備えている。実際のポリアセチレン膜は、鎖が集って  $200\text{\AA}$  程度の太さの細長い微少繊維を構成し、それ等が絡み合うようになって膜を形成している<sup>14)</sup>

### § 4-3 ポリアセチレンの電子状態

本章の緒論で述べたように、一次元共役系の電子状態は有機固体物性の中での重要な課題であり、多くの研究者の関心を集めてきた。

古典的な *Huckel* 近似では前節でも述べたように、共役系を構成している炭素の数が増加するにつれ、 $\pi$ 電子の非局在化が起こり、無限長の極限では炭素原子間の結合長が等しくなる。そうすると $\pi$ 電子軌道の2つの状態の内1つは電子によって占められており、他の1つは空になっているので、この $\pi$ 電子軌道から形成されるエネルギー帯の内半分は電子が占めており、残り半分は空になる。従ってこのような物質に於いては金属的な性質を持つことが期待される。然し、*Ooshika*は *Pariser-Parr-Pople*法に基く半経験的な方法により、共役結合鎖の電子エネルギー状態を計算し、無限長の極限に於いても結合交替が存在し、電子系のエネルギーを下げていることを示した。<sup>4), 5)</sup> *Ovchinnikov*等は共役二重結合鎖の電子状態について調べ、定性的な説明を与える中で、これ等の電子状態に於ける電子間の相対効果の重要性を説いている<sup>6)</sup>。その後、計算技術の進歩とともに、これらの電子状態に対する詳細な議論がなされるようになった。

*Kertesz*等は近年よく用いられる *ad initio Hartree-Fock*法によりポリエンのエネルギーバンドを計算し、電荷密度波 (*charge density wave : CDW*) の性質や、 $\sigma$ 電子の遮蔽効果等を議論している<sup>7), 8)</sup>。白川等による良質なポリアセチレン膜の作製法の開発や、ペンシルバニア大学グループによるドーピング効果に関する研究は、これ等の電子状態に関する理論的な考察の進歩に一層の拍車をかけた。山辺等は、それまで $\pi$ 電子に限られていたエネルギー計算を $\sigma$ 電子まで含めポリアセチレンについて幅広いエネルギー範囲でバンド構造を計算し、ドーピングの効果や結合交替の効果を議論している。<sup>27), 29)</sup> また、*Grant*等は、*Baughman*等の結晶構造解析の結果を基に、シス型ポリアセチレンの三次元構造についてエネルギーバンド構造を計算した<sup>30)</sup>。最近ではドーピングのバンド構造に与える変化

や、金属相でのバンド構造の議論が盛んである。

本節の以下に於いて結合交換のない場合とある場合のポリアセチレンの電子エネルギー状態について簡単に述べる。図4-5に示すように、シス型、トランス型共に4個の炭素原子を単位胞にとる(破線で区切られた部分)。此等の点群は共に $D_{2h}$ の対称性を有する。然し、 $X$ 軸及び $Z$ 軸の覆軸に関する回転対称性を考えなくてもよい場合は、 $C_{2h}$ の対称性の点群として扱える。表4-1に $C_{2h}$ と $D_{2h}$ の指標表を示すが、対称操作が著しく簡易化される。図4-5で示した炭素原子を左から1、2、3、4と番号を振り、それぞれの $\pi$ 電子軌道を $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 及び $x_4$ とする。結合長の等しい

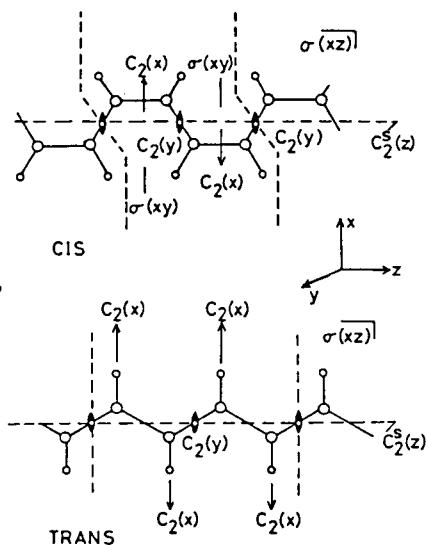


図4-5 ポリアセチレン分子の単位胞と対称操作

いトランス型の場合、2と3の炭素の結合の中心に於ける $C_2(y)$ の回転操作に対する対称性及び反対称性より、 $|x_1| = |x_4|$ 及び $|x_2| = |x_3|$ となり、更にトランス型の場合180°の螺旋回転の対称性より $|x_1| = |x_2|$ となる。この事は無限長の鎖においては総ての炭素原子の位置で $C_2(x)$ の操作が、及び総ての結合の中心で $C_2(y)$ の操作が行なえるこ

表4-1  $C_{2h}$ と $D_{2h}$ の指標表

| $C_{2h}$ | E | $C_2(y)$ | i  | $\sigma(xz)$ |
|----------|---|----------|----|--------------|
| Ag       | 1 | 1        | 1  | 1            |
| Bg       | 1 | -1       | 1  | -1           |
| Au       | 1 | 1        | -1 | -1           |
| Bu       | 1 | -1       | -1 | 1            |

| $D_{2h}$ | E | $C_2^z(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i  | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma_g(yz)$ |
|----------|---|------------|----------|----------|----|--------------|--------------|----------------|
| Ag       | 1 | 1          | 1        | 1        | 1  | 1            | -1           | 1              |
| $B_{1g}$ | 1 | 1          | -1       | -1       | 1  | 1            | -1           | -1             |
| $B_{2g}$ | 1 | -1         | 1        | -1       | 1  | -1           | 1            | -1             |
| $B_{3g}$ | 1 | -1         | -1       | 1        | 1  | -1           | -1           | 1              |
| Au       | 1 | 1          | 1        | 1        | -1 | -1           | -1           | -1             |
| $B_{1u}$ | 1 | 1          | -1       | -1       | -1 | -1           | 1            | 1              |
| $B_{2u}$ | 1 | -1         | 1        | -1       | -1 | 1            | -1           | 1              |
| $B_{3u}$ | 1 | -1         | -1       | 1        | -1 | 1            | 1            | -1             |

と等しい。従って、結合交替のないトランス型では $|x_1| = |x_2| = |x_3| = |x_4|$ となり、結合長を $a$ とすると図4-6(a)に示すように、 $k$ 空間において、 $k$ が $\pi/4a$ 、 $\pi/2a$ 、 $3\pi/4a$ に於いても電子の状態は連続である。結合交替ができると格子定数が2倍になるためブリルアン領域は半分になり、図4-6(b)に示すように $k = \pi/2a (= 2\pi/a')$ で不連続が生じる。先に述べたように、ポリアセチレンの $\pi$ 電子系は、状態の半分は占められているので、 $k = \pi/2a$ は丁度フェルミ波数に相当する。従って、等しい結合長を持つ場合の金属的なエ

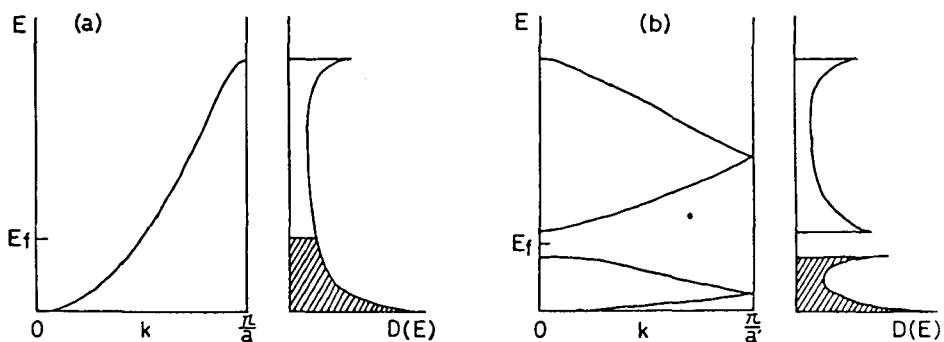


図4-6 トランス型ポリアセチレンの電子エネルギー構造と状態密度分布  
 (a) 結合交替がない場合 (b) 結合交替がある場合 ( $a' = 4a$ )

エネルギーバンド構造は、結合交替によって充満帯と空のエネルギー帯に分裂し、絶縁体型の構造をとるようになる。図からも明らかのようにフェルミ準位付近の電子はエネルギーの低い方へ押し下げられるため、電子系の全エネルギーは減少し、より安定な構造になっている。結合長の等しいシス型もやはり  $C_{2h}$  の対称性を持ち、2と3の炭素原子の結合の中心に  $C_2(y)$  の回転対称軸を有する。従って  $|x_1| = |x_4|$  及び  $|x_2| = |x_3|$  となる。然し、トランス型の場合と異なり、シス型はその立体構造上、螺旋回転の対称はない。そして、単位の長さは  $4a$  となり、ブリルアン領域は  $\pi/4a$  となるが、1と2或は3と4の結合の中心に於ける  $\sigma(x, y)$  の面对称性があるため、図4-7(a)に示すように  $\pi/4a (= \pi/a')$  と  $3\pi/4a (= 3\pi/a')$  ではエネルギー状態は不連続にならない。シス型で結合交換が起きた場合、その対称性は変わらないが、やはりフェルミ波数付近の電子は影響を受け、より低いエネルギー状態へ押し下げられるため、エネルギーギャップは図4-7(b)に示すように更に大きくなる。

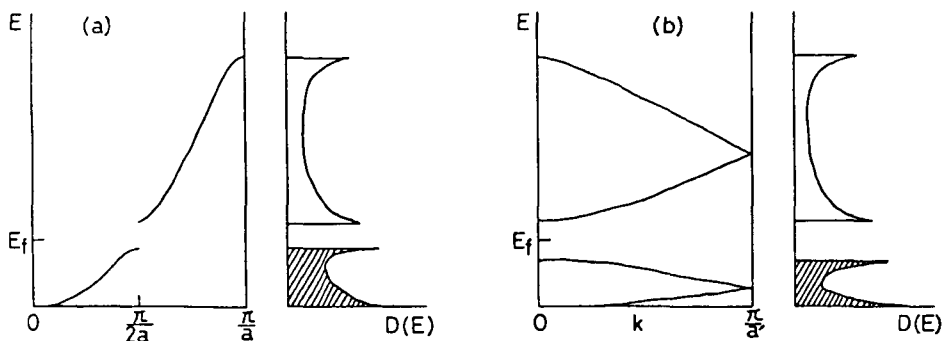


図4-7 シス型ポリアセチレンの電子エネルギー構造と状態密度分布  
 (a) 結合交替がない場合 (b) 結合交替がある場合 ( $a' = 4a$ )

此様に結合交替による電子系のエネルギーの低下、即ち、電子系の安定化はパイエルス不安定性と言われている。トランス型ポリアセチレンのように格子変位が金属-絶縁体転移を伴う場合、これをパイエルス転移と呼ぶ。一次元金属の場合、少なくとも絶対零度では金属の相を保てず絶縁体となる。厳密に言えば、或る温度から絶縁相の部分と金属相の部分が混在した状態になり、絶対零度では完全な絶縁相、即ち秩序状態になる。然し、現実の一次元金属と呼ばれる物質は厳密には擬一次元金属であり、鎖間の相互作用があるために、絶対零度を待たずして、有限温度で、即ち転移が始まる温度と絶対零度の間の温度で秩序状態に入ってしまう。此様な転移は、金属-絶縁体転移を伴う電子系の安定に因るものであるから、格子変位はフェルミ準位の位置によって決まる。即ち、波数 $k_F$ の位置に新たなブリルアン境界を作り出すように格子が新たな周期を作り出す。また、この様な転移に伴って、波数 $F$ 付近の電子が大きな摂動を受けるため、 $-k_F$ から $k_F$ までの $2k_F$ に相当する周期で電子系も空間的に疎密波を形成する。 $2\pi/\lambda = 2k_F$ であるから $\lambda = \pi/k_F$ の波長の電子の疎密波が結晶中にできる。ポリアセチレンの場合、 $k_F = \pi/2a$ であるから $\lambda = 2a$ で、結合交替のある格子と同じ周期で電子系も疎密波を形成している。この様な疎密波は電荷密度波と呼ばれ、低次元物質の物性を考える上で重要な概念である。

一次元系では大きなゆらぎの効果により、相転移は明確な温度を示さず或る温度、一般には分子場近似から求められる転移温度とよく合う温度から、部分的に短距離秩序をもった他の相が現れ、完全な一次元系では絶対零度で、擬一次元系では有限温度で他の相の長距離秩序ができることは先に述べた。この様な点から考えると、ポリアセチレンでは室温以上で既に絶縁相の秩序状態にあることになる。パイエルス転移は転移に伴う電子系の安定化によるエネルギーの利得や、格子を歪ませるために必要なエネルギー等を要素に含む。ポリアセチレンの様に共有結合による強い結合系から成る場合、従来の低次元金属の概念をそのまま用いて議論するには問題があるように思われる。

#### § 4-4 ポリアセチレン膜の作製

本章で述べる実験に用いたポリアセチレン膜は総て白川等が開発した方法<sup>14),15)</sup>で作製したものである。

ポリアセチレンは図4-8に示す様な重合反応によって得られる。図中の $R$ はポリビニル主鎖の側鎖を表

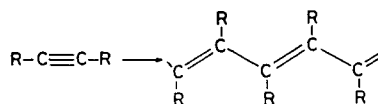


図4-8 アセチレンの重合反応



わすが、この位置に水素が配位したものがポリアセチレンである。この様な重合反応は触媒との接触によって起こり、触媒にはチーグラナーナッタ型のものを用いる。チーグラナーナッタ触媒は有機金属化合物（金属はI、II、III族のもの）と遷移元素化合物との錯体である。遷移元素の種類や二種化合物の混合比による触媒の活性度については神原等の詳しい報告がある<sup>38)</sup>。本実験に用いたポリアセチレン膜の作製にはテトラブトキシチタニウム  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$  + トリエチルアルミニウム  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  系の触媒を用い、 $-78^\circ\text{C}$  で重合を行った。以下にその方法を述べる。

触媒の溶媒にはトルエン或は *n*-ペプタンを用いた。溶媒は酸素と水分を充分取り除く必要があるため、ナトリウムと一緒にフラスコに入れ、不活性ガス流下で40時間以上還流を行ない、その後、同じく不活性ガス流下で蒸溜を行ない、初流及び残流をそれぞれ全体の約5分の1ずつ除いたものを用いた。溶媒の保存及び取扱いは総て不活性ガス中及び不活性ガス流下で行ない空気との接触を避ける必要がある。不活性ガスにはアルゴンガスを用いたが、図4-9に示すような配管系を

通して用いた。トラップはメタノール+ドライアイスに浸した。 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  及び溶媒は下記の割合で混ぜた。

|                                      |                  |
|--------------------------------------|------------------|
| 溶媒                                   | 20 ml            |
| $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ | 3.4 ml (10 mmol) |
| $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  | 3.8 ml (40 mmol) |

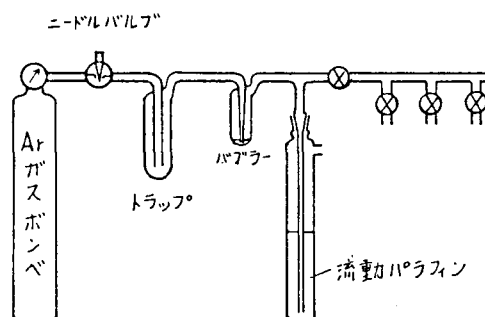


図4-9 アルゴンガス配管系

初めに溶媒を反応器に入れ、それから  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  を入れよく攪拌し、反応器ごとメタノール+ドライアイスに浸し充分冷却する。それから  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  を入れるが、この時発熱反応を伴うので、温度が上らないようにゆっくりと入れる必要がある。反応器内は事前にアルゴンガスで充分置換しておき、これ等の操作もアルゴンガス流下で行った。特に、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  は空気と接触すると発火し、場合によっては爆発する恐れがある。混合液は濃茶色になるが、使用する前に室温に戻し、錯体形成のために約1時間熟成を行なう。熟成中混合液は更濃くなり黒色に近くなる。アセチレンガスは市販のボンベ入りのものを用いたが、これ等は不純物としてアセトンを含むものが多いため、メタノール+ドライアイス温度のトラップを2回以上通してアセトンを除いてから液体窒素温度の溶器に固体にして集め、真空系に付けれるようにした。反応器は図4-10に示すような筒状のシュレン

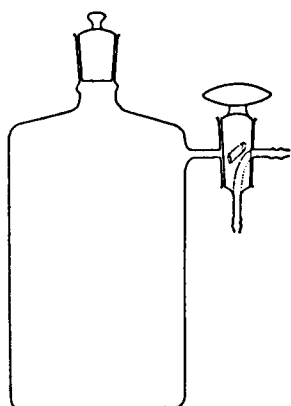


図4-10 重合反応に用いたシュレンケ型フラスコ

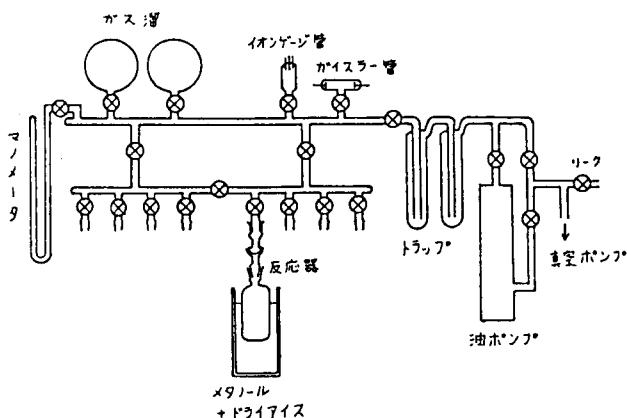


図4-11 重合反応に用いた真空系

ケ型フラスコで、側面に触媒を塗り、アセチレンガスを接触させると底面及び側面にポリアセチレンの膜ができる。フラスコに付いているコックはアルゴンガスを流入したり、フラスコ内を真空引きしたりするためのものであるが、コック自体の穴の中の空気も置換できるようにになっている。触媒の入った容器は、図4-11に示すような真空系に取り付ける。真空系はアルゴンガス系と繋ぎ、残留ガスの置換ができるようにした。反応器は取り付け後側面に触媒が塗布できるように、真空用ボルトジョイント或は蛇腹式のフレキシブル管を用いて取り付け約 $-78^{\circ}\text{C}$ に保った。アルゴンガスで置換された真空系を、 $10^{-3}$  torr.以下の圧力にした後、アセチレンガスを1気圧以下で充填し、その後反応器内へ入れて触媒と接触させた。アセチレンガスはマンメータを見ながら適当に補充し、1気圧弱に保った。成長する膜の厚さは、アセチレンガスの圧力と反応時間によって決まる。反応が終了するとアセチレンガスを回収し、アルゴンガスで満たして真空系から取り外し、アルゴンガスを流しながら触媒を回収し、精製した溶媒で触媒の色が完全になくなるまで濯を繰り返す。その後溶媒を入れたまま10時間以上放置する。この溶媒を回収するまで温度は反応時の温度を保った。その後アルゴンガスで乾燥して取り出す。

低い温度で作製した膜はシス型を多く含み、これを熱処理するとトランス型の部分が増えてくる<sup>15)</sup>得られた膜の熱処理前後の赤外吸収スペクトルを図4-12に示す。 $740\text{cm}^{-1}$ の吸収帯はシス型ポリアセチレンのC-H結合の面外変角振動によるもので<sup>36)</sup>熱処理後は非常に小さくなっている。また、 $1015\text{cm}^{-1}$ の吸収帯はトランス型ポリアセチレンのC-H結合の面外変角振動によるもので<sup>36)</sup>熱処理後は吸収が著しく増加している。これらの吸収帯の強度から試料中のシス型とトランス型の比を求めると<sup>15)</sup>熱処理前ではシス型が90%、

熱処理後（約 200℃、1 時間）ではトランス型が 87%であった。本章で述べる実験に用いた試料はシス型の試料を作り、トランス型のもはそれを真空中約 200℃で1時間以上熱処理して得られたものである。

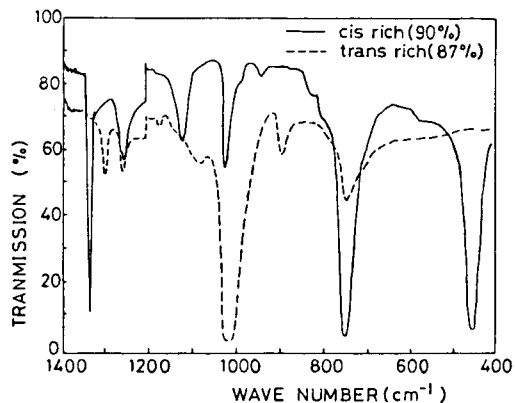


図4-12 熱処理前後のポリアセチレン膜の赤外吸収スペクトル  
(実線：熱処理前 破線：熱処理後)

## § 4-5 実験結果及び考察

### 4-5-1 電極材料とオーミック接触

厚さ 50～120 $\mu\text{m}$ のポリアセチレン膜の両面に電極を付け、 $(M_1 | PA | M_2)$ 構造 ( $M_1, M_2$  : 金属,  $PA$ : ポリアセチレン) にし、表面電流を除くためのガードリングを付けたものを電気伝導の測定の試料とした。

電極材料として金、アルミニウム、カーボンペイント及びインジウムを用いた。金やカーボンを電極に用いた場合、即ち  $(Au | PA | Au)$ 、及び  $(Au | PA | C)$ 構造では、電流-電圧特性は低電界ではオーミックな特性を示し、また極性の反転に対して対称である。図 4

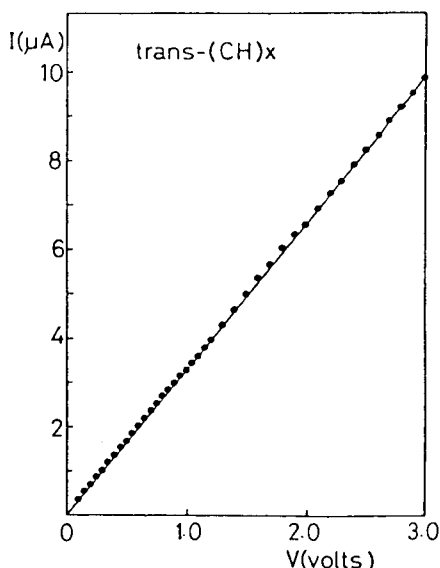


図4-13  $(Au | PA | Au)$  構造の試料の電流-電圧特性

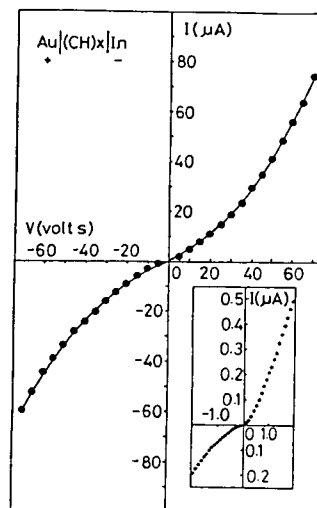


図4-14  $(Au | PA | Au)$  構造の試料の電流-電圧特性 挿入図は低電界 ( $V \leq 2$  ボルト) での特性

—13に(Au|PA|Au)構造の試料の電流—電圧特性を示す。これ等のことは、金やカーボンがポリアセチレン膜とオーミック接触を行っているか、或は整流接触を行っていてもその接触界面の影響が小さく、特性がポリアセチレン膜のバルクによって制限されていることを示している。

一方の電極が金で他方の電極にアルミニウムやインジウムを用いた場合、即ち(Au|PA|Al)や(Au|PA|In)構造の試料では、低電界に於いても非オーミックな特性が得られ、然も電極の極性に対して非対称な特性が得られた。図4-14に(Au|PA|In)構造の試料の電流—電圧特性を示す。整流性は(Au|PA|Al)構造よりも(Au|PA|In)構造の試料の方が大きい。これは無添加のポリアセチレン膜はP型であるので、<sup>16),17)</sup> 比較的仕事関数の小さなアルミニウムやインジウムがポリアセチレン膜と整流接触を形成しているためと考えられる。整流比は小さく、特に高電界では比が小さくなる。低電界に於いてもショットキー型ダイオードの式、 $J = J_0 \exp(qV/kT)$  (ここで  $J_0 = AT^2 \exp(-q\Phi_B/kT)$  で  $A$  は定数、 $q$  は電子電荷、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度及び  $\Phi_B$  はショットキー障壁の高さである) に合わない。図4-15に正負両バイアスの  $\log$ — $\log$  プロットを示

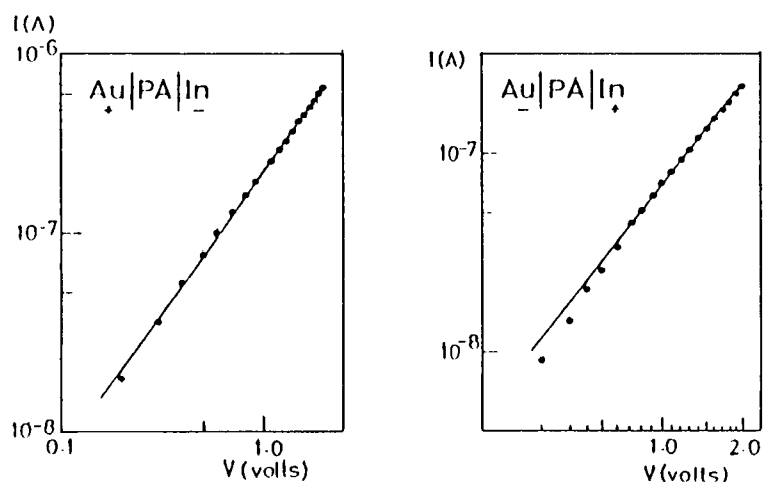


図4-15 正バイアス(左)と逆バイアス(右)の  $\log I$  vs.  $\log V$  プロット

す。正バイアスでは全測定範囲でよい直線性を示しており、逆バイアスでも約1V以上では直線性を示している。これ等のことから、この特性はトラップされたキャリアによる空間電荷制限電流による特性で、また、高電界において整流比が著しく小さいことから、逆バイアス特性は小数キャリアによるものではなく、ポリアセチレン膜のバルクの影響が大きいと考えられる。

以上の結果より、無添加のポリアセチレン膜に対してアルミニウムやインジウムは整流接触を形成することがわかり、また金やカーボンについては、厚さ  $50 \mu\text{m}$  以上のポリアセチレン膜では接触界面の影響が見られず、オーミック接触を形成している可能性を示している。

#### 4-5-2 ポリアセチレン膜中の電気伝導

トランス型のポリアセチレン膜の導電率は室温で  $10^6 / \Omega \cdot \text{cm}$  のオーダーで、シス型ではそれよりも3~4桁小さい。シス型の試料を真空中で温度を上げてゆくとトランス型に変化することは先に述べたが、その過程での導電率の変化を図4-16に示す。室温から約60

℃までは活性化エネルギー約  $0.35 \sim 0.5 \text{ eV}$  で変化する。然し、 $60^\circ\text{C}$  付近から導電率の変化に異常が現れ、約  $180^\circ\text{C}$  まで急激に増加する。それ以上の温度では再び緩い活性化型の変化を示す。降温時には全温度範囲で活性化エネルギー  $0.4 \sim 0.5 \text{ eV}$  で変化する。

白川等は88%シス型の試料を  $75^\circ\text{C}$  で熱処理すると100分後に約64%に減少することを赤外吸収スペクトルの測定で観測しており、図で見られる約  $60^\circ\text{C}$  から始まる導電率の変化の異常は、シス型からトランス型への異性化が始まる温度に対応しているものと考えられる。そして  $180^\circ\text{C}$  くらいでは殆どがトランス型になっており、降温中の特性はトランス型のポリアセチレン膜の特性を示していると考えられる。然し、この実験のように電極を付けたままで熱処理を施したものは、熱処理後に電極を付けて測定した場合に比べ導電率は小さく、その温度特性に於

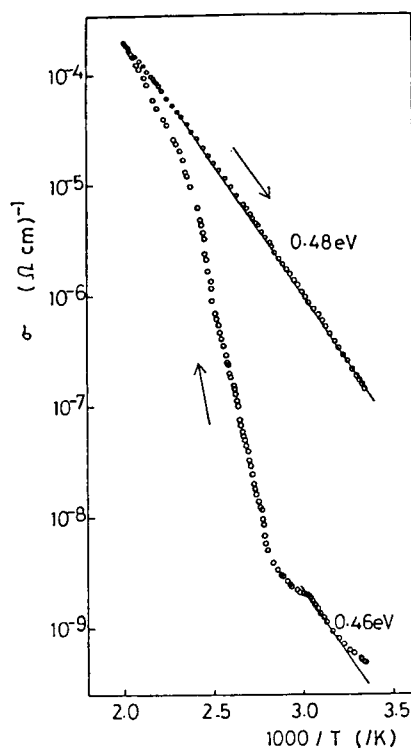


図4-16 シス型ポリアセチレン膜の昇温中の導電率の変化及びその後の降温中での変化

いても活性化エネルギーが大きな値を示す傾向がある。これは、熱処理による異性化の過程で膜内の分子鎖或はファイバのパッキングの様子が変わるので、電極を付けたまま異性化を行うと試料と電極の異面付近にストレスが生じているためと考えられる。そこで、以後トランス型の試料を用いた実験では熱処理後に電極を付けたものを用いている。

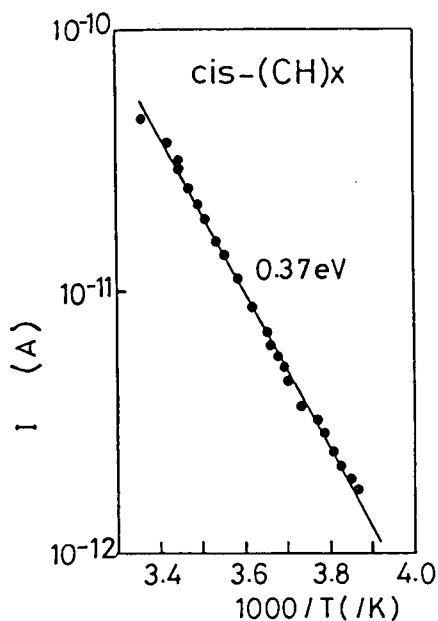


図4-17 シス型ポリアセチレン膜の導電率の温度依存性

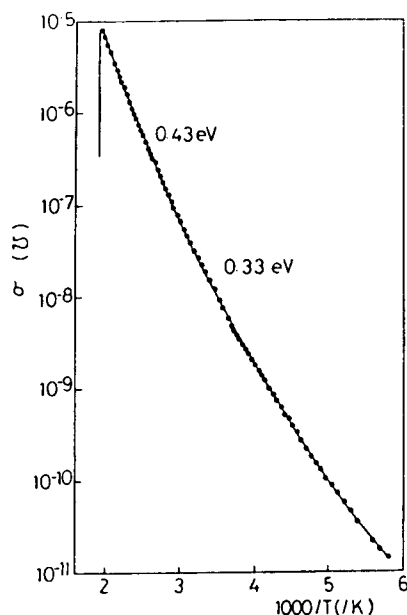


図4-18 トランス型ポリアセチレン膜の導電率の温度依存性

図4-17にシス型ポリアセチレン膜の260~300Kの温度範囲に於ける導電率の温度依存性を示す。この温度範囲では良好な直線を示し、活性化エネルギーは約0.37 eVである。また、170~250 Kの温度範囲型トランス型ポリアセチレンの導電率の温度依存性を図4-18に示す。この様に広い温度範囲では  $\log \sigma$  vs.  $1/T$  プロットに対して直線性を示さず、緩やかな曲線を示す、室温付近での見かけ上の活性化エネルギーは約0.33 eVを示しており、シス型の場合と比べると少し小さな値を示す。約250°Cで導電は急激に減少し始め、一端減少した導電率は温度を下げて回復しない。白川等が測定した示差熱分析の結果では280~350°Cで大きなピークを示し<sup>15)</sup>これは水素原子の離脱を伴う分子鎖間の架橋反応に因るものであると述べている。約250°Cに於ける導電率の急激な変化はこのピークの立上りの温度に一致している。ポリアセチレンのように本質的には一次元的な電気伝導を行う物質では、結晶の構造変化や格子欠陥等に対し電気伝導は極めて敏感である。先に述べたシス-トランスの異性化の場合でも、この架橋反応の場合でもその変化が起こる立上りの温度に於いて導電率は敏感に反応している。

ハロゲンをドーブしたポリアセチレン膜では導電率の温度依存性がMottの *variable-range hopping* 伝導の3次元の場合に能く合うことがペンシルバニア大学のグループに

よって報告されている。<sup>19)</sup> 彼等は無添加の試料についても同様な結果を示しているが、これについては測定温度範囲が狭く、その温度依存性は明確ではない。

図4-18で示した導電率の温度依存性を  $\log \sigma$  vs.  $1/T^{1/4}$  でプロットすると図4-19に示すように、かなり広い温度範囲で良い直線性を示す。一次元的な *variable-range hopping* 伝導の式  $\log \sigma \propto$

$1/T^{1/2}$  よりも三次元的な伝導に対する式に能く合うことについては以下の3つの場合が考えられる。第1にはファイバ内で3次元的な伝導を行っている場合である。ファイバ間の移動は膜の構造上ファイバ

間の境界部以外では考えられないので、ミクロな3

次元伝導を考えればファイバの大きさよりはかなり小さなスケールで、ファイバ内の格子欠陥や不純物の準位をホッピングしながら3次元的に運動している場合である。然しこの場合は、ファイバ間の境界部がファイバ内の格子欠陥等に比べ電気伝導に対し、同程度或はそれ以下の影響しか与えていないことになるので、その妥当性の検討が必要である。第2には、ファイバが無秩序に絡み合っていることから、ファイバの境界等がホッピングサイトになっている場合が考えられるが、このような場合、ファイバの長さと同程度の距離間をホッピングすることになり、ホッピング距離の妥当性に問題があるように思われる。第3には、粉末状の金属中の電気伝導で見られるような同様な関係式を満たす場合である。<sup>39)</sup> この場合は、関係式は同じであるが伝導機構は全く異なる。金属性高分子 (SN)x の多結晶質膜に於いても  $\log \sigma \propto 1/T^{1/4}$  の関係式が成り立ち、このモデルの妥当性が議論されている。<sup>40)</sup>

外部から電界を加えない内部効果である熱起電力効果は、試料内のキャリアの挙動に関して有意義な情報を与えてくれる。70～220℃の温度範囲で熱起電力を測定した。試料中の温度差は常に1度で温度の傾きを反転させながら測定し、電気的なドリフトを除いている。その測定結果を図4-20に示す。ペンシルバニア大学のグループは、ハロゲンのドーパ量の異なるポリアセチレン膜の熱起電力効果の温度依存性を測定し、その中で無添加の試料については220～300 Kの温度範囲で殆ど温度に依存しない特性を報告している<sup>22)</sup>。

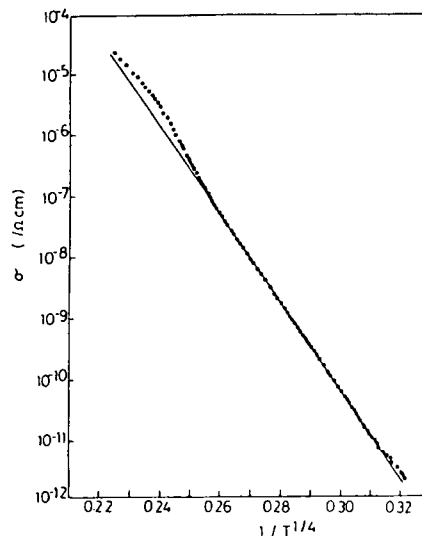


図4-19 導電率の温度依存性の  $\log \sigma$  vs.  $1/T^{1/4}$  プロット

然し、70~220℃の温度範囲では、図に示すように温度の上昇に伴って熱起電力が増加する特性が得られた。任意の状態密度分布をもつ物質の熱起電力及び導電率は次の式で表される。<sup>41), 42)</sup>

$$S(T) = \frac{E - E_F}{eT} \frac{\sigma'(E, T)}{\sigma(T)} \frac{f}{E} dE \quad (4-1)$$

$$\sigma = - \sigma'(E, T) \frac{f}{E} dE$$

ここで、 $\sigma'(E, T) = eN(E)\mu(E, T)$

また、 $f$ はフェルミ分布関数、 $E_F$ はフェルミエネルギー、 $N(E)$ は状態密度、及び $\mu(E, T)$ は移動度である。この式に於いて $N(E)$ と $\mu(E, T)$ がわかれば $\sigma(T)$ と $S(T)$ は求められる。*variable-range hopping*の場合は、

$$S(T) = \frac{1}{2} \frac{k}{e} \frac{W^2}{kT} \left( \frac{d \ln N}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (4-2)$$

で与えられる。<sup>43)</sup>ここで $W \sim k(T_0 T^3)^{1/4}$ で、 $T_0$ は導電率を表わす式 $\sigma \propto \exp(-T_0/T)^{1/4}$ で定義される量である。従って $S(T) \propto T^{1/2}$ となり、実験結果と合わない。導電率の $1/T^{1/4}$ 依存性は*variable-range hopping*以外の機構に於いても、ギャップ内準位の密度分布の条件によっても起る可能性もあり、また先に述べた $(SN)_x$ 蒸着膜のような多結晶質膜でも見られる。従って、ポリアセチレン膜の場合、少なくとも70℃以上の温度では別の機構による伝導を起っていると考えられる。

ドーピングしたポリアセチレン膜では、膜中のキャリアの移動度は約 $1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であると見積られている。<sup>16)</sup>この値を導電率が $10^{-5} \sim 10^{-6} / \Omega \cdot \text{cm}$ である無添加の試料に当てはめると、キャリア濃度が $10^{13} \sim 10^{14}$ のオーダーになり、極めて小さな値になることから、無添加の試料ではドーピングされた試料中よりもかなり小さな移動度をもつことが予想される。移動度がこの様に制限されている要因としては、先に述べた架橋反応による格子不整を僅かに導入することによる導電率の著しい減少からも解るように(図4-21参照)格子不整が一番大きな原因になっていると考えられる。ポリアセチレン膜の構造から考えて、ファイバ間

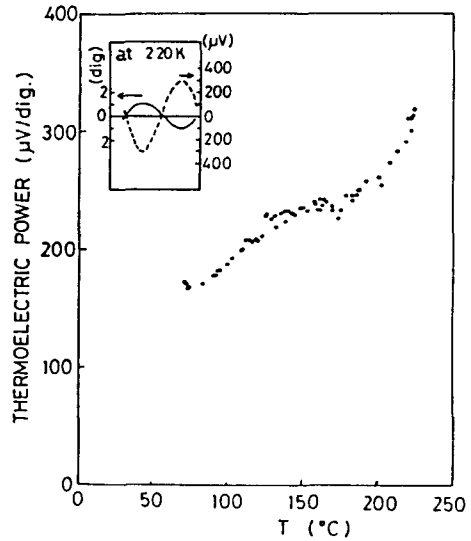


図4-20 トランス型ポリアセチレン膜の熱起電力効果の温度依存性



の境界や分子鎖の切断箇所等が導電率を制限しているものと考えられる。このような物質で、ドーピングにより  $10^2/\Omega \cdot \text{cm}$  以上の導電率が得られたり、ドーピングした試料中の移動度が無添加の試料の場合よりも大きな移動度が見積られたりすることは考え難いように思われるが、前章で述べた、フタロシアニンや  $(SN)_x$  の多結晶質膜へのハロゲンのドーピング効果で観られたように、ポリアセチレン膜に於いても、ドーピングされたハロゲンや五フッ化砒素等は母体との錯体形成により、キャリアを作り出すばかりでなく、ファイバの境界等の欠陥部に於いて、そのポテンシャルを下げ、キャリアの移動度を大きくしていることは充分考えられる。

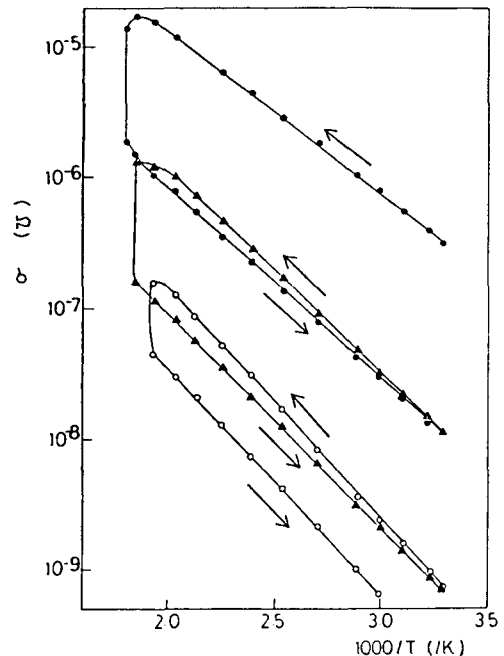


図4-21 室温から約250°Cの間の温度サイクル中の導電率の変化

#### 4-5-3 ポリアセチレン膜の光導電特性

ポリアセチレン膜の光電流は、その伝導機構のせいか極めて小さい。即ち、前節で考えたような電気伝導機構では、光によってできたキャリアも格子欠陥等で動きが制限され、寿命が尽きるまでの時間に飛び越えられるポテンシャル障壁の数が少ないか、或は格子欠陥等自体が再結合中心になっているためと考えられる。電氣的性質を調べる実験では、酸素の影響を避けるため試料を真空中に置いて測定するが、光電流の測定では真空中よりも空気中の方が大きな光電流が得られた。その理由についてはよく分らないが、多結晶質膜へのハロゲンドーピングの場合と同様に、膜中に入った酸素がファイバ間の電位障壁を下げて、移動度を大きくしているか、或は何らかの理由で光生成キャリアの再結合速度を小さくしているためと考えられる。この様に空気中に曝すことによって増加した光電流は、真空中に戻すと再び小さくなる。図4-22に空気中で測定した光導電スペクトルを示す。光導電スペクトルは膜の吸収スペクトル<sup>28)</sup>とは全く異なるスペクトルを示している。吸収スペクトルは吸収端より急激に立ち上がり、ピークを示し、その後ゆるやかに減少し、次元自由電子モデルで求められる状態密度分布をよく反映したスペクトルを示す。然し、光導電

スペクトルはその様な傾向を示さず、どちらかと言えば、3次元的な状態密度分布に近いスペクトルを示している。また、400 nm付近での急激な増加は、複数のエネルギーバンドが関与しているように見える。吸収スペクトルではこの様な傾向は見られず、また、エネルギーバンド構造の理論計算から求められた状態密度分布にもこの様な低いエネルギーの所でのバンドの重なりはない。<sup>29), 30)</sup> 従って、吸収スペクトルと全く異なる光導電スペクトルは、複雑な伝導機構に於ける光の侵入深さと、キャリアの

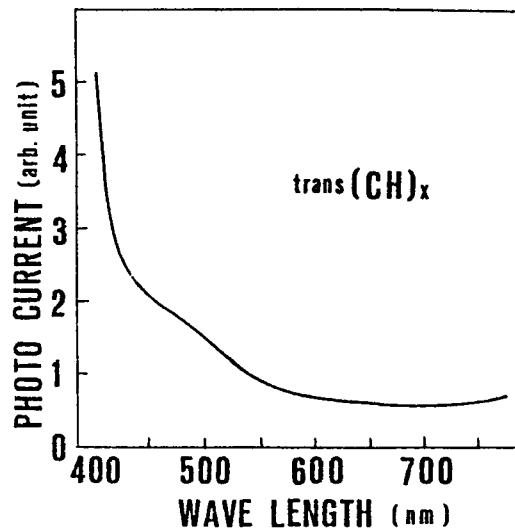


図4-22 トランス型ポリアセチレン膜の光導電スペクトル

寿命や再結合機構の深さ依存性との兼合いか、或は試料の膜厚の差による質的な違いによるものと考えられる。

ポリアセチレン膜の光導電効果及びそのシス型とトランス型の違いについては、ソリトンの概念を用いた説明がなされている報告もある。然し、緒論で触れたように、ここでも一電子的な振舞いを念頭において説明している。

#### 4-5-4 高電界中での電気伝導機構

ポリアセチレン膜の電流-電圧特性は低電界ではオーミックな特性を示すことを4-5-1で示した。然し、高電界では図4-24に示すように、非オーミックな特性が得られた。

4-5-2で述べた電気的性質から考えて、ポリアセチレン膜のような物質に於いて、高電界でこの様な特性が得られる場合としては、空間電荷制限電流か、或は格子欠陥やフェイバの境界等のポテンシャルで制限されている電界放出電流、或はトンネリング伝導等が考えられる。297K、250K、200K及び140Kでの電流-電圧特性を図4-23に示す。約10V ( $1.2 \times 10^3$  V/cm) でオーミックな特性から非オーミックな特性へ移る。この様な高電界での特性が空間電荷制限電流によるものと考え、 $\log I$  vs.  $\log V$  プロットで高電界側ほど傾きが大きくなっていることより、禁制帯中に於いてエネルギー的にかかなりの広がりをもったトラップ分布をもっていると考えられる。一方、この電流-電圧特性を

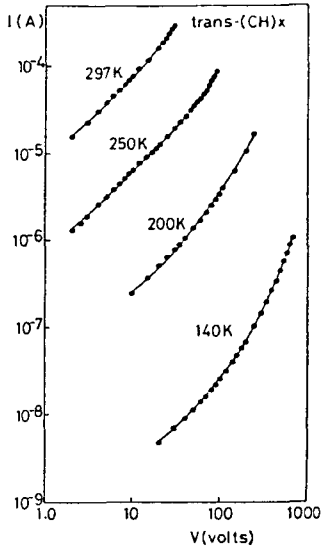


図4-23 トランス型ポリアセチレン膜の電流-電圧特性

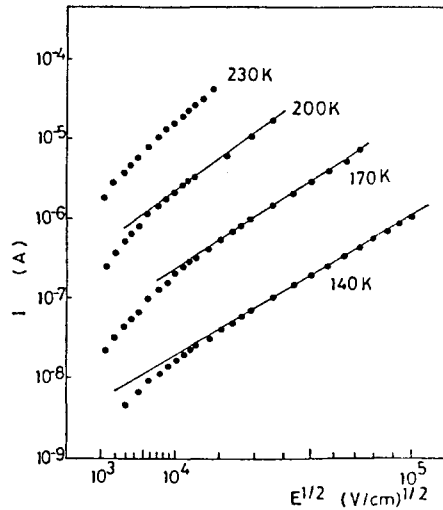


図4-24 電流-電圧特性の  $\log I$  vs.  $E^{1/2}$  プロット

$\log I$  vs.  $E^{1/2}$  でプロットすると、図4-24 に示すように高電界で良好な直線性を示す。この事は高電界では *Pool-Frenkel* 型の伝導を行っている可能性を示している。電極には金を使用しているので 4-5-1 で示したような、電極との接触部で制限されている特性、即ち *Schottky* 型の特性とは考えられない。*Pool-Frenkel* 型の電気伝導は、

$$I = I_0 \exp(\beta_{pf} E^{1/2} / kT) \quad \beta_{pf} = (e^3 / \pi \epsilon)^{1/2} \quad (4-4)$$

で表される。ここで、 $E$  は電界強度、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $e$  は電子電荷及び  $\epsilon$  は誘電率である。 $\log I$  vs.  $E^{1/2}$  プロットの傾きは  $\beta_{pf} / kT$  で、温度が高くなる程この傾きは小さくならなければならないが、実験結果と合わない。また 4-4 式で求めた誘電率は非常に小さく、実際の値を示さない。然し、ファイバ内の格子欠陥やファイバの境界等でキャリアを通り難くしているとすると、電界はこの様な所に強くかかり、外部電場によるポテンシャルは、この様な所でステップ状に近い形で変化する。従って、印加電圧を試料の厚さで割って求めた電界強度は、個々の格子欠陥やファイバの境界に加わる電界としてはかなりの過小評価になるため、小さな誘電率が求まるものと考えられる。そして、位置も高さもまばらなポテンシャル障壁によって制限されている電気伝導であれば、温度によっても有効に働く障壁も異なり、温度の上昇に伴って特性の傾きが小さくなることも考えられる。

電気伝導がファイバ中の格子欠陥やファイバ間の境界で制限され、高電界ではその様な

位置で電界放出による電流が流れるという電気伝導機構は、ポリアセチレンの分子構造及び膜中のファイバの構造等から考えても最も考え得る機構であり、また、本節を通して述べた電気的性質を最もよく説明し得るものである。

#### § 4-6 結 言

多結晶ポリアセチレン膜の電気的性質についてまとめると、次のように要約できる。

- 1) *P*型である無添加のポリアセチレン膜に対し、比較的仕事関数の小さなインジウムやアルミニウムは整流接触を形成し、一方、金やカーボンでは接触部の影響を示さなかった。
- 2) 熱によるシス型からトランス型への異性化の過程は電気伝導に顕著に現れ、異性化は約60℃で始まり、約180℃で殆どトランス型に転移していることがわかった。
- 3) 約250℃でポリアセチレンの電気伝導度が急激に減少することがわかった。他の実験データとの照合から、これは水素原子の離脱を伴う分子鎖間の架橋反応の始まりに対応するものと考えられることを示し、2)で述べた異性化やこの反応等の始まりに対し、電気伝導度は非常に敏感に反応し、反応開始温度が正確に求められることを示した。
- 4) ドープされたポリアセチレン膜で見られた  $\log \sigma \propto 1/T^{1/4}$  の関係は無添加の試料に於いても広い温度範囲で成り立つことがわかった。また、340K以上の温度で、温度の上昇に伴って増加する熱起電力が観測され、小さなとも、この温度範囲では  $\log \sigma \propto 1/T^{1/4}$  関係から期待される *variable-range hopping* 伝導や、また、バンドモーションとも異なる伝導機構であることが示唆された。
- 5) 真空中から空気中へ試料を曝すことにより光導電率が増加することがわかった。また光導電スペクトルは吸収スペクトルの形と全く異なる様相を示すことが分った。
- 6) 電流-電圧特性で低電界ではオーミックな特性が得られ、高電界では非オーミックな特性が得られた。 $\log I$  vs.  $E^{1/2}$  プロットに於いて良い直線性が得られ、*Pool-Frenkel* 型の電気伝導を行っている可能性が示された。

多結晶質ポリアセチレン膜はその構造上の複雑さから、電気的性質も極めて複雑である。このような複雑な性質の試料の電気的性質を理解しようとする場合、時には結晶の概念を用い、時にはアモルファスのような物質の概念で理解しがちである。然し、ミクロな格子欠陥からファイバ間の境界等のマクロな欠陥が入り混ったような試料に於いては、一つの試

料においても調べる性質によって結晶と同様であったり、それ等のどれとも異なる様相を示したりする。従って、この様な試料の電気伝導機構を調べるにも、非常に多様な実験が必要である。ポリアセチレン膜の応用性が問われている現在、より広範囲な実験が期待される。

#### 参 考 文 献

- 1) 井口洋夫、中田一郎、旗野昌弘；有機半導体〔共立出版〕（1966）
- 2) *A. Epstein and B. S. Wildi ; J. Chem. phys.* 32 (1960) 324 .
- 3) *D. D. Eley, G. D. Parfit ; Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 79
- 4) *Y. Ooshika ; J. Phys. Soc. Japan* 12 (1957) 1246.
- 5) *Y. Ooshika ; J. Phys. Soc. Japan* 14 (1959) 747.
- 6) *A. A. Ovchinnikov, I. I. Ukrainskii and G. V. Kventsel ; Sov. Phys. Vsp*  
15 (1973) 575.
- 7) *M. Kentesz, J. Koller and A. Azman ; J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1180.
- 8) *M. Kentesz, J. Koller and A. Azman ; J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2779.
- 9) *P. Tavan and K. Schulten ; J. Chem. Phys.* 70 (1979) 5407.
- 10) *Ed. J. E. Katon ; Organic Semiconducting Polymers [MARCEL DEKKER  
INC.]* (1970)
- 11) *M. Hatano, S. Kambara, and S. Okamoto ; J. Polym. Sci.* 51 (1961) S 26
- 12) 旗野昌弘；工業化学雑誌 65 (1962) 723.
- 13) *D. J. Berets and D. S. Smith ; Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 823.
- 14) *T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*  
12 (1974) 11.
- 15) *T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*  
13 (1975) 1943.
- 16) *C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa  
E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid ; Phys. Rev. Lett.*  
89 (1977) 1098.

- 17) C.K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger ; *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 18.
- 18) C.K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa ; *J. Am. Chem. Soc.* 100(1978)1013.
- 19) C.K. Chiang, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis and A. G. MacDiarmid, ; *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5098.
- 20) B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, A. Pron and A. G. MacDiarmid ; *Phys. Rev.* 20 (1979) 223.
- 21) M. Ozaki, D. L. Peebles, B. R. Weinberger, C. K. Chiang, S. C. Gau, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid ; *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 83.
- 22) Y.W. Park, A. Denestein, C.K. Chiang, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid ; *Solid State Commun.* 29 (1979) 747.
- 23) K. Seeger, W. D. Gill, T. C. Clarke and G. B. Street ; *Solid State Commun* 28 (1978) 873.
- 24) J. F. Kwak, T. C. Clarke, R. L. Green and G. B. Street ; *Solid State Commun.* 31 (1979) 355.
- 25) T. Tani, P. M. Grant, W. D. Gill, G. B. Street and T. C. Clarke ; *Solid State Commun.* 33 (1980) 499.
- 26) C. R. Fincher, Jr., M. Ozaki, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid ; *Phys. Rev.* 19 (1979) 4140.
- 27) T. Yamabe, K. Tanaka, H. Teramae, K. Fukui, A. Imamura, H. Shirakawa and S. Ikeda ; *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) L. 257.
- 28) C. R. Fincher, Jr., M. Ozaki, M. Tanaka, D. Peebles, L. Lauchlan, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid ; *Phys. Rev.* 20 (1979) 1589.
- 29) T. Yamabe, K. Tanaka, H. Teramae, K. Fukui, A. Imamura, H. Shirakawa and S. Ikeda ; *Solid State Commun.* 29 (1979) 329.
- 30) P. M. Grant and I. P. Batra ; *Solid State Commun.* 29 (1979) 225.
- 31) R. V. Kasowski, Ed Caruthers and W. Y. Hsu ; *Phy. Rev. Lett.* 44 (1980) 676.
- 32) W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger ; *Phy. Rev. Lett.* 42 (1980) 1698.

- 33) *Y. Tomkiewicz, T. D. Schultz, H. B. Broom, T. C. Clarke and G. B. Street ; Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1532.
- 34) 白川英樹, 谷俊朗 ; 固体物理 14 (1979) 1532.
- 35) *W. A. Little ; Phys. Rev.* 134 (1964) A1416.
- 36) *H. Shirakawa and S. Ikeda ; Polym. J.* 2 (1971) 231.
- 37) *R. H. Baughman, S. L. Hsu, G. P. Pez and A. J. Signorelli ; J. Chem Phys.* 68 (1978) 5405.
- 38) 神原周, 旗野昌弘, 細江竜男 ; 工業化学雑誌 65 (1962) 720.
- 39) *B. Abeles, Ping Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie ; Adv. Phys.* 24 (1975) 407.
- 40) *W. Beyer, W. D. Gill and G. B. Street ; Solid State Commun.* 27 (1978) 343.
- 41) *M. Cutler and N. F. Mott ; Phys. Rev.* 181 (1969) 1336.
- 42) *H. Fritzsche ; Solid State Commun.* 9 (1971) 1813.
- 43) *N. F. Mott and E. A. Davis ; Electronic Processes in Non-Crystalline Materials [Clarendon Press] 1979.*

## 第 5 章 半導電性及び導電性有機材料の工学的応用

シリコン、ゲルマニウム及び一部の化合物半導体を中心とした半導体材料の発展の中で、有機半導体材料は新しい電子素子を生み出す材料として有望視されてきたが、現在その応用例は極めて少ない。然し、写真の増感剤、電子写真の感光板等には積極的に取り入れられ、また、液晶表示素子や有機色素レーザー等に見られるように、有機物質の特徴を生かした応用例もあり、今後の成果が大いに期待できる。以下に半導電性及び導電性有機材料の工学的応用をいろいろな面から考え、その応用性について述べ、その中で本研究の成果を踏まえて、各材料の応用について考えてみる。

有機色素の応用は上で述べたように増感剤、感光体及び発光体として用いられているように、最も応用性に富む分野である。近年特に、電子写真の感光材料を有機物質に求める気運が高まっている。既に *PVK* (ポリビニルカルバゾール) と *TNF* (トリニトロフルバレン) の錯体や、フタロシアニンを感光材料に用いた電子写真が実用化されている。今後カラーコピーや半導体レーザーを用いた電子写真の進歩に伴って、多様で、且つ特徴的な感度特性をもつ有機感光材料の開発が重要になってくるであろう。また、フタロシアニンやメロシアニン系の有機色素を用いた光電変換素子や、*PVK* 等と色素を組み合わせた機能分離型の光電変換素子等の研究も最近盛んである。この種の光電変換素子は、特徴的な光吸収スペクトルや低いキャリアの移動度等に因り、白色光に対する高変換効率へ向けての開発には困難が多く、むしろ、レーザー等の特殊光源に対する光検知素子としての応用が期待できる。本研究第 2 章で述べた *SiPc* 及び *GePc* は分子面に垂直に伸びた 2 つの配位座への結合原子及び分子をいろいろ変えることにより、諸特性に対する柔軟性が期待でき、上で述べたような応用例に適していると思われる。*GePc* はその溶液のスペクトルに於いて、 $700\text{ cm}^{-1}$  付近で強い吸収があり、ルビーレーザーの *Q* スイッチ用の材料として適しており、既に応用された例がある。また本研究で明らかになったように、*SiPc* は酸素ガスの電気伝導に及ぼす影響が他のフタロシアニンよりも顕著であるので、酸素ガスのセンサーとして適しているし、また、青緑色の鮮やかな色彩をもっているので半導電性顔料としても有利である。これ等の多彩な性質を考えると、塩素以外の原子或は分子と結合した多様な *SiPc* 及び *GePc*、及び  $(-SiPc-O-)_x$  等多量体の諸性質の解明が期待される。

導電性有機物質の多くは一次元的な電気伝導を行なう為、主に物理的な興味から研究



されており、今日の低次元物性の分野を築いてきた。今のところ積極的な応用例は見当たらないが、低次元金属膜ができれば偏光特性の利用が考えられるし、非常に波長の短い電磁波に有効な回折格子等への応用が考えられる。また、有機物質の熱的な不安定性を利用してレーザー記録用フィルムへの応用も考えられる。更に、一次元金属の金属-絶縁体転移を利用した温度変化によるスイッチ等も考えられるが、現在の数限られた材料の中から此等の応用に期待できるものは殆どない。本研究で述べたフタロシアンニンへのハロゲンのドーピングで見られたように、僅かなハロゲンのドーピングにより導電率が大きく変化することを利用すれば、ハロゲンガスの高精度な検知ができる。ハロゲンをドーピングすることにより導電率が大きく変化する有機結晶は多いが、無添加時及び添加時の導電率の値や熱的、化学的な安定性等を考えるとフタロシアンニンは最適である。

有機高分子ポリアセチレンはトランス型で  $1.85 \text{ eV}$ 、シス型で  $1.78 \text{ eV}$  のバンドギャップを持ち、また比較的幅広いバンドを持つ半導体である。然も、膜状で得られ、有機高分子特有の可撓性を備えていること、更にドーピングにより絶縁体から金属の範囲で導電率が制御できる事等から、ユニークな電子材料としてその応用性も期待されている。 $P$ 型と  $n$ 型試料を圧着して得られたダイオードは良好な整流特性を示し、ドーピングの制御を上手く行えば電子回路素子へも応用できる可能性がある。また、太陽電池への応用は、近年太陽光エネルギーの利用が叫ばれている中で大いに期待されている。現在、 $P$ 型試料に *Schottky* 接合を設けた試料や、 $n$ 型の  $Si$  や  $GaAs$  の上に  $P$ 型のポリアセチレンを着けた異種接合型の試料について、それ等の特性が調べられている。ポリアセチレン膜で良好な光電変換素子ができれば、廉価で広面積なものができ、輸送もロール状に巻いて行え、廃棄も燃せば二酸化炭素と水になるので簡単で無公害である。ポリアセチレンは半絶縁性材料としても有望である。高電圧用ケーブルで空間電荷による絶縁被膜の劣化が問題になっており、それを防ぐ為に絶縁層の中に半絶縁層を設け、電界の片寄りを防ぐことが考えられているが、その半絶縁材料として適当なものがなかった。ポリアセチレン膜は高分子特有の可撓性及び軽量性を備えており、導電率もアンモニアのドーピングにより、トランス型でも  $10^{10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程に下り、また、本研究の第4章で述べたように、熱処理により絶縁体のオーダーまで下げることができるので格好の材料と言える。

半導電性及び導電性有機電気材料は、上で述べたようにいろいろな応用が考えられているにも拘らず、その応用例は極めて少ない。その原因としては、安定性や信頼性等でまだ

未解決な問題があることが第1に挙げられるが、この事は、従来の無機材料の代替材料としての応用を考える場合に、その取扱いや信頼性等の点で欠点が目立ち易い事にも困っていると思われる。有機電気材料は多くの点で無機材料と異なる特徴をもつものであるので、無機材料の代替材料としてでなく、その特徴を生かした新しいタイプの物への応用を考えてゆく必要がある。

## 第 6 章 結 論

本研究では、4 価の原子を中心に持つフタロシアニン、フタロシアニンとハロゲンの電荷移動型錯体及び共役二重結合鎖ポリアセチレン膜の電氣的性質及び光学的性質について実験及び考察を行ってきた。第 2 章から第 4 章までの結果を総括した結論を以下に述べる。

- 1) 中心に 4 価の珪素或はゲルマニウムが配位したフタロシアニンに於いて、中心の 6 配位構造に起因する  $\pi$  電子系の対称性の低下に因ると考えられる吸収帯の分裂が溶液の吸収スペクトルで見られた。
- 2) *GePc* 蒸着膜の吸収スペクトルに於ける熱処理効果に於いて、結晶構造相転移に伴い、他のフタロシアニンの場合と比べ著しい変化が観られ、分子面と垂直方向に結合している塩素原子が結晶中の分子間相互作用に大きな影響を及ぼしている為と考察された。
- 3) *SiPc* が *CuPc* や *GePc* 等と比べ 3~4 桁大きな導電率をもち、また、その温度依存性も特徴的であることがわかった。その原因としては、*SiPc* 固有の性質でなく、不純物として結晶中に入り込む酸素の影響が他のフタロシアニンの場合より大きいためであることがわかった。
- 4) フタロシアニンにハロゲンをドーピングすることにより、電荷移動型錯体が形成され、導電率が著しく増加し、それに伴ってその活性化エネルギーが減少することが見い出された。
- 5) フタロシアニンとハロゲンの錯体形成には、フタロシアニンの  $\pi$  電子系が重要な役割を果たしていることが、ドーピング前後の蒸着膜の吸収スペクトルの比較からわかった。
- 6) フタロシアニン-ハロゲン錯体中では、キャリアが正孔であることが熱起電力効果からわかった。また、その正孔の移動度が元のフタロシアニン結晶中に比べかなり小さくなっていることがホール効果の実験からわかった。熱起電力の温度依存性や導電率の温度依存性の測定結果等から、此等の錯体中ではキャリアは無秩序に配列した不純物に因る局在化した状態間をホッピングしているものと考察された。
- 7) 中心に金属を持たず、結晶中での分子間相互作用が小さい為、金属フタロシアニンに比べ導電率の小さい無金属フタロシアニンにハロゲンをドーピングすると他のフタロシアニンよりも増加率が著しく大きく、 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  のオーダーのものが得られた。錯体形成に於ける  $\pi$  電子の役割等から、これ等の錯体中では錯体形成による分子間相互作用の

増加により、 $\pi$ 電子系による導電性のパスが形成されたためであると考察された。

- 8) 多結晶質のフタロシアニン蒸着膜及び金属性高分子  $(SN)_x$  の蒸着膜へのハロゲンのドーピングの実験より、ハロゲンは母体の物質と電荷の遣り取りを行って錯体を形成することによりキャリアを造り、導電率を増加させるとともに、その物質の粒子や錯等の境界に於いては、そこの電位障壁を低下させ、キャリアの移動度を増加させることによっても導電率を増加させていることがわかった。
- 9) 多結晶質ポリアセチレン膜には、比較的工作関数の小さなインジウムやアルミニウムは整流接触を形成し、金やカーボンを用いたものではオーミックな特性が得られた。
- 10) 熱によるシス型からトランス型への異性化の過程は電気伝導の変化に顕著に現れ、異性化の始まる温度が約  $60^\circ\text{C}$  であることがわかった。
- 11) 約  $250^\circ\text{C}$  でポリアセチレン膜の導電率の急激な減少が観られた。この変化が水素の離脱に伴う分子鎖間の架橋反応に因るものであることが考察された。
- 12) ドープしたポリアセチレン膜で報告されていた  $\log \sigma \propto 1/T^{1/4}$  の関係が、無添加の試料に於いても広い温度範囲で成り立つことがわかった。
- 13)  $200 \sim 300\text{K}$  で温度に依存しない熱起電力が報告されていたが、室温より高い温度では温度の上昇とともに増加する熱起電力が観測され、導電率の温度依存性から示唆された *variable-range hopping* の伝導モデルはこの温度範囲では妥当でないことが示された。
- 14) 電流-電圧特性に於いて、高電界では非オーミックな特性が得られ、 $\log I$  vs.  $E^{1/2}$  プロットに於いて良い直線性が得られた。このことから、高電界では *Pool-Frenkel* 型の電気伝導を行っていることが示唆された。

## 謝

## 辞

本論文を結ぶに当り、大阪大学在学中、終始御指導、御鞭撻を賜った犬石嘉彦教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行に際し、御指導、御教示を頂いた大阪大学吉野勝美助教授に深く感謝します。

富山大学在学中、懇切なる御指導を賜った市村昭二教授に深く感謝の意を表します。

筆者が大阪大学在学中、御指導を賜った木下仁志教授、西村正太郎教授、山中千代衛教授、藤井克彦教授、鈴木胖教授、横山晶弘教授、中井貞夫教授、三川礼教授 神林成和教授 黒田英三教授 に深く感謝します。

本研究を遂行する上で、多大なる御助言、御教示を賜った富山大学電子工学科 竜山智栄助教授、上羽弘助手、丹保豊和教務員、及び大阪大学電子工学科 白藤純副助教授、井上正崇助手、田口常正助手、金森敬一助手に深く感謝します。

本研究第4章で行ったポリアセチレン膜の研究に於いて、御多忙中にも関わらず、その作製法を懇切丁寧に御指導下さった東京工業大学 白川英樹助手（現筑波大学助教授）に心から感謝します。

本研究の一部は富山大学工学部卒業生 尾崎敏英君、尾家輝保君、佐藤弘君、及び大阪大学工学部卒業生 塩見琢也君及び塚俊彦君と共に行ったものであり、此処に記し深く感謝します。

本研究を通し暖かい励ましと御教示を頂いた大阪大学研究生 金基一氏及び奈良高専 京兼純講師に心から感謝します。また、大阪大学電気工学科犬石研究室の諸氏の協力に感謝します。

本論文作製に際し、励ましと御協力を賜ったシャープ技術本部中央研究所 猪口敏夫副所長、山内豊アモルファス半導体研究室長、及びアモルファス半導体研究室の諸氏に感謝します。

最後に、著者の研究活動に理解と援助を惜みず、無言で協力してくれた両親に心から感謝します。

## 発 表 論 文

- (1) *Influence of Halogen on Electrical properties of Phthalocanine ;  
Tech. Rept. Osaka Univ. 28 (1978) 427.*
- (2) *Influence of Halogen on Electrical and Optical Properties of  $(SN)_x$   
Polymer ; Tech. Rept. Osaka Univ. 28 (1978) 437.*
- (3) *Temperature Dependence of Electrical Conductivity of Halogen-Doped  
 $(SN)_x$  Polymer ; Jpn. Appl. Phys. 18 (1979) 841.*
- (4) *Electrical Properties of Phthalocyanine-Halogen Complexes ;  
J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 1887.*
- (5) *Non-Linear Current-Voltage Characteristic in Polyacetylene ;  
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 991.*
- (6) *Electrical Properties of Polyacetylene ; Tech. Rept. Osaka Univ.  
30 (1980) 95.*
- (7) *Electrical Conduction in Si- and Ge-Phthalocyanines ; Phys.  
Status Solidi ; Phys. State. Sol. (A) 59 (1980) 305.*
- (8) *Thermally Stimulated Current in Polyacetylene ; Jpn. J. Appl.  
Phys. 20 (1981) 867.*

## 学 会 発 表

- (1)  $Ge$ -,  $Si$ -フタロシアニンの単結晶の生成とその電気的特性  
昭和50年度 総合研究(B) 層状半導体の電子物性 1976年1月
- (2)  $Ge$ -,  $Si$ -フタロシアニンの電気的特性(III)  
日本物理学会 応用物理学会北陸支部講演会 1976年
- (3)  $Ge$ -,  $Si$ -フタロシアニンの電気的特性(III)  
日本物理学会 1977年4月(5P-P-9)
- (4)  $Ge$ -,  $Si$ -フタロシアニンの電気的光学的性質  
日本物理学会 1977年10月(10P-S-2)
- (5) 沃素-フタロシアニン *complex* の電気的、光学的性質  
日本物理学会 1977年10月(10P-S-3)
- (6)  $(SN)_x$  蒸着膜の電気的・光学的性質(III)  
日本物理学会 1977年10月(10a-S-4)
- (7)  $(SN)_x$  ポリマーの電気的性質(III)  
電気学会 1977年11月(G5-8)
- (8) ハロゲン-フタロシアニン *complex* の電気的・光学的性質(III)  
日本物理学会 1978年3月(31P-CK-9)
- (9)  $(SN)_x$  の電気的・光学的性質に及ぼすハロゲンの影響  
日本物理学会 1978年3月(31P-CK-9)
- (10) ハロゲン-フタロシアニン *complex* の電気的・光学的性質(III)  
日本物理学会 1978年10月(5P-AE-11)
- (11)  $(SN)_x$  高分子の電気的・光学的性質(IV)  
電気学会 1978年10月(G5-8)
- (12)  $(SN)_x$  の電気的性質に及ぼすハロゲンの影響(III)  
日本物理学会 1978年10月(6a-AE-7)
- (13) *Polyacetylene* の電気伝導  
日本物理学会 1979年4月(2P-GC-7)

- (14)  $(SN)_x$ の電氣的性質に及ぼすドーピングの影響(III)  
日本物理学会 1979年4月(2a-GC-13)
- (15)  $(SN)_x$ 高分子電氣的・光學的性質  
電気学会 1979年4月(208)
- (16) *Polyacetylene*の相転移と電気伝導  
日本物理学会 1979年10月(2P-N-1)
- (17)  $(SN)_x$ の電氣的性質に及ぼすドーピングの影響(IV)  
日本物理学会 1979年10月(2a-N-5)
- (18) 高分子電導体 -  $(CH)_x$ ,  $(SN)_x$ の物性  
応用物理学会シンポジウム「高分子の電気物性」1979年10月(2PG5)
- (19) ポリアセチレンの高電界電気伝導と絶縁破壊  
第12回電気絶縁材料シンポジウム (I-7)
- (20) ポリアセチレン膜中の電気伝導  
日本物理学会 1980年3月(30PQ-2)
- (21) 導電性高分子の高電界電気伝導  
日本物理学会 1980年3月(30PQ-3)
- (22) 導電性高分子の電気伝導：ポリアセチレン  
電気学会全国大会 1980年4月