



Title	ポリ-N-ビニルカルバゾールの光電導性に関する研究
Author(s)	岡本, 健一
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/434
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ポリ-N-ビニルカルバゾールの
光電導性に関する研究

岡本健一

目 次

序 論	1
第 1 編 ポリビニルカルバゾールに於ける隣接カルバゾール環の相互作用	4
第 1 章 吸収スペクトル及びケイ光スペクトルから見た隣接カルバゾール環の相互作用	4
1 緒 言	4
2 実 験	5
2.1 実験に用いた化合物	5
2.2 ポリ-N-カルバゾリルエチルビニルエーテルの合成	7
2.3 測定方法	8
3 結果と考察	8
3.1 UV吸収スペクトル	8
3.2 ケイ光スペクトル	11
4 総 括	15
第 2 章 ポリビニルカルバゾールフィルムに於ける 1 重項-1 重項励起エネルギー移動	16
1 緒 言	16
2 実 験	17
3 結果と考察	17
4 総 括	20
第 3 章 ポリビニルカルバゾールと各種アクセプターとの電荷移動スペクトルからみた隣接カルバゾール環の相互作用	20
1 緒 言	20
2 実 験	21
3 結果と考察	22
3.1 CT吸収スペクトル	22
3.2 CT錯体の生成平衡, 生成熱および生成エントロピー	29
4 総 括	31
第 2 編 ポリビニルカルバゾールの光電導性	32
第 1 章 ポリビニルカルバゾールの暗電導性	32
1 緒 言	32
2 実 験	32
3 結 果	33

3.1	暗電流の時間依存性	33
3.2	暗電流の電圧依存性	34
3.3	暗電流の温度依存性	35
3.4	放電吸収電流	36
4	考 察	37
4.1	吸収電流	37
4.2	低電界領域でのオーミックな暗電流	38
4.3	高電界領域での非オーミックな暗電流	38
5	総 括	41
第2章 ポリビニルカルバゾールの表面型セルに於ける光電導性		
	(可視・赤外領域の光電導特性について)	41
1	緒 言	41
2	実 験	42
2.1	測定用試料	42
2.2	測定方法	42
3	結 果	42
3.1	光電流波形	42
3.2	電圧依存性	43
3.3	光強度依存性	43
3.4	波長依存性	43
3.5	温度依存性 (活性化エネルギー)	45
4	考 察	47
4.1	空気の効果ならびに前処理の効果	47
4.2	暗電流および可視・近赤外領域の光電流の根源	47
4.3	暗電流および光電流の活性化エネルギー	47
5	総 括	49
第3章 ポリビニルカルバゾールのサンドイッチセルに於ける光電		
	導性 ($\pi - \pi^*$ 吸収領域の光電導特性について)	49
1	緒 言	49
2	実 験	49
3	結 果	50
3.1	光電流波形	50
3.2	電圧依存性	50
3.3	光強度依存性	51
3.4	波長依存性	51
3.5	温度依存性	54

3.6	光起電流	54
3.7	金属電極からポリビニルカルバゾールフィルムへのホール注入	55
3.8	光電流に対する結晶性の効果	55
3.9	光電流に対する酸素の効果	56
4	考 察	58
4.1	キャリアー生成	58
4.2	光電流の活性化エネルギー	60
4.3	パルス光電導データとの比較	61
4.4	キャリアー移動	61
5	総 括	63
第4章 ポリビニルカルバゾールの光電導性に及ぼす添加物の効果		63
1	緒 言	63
2	実 験	64
3	結 果	64
3.1	暗電導性	64
3.2	光電流波形	64
3.3	電圧依存性	65
3.4	光強度依存性及び波長依存性	65
3.5	活性化エネルギー (ΔE_{ph})	67
3.6	ドープフィルムのケイ光スペクトル	68
4	考 察	69
4.1	ドナー性分子の場合	70
4.2	アクセプター性分子の場合	70
4.3	中性分子の場合	71
5	総 括	72
第5章 N-ビニルカルバゾール共重合体の光電導性		72
1	緒 言	72
2	実 験	73
3	結果と考察	73
4	総 括	74
第6章 ポリ-N-カルバゾリルエチルビニルエーテルの光電導性		75
1	緒 言	75
2	実 験	75
3	結 果	75
3.1	光電流波形	75
3.2	電圧依存性	76

3.3	光強度依存性及び波長依存性	76
4	考 察	78
5	総 括	79
第3編 色素モノマーとの共重合によるPVCzの光電導		
	性の増感	80
第1章 色素モノマーとの共重合によるポリビニルカルバゾールの光電導性の増感		
1	緒 言	80
2	実 験	80
2.1	実験に用いた物質	80
2.2	測 定	81
3	結 果	82
3.1	UV吸収スペクトル	82
3.2	表面電位減衰の実験式	82
3.3	減衰定数に対する色素含有率の影響	83
3.4	減衰定数の波長依存性	84
4	考 察	86
5	総 括	87
結論と総括		88
引用文献		91

序 論

有機半導体の研究は1946～50年頃に染料¹⁾、有機顔料²⁾、縮合多環芳香族炭化水素³⁾などの物質で開始された。その後最も多く研究され、また理論的取り扱いがなされてきたのは、縮合多環芳香族炭化水素、特に、アントラセンであり、その研究成果^{4,5)}は有機半導体全般の研究に於いて指導的役割を果たしている。半導性高分子の研究は、1956～59年頃におけるポリアクリロニトリル熱分解物の研究⁶⁾以来非常に活発になっている。しかし半導性高分子においては、高分子なるが故の多分子性、構造の複雑さ、そして純度などに問題があり、また他方では、高い電導性物質の開発あるいは光電導性の増感など実用面への興味が大きかったため、その電導機構を統一的に論じるにはまだ至っていない。

今までに研究された半導性ポリマーの中で光電導性を有するポリマーは、ポリアクリロニトリル熱分解物⁷⁾のような面状共役ポリマー、ポリアセチレン⁸⁾のような線状共役ポリマー、ポリエチレン⁹⁾のような飽和結合のみのポリマー、そしてポリビニルカルバゾールのような大きな π 電子系側鎖置換基を有するビニルポリマーなどである。この中で、大きな π 電子系側鎖置換基を有するビニルポリマーは、暗電導性は $10^{10}\Omega \cdot cm$ 以上で、絶縁体であるが、比較的大きな光電導性を示し、また、皮膜形成能があり、電子写真用感光膜としての用途が期待される。ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVCz)は、その代表的な物質であり、酸化亜鉛およびセレンなどの無機の感光材料にはない新しい特性を有する電子写真用感光素材として実用化されるに至っている。¹⁰⁾この用途は、有機半導体の用途としても最も重要であり、PVCzの他にポリ-3-ビニルピレン¹¹⁾、ポリピレニルメチルビニルエーテル¹²⁾、ポリビニルアントラセン¹³⁾、ポリビニルアクリジン¹⁴⁾、ポリアセナフチレン¹⁰⁾などが、大きな光電導性を期待して合成され、その光電導性が調べられている。しかし、今までの所、PVCzよりすぐれた光電導性を有するポリマーは開発されていない。従ってPVCzの大きな光電導性が何に起因しているかを解明することが、更にすぐれた光電導性ポリマーの開発に不可欠であると考えられる。このような観点から、著者は、PVCzの光電導性の統一的な研究を行ってきた。著者が研究を始めた頃、既にPVCzの光電導性に関する研究^{15～21)}はかなり報告されていたが、PVCzの大きな光電導性が何に起因しているのかと言う問題に満足できる回答は、得られなかった。ここに著者の研究結果を報告する。

第1編では、PVCzにおける隣接カルバゾール(Cz)環の相互作用について述べる。先ず第1章で、PVCzの関連化合物9種を合成し、その吸収・発光スペクトルを測定し、PVCzにおける隣接Cz環の相互作用がある事、ビニルカルバゾール(VCz)連鎖の減少と共にその相互作用も弱くなる事、そしてCz環が主鎖から離れて結合しているポリカルバゾリルエチルビニルエーテル(PCzEVE)においては、隣接Cz環の相互作用がほとんど存在しない事を明らかにする。第2章では、Cz発色団からの1重項エネルギーの移動効率を調べ、PVCzおよびVCz含有率の高い共重合体フィルムにおいては、励起電子エネルギーが1重項励起子として、かなりのCz環を動き回り得る事を明らかにする。第3章では、PVCzおよびその関連化合物と各種アクセプターとの電荷移動錯体の吸収スペクトルおよび錯体生成の熱力学的諸量を測定し、これからみた隣接Cz環の相互作

用について述べる。

第2編では、PVCz フィルムの光電導性について述べる。第1章でPVCz の暗電導性が、低電界でオーミックで、高電界では非オーミックとなり、Poole-Frenkel電導が起っている事を明らかにする。第2章で、PVCz およびその各種前処理フィルムの光電導性を表面セルを用いて測定し、空気および各種前処理の光電導に及ぼす効果を調べ、PVCz フィルムの可視近赤外部の光電流がトラップ準位にトラップされているキャリアーの光学的再励起による事を明らかにする。第3章ではPVCz のサンドイッチセルにおける光電導性を調べ、PVCz の $\pi-\pi^*$ 吸収領域の光電流は、正極側照射の場合、中高電界に於て、電界の1.5~2乗に比例し、吸収スペクトルと一致する波長依存性を示す事などを述べ、これらをキャリアー生成機構として、1重項励起子とアクセプター性不純物との間で生成するエキサイプレックスの電界に助けられた熱イオン解離、ならびにトラップされているキャリアーの1重項励起子による再励起を考え、また、キャリアーの移動機構として、1本のポリマー鎖中の隣接Cz環の π 電子雲の重なりを通しての移動を考えて、説明できることを述べる。第4章では、PVCzの光電導性に及ぼす添加物の効果を調べ、第3章で考えたキャリアー生成機構が妥当である事を述べる。第5章では、VCz共重合体の光電流の大きさが、PVCzの場合にくらべて、各波長で様に減少している事から、第3章で考えたキャリアー移動機構が支持される事について述べる。第6章では、PVCz/EVEの光電導性をPVCzおよびVCzオリゴマーの光電導性と比較検討し、隣接Cz環の相互作用の大きい事が、PVCzの光電導性にとって重要である事を明らかにする。

第3編では、色素モノマーとの共重合によるPVCzの光電導性の増感方法について検討する。この方法は、色素発色団が共重合によりPVCz鎖中に組み込まれており、従来の色素を単に添加混合した場合とは、異なった増感効果が期待でき、新しい増感方法として興味があったのであるが、導入された色素分子がキャリアー移動を阻害するため、予期したほどの増感効果は得られなかった事を述べる。

以上の研究は、光電導性ポリマーの研究に化学の立場から新しい考え方、および結果を与え、更にすぐれた光電導性材料開発の足がかりを与えたものと思われる。

本論文中、研究報文として学会誌に発表されたもの及び投稿中のものは次のとおりである。

1) Sensitization of Photoconductivity. Poly-N-vinylcarbazole with the Copolymerized Dye Molecule.

K. Okamoto, Y. Hasegawa, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2563 (1968).

2) The Preparation of the Polyvinylmalachitegreen and Vinylcarbazole-Vinylmalachitegreen Copolymers and Their Absorption Spectra.

K. Okamoto, Y. Hasegawa, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1569 (1970).

- 3) 光電導性高分子
岡本, 艸林, 三川
工化誌 73 1351 (1970)
- 4) Photoconductivity of Poly(N-vinylcarbazole).
I. Photoconductivity in a Surface-type Cell.
K. Okamoto, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1948 (1973).
- 5) Photoconductivity of Poly(N-vinylcarbazole).
II. Dark Conductivity in a Sandwich-type Cell.
K. Okamoto, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1953 (1973).
- 6) The Photoconductivity of Poly(N-vinylcarbazole).
III. Photoconductivity in a Sandwich-type Cell.
K. Okamoto, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2324 (1973).
- 7) The Photoconductivity of Poly(N-vinylcarbazole).
IV. The Photoconductivity of Copolymers of N-vinylcarbazole
with Styrene, Vinylacetate, and N-Vinylpyrrolidone.
K. Okamoto, K. Kato, K. Murao, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2883 (1973).
- 8) The Photoconductivity of Poly(N-vinylcarbazole). V. The
Doping Effects of Various Materials on the Photoconductivity.
K. Okamoto, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2613 (1973).
- 9) Migration of Electronic Excitation Energy in Copolymers of N-
Vinylcarbazole with a Small Content of Styrene or Vinylacetate.
K. Okamoto, A. Yano, S. Kusabayashi and H. Mikawa
Bull. Chem. Soc. Japan ,in press.

第1編 ポリ-N-ビニルカルバゾールに於ける隣接カルバゾール環の相互作用

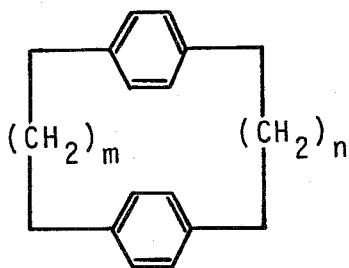
ポリ-N-ビニルカルバゾール (PVCz) の電気伝導性は、低分子モデル化合物 (N-エチルカルバゾール等) の電気伝導性とはかなり異なっている事が知られている。このような挙動をも含めて PVCz の電気伝導性を理解するためには、電気的測定以外の他の研究手段によって、このポリマーに於ける隣接カルバゾール環の相互作用について、ある程度の知見が得られている事が必要である。

このような見地から本編では、PVCz 及びその関連化合物につき、UV吸収スペクトルおよびケイ光スペクトル、励起電子エネルギー移動効率、そして、電荷移動錯体の生成平衡定数および錯体の可視吸収スペクトルを測定した。その結果、このポリマーに於ける隣接カルバゾール環の相互作用に関して若干の知見が得られた。

第1章 吸収スペクトル及びケイ光スペクトルから見た隣接カルバゾール環の相互作用

1 緒言

1つの分子の中に2つの発色団が直接に、不飽和結合を通さずに空間的に相互作用を及ぼし合う場合が、P-シクロファンなどで見い出されており、このような効果は“Transannular effect”と呼ばれている。P-シクロファンの系列の場合²²⁾ $m \leq n \leq 3$ の場合には、UV吸収スペクトルは2つのベンゼン環の和と言う形から著しくずれる。これは明らかに2つのベンゼン環の π 電子雲の重なりによる効果である。



また、発色団を1つの分子の中に多数もっている高分子の場合、ポリマーの構造により吸収スペクトルが変化する事がある。たとえば、ポリペプチドの場合、 α -ヘリックス構造のような規則正しい構造を取った時には、それらのUV吸収の強度は著しく減少する。²³⁾ PVCz に於ては、発色団であるカルバゾール (Cz) 環が1本の

ポリマー鎖内で、主鎖に直接結合して連らなっている。PVCzの構造は、近年、X線回折^{24,25)} およびNMRスペクトル^{26,27)} により研究されている。その推定構造から、上述のP-シクロファンのように顕著な相互作用はないとしても、隣接Cz環の間に弱い相互作用はあると考えられる。PVCzの吸収スペクトルをN-エチルカルバゾール (ECz) などのモデル化合物の吸収スペクトルと詳細に比較した研究はないが、PVCzのUV吸収スペクトルはECzのそれと類似であり、個々のCz環の間に、吸収スペクトルから見る限り、相互作用はないとされている。^{28,29)}

一方、ポリマーの発光スペクトルは、最近よく研究されている。ポリスチレン、³⁰⁾ ポリビニルナフタレン、^{30~34)} ポリアセナフチレン、^{34,35)} PVCz^{28,29,36)} ポリ-9-ビニルアクリジン³⁷⁾ およびポリ-3-ビニルピレン^{37,38)} などの場合、励起状態に於て、側鎖 π 電子系置

換基の間の相互作用により励起2重体（エキサイマー）が生成し、その結果、通常のモノマーケイ光は著しく消光され、新たにエキサイマーケイ光が観測されている。Riceらはポリスチレンのケイ光スペクトルをP-シクロファン及びジフェニルアルカンなどの低分子モデル化合物のケイ光スペクトルと比較検討した。³⁰⁾ その結果、ポリスチレンでのエキサイマー形成は低分子モデル化合物の場合と同じメカニズム、即ち、1つのベンゼン環が励起された場合、その寿命中に、それ又はその隣りのベンゼン環が、分子回転してサンドイッチ構造を取り、励起2量体を形成すると言うメカニズムによると考えている。そしてエキサイマーを形成するのは、(1)最隣接ベンゼン環 (nearest neighbor)、(2)次隣接ベンゼン環(next nearest neighbor) および(3)主鎖にそっては遠く離れている隣接ベンゼン環 (far distant nearest neighbor) の3通りが考えられるが、この中、(3)は良溶媒中ではポリマー鎖がランダムコイルではなく、かなり伸びた形をしているので、考えにくく、(1)および(2)が主であると結論している。Chandrossのポリビニルナフタレン2量体に相当する α , α (又は β β) -1,3-ジナフチルプロパンのエキサイマーケイ光に関する研究³⁹⁾ および西島らのビニルナフタレン-スチレン共重合体での研究などから、³¹⁾ ポリビニルナフタレンのエキサイマー生成に關してもポリスチレンと同じ考え方が適用できる。しかしナフタレン環より更にバルキーなCz環を側鎖にもつPVCzに於ても、そのエキサイマー生成が、前述のポリスチレンやポリビニルナフタレンと同じ機構によるかどうかは、明らかでなく、検討を必要とする。

以上の見地から、本章ではPVCzのUV吸収スペクトルおよびケイ光スペクトルをECzなど9種類のCz環を含む関連化合物の吸収スペクトルおよびケイ光スペクトルと比較、検討し、PVCzでの隣接Cz環の相互作用について若干の考察を加えた。

2 実験

2.1 実験に用いた化合物

実験に用いた化合物を表1に示す。

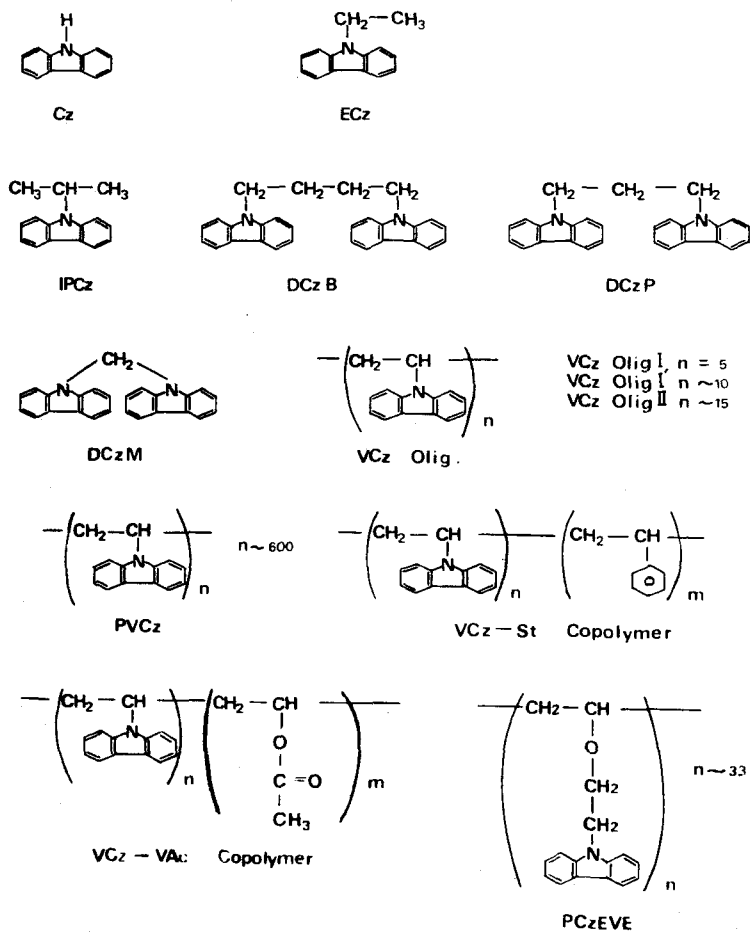
Czは市販品を木原らの方法⁴⁰⁾により精製した。ECz, N-イソプロピルカルバゾール(IPCz), 1,4-ジカルバゾリルブタン(DCzB)および1,3-ジカルバゾリルプロパン(DCzP)は、精製Czをカリウム塩とし、精留したアルキルブロマイドと反応させ、⁴¹⁾生成物をアルミナ—ベンゼン:n-ヘキサン(3:1)のカラムクロマト、およびメタノールからの再結晶により精製した。N, N'-ジカルバゾリルメタン(DCzM)は、文献に従い合成した。⁴²⁾

PVCzは、市販ビニルカルバゾール(VCz)をメタノールおよびn-ヘキサンで各2回再結晶して精製した後、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 1 mol%を触媒とし、ベンゼン(0.5モル/l)を溶媒とし3回凍結脱気後、真空封管中で80℃、2時間重合させて得、ベンゼン—メタノール(又はアセトン)で3回再沈精製した。浸透圧法により測定した分子量は110,000であった。

VCzのオリゴマー(VCz Olig)は下記の2通りの方法により合成した。精製VCz 5.0g

を150ccのアセトニトリルに溶かし、室温、暗所中で攪拌しながら0.025NHCl含有アセトニトリル溶液2mlを加え、30分攪拌を続けた後、メタノール—水(1:1)500ml中に投ずる。生成したオリゴマーはアセトン—メタノール—水(7:3)で2回再沈精製した。この方法により5量体(これをVCz Olig Iとする。m. p. 119~123℃。Ⓢ再沈溶媒の水を少し多くすれば、m. p. 113~116℃, vapor pressure osmometerによ

Table 1 Carbazole derivatives used in this experiment.



る分子量730のものが得られる。)または、場合により10量体位のオリゴマー(VCz Olig I'とする。m. p. 175~185℃)が得られた。精製VCz 6.0gとAIBN 160mgをメタノール200mlに溶かし1.5時間還流させ、得られたポリマーをアセトン抽出し、アセトン可溶部をアセトン—メタノール—水(9:1)で2回再沈精製した。この方法により、15量体位のオリゴマー(これをVCz Olig IIとする。m. p. 185~195℃, 分子量3400)が得られた。

VCzとスチレン(St), 酢酸ビニル(VAc)との共重合体はPVCzの場合と同様ラジカル重合(AIBN 1 mol %, ベンゼン 1 mol/l)させて得た。モノマー仕込比はVCz/VAc=9/1~1/9, VCz/St=9/1~4/6で重合温度および時間は,VAcの場合60℃, 2.5 hrそしてStの場合80℃, 1.5 hrとした。得られたポリマーはベンゼン—キシレンでPVCzホモポリマーを分別除去した後,更にVCz含有量によりベンゼン

可溶アセトン不溶部と，ベンゼン—アセトン可溶メタノール不溶部に分別し，再沈精製した。

ポリ-N-カルバズリルエチルビニルエーテル (PCzEVE) の合成に関しては次項 2.2 に記す。

溶媒は全て常法により精製して使用した。

2.2 PCzEVEの合成

モノマー (N-カルバズリルエチルビニルエーテル, CzEVE) の合成。Cz カリウム塩とエチレンオキサイドからカルバズール-9-エタノールを合成し,⁴³⁾ シリカゲル—ベンゼンのカラムクロマトにより精製する。CzEVEの合成は3-ビレニルメチルビニルエーテルの合成⁴⁴⁾ と類似の方法により行った。カルバズール-9-エタノール 10 g (0.047 モル), イソブチルビニルエーテル 100 ml (0.77 モル) そして酢酸水銀 1.0 g を三口フラスコ中で攪拌しながら還流し, 24 時間後にイソブチルビニルエーテル 50 ml と酢酸水銀 0.5 g を追加し, 更に 24 時間攪拌還流する。その後イソブチルビニルエーテルを留去し, 反応物をシリカゲル—ベンゼンのカラムクロマトにかけ, 5.6 g (50%) の CzEVE が得られる。リグロインから 1 回再結晶する。4.0 g (36%) m. p. 78.0~80.5 °C。

CzEVEの確認

IR	960, 830 cm^{-1} にビニルエーテルの δ -CH		
NMR	1.95~2.1	τ quartet	} Cz リングプロトン
	2.5 ~3.0	τ multiplet	
	3.6 ~3.8	τ quartet	-O-CH=CH ₂
	5.4 ~5.6	τ triplet	Cz-CH ₂ -CH ₂ -O-
	5.8 ~6.2	τ multiplet	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH=CH ₂

元素分析 C₁₆ H₁₅ NO

実測値 C 81.05, H 6.27, N 5.85%

計算値 C 80.98, H 6.37, N 5.90%

重合。重合触媒に BF₃ (C₂H₅)₂O を, 溶媒にトルエンを用い, 窒素封管中で重合を行った。沈澱剤にメタノールを使用した。重合結果を表 2 に示す。得られたポリマーはベンゼン可溶部と不溶部に分別した。表 2 の №13 のポリマーをベンゼン—メタノール—ヘキサン (4:6) で 2 回再沈精製して使用した。

Table 2 Polymerization of CzEVE^{a)}

No	Temp. °C	Time hr	Polymer yield(%)		Properties of soluble fraction		
			Soluble	Insoluble	S.P. ^{b)}	$\eta_{sp}/C^c)$	Mol Wt
5	20	5	30	30	140 - 150		
6	50	5	26	33	148 - 160		7000
7	-15	15	70	0	118 - 125		
8	20	12.5	55	trace	127 - 140		
9	0	12.5	60	trace	114 - 125		5000
13	-25	9	78	0	137 - 148	0.036	
14	-78	3	0	0			
15	-40	3	74	0	117 - 124	0.023	
16	0	3	66	0	120 - 126	0.016	
17	20	3	51	trace	130 - 136	0.012	

- a) Monomer concn: 0.2 M, solvent: toluene, initiator(BF_3OEt_2)
 concn: 3 mol% to monomer for No 5, 1 mol% for No 6-7 and No 9-17,
 0.5 mol% for No 8.
 b) Softening point(°C), S.P. of insoluble fraction: above 300 °C.
 c) 0.14 g/10 ml in benzene at 15 °C.

2.3 測定方法

吸収スペクトルの測定は島津自記分光光度計UV200により、1 cm石英角セルを用い、20 °Cで行った。ケイ光スペクトルは自作のケイ光分光光度計により、20 °C、空気中で行った。励起光源として500 W高圧水銀ランプを用い、東芝干渉フィルター、色ガラスフィルターおよび適当な溶液フィルターを用いて単色光とした。励起光の90°方向の発光を回折格子分光器(日立139可視紫外分光光度計用の分光器)により分光して、東芝1P28光電子増倍管により受光し、増巾記録した。また測定は日立MPF-2A型自記ケイ光分光光度計(HTVR446UR使用)によっても行った。溶液での測定は、1 cm角セルを用い、また、フィルムでの測定は20×40×1 mm³の石英板上にベンゼン溶液から溶媒蒸発法により調整した厚み約1 μのフィルムを用いて行った。ケイ光スペクトルのエネルギー補正は標準物質として硫酸キニーネおよびβナフトールを用いて行った。⁴⁵⁾

3 結果と考察

3.1 UV吸収スペクトル

PVCzおよびその関連化合物のUV吸収スペクトルの代表例を図1に示す。この一連の化合物での吸収極大波長 λ_{max} (mμ)およびその波長でのCz発色団当りの分子吸光係数 ϵ_{max} ($\ell/cm \cdot \text{Cz}$ 単位モル)を表3に示す。

Czに電子供与性の置換基であるエチル又はイソプロピル基が結合したECzやIPCzでは、吸収極大波長はCzよりかなり長波長シフトし、Czの246.5 mμのピークはショル

ダーに、230 m μ 附近のショルダーは吸収ピークに変化している。DCzBの吸収スペクトルは、ECzやIPCzのそれとほぼ同じであり、一方DCzPでは、 ϵ はほぼ同じであるが、吸収極大波長は少し短波長シフトしている。DCzMの吸収スペクトルは、DCzPよりはむしろ、Czの吸収スペクトルに似ている。これらは、よく調べられている。ベンゼンの吸収スペクトルに対するアルキル置換基の影響の場合⁴⁶⁾と同様に解釈される。即ちDCzBでのCz 1ヶ当りの置換基-CH₂-CH₂の電子供与性はエチル基とほぼ同じであるのに対して、DCzPでのCz環1ヶ当りの置換基-CH₂-(CH₂)_{1/2}の電子供与性は若干劣るためと考えられる。DCzMでは-(CH₂)_{1/2}が電子供与性の置換基ではなくなっているためであろう。

VCzOlig I (5量体)では吸収極大波長はDCzPの場合より更に短波長シフト

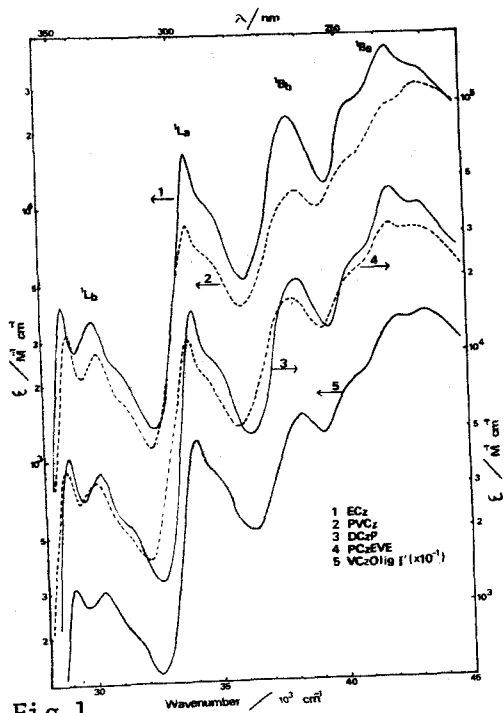


Fig.1 UV Absorption Spectra of PVCz and its related Compounds in Ethylenechloride

Table 3 Absorption data for PVCz and its related compounds. a) Absorption maxima are given in m μ , and extinction coefficients (parenthesized) are given in 100 M⁻¹ cm⁻¹.

Cz	334.1(32.3)	320.8(36.4)	292.3(172)	255.7(194)	235.3(434)	—
ECz	346.8(41.2)	332.3(36.4)	295.3(154)	263.8(224)	237.7(430)	232.2(360)
IPCz	346.3(40.6)	332.0(35.5)	295.2(157)	264.3(242)	238.0(436)	231.3(352)
DCzB	346.0(44.0)	331.5(36.5)	295.0(156)	263.0(216)	237.5(473)	231.7(400)
DCzP	344.8(40.8)	330.8(34.9)	294.0(153)	262.0(198)	237.7(453)	232.2(391)
DCzM	335.8(43.1)	322.5(37.2)	291.8(153)	259.0(125)	232.7(450)	—
VCz Olig I	343.0(31.1)	329.5(30.4)	293.5(118)	260.8(147)	236.2(350)	230.5(362)
VCz Olig I'	343.8(33.9)	330.5(29.1)	294.2(98.4)	261.2(123)	237.5(309)*	230.5(366)
PVCz	343.8(31.4)	330.5(26.5)	295.0(88.3)	261.2(115)	238.0(250)*	229.7(304)
PCzEVE	346.2(36.2)	332.2(31.9)	295.7(116)	263.2(164)	237.7(322)	232.0(311)

a) Solvent: ethylenechloride.

*) absorption shoulder.

トしているし、分子吸光係数も若干減少している。VCzOlig I' (10量体)では、吸収極大波長は、5量体より若干長波長側にあり、DCzPとほぼ同じであるが、分子吸光係数は、5量体の場合より更に減少している。また¹Ba吸収帯の形が変化しており、ECzの場合の236 m μ 附近のピークはショルダーとなっている。PVCzの吸収スペクトルは、吸収極大

波長は10量体とほぼ同じであるが分子吸光係数は更に減少している。PVCzやVCz Oligの場合、Czの置換基の電子供与性は、DCzBのそれに最も近いにもかかわらず、吸収極大波長はDCzBより短波長側にあり、しかも分子吸光係数の顕著な減少がみられるのでPVCzやVCzOligの場合、Cz基の置換基の電子供与性の効果以外の効果即ち隣接Cz環の相互作用があると考えられる。PCzEVEの吸収スペクトルは、PVCz及びVCzOlig I'よりむしろECz、IPCz及びDCzBの吸収スペクトルに似ている。即ち、PCzEVEの場合、吸収極大波長は、低分子モデル化合物のそれと同じであり、分子吸光係数の減少度合も、PVCzにくらべて著しく小さい。

ε maxの比較により、これら関連化合物の間で、吸収強度に差がありそうなので振動子強度fを求め比較することにした。表4に於て、ECz、IPCz、DCzB及びDCzPの振動子強度は、各吸収帯共に、ほぼ同じであるのに対し、PVCzの振動子強度は、各吸収帯で、これらの振動子強度の53~76%であり、PVCzに於ては吸収強度の著しい減少が生じている。VCzOligでは、10量体の場合、両者のほぼ中間位の振動子強度であり、5量体の場合はECzなどより若干小さい位である。PCzEVEの場合、33量体位であるがVCzOlig I(4量体)と同程度の振動子強度である。

Table 4 Oscillator strengths in solution. a)

Material	f_{L_b}	f_{L_a}	f_{L_b}	f_{B_a}	Total
ECz	0.0460	0.118	0.208	0.717*	1.089
DCzB	0.0462(1.00)	0.115(0.98)	0.189(0.91)	0.773(1.08)*	1.123(1.03)
DCzP	0.0440(0.96)	0.116(0.98)	0.179(0.86)	0.734(1.02)*	1.073(0.99)
VCz Olig I	0.0419(0.91)	0.109(0.92)	0.135(0.65)	0.650(0.91)*	0.936(0.86)
VCz Olig I'	0.0380(0.83)	0.089(0.75)	0.122(0.59)	0.656(0.91)*	0.915(0.84)
PVCz	0.0351(0.76)	0.081(0.69)	0.110(0.53)	0.492(0.69)*	0.718(0.66)
PCzEVE	0.0427(0.93)	0.104(0.88)	0.173(0.83)	0.626(0.87)*	0.946(0.87)

a) $f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \epsilon(\sigma) d\sigma$, where σ_1 , and σ_2 are effective wave number limits.

The numerical values parenthesized are the relative oscillator strengths compared with the values of the monomeric model compound. *) $\sigma_2 = 45000 \text{ cm}^{-1}$.

以上の如く、PVCzの吸収スペクトルはklöpffer²⁹⁾及び西島ら²⁸⁾の報告とは異なり、ECzおよび2量体相当のDCzP、更にCz環が離れて結合しているPCzEVEの吸収スペクトルと比較して、吸収極大波長は、若干短波長シフトし、吸収強度はかなり減少している事が明らかとなった。この原因として、PVCzに於ける立体障害の効果、あるいはDNAやポリペプチドの場合と同じ効果が考えられる。

天然DNAの吸収強度が、その構成単位の吸収強度の60%に過ぎない事実を、Tinoco及びRhodes⁴⁸⁾は、規則正しい構造を取ったポリマー中では規則正しい配列に沿って励起子状態ができ、光吸収により発色団に生じた誘起双極子間の相互作用によるとして説明している。PVCzのNMRスペクトルで5.0τにまで高磁場シフトしたCz環のプロトンが存

在することから、PVCzのポリマー鎖は rigid であり、溶液中でも3/1ラセン構造を保持していると推測されている。²⁶⁾ この推測が正しいとすれば、隣接Cz環の相互作用により励起状態が生じ、上述のDNAの場合と同じメカニズムによる浅色性が現われると考えられる。これに対

して、PCzEVEのNMRスペクトル(図2)では、Cz環のプロトンは2.0~3.4τにあり、PVCz及びVCzOligの場合のように異常に高磁場シフトしたCz環プロトンは存在しない。PCzEVEに於てはCz環が主鎖から離れて結合しているためPVCz

に於るような隣接Cz環の相互作用はないのであろう。これが、PCzEVEの吸収スペクトルがPVCzよりはECzなどに近い理由であると考えられる。

3.2 ケイ光スペクトル

PVCz及びその関連化合物の塩化エチレン溶液のケイ光スペクトルを図3、4及び5に示す。希薄溶液に於て、ECz、IPCz、DCzM及びDCzBは吸収スペクトルと鏡像関係にある通常のケイ光(モノマーケイ光と呼ぶ)のみを示し、エキサイマーケイ光は示さない。モノマーケイ光極大波数(0-0及び0-1バンド)は、これら化合物の間で、前述のUV吸収極大波長に関してみられたと同様のシフトを示す。DCzPに於ては、分子内でエキサイマーが生成するため、モノマーケイ光強度が

若干減少し、 25000 cm^{-1} より低波数側のケイ光強度が若干増加している。VCzOlig I(5量体)では、モノマーケイ光強度が著しく減少し、 25000 cm^{-1} より低波数側のケイ光強度が増加しているものの、まだモノマーケイ光帯の振動構造は認められる。VCzOlig I'

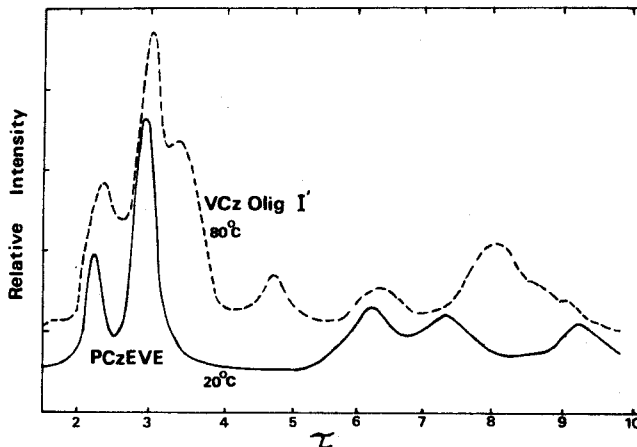


Fig.2 60-MHz NMR Spectra of PCzEVE and VCz Olig. I' in CDCl_3

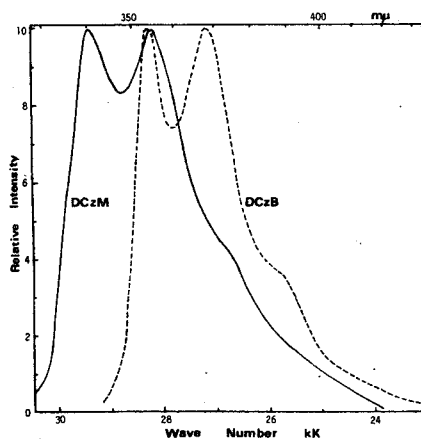


Fig.3 Fluorescence spectra of DCzM and DCzB in ethylenechloride at 20°C ; $\lambda_{\text{ex}} 310\text{ nm}$, $1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$.

(10 量体位)及びPVCz に於ては、もはや、モノマーケイ光帯の振動構造は消失し、26500~27000 cm^{-1} にピークを持つブロードなケイ光スペクトルが観測される。一方PCzEVE に於ては27100 cm^{-1} にピークを持つ振動構造のないケイ光が観測されるが、VCz Olig I' やPVCz の場合と異なり25000 cm^{-1} より低波数側のケイ光強度は著しく小さい。

これらのブロードなケイ光スペクトルは図4及び5に示した如く、24100 cm^{-1} にピークを有するエキサイマーケイ光帯と、26750~27300 cm^{-1} にピークを有するモノマーケイ光帯に分離される。エキサイマーケイ光強度 (I_E) のモノマーケイ光強度 (I_M) に対する比 (I_E/I_M) とポリマーの平均重合度 \overline{DP} の関係を図6に示す。重合度2に相当する DCzP では I_E/I_M は0.12であり、1,3-ジフェニルプロパン ($I_E/I_M \sim 1$) の場合に比べて著しく小さい。DCzPの1ケのCz環が励起されてその寿命中にCz環が回転してエキサイマー構造を取る際のCz環の立体障害効果が大きいと考えられる。⁴⁹⁾ 重合度が50位までは \overline{DP} の増加と共に I_E/I_M の値は著しく増加し、それ以上の重合度では、ほぼ一定である。PCzEVEの I_E/I_M の値は、同じ重合度のPVCzにくらべて1/10位の大きさである。

図4及び5の分解図から明らかな如くVCz Olig I', PVCz及びPCzEVEの場合、モノマーケイ光帯の振動構造は全く消失している。 I_E/I_M の値がDCzPとほぼ同じである

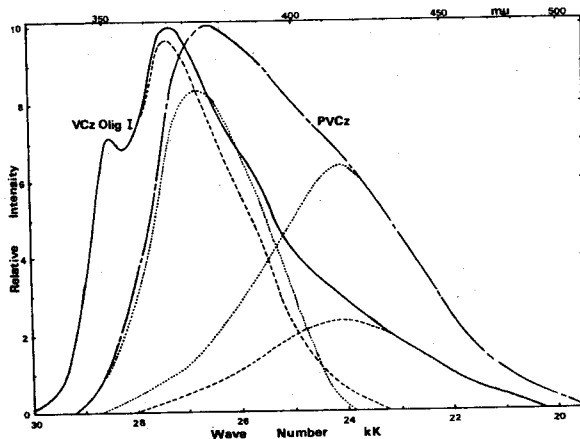


Fig. 4 Fluorescence spectra of PVCz and VCzOlig I in ethylenechloride at 20°C; λ_{ex} 310 nm, 1.0×10^{-4} M. ---- and; resolution spectra.

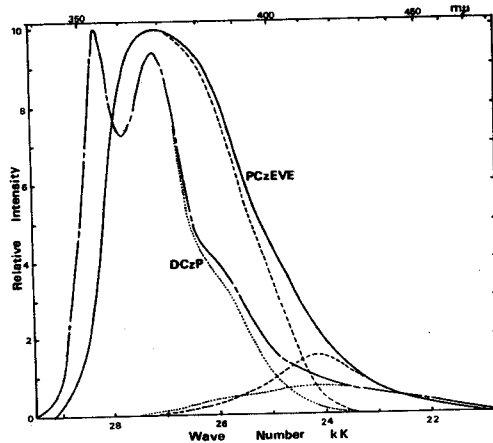


Fig.5 Fluorescence spectra of DCzP and PCzEVE in ethylenechloride at 20°C; λ_{ex} 310 nm, 1.0×10^{-4} M. ---- and; resolution spectra.

PCzEVEに於て、モノマーケイ光帯の振動構造が完全に消滅しているのは、注目すべきである。しかもこれらのモノマーケイ光帯はDCzPなどのモノマーケイ光帯にくらべて、全体として $750 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ほど低波数シフトしている。ポリ-2-ビニルナフタレン、^{33, 34)} ポリアセナフチレン³⁵⁾ 及び、ピレン環が $-O-CH_2-$ 結合により主鎖から離れて結合しているポリ-3-ピレニルメチルビニルエーテル⁵⁷⁾ に於て

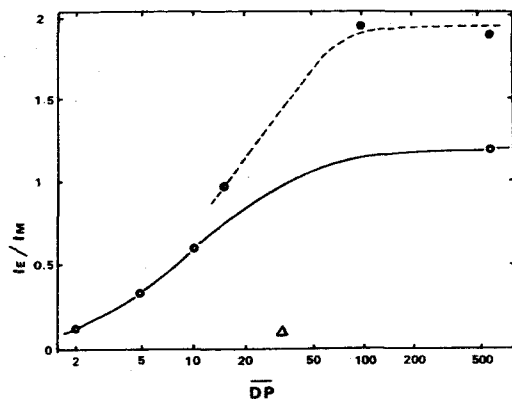


Fig. 6 I_E/I_M for $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 1,2-Dichloroethane Solutions of PVCz as a Function of \overline{DP} ; λ_{ex} 334nm, at 20°C.

—○— : measured with a Hitachi MPF-2A spectrofluorophotometer.
 - - ● - - : measured with a spectrofluorophotometer constructed by us.
 Δ : I_E/I_M of PCzEVE.

は、モノマーケイ光帯の振動構造が観測されている。Foxはポリ-1 (及び2)-ビニルナフタレン (室温では $410 \text{ m}\mu$ にピークのあるエキサイマーケイ光のみを示す) が 77° K では、 $380 \text{ m}\mu$ と $360 \text{ m}\mu$ にピークのあるブロードなケイ光を生じ、 $380 \text{ m}\mu$ のピークはフランクーコンドン状態からのエキサイマーケイ光であると、また $360 \text{ m}\mu$ のピークは1本のポリマー鎖中の隣接ナフタレン環による振動を受けたモノマーケイ光であると考えている。VCzOlig I', PVCz及びPCzEVEに於けるモノマーケイ光帯の振動構造の消滅及び低波数シフトは、ポリビニルナフタレンフィルムに於けると同様、モノマーケイ光が隣接Cz環による振動を受けた結果かもしれない。VCzOlig I' 及びPVCzの場合、NMR及びUV吸収スペクトルから、前項で述べた如く、溶液状態に於ても隣接Cz環の相互作用が存在すると考えられるので、ポリビニルナフタレンの場合のように固体フィルム状態だけでなく、溶液状態に於ても隣接Cz環の振動によりモノマーケイ帯が変化する事は十分考えられる。しかし、PCzEVEの場合、前項で述べた如く、溶液状態での隣接Cz環の相互作用はCz環が主鎖から離れているため非常に弱く、従ってエキサイマー形成が困難である (I_E/I_M が著しく小さいので) にもかかわらずモノマーケイ光帯に顕著な変化がみられる点など現在の所、明らかでない。

VCz-St 及び VCz-VAc 共重合体のベンゼン溶液でのケイ光スペクトルを図7及び8に示す。VCz含有率の高い共重合体のケイ光スペクトルは、PVCzとほぼ同じであるが、VCz含有率の低下と共に、エキサイマーケイ光強度は減少し、モノマーケイ光強度が増加している。エキサイマーケイ光とモノマーケイ光の強度比 (I_E/I_M) は図9に示す如く、同じVCz含有率の共重合体では、St共重合体の方がVAc共重合体の場合より著しく小さい。モノマー反応性比⁵⁰⁾ から、VCzの平均連鎖長 μ_{VCz} を、(1)式⁵¹⁾ により求めれば、St共重合体では約1であり、VAc共重合体では $x=0.5$ で約6である。

$$\mu_{VCz} = 1 + r_2/x \quad (1)$$

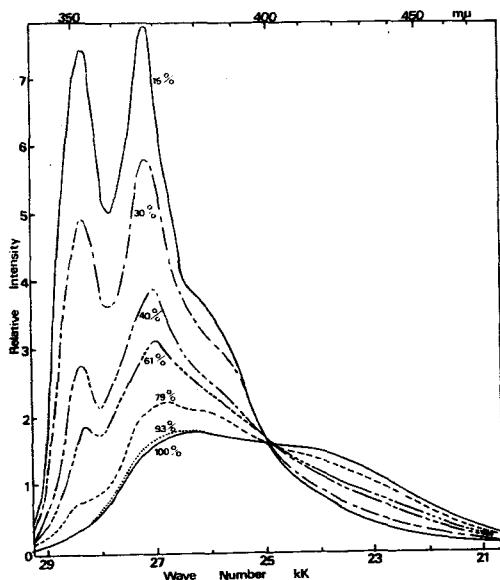


Fig. 7 Fluorescence Spectra of VCz-St Copolymers in Benzene at 20°C; λ_{ex} 310 m μ , 1.5×10^{-4} M $^{-1}$.

ここで r_2 : VCz の反応性比, x : コーモノマーの仕込組成である。

VCz-フマロニトリル交互共重合体⁵²⁾に於ては I_E/I_M は 0.1 以下であり VCz 含有率 50% の VCz-St 共重合体での 0.4 より著しく小さい。これらの結果及び前述の I_E/I_M と \overline{DP} の関係は、これらのポリマーの希薄溶液でのエキサイマー形成に、ある程度の VCz 連鎖が必要であることを示している。PVCz 及び VCz 含有率の高い共重合体でのエキサイマー形成が DCzP 及び PCzEVE の場合にくらべて容易なのは、これらポリマーに於ては、溶液状態でも 1 本のポリマー鎖中の隣接 Cz 環の相互作用が大きく励起エネルギーのポリマー鎖内での移動が可能であり、

励起電子エネルギーが、ポリマー中のエキサイマーを生成しやすい構造をしている場所まで移動し、そこでトラップされてエキサイマーが生成するためと考えられる。Fox は、ポリビニルナフタレンでのエキサイマー生成の活性化エネルギーが、1,3-ジナフチルプロパンの

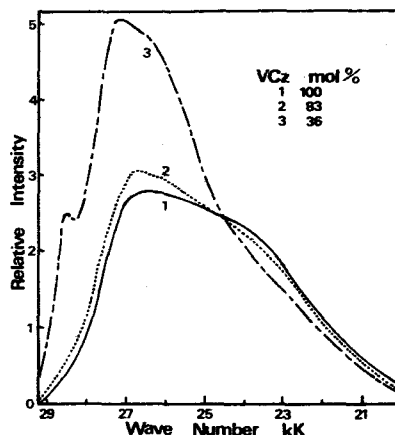


Fig. 8 Fluorescence Spectra of VCz-VAc Copolymers in Benzene at 20°C; λ_{ex} 310 m μ , 1.5×10^{-4} M.

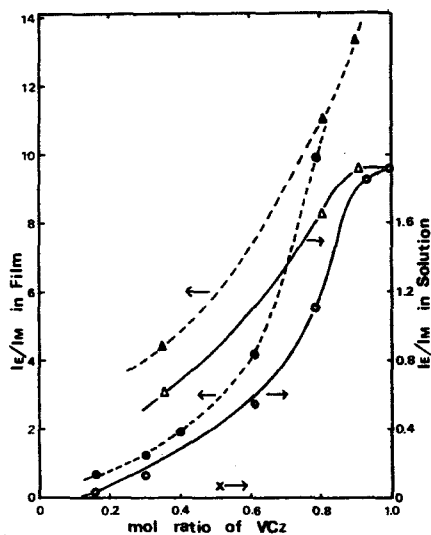


Fig. 9 Dependence of I_E/I_M ratios for benzene solution (1.5×10^{-4} M) and for films on VCz content in copolymers at 20°C; λ_{ex} 310 nm. (○) and (●); VCz-St copolymers, (Δ) and (▲); VCz-VAc copolymers, (X); alternate VCz-FN copolymer.

活性化エネルギーの1/3である事実から同様の考え方をしている。³²⁾

PVCz, VCzOlig I', PCzEVE及びVCz-St共重合体のフィルムに於けるケイ光スペクトルを図10及び11に示す。 I_E/I_M の値は, PVCz filmで20以上(ほとんどモノマーケイ光はない), VCzOlig I'で15程度, PCzEVEで1である。VCz-St共重合体での I_E/I_M 値は, 図9に示した。これらポリマーで溶液状態よりフィルム状態の方が, エキサイマーが生成しやすいのは励起電子エネルギーの移動が容易なため, あるいはフィルム状態では同一のポリマー鎖中の隣接Cz環の間でのエキサイマー生成の他に別のポリマー鎖のCz環の間でのエキサイマー生成がおこるため, あるいは, 溶液からフィルムを調整する時の温度が, ポリマー鎖のガラス転移温度以下であり, フィルム形成の時, 歪を受けてエキサイマーを生成しやすい場所がフィルムでは多いためである。

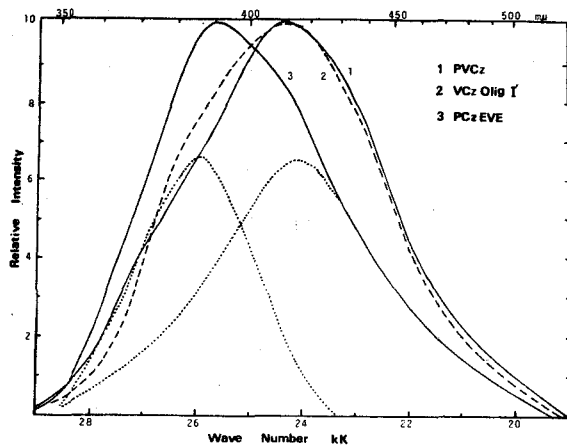


Fig.10 Fluorescence Spectra of PVCz, VCzOlig I' and PCzEVE Films at 20°C, λ_{ex} 330nm.

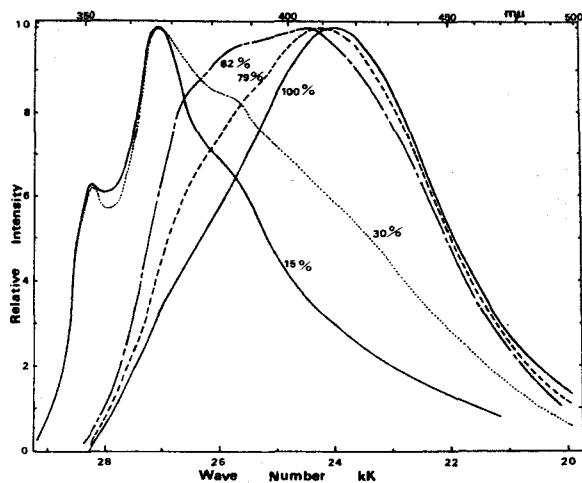


Fig.11 Fluorescence spectra of VCz-St copolymer films at 20°C; λ_{ex} 310 nm.

4 総括

PVCz及びその関連化合物のUV吸収スペクトル並びにケイ光

スペクトルを測定し, 隣接Cz環の相互作用の有無を調べた。PVCzの吸収スペクトルに関しては, 吸収極大波長は, 置換基の電子供与性の強さからすれば, DCzBと同じと考えられるにもかかわらず, DCzBより若干短波長シフトし, DCzBの237 m μ 附近のピークはショルダーに変化しており, 又, Cz環1ヶ当りの吸収強度はDCzBの約53~76%とかなりの減少が認められた。VCzOligの吸収スペクトルは10量体位以上ではPVCzのそれに近く, 5量体位ではECzとPVCzの中間にある。PCzEVEの吸収スペクトルは, DCzBのそれとほぼ同じである。

PVCzに於ける吸収強度の減少はDNAなど規則性のある構造をもつポリマーに於て、観測されている浅色性と同じ現象であると考えられ、PVCzに於ては隣接Cz環の相互作用により励起状態が生じるためと考えられる。そしてこの相互作用はVCz連鎖の減少と共に低下し、5量体では非常に弱く、又、PCzEVEに於ても、Cz環が主鎖から離れているため弱い事が明らかとなった。

PVCzのエキサイマーケイ光強度は、希薄溶液に於てDCzPの場合よりはるかに強く、DCzPでのエキサイマー生成とは異なったメカニズムが考えられる。即ち、PVCzでは、溶液状態でも隣接Cz環の相互作用により励起電子エネルギーのポリマー鎖中での移動が可能であり、エキサイマーが生成しやすい構造の所まで励起電子エネルギーが移動しそこでトラップされて、エキサイマーが効率よく生成されるためと考えられる。PCzEVEに於ては、溶液状態でのエキサイマー生成は非常に効率が悪く、隣接Cz環の相互作用が弱いためと考えられる。しかし、モノマーケイ光帯の振動構造はPVCzの場合同様完全に消滅し若干低波数シフトしており、この点から考えればかなりの相互作用が励起状態に於ては存在すると考えねばならないようである。

第2章 ポリビニルカルbazoolフィルムに於ける1重項-1重項励起エネルギー移動

1 緒言

前章でPVCzに於ては、溶液状態でも隣接Cz環の相互作用により、1重項励起エネルギーがポリマー鎖中を移動(M)^{*1}できる事、そしてその移動は、固体フィルムでは一層容易になることが示唆された。

結晶内での励起電子エネルギーの異種分子への移動(T)^{*1}は、アントラセンなどの有機分子性結晶に於て、多くの研究がなされており、そのエネルギー移動(T)機構として、Försterの双極子-双極子相互作用による機構と、励起子の移動(M)による機構の2つが考えられている。⁵³⁾前者の機構に於ては、1重項-1重項エネルギー移動がおこるためには、ホスト分子のケイ光スペクトルとゲスト分子の吸収スペクトルの重なりが必要である。後者の機構に於ては、励起エネルギーは励起子としてホスト分子の結晶中をゲスト分子の所(又はその近傍)まで、移動して来て、ゲスト分子にトラップされることにより、エネルギー移動(M)がおこる。従って、ホスト分子のケイ光スペクトルと吸収スペクトルの重なりが全くない分子をゲストとして添加しても、エネルギー移動(T)が効率よくおこるような場合には、励起子の移動(M)による機構を考える必要がある。

(脚注) *1

エネルギー移動には同種の分子の間での移動(Migration)と異種分子の移動(Transfer)があり、まぎらわしい場合(M)あるいは(T)と記して区別することにする。

本章では、ゲスト分子として適当なエネルギー移動剤を用い、Cz環を励起してゲスト分子へのエネルギー移動効率をゲスト分子及び宿主分子のケイ光強度を測定することにより求め、PVCz及びVCzの含有率の高い共重合体フィルム中を励起電子エネルギーが1重項励起子として移動(M)し得ることを確認した。

2 実験

宿主分子として第1章2.1に記したPVCz, VCz-St及びVCz-VAc共重合体を用いた。ゲスト分子として、ペリレン及びジメチルテレフタレート(DMTP)を、再結晶及び真空昇華により精製して使用した。フィルムの調整、及びケイ光スペクトルの測定は、第1章2.3と同様の方法により行った。

3 結果と考察

ゲスト分子を含むポリマーフィルムのケイ光スペクトルの一例を図12及び13に示す。ペリレン及びDMTPの場合、共に少量の添加により宿主のケイ光は消光され、ペリレンのケイ光、あるいは、 21000 cm^{-1} にピークをもつブロードなケイ光が観測される。DMTPドープ系に於けるこの 21000 cm^{-1} にピークをもつブロードなケイ光は、Cz発色団がドナー、そしてDMTPがアクセプターとなり生成したエキサイプレックス($\text{Cz}^{\delta+}\text{DMTP}^{\delta-}$)^{*}のケイ光である。同様の発光が、VCz-DMTP系につき溶液状態で報告されている。⁵⁴⁾ ゲスト分子としてペリレンを用いた場合はFörsterの双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動(T)も可能であるが、DMTPを用いた場合はDMTPの吸収は $300\text{ m}\mu$ より短波長にしかなく、Cz環のケイ光スペクトルとDMTPの吸収スペクトルは全く重なり合わないので、Försterの機構は考えられない。DMTPドープ系に於ても、PVCz及びVCzの含有率の高い共重合体フィルムで、著しいエネルギー移動がおこっている事実から、1重項励起子の移動による機構を考えねばならない。

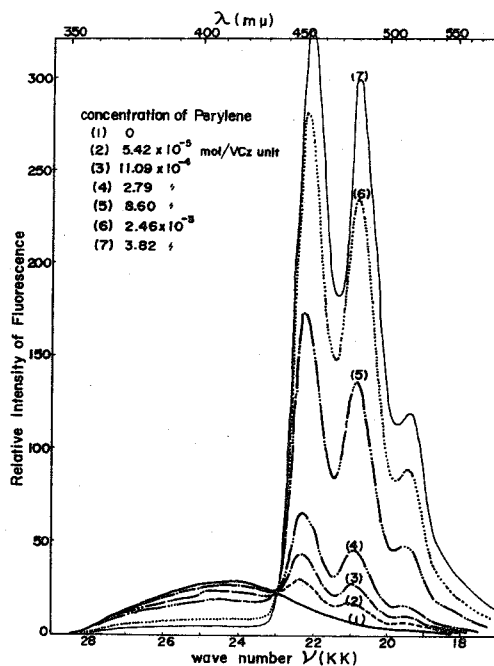


Fig.12 Fluorescence Spectra of VCz-VAc Copolymer (VCz 85mol%) Films doped with Perylene

励起子の移動にランダムポッピングモデルを適用すれば次のようになる。²⁹⁾ まず宿主分子

のみの系を考える。エキサイマーを生成しやすい構造を取っている場所がない場合（即ちエキサイマー生成がない場合）とある場合のモノマーケイ光量子収率 η_0 及び η は(2)式で表わされる。

$$\eta_0 = n_e / (n_e + n_l),$$

$$\eta = n_e / \{ n_e + n_l + n_s C_E (1-F) \} \quad (2)$$

ここで n_e, n_l 及び n_s は輻射遷移, 無輻射遷移及び1重項励起子のホッピングの各過程の単位時間当りの相対的確率を, また C_E はエキサイマーが生成しやすい構造を取っている Cz 環（これをエキサイマー生

成サイトと呼ぶことにする）の濃度（モル/VCz 単位モル）を表わす。励起子が元の位置に戻らない確率を $1-F$ ($=0.66$) としている。又, 励起子がエキサイマーを生成しやすい構造を取っている Cz 環と衝突すれば, 必ずトラップされ, エキサイマーを生成するとしている。エキサイマー生成によるモノマーケイ光の消光係数 Q_M を(3)式により定義する。

$$Q_M \equiv (\eta_0 - \eta) / \eta = \{ n_s / (n_e + n_l) \} C_E (1-F) \quad (3)$$

ここで $n \equiv n_s / (n_e + n_l)$ とおく。 n は寿命中に励起子がホッピングする回数であり, (3)式は(3)式となる。

$$Q_M = n C_E (1-F) \quad (3')$$

次にゲスト分子を加えた系を考える。ホストケイ光（エキサイマーケイ光+モノマーケイ光）のゲスト分子による消光係数 Q_H を(4)式により定義する。

$$Q_H \equiv (\eta_{H_0} - \eta_H) / \eta_H = nC (1-F) / [1 + nC_E (1-F)] \quad (4)$$

ここで η_{H_0} 及び η_H は, それぞれゲスト分子のない時及びある時のホストケイ光の量子収率, C はゲスト分子の濃度（モル/VCz 単位モル）である。第1章で述べた如く, PVCz 及び VCz 含有率の高い共重合体フィルムに於ては $I_E / I_M \gg 1$ であり, 従って $Q_M \gg 1$ である。それ故, 今の場合(4)式は(5)式となる。

$$Q_H = C / C_E \quad (5)$$

一方, Q_H は(6)式から計算できる。⁵⁵⁾

$$Q_H = (I_G / I_H) (\eta_H / \eta_G) \quad (6)$$

ここで I_H 及び I_G は, ホスト及びゲストのケイ光強度であり, η_H 及び η_G は, ホスト及びゲストのケイ光量子収率である。フィルムでのケイ光量子収率は, 標準物質としてアントラセンの薄層 ($\eta = 0.9$ ⁵⁵⁾) を用いて求めた。その際, ホストケイ光の場合は $310 \text{ m}\mu$ で励起し, ベリレンの場合, 1.0×10^{-3} モル/VCz 単位モルの濃度のフィルムを $405 \text{ m}\mu$ で励起した。又, DMT P の場合, η_G は $C = 0.1$ モル/VCz 単位モルのフィルム（この濃度ではホストケイ光

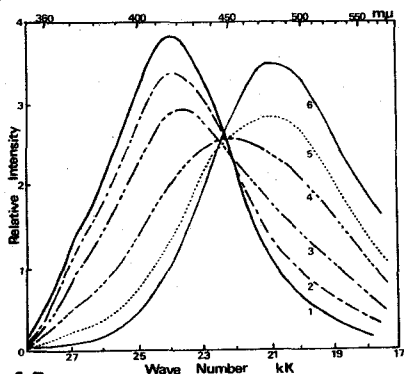


Fig. 13

Fluorescence Spectra of PVCz Films doped with DMTP at 20°C, λ_{ex} 334nm.
Concentration of DMTP: (1) 0, (2) 8×10^4 , (3) 2×10^5 , (4) 5×10^5 , (5) 1×10^6 , (6) 3×10^6 mol/VCz unit mol.

Table 5 Energy transfer by exciton diffusion process in polymer films.

No	Host	Guest	η_H	η_G	$C_E \times 1000$	$1/C_E$
1	PVCz	Perylene	0.03	0.3	1.5	670
2	VCz-St copolymer ^{a)}	"	0.047	0.4	1.6	630
3	VCz-VAc copolymer ^{b)}	"	0.03	0.3	1.1	900
4	VCz-VAc copolymer ^{c)}	"	0.035	0.35	1.9	530
5	PVCz	DMTP	0.03	0.036	2.9	350
6	VCz-St copolymer ^{d)}	"	0.03	0.036	3.3	300

VCz mol% : (a) 79, (b) 91, (c) 83, and (d) 93.

は完全に消光されている)を310 mμで励起したときのエキサイプレックスレイ光強度から求めた。 η_H 及び η_G の値を表5に示す。

(6)式から求めた Q_H の値をCに対して両対数プロットすると、図14の如く、PVCz及びVCz共重合体いずれのフィルムに於ても、傾

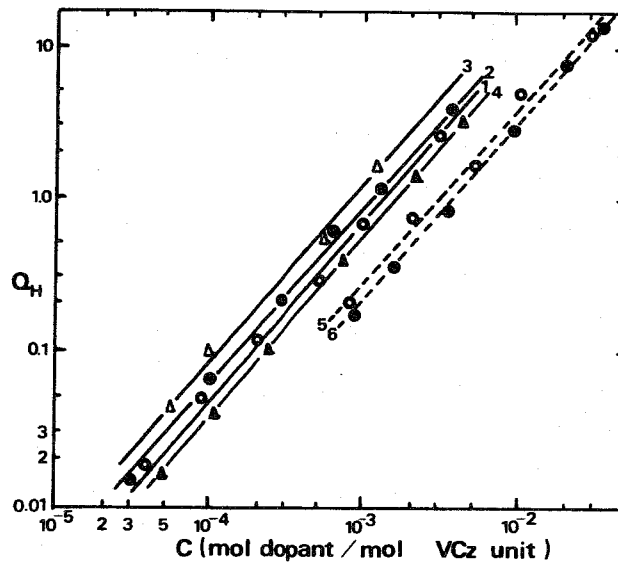


Fig.14 Q_H vs C for PVCz and VCz-copolymer films.

1;PVCz, 2;VCz-St copolymer(VCz 79 mol%)
 3;VCz-VAc copolymer(91 mol%), 4;VCz-VAc copolymer (83 mol%), 5;PVCz, 6;VCz-St copolymer(93 mol%)
 1-4;doped with perylene, 5-6;doped with DMTP

き1.0の直線が得られ、(5)式が成立している。Försterの双極子-双極子相互作用による1段階のエネルギー移動(T)が不可能であるDMTPドーブ系に於ても(5)式に従い、少量のドーブにより、ホストレイ光の著しい消光がおこっている事実は、PVCz及びVCzの含有率の高い共重合体フィルムに於けるエネルギー移動(T)が、1重項励起子の移動(M)による事を示す1つの証拠と考えられる。図14の直線から求めた C_E 値を表5に示す。DMTPドーブ系から求めた C_E 値はペリレンドーブ系から求めた値より、やや大きい、これは、ペリレンドーブフィルムに於ては、1重項励起子がペリレン分子にある程度近ざった場合、Försterの機構によるエネルギー移動が起こる事によるのかもしれない。両ドーブ系に於て、PVCzと

VCz共重合体フィルムの間で、 C_E 値はほぼ同じであり、10~20%のモノマーの導入によって C_E 値は変化しないことがわかった。

PVCz及びVCz含有率の高い共重合体フィルムに於ては $Q_M \gg 1$ であり、1重項励起子の移動はエキサイマー生成サイトによって規制されていると考えられる。従って1重項励起子が、その寿命中に動き回るCz環の数は $1/C_E$ と考えられる。この数は表5に示した如く、PVCz及びVCz含有率の高い共重合体フィルムの間で400~900の範囲内でほぼ一定である。Klopfferは、PVCzフィルムにつき、 $1/C_E \approx 10^3$ と報告しており²⁹⁾我々の値と大体同じである。1重項励起子の平均移動距離は $a(1/C_E)^{1/2}$ から、隣接Cz環の距離 a を3.5 Å、 $1/C_E$ を700として、100 Å程度と計算される。この値は、アントラセン結晶での1重項励起子の拡散距離1000~1500 Å⁵⁶⁾にくらべて著しく小さい。これは前述の如く、励起子の移動がエキサイマー生成サイトにより規制されているためである。

尚、最近PVCzの場合、3重項励起子の移動も考えられる事が3重項-3重項消滅による遅延ケイ光の観測により明らかとなっている。⁵⁷⁾

4 総括

PVCz及びVCz含有率の高い共重合体フィルムに、ベリレン及びDMTPをドープした系につき、ホスト分子からゲスト分子へのエネルギー移動(T)を各々のケイ光強度を測定することにより調べた。これらフィルムでのエネルギー移動(T)は、Försterの双極子-双極子相互作用による1段階のエネルギー移動が不可能なDMTPドープ系に於ても(5)式に従い、効率よくエネルギー移動が起る事実から、1重項励起子のランダムホッピング移動(M)による事が明らかとなった。PVCz及びVCz含有率の高いVCz共重合体、いずれのフィルムに於ても、1重項励起子の移動(M)はエキサイマー生成サイトにより規制されており、寿命中に1重項励起子が動き回るCz環の数は700程度である事が明らかとなった。

第3章 ポリビニルカルバゾールと各種アクセプターとの電荷移動スペクトルからみた隣接カルバゾール環の相互作用

1 緒言

ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVCz)は大きな π 電子系側鎖置換基を有し、電子供与性化合物(ドナー)であり、各種の電子受容性化合物(アクセプター)と容易に電荷移動錯体(CT錯体)を生成する。

Mullikenにより提唱され、その後発展した電荷移動理論によれば⁵⁸⁾、通常のCT錯体の系に於ては、錯体が漸次強くなるほどCT錯体生成平衡定数K及び生成熱 ΔH は増大し、一方、CT吸収帯の遷移モーメントも増大する事になる。そしてTC吸収エネルギー($h\nu_{CT}$)はドナーのイオン化ポテンシャル(I_p)及びアクセプターの電子親和力(EA)と密接な関係にある。従ってアクセプターを一定にし、ドナーをいろいろ変えて、CT吸収極大波数(λ_{CTmax})、平衡定数K及び生成熱 ΔH を観測することにより、ドナー化合物の I_p の大小、即

ち、ドナー性の大小を比較する事ができる。これは、多くの芳香族化合物に適用され、多くの成果を得ている。

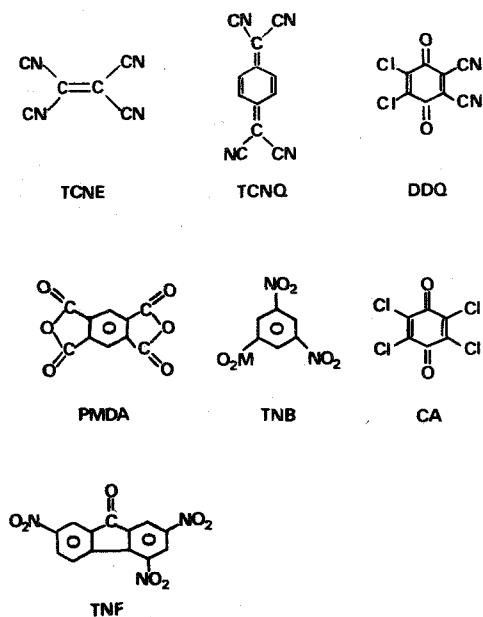
高分子をドナーとする高分子CT錯体の研究は既にかなり報告されており、その中でポリマーと、その構成くり返し単位に相当する低分子モデル化合物とで、CT吸収スペクトル並びにK値が比較検討された系として、ポリ-2 (又は4) ビニルピリジン,⁵⁹⁾ ポリ-N, N'-ジメチルアミノスチレン^{60,61)} 及びPVCz^{60~64)}などが掲げられる。ポリビニルピリジンの系では、ポリマーをドナーとした方が低分子をドナーとした時より一般にK値が大きいと鴨川らは報告している。⁵⁹⁾ 又、ポリ-N, N'-ジメチルアミノスチレンの系でも同様にポリマーの方が低分子モデル化合物をドナーとした時よりK値及びΔH値が大きくVCTmaxも低波数側にあり、従ってポリマー化に伴うドナー性の増加があるとの報告も最近なされている。⁶⁰⁾ 一方PVCzの系では、Rembaumはポリマーの方がN-エチルカルバゾール (ECz)の場合よりK値は著しく小さい事を報告している。⁶²⁾

本章では、PVCz及びその関連化合物と、各種アクセプターとのCT錯体を溶液中で分光学的に研究した。1本のポリマー錯中にCz環が隣接して存在することにより、CT吸収スペクトル並びにCT錯体生成の熱力学的諸量(K, ΔH, ΔS)が、いかなる影響を受けるかを明らかにし、それにより得られるPVCzに於ける隣接Cz環の相互作用に関する知見について述べる。

2 実験

ドナーとして第1章2.1に記したPVCz, VCzOligI又はI', PCzEVE, DCzP, DCzB及びECzを用いた。アクセプターとして表6に示した7種類の化合物を用いた。テトラシアノキノジメタン(TCNE), P-クロラニル(CA), ジシアノジクロルキノン(DDQ), 無水ピロメリット酸(PMDA)及びS-トリニトロベンゼン(TNB)は、市販品を、各々アセトニトリル, ベンゼン, ジクロルメタン, 酢酸エチル及び酢酸から2回再結した。テトラシアノエチレン(TCNE)は市販品をモノクロルベンゼンで再結晶し、更に真空昇華を2回行った。2,4,7-トリニトロフルオレンノン(TNF)は、フルオレンから合成した。⁶⁵⁾ 測定溶媒として、ジクロルエタン及びジクロルメタンを常法により精製して用いた。

Table 6 Acceptors.



CT吸収スペクトルは、1 cm角石英セル (DCzB-TCNQ 系のみ溶解度が小さく、5 cmのセルを使用した) を用い、ドナー又はアクセプター溶液をレファレンス側に入れ差スペクトルとして、島津UV 200分光光度計、又は島津MPS-50L形分光光度計により測定した。CT吸収スペクトルの測定は、ドナー及びアクセプターの所定濃度溶液を混合した直後に行った。特に記さない限り、混合後少くとも24時間は、CT吸収スペクトルは安定で経時変化のない事は確認してある。試料溶液の温度は恒温セルホルダーを用い、恒温槽からの循環水を送ることにより調整した。

錯体の生成平衡定数Kは、Benesi-Hildebrand 式(7)式により求めた。⁵⁸⁾

$[D_0] > [A_0]$ で各成分の吸収がCT吸収帯に重なっていない時、

$$\frac{[A_0] \ell}{d} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{K \epsilon} \cdot \frac{1}{[D_0]} \quad (7)$$

ここで、 $[D_0]$: ドナーの初濃度 (mol/ℓ)、 $[A_0]$: アクセプターの初濃度 (mol/ℓ)、 ℓ : 吸収セルの長さ (cm)、 d : 測定波長での吸光度、 ϵ : 測定波長でのCT錯体の分子吸光係数 ($\ell/mol \cdot cm$)、 K : CT錯体生成平衡定数 (ℓ/mol)。

2~25℃の間の6点でK値を求め、van't Hoff の式(8)式により、生成熱 ΔH (Kcal/VCz単位モル)及び生成エントロピー ΔS (e. u.) を求めた。又、 ΔH は(8)式からも求めた。

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

$$\ln k \epsilon = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \epsilon \quad (8')$$

3 結果と考察

3.1 CT吸収スペクトル

PVCz及びその関連化合物とTCNE、TCNQ、CA及びDDQとのCT吸収スペクトルを図15~18に示す。これらのCT吸収スペクトルのみかけの吸収極大波数 ν_{max} 及びECzを基準とした時のCT吸収極大波数のドナー間でのシフト $\Delta\nu_{max}$ を表7に示す。全てのアクセプター系に於て ν_{max} はDCzBでは、ECzの場合と同じであり、DCzPでは若干高波数シフトしている。一方、VCzOlig I、PVCz及びPCzEVEでは、逆に低波数シフトしており、特にVCzOlig I及びPVCzとCA及びDDQ系では、1790~3950 cm^{-1} ほどの著しい低波数シフトをしている。

篠野ら⁶⁴⁾及び岩月ら⁶⁰⁾はECz、VCzOlig及びPVCzの間でのみかけのCT吸収極大波数の変化を、ポリマー化に伴うドナー性の増加、即ちポリマードナー効果として詳細に検討しているが、これには若干問題がある。第一にPVCz-DDQ又はCA系に於る ν_{max} の著しい低波数シフトをポリマードナー効果だけに帰す事は無理である。第二に、図15~18のスペクトルは、みかけ上、1つの吸収帯に見えるが、吸収帯はガウス分布になっておらず、吸収ピークの他にショルダーがあり、明らかに2つのCT吸収帯が重ね合っていると考えられる。Klöpfner はIPCz-TCNE及びCA系のCT吸収帯を2つのCT吸収

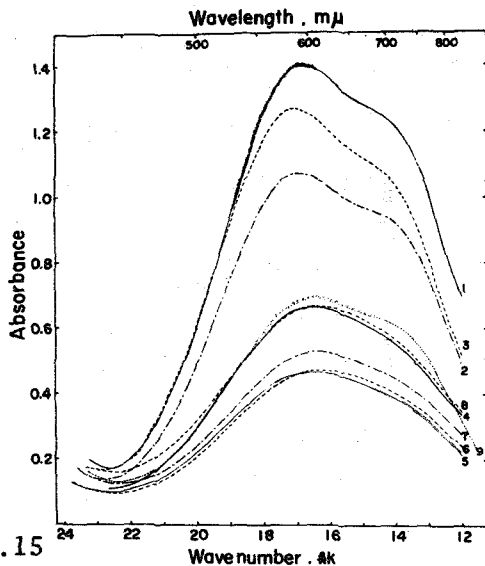


Fig. 15

CT Absorption Spectra of Complexes of PVCz and Its Related Compounds with TONE in 1,2-Dichloroethane at 10°C.

	(D ₀) 0.0135 M	(A ₀) 0.019 M
(1) ECz	0.0135	0.019
(2) DCzB	0.016	0.023
(3) DCzP	0.0185	0.023
(4) VCz01ig I	0.015	0.023
(5) VCz01ig II	0.015	0.023
(6) PVCz	0.016	0.023
(7) VCz-St Copolymer(VCz 79mol%)	0.019	0.023
(8) VCz-VAc Copolymer(VCz 82mol%)	0.0134	0.007
(9) PCzEVE		

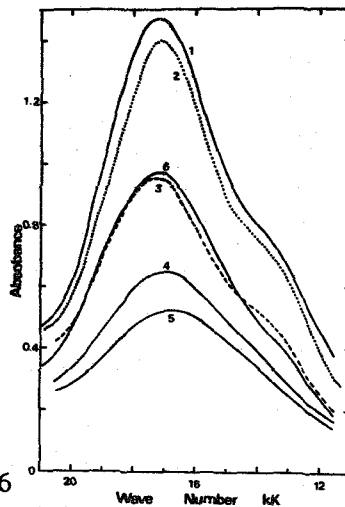


Fig. 16

CT Absorption Spectra of Complexes of PVCz and Its Related Compounds with TONQ in 1,2-Dichloroethane at 10°C.

	(D ₀) 0.03 M	(A ₀) 0.07 M	(optical length, 5cm)
(1) ECz	0.014	0.003	
(2) DCzB	0.03	0.01	
(3) DCzP	0.04	0.01	
(4) VCz01ig I'	0.04	0.01	
(5) PVCz	0.04	0.01	
(6) PCzEVE	0.016	0.005	

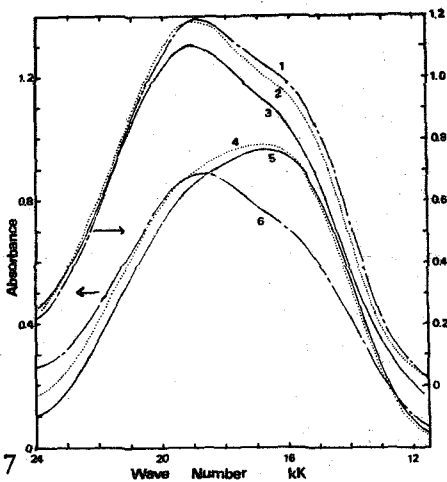


Fig. 17

CT Absorption Spectra of Complexes of PVCz and Its Related Compounds with p-CA in 1,2-Dichloroethane at 10°C.

	(D ₀) 0.05 M	(A ₀) 0.0114 M
(1) ECz	0.05	0.0114
(2) DCzB	0.05	0.0114
(3) DCzP	0.054	0.0114
(4) VCz01ig I'	0.056	0.0114
(5) PVCz	0.014	0.0114
(6) PCzEVE	0.043	0.0107

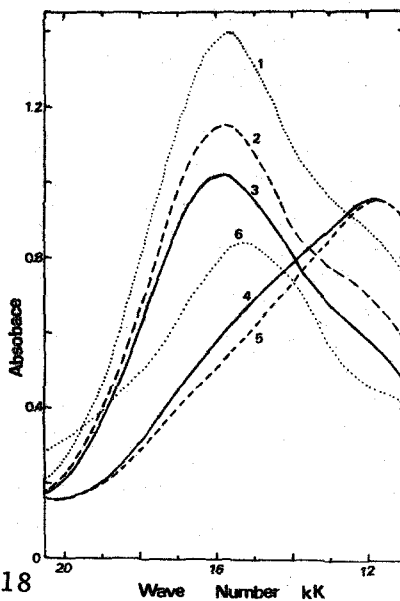


Fig. 18

CT Absorption Spectra of Complexes of PVCz and Its Related Compounds with DDQ in 1,2-Dichloroethane at 20°C.

	(D ₀) 0.015 M	(A ₀) 0.006 M
(1) ECz	0.015	0.006
(2) DCzB	0.015	0.006
(3) DCzP	0.015	0.006
(4) VCz01ig I'	0.03	0.006
(5) PVCz	0.03	0.006
(6) PCzEVE	0.0083	0.0033

Table 7 Apparent CT absorption maxima.

Donor	Acceptor	$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$
ECz	TCNE	16810	—
DCzB		16950	140
DCzP		17090	280
VCz Olig I'		16530	-280
PVCz		16260	-550
PCzEVE		16530	-280
ECz	TCNQ	17120	—
DCzB		17120	0
DCzP		17330	210
VCz Olig I'		17010	-110
PVCz		16860	-260
PCzEVE		16640	-480
ECz	CA	18830	—
DCzB		18980	150
DCzP		19120	290
VCz Olig I'		17040	-1790
PVCz		16840	-1990
PCzEVE		18690	-140
ECz	DDQ	15720	—
DCzB		15800	80
DCzP		15820	100
VCz Olig I'		11790	-3930
PVCz		11770	-3950
PCzEVE		(15270)	(-550)

帯に分割し, IPCzの第1及び第2最高被占 π 分子軌道からのCT遷移によるとしている。⁶⁶⁾我々は, ポリ-3-ビニルピレン及びそのモデル化合物の各種アクセプターとのCT吸収スペクトルに於ては第1, 第2CT吸収帯が, はっきり分離しており, ポリマー化に伴うCT吸収極大波数の変化は, 第1CT吸収帯の方が第2CT吸収帯よりかなり大きい事を見い出している。⁶⁷⁾そこで, 各ドナー間で第2CT吸収帯の位置は, ほとんど変化しないと仮定し, 又各吸収帯は, ガウス分布しているものとして, デュボン製カーブアナライザーにより, 図15~18のスペクトルを2つのCT吸収帯に分割した。その結果を図19~23及び表8に示す。

第1及び第2CT吸収帯の吸収極大波数 ν_1 及び ν_2 の差 $\Delta\nu_{12}$ は, 5つのアクセプター系に於て, $4100 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$ でほぼ一定とみなせるので, この2つのCT吸収帯は, ドナーの第1及び第2最高被占 π 分子軌道からアクセプターの最低空 π 分子軌道へのCT遷移によるものと考えられる。表8に於て ν_1 及び第1と第2CT吸収帯の吸収強度比 A_1/A_2 をドナー間で比較してみると, アクセプターにより若干の例外はあるが, 次の傾向がみられる。 ν_1 及び A_1/A_2 は, DCzBではECzの場合とほぼ同じであり, DCzPの場合 ν_1 が約 1000 cm^{-1} ほど高波数シフトしているが, A_1/A_2 は, ほぼ同じである。VCzOlig I'及びPVCzの場合, CA系を除いて, ν_1 はECzの場合にくらべて, 50~

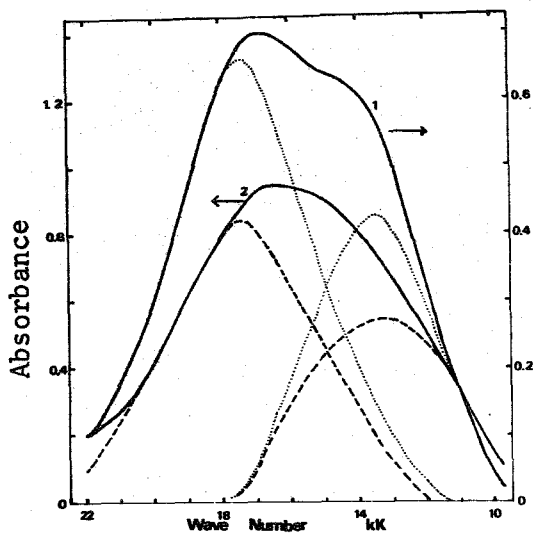


Fig.19 Resolution spectra of CT bands of ECz(1)- and PVCz(2)-TCNE complexes.

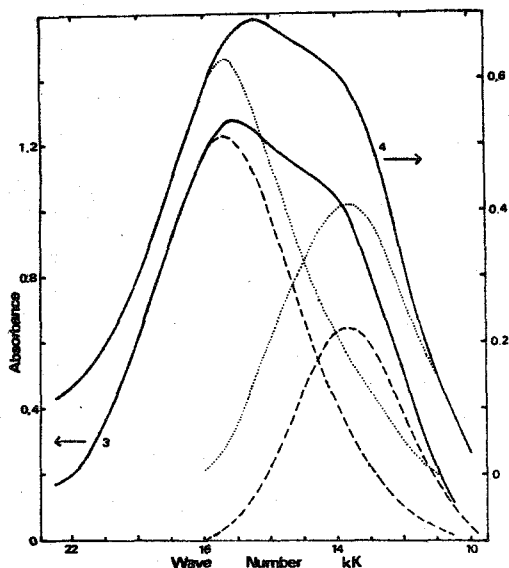


Fig.20 Resolution spectra of CT bands of DCzP(3)- and PCzEVE(4)-TCNE complexes.

300 cm^{-1} ほど低波数シフトしており、そのシフトは、PVCzの方が大きい。VCzOlig I' 及び PVCz が他のドナーと最も異なる点は、 A_1/A_2 の値が、他のドナー系の場合より大きい（特にCA、及びDDQで顕著）事である。DDQ系に於ては、VCzOlig I' 及び PVCz の場合、第1 CT 吸収帯の方が第2 CT 吸収帯よりも強くなっており、これが図18でのみかけの吸収極大波数の著しい低波数シフトの原因である。PCzEVE の場合、 ψ_1 及び A_1/A_2 は、ECz とほぼ同じであり、PVCz の場合と著しく異なる。

PVCzに於ては、溶液状態でも隣接 Cz 環の相互作用が存在し、その相互作用は、VCz シークエンスの減少と共に弱くなる事、又、PCzEVEに於ては、隣接 Cz 環の相互作用は非常に弱く、ほとんど存在しないと考えるもよい事が、第

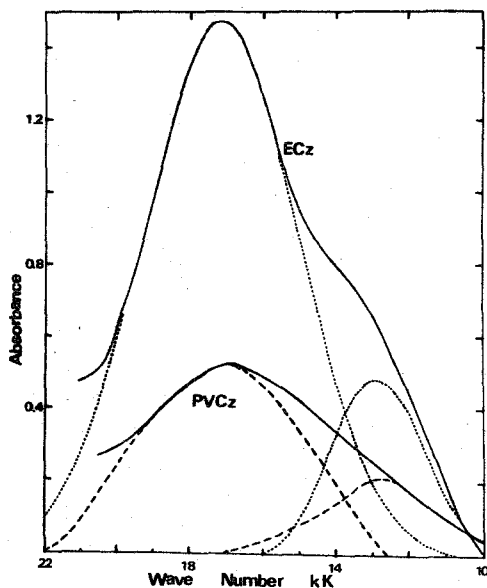


Fig.21 Resolution spectra of CT bands of ECz- and PVCz-TCNQ complexes.

1章及び第2章で明らかになったが、同様な事が上述の結果からも言える。PVCzに於ける隣接Cz環のCT錯体に及ぼす振動効果として、第1CT吸収帯の相対強度の増加が生じているが、この効果はDDQ及びCA系で特に顕著であり、アクセプター分子の大きさと何らかの関連があるものと想像される。

VCzOlig I'及びPVCz

—CA系を除いて、 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲に於て、吸収スペクトルの温度による変化はみられなかった。VCzOlig I'及びPVCz—CA系に於ては、表9の如く、みかけのCT吸収極大波長が温度の上昇と共に可逆的に短波長シフトし、CT吸収スペクトルは低分子モデル化合物のスペクトルに似てくる。このスペクトルの温度変化はVCzOlig I'の方がPVCzより大きい。このスペクトルの温度変化は、温度上昇によりPVCz(又はVCzOlig I')でのヘリックス構造消滅あるいは主鎖がランダムコイル状態から更に延びた状態に推移するに伴い、隣接Cz環のCT錯体に及ぼして

いた複雑な振動効果が減少するため、第1CT吸収帯の強度が相対的に減少し、ECzのそれに近づく結果生じると考えられる。

第1CT吸収帯の吸収極大波数 ν_1 に関しては若干の例外はあるが、ECz、DCzB及びPCzEVEではほぼ同じであり、DCzPでは、それらにくらべて高波数シフトし、VCzOlig I'及びPVCzでは逆に低波数シフトしている。DCzPでの ν_1 の高波数シフトは、アルキル置換基の電子供与性が他より若干劣るため、DCzPのCz環のイオン化ポテンシャルが他より大きいとと考えられる。VCzOlig I'及びPVCzに於ける ν_1 の低波数シフトは、アルキル置換基の電子供与性の差では説明できず、隣接Cz環の相互作用によりPVCzのCz環のドナー性が増加しているためと考えられる。

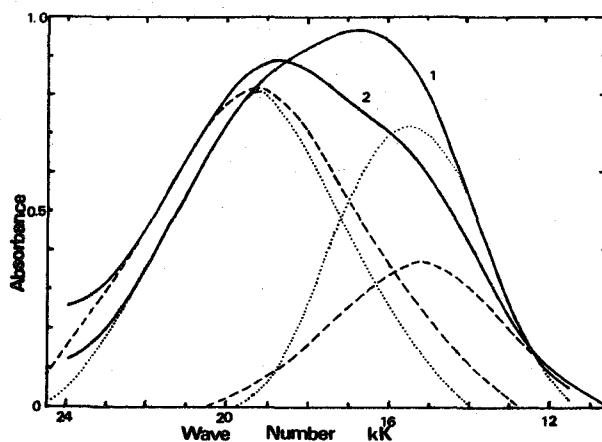


Fig.22 Resolution spectra of CT bands of PVCz(1)- and PCzEVE(2)-CA complexes.

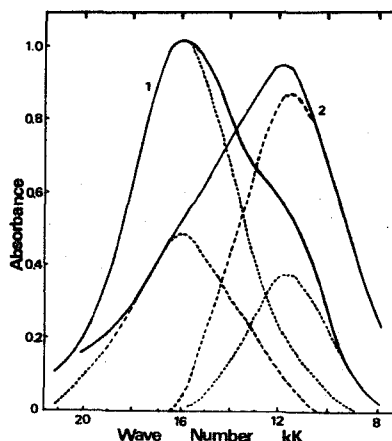


Fig.23 Resolution spectra of CT bands of DCzP(1)- and PVCz(2)-DDQ complexes.

Table 8 Multiple CT band maxima^{a)}

Donor	Acceptor	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	$\Delta\nu_{12}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_1/\text{cm}^{-1}$	A_1/A_2
ECz	TCNE	13580	17400	3820		0.54
DCzB		13550	17400	3850	30	0.48
DCzP		13650	17400	3750	-70	0.40
VCzOlig I'		13500	17400	3900	80	0.58
PVCz		13350	17400	4050	230	0.64
PCzEVE		13650	17400	3750	-70	0.54
ECz	TCNQ	12800	17100	4300		0.20
DCzB		12800	17100	4300	0	0.17
DCzP		12900	17300	4350	-100	0.17
VCzOlig I'		12750	17100	4350	50	0.25
PVCz		12750	17100	4350	50	0.29
PCzEVE		12700	17200	4500	100	0.11
ECz	CA	15350	19250	3900		0.34
DCzB		15350	19250	3900	0	0.20
DCzP		15450	19250	3800	-100	0.25
VCzOlig I'		15400	19250	3850	-50	0.63
PVCz		15500	19250	3750	-150	0.76
PCzEVE		15350	19250	4000	0	0.34
ECz	DDQ	11700	15900	4200		0.32
DCzB		11700	15900	4200	0	0.30
DCzP		11650	15900	4250	50	0.27
VCzOlig I'		11500	15900	4400	200	1.4
PVCz		11400	15900	4500	300	1.7
PCzEVE		(11000)	(15300)	(4300)	(700)	(0.27)
ECz	TNF	18750	22900	4150		0.43
DCzP		(18750)	(23000)	(4250)		(0.41)
PVCz		(18750)	(23000)	(4250)		(0.49)

a) ν_1 and ν_2 : CT band maxima, $\Delta\nu_{12} = \nu_1 - \nu_2$, $\Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_{1\text{ECz}}$,

A_1/A_2 : intensity ratio between the first and the second CT bands.

Table 9 Temperature dependence of apparent CT absorption maxima of PVCz- and VCzOlig I—CA complexes.

	λ_{max} [m μ]*					
	2°C	5°C	10°C	20°C	35°C	60°C
VCz Olig I	590	586	585	573	556	—
PVCz	597	595	593	588	585	567

* $[D_0] = 0.156$ mol VCz unit/l, $[A_0] = 0.007$ mol/l in dichloroethane

アクセプター分子を一定とし、ドナー分子を種々変えた場合CT吸収エネルギー $h\nu_{CT}$ とドナー分子のイオン化ポテンシャル I_p の間には、理論的に(9)式が成立し、又、実験的に(10)式が成立する。

$$h\nu_{CT} = (I_p - C_1) + \{ C_2 / (I_p - C_1) \} \quad (9)$$

$$h\nu_{CT} = aI_p - b \quad (10)$$

定数 C_1 、 C_2 、 a 及び b に関しては、多くの報告があり、それを用い、表8の ν_1 及び ν_2 からECzの I_p を算出した結果を表10に示す。Fosterの実験式⁷³⁾により算出した値は、今の場合他より若干大きく求まっているので除外すれば、ECzの第1イオン化ポテンシャル I_{p1} は、 7.47 ± 0.03 eVそして第2イオン化ポテンシャル I_{p2} は、 8.02 ± 0.04 eVとなる。これはKlopfferのIPCzに対する値7.4 eV及び8.0 eVとほぼ同じである。Scharp及びRembaumのECzに対する値7.79 eV⁷⁵⁾及び7.75 eV⁶²⁾は、みかけのCT吸収極大波数から計算しているため、かなり大きくでている。平均値に近い I_p を与える黒田らの式⁶⁸⁾を用い、TCNE系につきDCzP及びPVCzの I_p を求めると、それぞれ $I_{p1} = 7.50$ eV及び7.46 eVとなる。PVCzにおけるポリマー化に伴うイオン化ポテンシャルの減少は、0.03 eVである。これは、PVCzに於ける ν_1 及び ν_2 を求める際の誤差を考えれば、ポリ-3-ビニルピレンでの0.04 eV⁶⁷⁾及びポリ-9-ビニルアクリジンでの0.05 eV⁶⁷⁾とほぼ同じ大きさと考えられる。

なお、PVCzとして、上述のAIBN重合物の他に、チーグラー触媒による重合物及びル

Table 10 Ionization potentials of ECz calculated from CT absorption maxima.

I_{p1}	I_{p2}	Acceptor		Formula*		Solvent	Ref.
				a or c_1	b or c_2		
7.53	8.07	TCNE	II	0.87	4.86	CH ₂ Cl ₂	68
7.49	8.00	"	II	0.92	5.12	"	68
7.35	7.92	"	II	0.83	4.42	"	69
7.35	7.97	"	I	6.10	0.54	CCl ₄	70
7.50	8.10	TCNQ	I	6.10	0.25	—	71
7.33	7.89	CA	I	5.70	0.44	CCl ₄	72
7.37	7.97	"	I	5.85	0.58	—	71
7.72	8.21	"	II	0.89	5.13	CCl ₄	73
7.65	8.23	TNF	I	5.61	0.58	—	71
7.34	(8.15)	PMDA	II	0.87	3.91	CCl ₄	74
7.58	—	TNB	I	5.00	0.70	"	72
7.67	—	"	I	5.29	1.12	—	71
7.97	—	"	II	0.89	4.25	CCl ₄	73

* I; $h\nu_{CT} = (I_p - C_1) + C_2 / (I_p - C_1)$, II; $h\nu_{CT} = aI_p - b$

ピカンM170につき、CT吸収スペクトルの測定を行ったが、これらの間で差はなかった。又、DDQ系に於てはCT錯体が安定でなく、混合後1時間位でスペクトルの変化が現われ始めた。特にPCzEVE及びVCzOlig I'では、混合後1~2分及び10分後にスペクトルの変化が生じ始めた。

3.2 CT錯体の生成平衡、生成熱及び生成エントロピー

TCNE, TCNQ, CA及びTNF系に於て、CT錯体生成の熱力学的諸量(K , ΔH , ΔS)を求めた。これらの系で1:1錯体が生成している事は連続変化法(その1例を図24に示す。)により確認した。そこで、B.H式(7)式)を適用した。我々の場合(2~25°C)は、図25に示したBHプロットの如く、Levinaの報告⁷⁶⁾のような温度による ϵ の大きな変化はみられなかった。

BH式から求めた K 値が測定波長に依存している場合がピレン-TCNE系⁷⁷⁾などで報告されているが、今の場合、CT吸収帯の中央部に於ては、 K , ΔH 及び ΔS 値の測定波長による変化は、VCzOlig I'-CA系を除いて、ほとんどなかった。各測定波長での値の代数平均をとりその系の値とした。また ΔH 値は、 $K\epsilon$ 値から(8)式により求めた値の方が、 K 値から(8)式により求めた値より精度がよいので前者の値を用いた。これらの結果を表11に示す。

ドナー間で比較すると、みかけのCT吸収極大波長での分子吸光係数 ϵ_{max} はECz, DCzP, PCzEVE及びVCzOlig I'でほぼ同じであり、PVCzでは、それらより若干小さい。 K 値は、CA系を除いて、 $ECz > DCzP \sim PCzEVE > VCzOlig I'$ (又はI) $> PVCz$ の順である。CA系に於ては、PVCzの K 値がDCzP及びVCzOlig I'の値よりやや大きい。 ΔH 値は、CA系を除いて、 $ECz \geq PCzEVE > PVCz > VCzOlig I > DCzP$

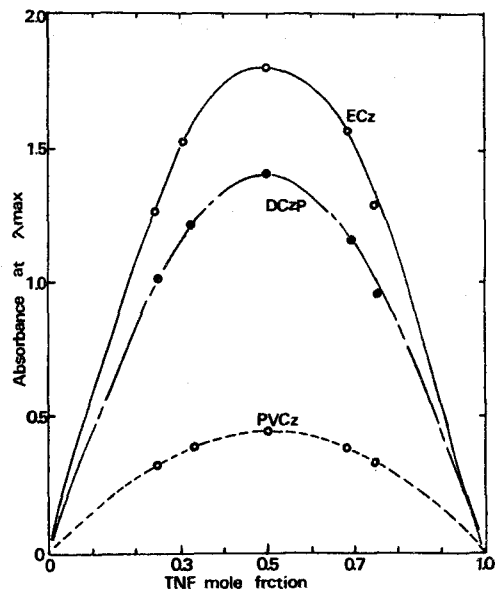


Fig. 24 Continuous Variation Method for PVCz-, DCzP-, and ECz-TNF Complexes. 25°C, Ethylenechloride, $[D_0] + [A_0] = 3.0 \times 10^{-2}$ M.

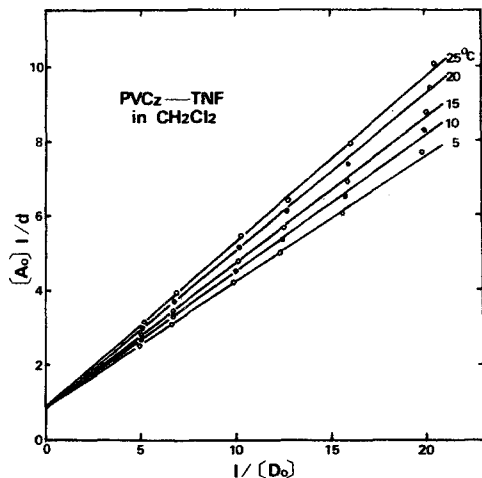


Fig. 25 B. H. Plots.

Table 11 Thermodynamic constants of CT complexes in $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$.

Donor	(D ₀) M	Acceptor (A ₀) 10 ³ M	ϵ_{max} cm/M	K at 15°C M ⁻¹	$-\Delta H$ Kcal/mol	$-\Delta S$ e.u.	
ECz	0.02-0.2	TCNE	1.5	2500	2.78	3.20	8.9
DCzP	0.04-0.18		1.5	2500	1.82	2.45	7.0
VCzOlig I	0.08-0.3		3.0	2600	0.73	2.50	9.4
PVCz	0.06-0.3		3.0	2200	0.61	2.86	10.9
PCzEVE	0.04-0.2		3.0	2400	1.86	3.04	9.6
ECz	0.04-0.13	TCNQ	1.0	2600	3.51	3.75	10.8
DCzP	0.04-0.16		1.0	2600	2.02	3.16	9.8
PVCz	0.08-0.30		3.0	2500	0.89	3.20	11.4
ECz	0.06-0.2	CA	3.0	1720	1.28	2.96	9.4
DCzP	0.06-0.2		5.0	2500	0.76	2.79	10.1
VCzOlig I'	0.06-0.2		6.0	1520	0.56	2.94	10.1
PVCz	0.05-0.2		6.0	800	1.02	3.54	12.0
ECz	0.02-0.1	TNF	2.0	2000	4.45	2.59	6.3
DCzP	0.03-0.18		2.0	2080	3.84	1.83	3.7
PVCz	0.05-0.2		3.0	1200	2.07	2.35	6.7

の順である。CA系では、PVCz及びVCzOlig I'の ΔH 値が、ECz及びDCzPの ΔH 値よりやや大きい。 ΔS 値はPVCz > VCzOlig I (or I') ~ PCzEVE > ECz > DCzPの順である。

Rembaum は⁶²⁾ TCNE及びTCNQ系につきPVCzでのK値がECzのそれより著しく小さい事を立体障害の効果に帰している。旗野らは、⁶⁴⁾ TCNQ系につき、K及び ϵ 値がECz > VCzOlig > PVCzの順であり、I_pの変化及び立体障害の効果によるとしている。一方、Boudevska⁶³⁾は、K値は、PVCzの方がECzより、又 ϵ 値はECzの方がPVCzより大きいと報告している。我々の上述のK値のドナー間での変化からは、K値は、もっぱらCz環の立体障害効果の大きさによって支配されていると考える事ができる。

ΔH の大きさは、一般にKの大きさと平行関係にあり、強い錯体ほど大きい事が知られている。今の場合、K値との平行関係の立場からは、DCzPの ΔH が小さく、PVCzのそれが大きくなっている。これは、Cz環の立体障害の効果の他に、ドナー間での若干のI_pの差が寄与していると思われる。同種の化合物に於ては、 ΔH と ΔS の間に直線関係のある事が知られている⁷⁸⁾が、今の場合、PVCz、VCzOlig I及びPCzEVEの ΔS が大きく、バルキーなCz環がCT錯体を生成した時の自由度の減少は、PVCz > VCzOlig I ~ PCzEVE > ECzの順であり、PVCzに於ける立体障害の効果が顕著な事がわかる。

アクセプター間で比較してみると、TNF系でのK及び ΔH が、TNFの電子親和力の大きさからすれば異常に大きい。これは、TNFの分子骨格がPVCzのそれと類似しており両者の間で、 π 電子雲の重なりが良く、TNFの電子親和力の割には、強い錯体が生成する

ためである。

4 総 括

PVCz 及びその関連化合物と各種アクセプターとのCT錯体は、Cz 発色団の第1及び第2最高被占 π 分子軌道からアクセプターの最低空 π 分子軌道へのCT遷移にもとづく、2つのCT吸収帯を示す。PVCz に於ては、隣接Cz環のCT錯体に及ぼす摂動効果により、第1CT吸収帯の相対強度が、ECzなどに比べて増加している。一方、PCzEVE に於ては、そのような現象はみられず、隣接Cz環のCT錯体に及ぼす影響は弱いと考えられる。CT吸収エネルギーから求めたCz発色団のイオン化ポテンシャルは、 $I_{P_1} = 7.47 \pm 0.03$ eVそして $I_{P_2} = 8.02 \pm 0.04$ eVである。PVCzに於ては、ポリマー化に伴い、第1イオン化ポテンシャルは、0.03 eV程度減少しており、隣接Cz環の相互作用により、Cz発色団のドナー性が若干増加している。PVCz 及びその関連化合物のCT錯体でのK及び ΔS の変化は、これらドナー間でのCz環の立体障害効果の大きさの変化によるものであり、PVCzに於て、その効果が大きい事がわかる。又、 ΔH の変化に対しては、 I_P の変化の寄与が含まれているようである。

第1編を通じて次の事が明らかとなった。

- 1) PVCzの隣接Cz環の相互作用は、固体状態はもちろんの事、溶液状態に於ても存在する。それにより、(a)UV吸収スペクトルに於ける吸収強度の減少並びに λ_{max} の若干のシフト、(b)NMRスペクトルに於けるCz環プロトンの高磁場シフト、(c)エキサイマー生成の容易さ、(d)モノマーケイ光帯の振動構造の消滅と低波数シフト、(e)励起1重項エネルギーの分子鎖内での移動、(f)ドナー性の増加（CT吸収極大の低波数シフトから I_{P_1} は0.03 eVほど減少していると考えられる。）そして(g)CT錯体生成平衡定数の減少、が生ずる。
- 2) (b)及び(g)の現象は主としてCz環の“steric-effect”により生ずるものであり、VCz連鎖の減少により、あまり減少せず、VCzOlig I（5量体）に於ても顕著である。その他の現象は、ポリマー鎖内でのCz環の規則的な配列に伴う電子的な相互作用であり、VCz連鎖の減少と共に、その相互作用も減少し、VCzOlig I（5量体）に於ては非常に弱い。
- 3) PCzEVEに於ては、Cz環が主鎖から $-O-CH_2-CH_2-$ 結合により離れて結合しており、隣接Cz環の距離が遠く、その相互作用は、ほとんど存在しない。上述の現象は(d)及び(e)を除いて、ほとんどみられない。

第2編 ポリビニルカルバゾールの光電導性

PVCz は暗電導性にくらべて大きな光電導性を示し、しかも、その光電導性が各種の増感剤の添加により著しく良くなる事が見い出され、PVCzの光電導性の増感に関する多くの研究がなされた。その結果、今までのセレンや酸化亜鉛などの無機材料にはない新しい特性を有する電子写真用感光素材として実用化されるに至っている。¹⁰⁾ PVCz自身の光電導についてもかなりの研究がなされているが、断片的な研究が多く、いまだその光電導機構の統一的な説明は行われていない。

本編では、PVCzの大きな光電導性が何に起因しているかを解明し、PVCzよりも更に秀れた光電導材料を開発する手掛りを得る事を目的とし、PVCzの電気伝導性、特に、光電導性を詳細に研究した。その測定結果を述べ、それらを統一的に説明できる光電導メカニズムを提出する。

第1章 ポリビニルカルバゾールの暗電導性

1 緒言

合成高分子は、一般に電気絶縁体であり、電気絶縁材料としての用途をもっている。電気絶縁材料として使用されているポリマーとしては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂、およびポリエステル樹脂などが掲げられ、これらポリマーの電気伝導性および絶縁破壊ならびに絶縁劣化に関する研究は多い⁷⁹⁾ この種ポリマーのほとんどの場合、低電界領域に於ては、イオン電導が支配的らしく、また高電界領域に於ては、電極から電子の注入などにより電子電導が支配的らしいと考えられている。

PVCzは、当初誘電特性の秀れた電気絶縁体として注目されたのであるが、その直流暗電導性に関する研究は、ほとんどない。最近、齊藤は、暗電流の圧力依存性を測定し、このポリマーに於ては、低電界領域に於ても電子電導が支配的である事を報告している。⁸⁰⁾

本章では、PVCzの直流暗電導特性をサンドイッチセルを用い、高真空中で測定した結果について述べ、更に、それにもとづき、低電界および高電界領域での電導機構について考察する。

2 実験

高真空蒸着並びに直流電流測定装置は、丸山らの方法⁸¹⁾に従いNEC真空蒸着装置を改良して作った。この装置の到達真空度は 10^{-8} mm Hg, 測定温度は $10\sim 200^\circ\text{C}$ 、そして最少測定可能な電流は 5×10^{-16} Aである。

第1編第1章に記した

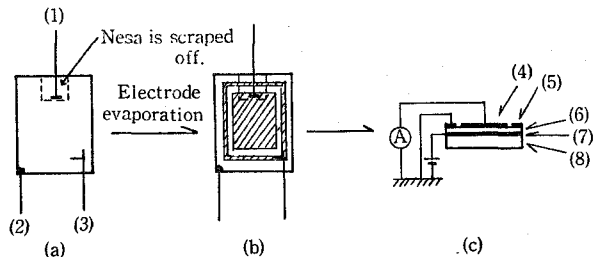


Fig. 26 Sandwich-type cell.

(1) metal electrode lead wire, (2) nesa-electrode lead wire, (3) guard ring lead wire, (4) evaporated metal electrode, (5) evaporated guard ring electrode, (6) PVCz film, (7) nesa-electrode coated on quartz plate, (8) quartz plate (20×25×1 mm).

PVCzを試料とし、溶媒蒸発法により暗所中で、石英ネサガラス板上に厚み8,15そして24 μ のフィルムを調整した。これに図26(a)に示したように、銀ペーストで3本のリード線をつけ、電導性測定装置にセットする。装置内を 10^{-7} mmHgの高真空中に数時間保った後、図26(b)の如く、半透明金属電極（主およびガード電極）を蒸着させて、サンドイッチ型セルを得る。蒸着電極材料として、金、銀、銅およびアルミニウムを用いた。このようにして作ったサンドイッチ型セルは、図26(c)の如く配線して、高真空中に1日以上放置した後、電極蒸着後空気に触れさせることなく、電導性の測定に供した。直流電源に乾電池を用い直流電流は、振動容量型微小電流計(タケダ理研TR 84 M)により、 10^{-7} mmHgの高真空下で行った。尚、測定にあたっては電磁シールドには、十分の注意を払い、またセルには調整後、光を当てないよう注意した。

3 結果

3.1 暗電流の時間依存性

暗電流は、電圧印加後、図27の如く、時間と共にゆっくり減少し、定常値に達するのに長時間を要する。印加電圧を除くと、短絡回路を、かなり大きな逆電流が流れる。

低電界に於ては暗電流 i_d の時間依存性は、(II)式で表わされ、数10分ないし、1~2時間でほぼ定常値に達する(図27(b))。

$$i_d \propto t^{-n} \quad (II)$$

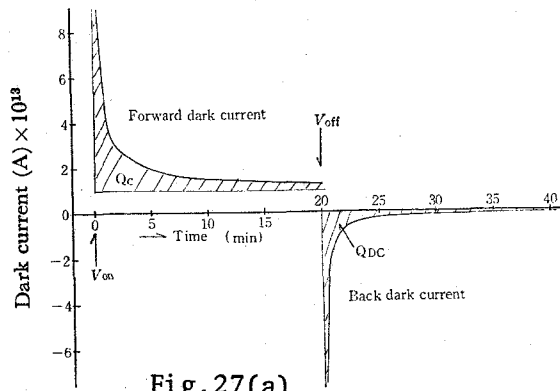


Fig. 27(a)

Dark current-time response curves in the sandwich-type cell. Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell, Film thickness; 15 μ , applied voltage; 20 V (nesa-electrode biased positively), 20 $^{\circ}$ C.

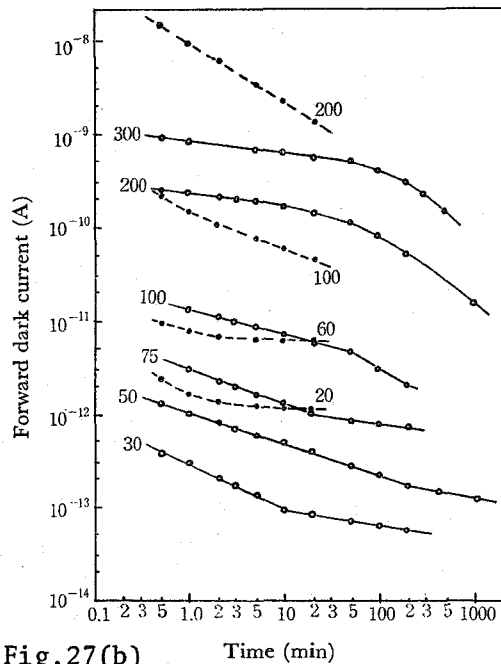


Fig. 27(b)

Time dependence of the dark current in the Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell. The numerical values show the applied voltage when the nesa-electrode was biased positively. Solid lines; at 20 $^{\circ}$ C, dotted lines; at 106 $^{\circ}$ C. Film thickness; 15 μ .

ここで、PVCz の場合、 $n = 0.4 \sim 0.7$ である。高電界に於ては、暗電流は、電圧印加後しばらくは(11)式に従い減少するが、低電界の場合のように定常値に達するのではなく、その後も更に時間と共にゆっくり減少し、10時間後でもなお減少し続け、ほぼ定常値に達するのに20時間以上を要する。

3.2 暗電流の電圧依存性

暗電流の電圧依存性は、図28(a)および(b)に示す如く、ある印加電圧(遷移電圧、 V_t とする)を境にして、著しく変化している。即ち、暗電流は、 V_t 以下の電界領域では印加電圧に比例しているが、 V_t 以上では印加電圧の 4 乗に比例している。この電圧

依存性は、電圧印加後数分以内の電流(充電吸収電流)に於ても、また、定常電流に於ても、観測される。 V_t の値は、温度、電極の極性、そしてフィルムの厚みにより変化する。非対称なAu-PVCz-ネサのサンドイッチセル(フィルムの厚み 15μ)に於て、 V_t は、ネサ電極が正の場合、 20°C で 35V として、 106°C で 60V であり、一方、ネサ電極が負の場合は 20°C で 90V である。これに対し、対称なAu-PVCz-Auのサンドイッチセルに於ては、 20°C で V_t は $60 \sim 80\text{V}$ である。Au以外の電極材料(Ag, Cu又はAl)のサンドイッチセルに於ても同じである。

印加電圧一定の場合、暗電流は、 V_t 以下では、フィルム厚みに逆比例し、 V_t 以上では、フィルム厚みの 4 乗に逆比例している(図29(a))。 V_t はフィルム厚みに比例している(図29(b))。

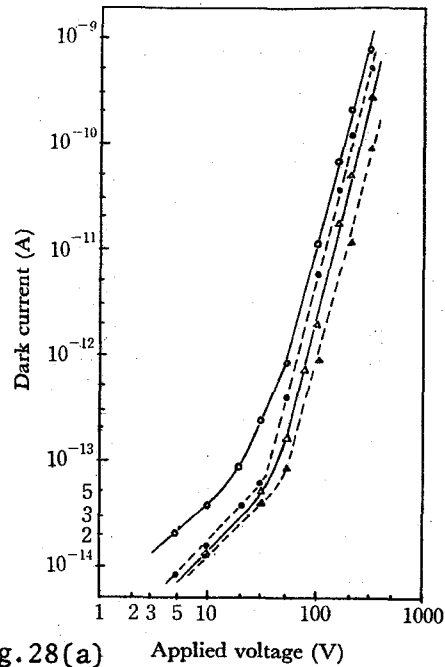


Fig.28(a) Applied voltage (V)
Voltage dependence of the dark current in the sandwich-type cell.
Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell, film thickness 15μ . The nesa-electrode was biased positively at 20°C . Dark current was measured the following minutes after application of the voltage; —○— 2 min., ---●--- 20 min., —△— 180 min., and ---▲--- 1000 min.

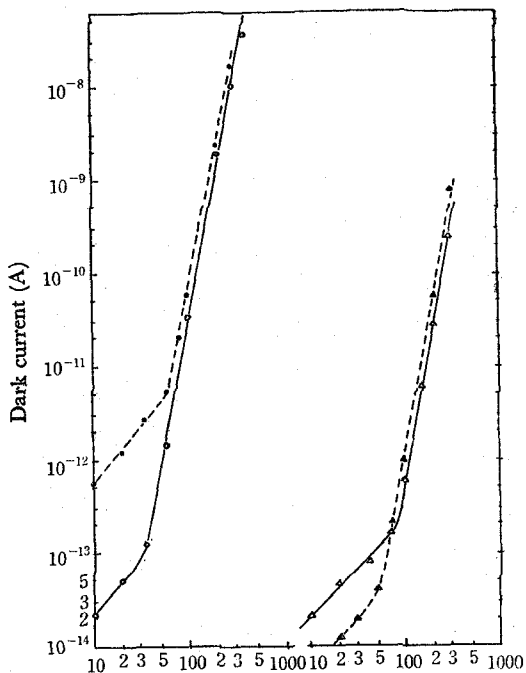


Fig. 28(b) Applied voltage (V)

Voltage dependence of the dark current in the sandwich-type cell. Dark current was measured 10 minutes after applying voltage.

Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell (film thickness 15 μ); \circ — at 20 $^{\circ}$ C, nesa-electrode biased positively, \bullet — at 106 $^{\circ}$ C, nesa-electrode biased positively, \triangle — at 20 $^{\circ}$ C, nesa-electrode biased negatively. Au-PVCz-Au sandwich-type cell (film thickness 15 μ); \blacktriangle — at 20 $^{\circ}$ C.

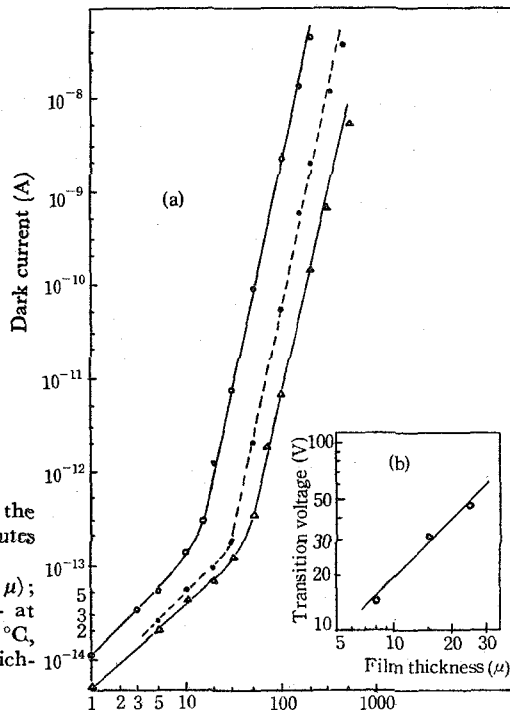


Fig. 29 Applied voltage (V)

Effect of the film thickness on the dark conductivity in the sandwich-type cell.

Dark current was measured in Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell (film thickness 15 μ) 15 minutes after applying voltage at 27 $^{\circ}$ C.

(a) Dark current vs. applied voltage.

\circ — 8 μ thick, \bullet — 15 μ thick, \triangle — 24 μ thick.

(b) Transition voltage vs. film thickness.

3.3 暗電流の温度依存性

Vt 以下のオーミックな暗電流の温度依存性を図 30 に示す。測定は、7 KV/cm の電圧を印加して 1 日放置後、行ったのであるが第 1 回目の昇温の際、暗電流は熱

刺激電流に類似の挙動を示した。その後は、暗電流の温度依存性は、昇温および降温で再現性があり、それから (12) 式により求めた活性化エネルギー ΔE_d は、1.1 ~ 1.3 eV であった。

$$i_d \propto \exp(-\Delta E_d / kT) \quad (12)$$

熱平衡が成立後の暗電流値は非常に小さく、固有電導度 σ は、90 $^{\circ}$ C で $1 \times 10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

Vt 以上の電圧領域での非オーミックな暗電流の温度依存性を図 31 に示す。 ΔE_d は、200 KV/cm で 0.6 ~ 0.8 eV であり、オーミック暗電流の場合よりかなり小さい。

3.4 放電吸収電流

図27(a)に於ける印加電圧除去後の逆電流は、放電吸収電流と呼ばれるものであり、多くのセルで図32(a)に示した如く(11)式に従い、減衰した。 n の値は、前印加電圧に関係なく、1.0~1.4であった。放電吸収電流は図32(b)の如く、全電圧領域で(高電界領域でも)前印加電圧に比例した。

放電吸収電流の温度依存性は小さく、20℃から100℃の温度上昇により、放電吸収電流は、約2倍の大きさになるにすぎなかった。

図27(a)の記号QCで示されている充電吸収電流によって運ばれる電荷量は、電極構成に依存していないが、放電吸収電流によって運ばれる電荷量(図27(a)のQDC)は電極構成により変る。非対称なAu-PVCz-ネサのサンドイッチセルでのQDC値は、対称なAu-PVCz-AuのサンドイッチセルでのQDC値の約3倍である。更にQDC値はQC値より著しく小さい。即ち、 (QDC/QC) 値はオーム則が成立する電界に於て、非対称サンドイッチセルでは1/2であり、対称サンドイッチセルでは1/6である。

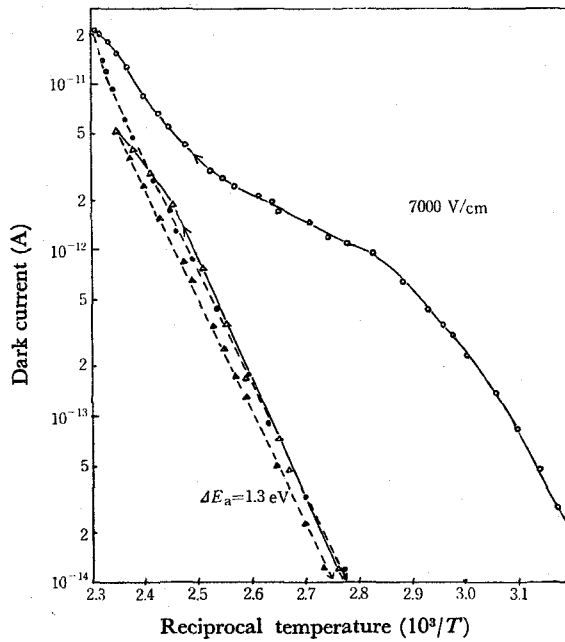


Fig. 30 Temperature dependence of the ohmic dark current at low field in the PVCz sandwich-type cell.

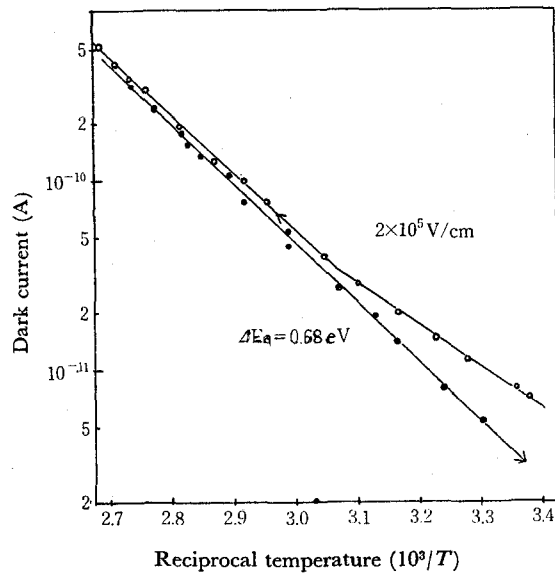


Fig. 31 Temperature dependence of the nonohmic dark current at high field in the PVCz sandwich-type cell.

4 考 察

4.1 吸収電流

多くの絶縁体ポリマーに於て、充電吸収電流ならびに放電吸収電流が(1)式に従う事、そしてその場合 n は $0.7 \sim 1.1$ である事は、よく知られている。^{82~84)} ポリメチルメタクリレートのようなポリマーの場合、2つの吸収電流は、お互に、その大きさが等しく(かさね合せの原理)、イオン電荷あるいは永久双極子の印加電圧によるゆっくりした配向に帰することができる。⁸²⁾ これに対して、ポリエチレンのようなポリマーの場合、かさね合せの原理は成立せず、QC値はQDC値の数倍の大きさである。それ故に、永久双極子の配向以外の別の機構(たとえば、空間電荷の蓄積と消散)が、これらのポリマーの両吸収電流に対して考えられねばならない。^{82,85)}

PVCzに於ては、放電吸収電流の場合、 n は $1.1 \sim 1.4$ であり、ポリエチレンの場合と同じであるが、充電吸収電流の場合、 n は $0.1 \sim 0.7$ と著しく小さい(特に高電圧領域で小さい)。

QC値はQDC値の2~6倍であり、かさね合せの原理が成立しない。それ故に、PVCzのサンドイッチセルに於ける両吸収電流は、ポリエチレンの場合同様、永久双極子の配向以外の別の機構に帰せられねばならない。空間電荷の蓄積は、低電界のオーミック領域での充電吸収電流に対する1つの可能な機構であるが、高電界の非オーミック領域での充電吸収電流に対しては適応できない。充電吸収電流を生ぜしめる逆起電力が、印加電圧にくらべて大きすぎるからである。

Lindmayerは、Au-SiO₂-Si系に於て絶縁体中の、エネルギー的に分布をもつ

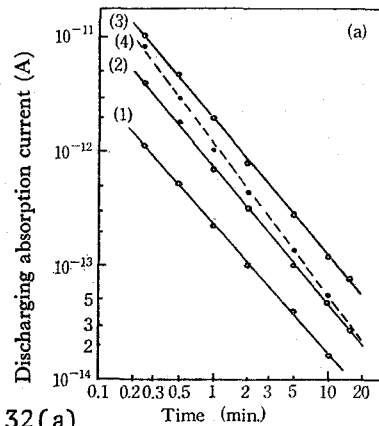


Fig. 32(a)

Time dependence of the discharging absorption current in the Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell. $i_{DC} = i_0 t^{-n}$, $n = 1.1 - 1.4$.

Film thickness; 15μ , nesa-electrode biased positively.

(1) 35 V, 20 °C, (2) 100 V, 20 °C, (3) 300 V, 20 °C, (4) 100 V, 106 °C.

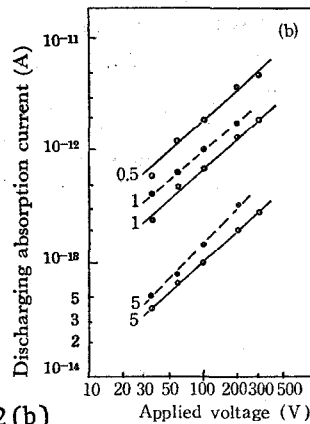


Fig. 32(b)

Voltage dependence of the discharging absorption current in the Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell.

Film thickness; 15μ . The numerical values show the time (min.) after closing the external circuit. Solid lines are measured at 20 °C and dotted lines at 106 °C.

トラップ準位に、キャリアが不均一にトラップされるため、バルク中に非対称電界が生じ、これが放電吸収電流をひきおこすと考え、(13)式を適用している。⁸⁶⁾

$$I_{\text{ext}} (\equiv i_{\text{ADC}}) \simeq fgCVa/t \quad (13)$$

ここで、 I_{ext} は、外部回路を流れる電流 (i_{ADC})、 C はサンドイッチセルの容量、 Va は印加電圧、 f は絶縁体中の電荷量を CVa で割った値、 g は Q_{DC} を CVa で割った値、そして、 t は電極を短絡してからの時間である。PVCz のサンドイッチセルに対して、この式を適用すると fg 値は、 20°C で $0.8 \sim 1.0 \times 10^{-3}$ また 106°C で $1.2 \sim 1.6 \times 10^{-3}$ となり、 $fg < 0.06$ の条件⁸⁶⁾ に合致する。

非対称なサンドイッチセルでの Q_{DC} 値が対称なサンドイッチセルでの Q_{DC} 値より大きいことから、非対称な電極構成が、非対称な逆電界の生成にかなりの寄与をしているものと考えられる。

4.2 低電界領域でのオーミックな暗電流

サンドイッチセルに於ける低電界領域でのオーミックな暗電流は前処理により、第2章で述べる表面セルで各種の前処理をした時に観測される暗電流と同じ挙動を示す。即ち、UV光の前照射により暗電流値は著しく増加し、その際の ΔE_d は、かなり小さい。赤外光のくり返し照射により、暗電流は次第に減少し元の値に戻る。熱平衡状態での暗電流値は非常に小さく、その ΔE_d は $1.0 \sim 1.3 \text{ eV}$ であり、これは、第2章で述べる表面セルでの高真空中高温域での ΔE_d と同じ値である。これらの事実は、後述の表面セルの場合と同様、サンドイッチセルでのオーミックな暗電流が、トラップされていたキャリアの熱的再励起によるらしい事を示唆している。なお、空気の効果は、第2章で述べる表面セルでの暗電流ほど顕著ではなかった。

4.3 高電界領域での非オーミックな暗電流

高電界領域での非オーミックな暗電流は、次の3点で低電界領域でのオーミックな暗電流と異なっている。即ち、(1) $i_d \propto V^4$ (2) ΔE_d が小さい、そして(3)暗電流が非常にゆっくり時間と共に減少する。印加電圧の高次に依存する暗電流は、通常、空間電荷制限電流 (SCLC)、Schottky 放出あるいは、Poole-Frenkel 効果に帰せられる。

指数関数分布のようなエネルギー分布をもつ、トラップ準位が存在する場合、オーミックな暗電流から空間電荷制限電流への遷移電圧は、フィルム厚みの2乗に比例する。^{88,89)} このような空間電荷制限電流はアントラセン,⁸⁹⁾ スチルベン⁹⁰⁾ そしてポリエチレンテレフタレート⁹¹⁾ などで報告されている。PVCz のサンドイッチセルの場合、非オーミックな暗電流は、種々の厚みのフィルムに於て同じ電界強度であれば、同じ大きさである。即ち、フィルム厚みの効果はない。遷移電圧 Vt はフィルム厚みに比例する。また、以下に述べる様に、電極からのキャリアの注入が困難である。それ故に、この非オーミックな暗電流は、空間電荷制限電流によっては説明できない。

図33に、Au-PVCz-ネササンドイッチセルに対するエネルギーダイアグラムを示す。Auの仕事関数は 4.83 eV である。⁹²⁾ ネサコーティングのイオン化ポテンシャルおよび電子親和力は 7.2 および 3.6 eV である。⁹³⁾ PVCzのイオン化ポテンシャルは、 6.1 eV 、⁹⁴⁾

電子親和力は、分極エネルギーのみとして、1.5 eV と推定される。^{66,95)} 図33から、金電極から PVCz への正孔の注入が最もおこりやすく、金又はネサ電極から PVCz への電子の注入は、おこりにくいと考えられる。ネサコーティングはn型の半導体であり、ネサからPVCzへの正孔の注入は無視できる。ネサ電極を正に印加した時の方が、非オーミック電流は大きく、

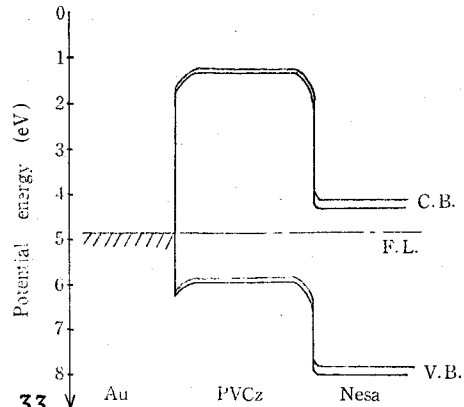


Fig. 33 Energy level diagram of the Au-PVCz-Nesa system.

V_t は小さい (図28(b))。従って、非オーミック電流を Schottkey 放出により説明するためには、金電極から PVCz への電子の注入を考えねばならない。しかし、この注入は、おこりにくい。金以外の他の電極 (金より仕事関数の小さい Ag, Al そして Cu) も用いたが、暗電流の大きさ、並びに V_t に変化はみられなかった。これらの事実から、この非オーミックな暗電流を、Schottkey 放出により説明する事はできない。

そこで、Poole-Frenkel 効果の適用を試みた。この効果は、電極に支配された暗電導ではなく、バルク支配の電導を生ずる。Poole-Frenkel 効果は、(14)および(15)式で示される暗電流の印加電圧依存性を与える。

$$\sigma_{PF} = \sigma_0 \exp(\beta_{PF} E^{1/2} / kT) \quad (14)$$

$$\beta_{PF} = (q^3 / \pi K \epsilon_0)^{1/2} \quad (15)$$

ここで、 σ_{PF} は Poole-Frenkel 電導度、 σ_0 は、その系の低電界での電導度、 q は電子の電荷、 ϵ_0 は真空誘電率、 K はフィルムの高周波比誘電率、そして E はフィルム内での電界強度である。図28および29の暗電流の電圧依存性を、 $\log \sigma$ を縦軸、 $E^{1/2}$ を横軸にとり再プロットしてみると、図34の如く、高電界領域で直線関係が得られる。この直線の傾きから求めた Poole-Frenkel 定数 (β_{PF}) の値を表12に示す。また β_{PF} は、 K を3.0と推定して、⁹⁷⁾ (15)式から $4.1 \times 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ と計算される。この β_{PF} の計算値は表12の実験値とよく一致している。このように、高電界領域での非オーミックな暗電流は、(14)および(15)式をよく満足しており、Poole-Frenkel 電導に帰す事が可能である。同じような挙動は、ポリエチレン⁹⁸⁾ およびポリアクリロニトリル⁹⁹⁾ のようなポリマーの高電界での電導に於てもみられ、Poole-Frenkel 効果に帰せられている。

高電界で Poole-Frenkel 電導が生ずるためには、正 (又は負) に帯電したトラップの存在が必要である。即ち、このトラップは、空の時、正 (又は負) に帯電しており、満たされると中性にならねばならない。そして、このトラップは、低電界での暗電導の主因でなければならぬ。それ故に、低電界電導および高電界電導の両方を説明できるモデルが提出

されねばならない。第2章で述べる表面セルでの測定効果を説明するために仮定されたエネルギーモデル(図41)にもとづき、図35のエネルギーモデル図を考える事にする。この図に於て、PVCzの主たるキャリアはホールであるので、アクセプター準位がPoole-Frenkel効果を生じるトラップ準位であると考えてある。

価電子帯中の正孔の数は、無視できるほど小さいので、アクセプター準位から逃げ出すホールの数が、ホールにより占められた深いトラップの数に等しいと置いて、フェルミ準位(E_F , 価電子帯の上端から上方に測ることにする)は、(16)式により与えられる。

(記号は図35参照)

印加電圧がない、又は小さい時には、自由な正孔の数 P は(17)式により与えられる。それ故に低電界電導度 σ は(18)式により与えられる。高電界では、アクセプターの障壁がPoole-Frenkel効果により低下し、価電子帯中の自由な正孔の数は、(19)式で与えられる。

$$E_F = E_a - kT \log\{(N_a - N_{t2})/N_a\} \quad (16)$$

$$P = \{N_v(N_a - N_{t2})/N_a\} \exp(-E_a/kT) \quad (17)$$

$$\sigma_0 = Pq\mu_h = \{q\mu_h N_v(N_a - N_{t2})/N_a\} \exp(-E_a/kT) \quad (18)$$

(ここで μ_h はホールの易動度である。)

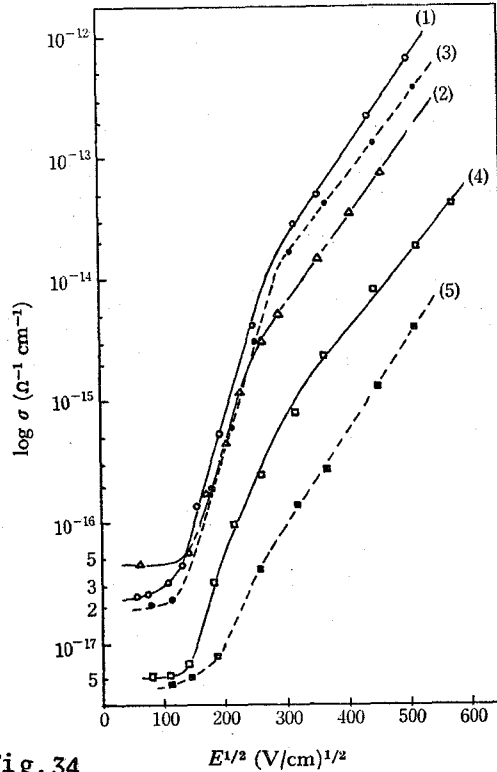


Fig. 34

Poole-Frenkel plot of dark conductivity vs. applied field for the PVCz sandwich-type cell.

- (1) 8μ thick, 27°C , 15 min. after application of voltage.
- (2) 15μ thick, 27°C , 15 min. after application of voltage.
- (3) 24μ thick, 27°C , 15 min. after application of voltage.
- (4) 15μ thick, 20°C , 20 min. after application of voltage.
- (5) 15μ thick, 20°C , steady state value.

Table 12 THE β_{PF} VALUES OBSERVED FOR THE PVCz FILMS

Film thickness	β_{PF} Observed ^{a)}	β_{PF} Calculated
8μ	$4.3 \times 10^{-5} \text{ eV (m/V)}^{1/2}$	
15	$4.4 \times 10^{-5} \text{ }^b)$	$4.1 \times 10^{-5} \text{ eV (m/V)}^{1/2}$
24	4.0×10^{-5}	

a) Measured for the dark current in 15 minutes after application of voltage at 27°C .

b) The same value was obtained for the steady-state dark current at 20°C .

$$P = \{N_v(N_a - N_{t2})/N_a\} \exp \{-(E_a - \beta_{PF} E^{1/2})/kT\} \quad (19)$$

200 kV/cm の電界強度に於ける△Edの低下は、0.3~0.5 eVであり、これは計算値0.2 eVと、大体一致する。このように図35のエネルギーモデルにより、PVCzサンドイッチセルの低電界および高電界での暗電導性を説明できる。

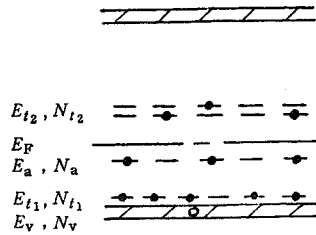


Fig. 35

Energy level diagram explaining the dark conductivity in PVCz sandwich-type cell.

The symbols $E_v (=0)$, $E_{t1} (=0.1-0.3 \text{ eV})$, $E_{t2} (=2 \text{ eV})$, $E_a (=1.0-1.3 \text{ eV})$ and E_F express the potential energy of each level measured above the valence band edge. The values in parentheses were obtained from the activation energy for the dark current. The symbols N_v , N_{t1} , N_{t2} , and N_a express the density of each level.

5 総括

PVCzサンドイッチセルの暗電流は、低電界では、オーミックであるが、高電界で印加電界の4乗に比例し、非オーミックとなる。

その遷移電圧 V_t は、フィルム厚みに比例し、金属電極材料に依存しない。この非オーミックな暗電流は、アクセプター単位からのPoole-Frenkel効果に帰せられ、2つの離散トラップ単位と、1つのアクセプター単位をもつ図35のエネルギーモデル図により説明できる事を明らかにした。

第2章 ポリビニルカルバゾールの表面型セルに於ける光電導性

(可視・赤外領域の光電導特性について)

1 緒言

表面型セルでの光電導性の測定は、表面現象が支配的な現象をみる場合に適している。アントラセン結晶の光電導性に対する吸着ガスの効果は、表面型セルに於てよく観測されている。¹⁰⁰⁾ PVCzの表面セルでの測定は既に、林らにより行われ、空気の影響が顕著に観測される事が報告されている。¹⁵⁾

また、表面型セルは、PVCzの低電界での光電導特性の測定にある意味で適している。即ち、後述する如く、PVCzのサンドイッチセルに於ては、低電界での光電流波形が複雑であり、光電流の定常値の測定が困難であるが、表面セルに於ては、そのような事はなく、光電流は光照射後、数分以内に定常値を与える。

一方、林ら¹⁵⁾ および艸林ら¹⁰¹⁾の研究から明らかな如く、PVCzはその吸収領域外の可視部にもかなりの光電導性を示す。この領域での光電導性が、不純物の関与した外因的なキャリアー生成あるいは電極からの光キャリアー注入によるのであろうと想像されるが、これに関する研究は、まだなされていない。

第2章では、PVCzの可視および赤外領域の光電導機構を、解明する目的で、PVCzの光電

導性に及ぼす空気（酸素）の効果，およびフィルムの各種前処理の効果を表面型セルを用いて調べた。そして，適当なエネルギーモデルを仮定して，その表面電導特性の定性的な説明を試みた。

2 実 験

2.1 測定用試料

第1編第1章に記したPVCzを用い，次の4種類のフィルムを調整した。

- a) 未処理フィルム。PVCzの5wt %ベンゼン溶液から，溶媒蒸発法により，窒素雰囲気，暗所中で石英板（ $20 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ ）上に膜厚約 15μ のフィルムを作った。
 - b) UV光照射フィルム。未処理フィルムを500 wキセノンランプから50cmの距離（集光レンズは使用せず）で15時間空気中で全光を照射した。
 - c) γ 線照射フィルム。未処理フィルムを空气中，室温で1~50時間 γ 線（ C^{60} ）照射した。照射線量は $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6 \text{ R}$ である。
 - d) 熱プレスフィルム。ポリマーの粉末試料を赤外線加熱成型器を用い 80 Kg/cm^2 の加圧により，直径1.0cm，厚み1~2mmの鋳剤に成型した。これを2枚のステンレス板にはさみ，空気中で熱プレス（ $220 \sim 240^\circ \text{C}$ ， 100 Kg/cm^2 30分間その後放冷し，厚み $0.3 \sim 0.6 \text{ mm}$ の透明フィルム状試料とした。
- 上記4種類のフィルムの間でIR吸収スペクトル，UV吸収スペクトルに差は認められなかった。 γ 線照射フィルムは，ブロードなESRシグナル（ $g=2.0$ ）を示した。このESRシグナルは非常に安定で，フィルムを高真空中で 100°C に，2時間加熱しても消滅しなかった。

2.2 測定方法

前章で述べた蒸着・測定装置を使用し，上記4種類のフィルムに 10^{-6} mmHg の高真空下でAu又はAgくし型電極（電極間隔 0.18 mm ，電極長さ 50 mm ）を蒸着し，両電極に銀ペーストを用いてリード線を接続して電導性測定用表面型セルを調整した。直流電流は， $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ mmHg}$ の高真空中及び乾燥空気中で直流電圧印加後，数時間暗所中で放置した後，振動容量型微小電流計により測定した。光源として，500 wキセノンランプを使用し，その光を石英プリズム分光器で単色光とした。その半値巾は， $450 \text{ m}\mu$ より短波長域では $5 \sim 10 \text{ m}\mu$ ，また $450 \text{ m}\mu$ より長波長域では $10 \text{ m}\mu$ 以上である。照射光強度はニュートラルフィルターにより調整した。光強度は，熱電堆（Kipp and Zonen CAI）およびトリオキザラート鉄(III)カリウム光量計により測定した。

3 結 果

3.1 光電流波形

PVCzの表面セルに於ては，全てのフィルムで全波長域で，通常の光電流波形を示した。光を照射し始めてから定常状態に到達するまでに要する時間（応答時間）は，未処理フィルムでは高真空中で10秒以下ないし，1~2分であり，空気中ではそれより若干長くなる。また応答時間は，光強度および印加電圧が大きいほど短い。UV光又は γ 線照射フィルムお

よび熱プレスフィルムでの応答時間は、未処理フィルムよりかなり長い。光照射を止めた後の光電流の減衰は1次でも2次でもなく、尾を引いてゆっくり減衰し、元の暗電流値に戻るのに長時間を要する。特に前処理フィルムではこの傾向が顕著で、一度UV光を照射すると元の値に戻るのに数時間かかる。

3.2 電圧依存性

未処理フィルムの暗電流は、室温、高真空中では小さすぎて測定できない。その表面固有抵抗 (ρ_{20}) は $10^{20} \Omega$ 以上である。一方、前処理フィルムでの暗電流は、室温、高真空中でも十分測定できる大きさであり、オーム則に従う (たとえば、UV光照射フィルムでは、高真空中で $\rho_{20} = 1 \times 10^{18} \Omega$ である)。

表面セルに於ては光電流は、全てのフィルムで、照射光波長、雰囲気ガスにかかわらず、測定範囲内 ($0 \sim 5000 \text{ V/cm}$) でオーム則に従った。

3.3 光強度依存性

光電流の光強度依存性を図36に示す。

$$i_{ph} \propto L^\alpha \tag{20}$$

ここで、 i_{ph} は光電流値、 L は光強度、そして α は定数である。(20)式の α 値は、未処理フィルムに於ては、高真空中で 1.0、そして空気中で 0.6~0.8 であり、一方、前処理フィルムに於ては、高真空中及び、空気中共に 0.6~0.9 である。 α 値の低下は、矢作によりポリエチレンフィルムに於て報告されている¹⁰²⁾のと同様に、空気あるいは前処理により、何らかの浅いトラップ準位が導入されたためと考えられる。

3.4 波長依存性

図37および図38に各種フィルムの光電流の波長依存性を示す。これは、測定光電流値を、図36の光強度依存性に従い、相対光強度で補正してある。

未処理フィルムに於ては、光電流ピークは $350 \sim 360 \text{ m}\mu$ にあり、光電流のしきい値は、 $600 \text{ m}\mu$ である。なお最少実測

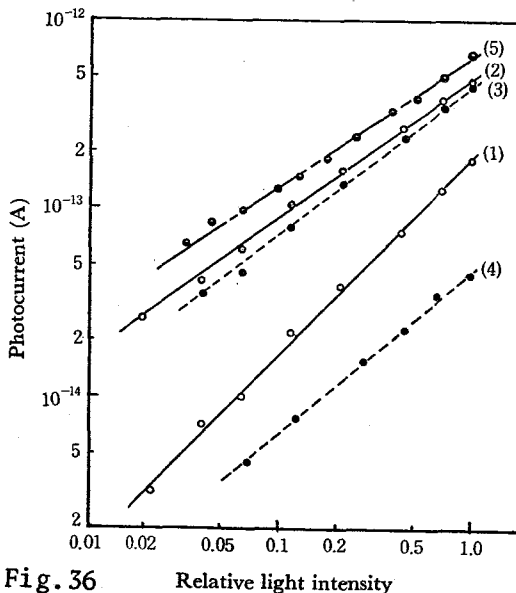


Fig. 36 Light intensity dependence of the photocurrent in a PVCz surface-type cell. $360 \text{ m}\mu$ (or $500 \text{ m}\mu$) light at 24°C under 3000 V/cm . (1) a fresh film in high vacuum, (2) a fresh film in the air, (3) a film irradiated with γ -ray in high vacuum, (4) a film irradiated with γ -ray in high vacuum ($500 \text{ m}\mu$ illumination), and (5) hot-pressed film in the air.

可能光電流値 (1×10^{-15} A, 光強度補正後約 1×10^{-16} A) を与える波長を光電流のしきい値とした。未処理フィルムを高真空中で長時間加熱 (120 °C, 10 時間) したり, UV 光を何回も照射したりすると, 光電流値は, UV 領域ならびに可視領域共に大きくなり, 光電流のしきい値は長波長側にずれる。測定系への空気導入は, 同じ効果を示す。即ち, 図 37 の曲線(4)により示されている如く, 光電流は空気中で大きくなり, しきい値は $900 \text{ m}\mu$ にまでシフトする。この空気の効果は, 測定セルを, 長時間空気中で UV 光に当てない限り, 可逆的である。

前処理フィルムの場合, 光電流は, 未処理フィルムの場合より, 全波長域, 特に可視・近赤

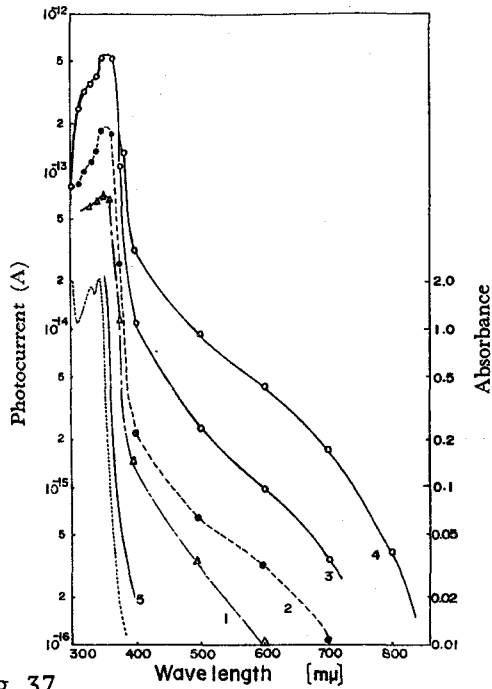


Fig. 37

Spectral dependence of the photocurrent of the fresh film in a surface-type cell for the light of 2×10^{13} photons/cm² s under 3000 V/cm at 23 °C. (1) first run in high vacuum, (2) after heat treatment at 120 °C for 10 hr in high vacuum, (3) first run in the air, (4) after standing for a long time in the air, (5) absorption spectrum of the film 15 μ thick (The absorption spectrum of a film 3 μ thick is also given by a dotted line order to show the π - π^* absorption band).

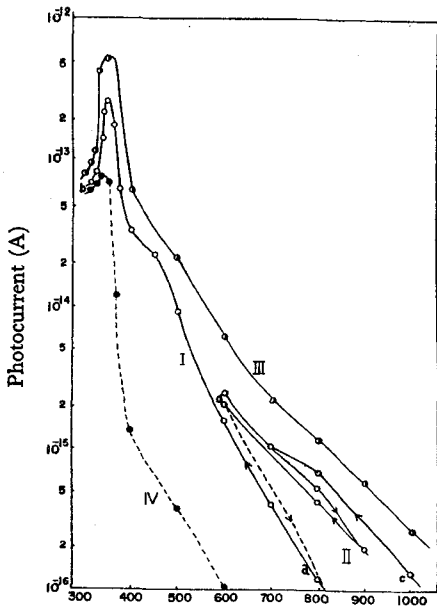


Fig. 38

Wavelength (mμ)

Spectral dependence of the photocurrent in surface-type cells of the pre-treated films for the light of 2×10^{13} photons/cm² s. Effect of the repeated illumination of near-IR light was investigated. 3000 V/cm in high vacuum at 20 °C.

(I) The photocurrent of a UV-light irradiated film was measured from the wavelength (a) to (b). (II) Immediately after (b), the photocurrent was measured in the near-IR region from (c) to (d). This shows that the repeated illumination with near-IR light lowers the photocurrent progressively to the curve (I). (III) a film irradiated with γ -ray (2×10^6 R). (IV) Fresh film, for comparison.

外域で、はるかに大きく、そのしきい値は高真空中に於ても $1000 \text{ m}\mu$ である (図 38)。可視・近赤外域での、この大きな光電流は、UV 光の前照射により更に大きくなり、可視および近赤外光のくり返し照射により次第に減少する (図 38 の II)。そして、可視・近赤外領域の光電流の大きなフィルムほど、暗電流も大きい。このように、可視・近赤外領域の光電流に対する前処理の効果と暗電流に対する前処理の効果は類似している。

3.5 温度依存性 (活性化エネルギー)

未処理フィルムならびに前処理フィルムでの光電流および暗電流の温度依存性を図 39 及び 40 に示す。これらの図に於て、光電

流は第 1 回目の昇温の際、はじめ著しく増加し、ついで飽和点に達し、更に、ある場合には減少までする。この光電流の初めの急な増加は何によるのか明らかでないが、続いておこる光電流の飽和ないし減少 (120°C 以上の高温域で顕著である) は、酸素の脱離によると考えられる。分子性結晶で吸着酸素の完全な除去は、高真空中での昇華によってのみ可能である事が報告されている。⁸¹⁾ 1, 2 回加熱サイクル後の暗電流および光電流の温度依存性は、再現性があり、上述の酸素の脱離等の影響は受けていないと考えられ、これから、活性化エネルギー (ΔE_d および ΔE_{ph}) を求めた。その結果を表 13 に示す。

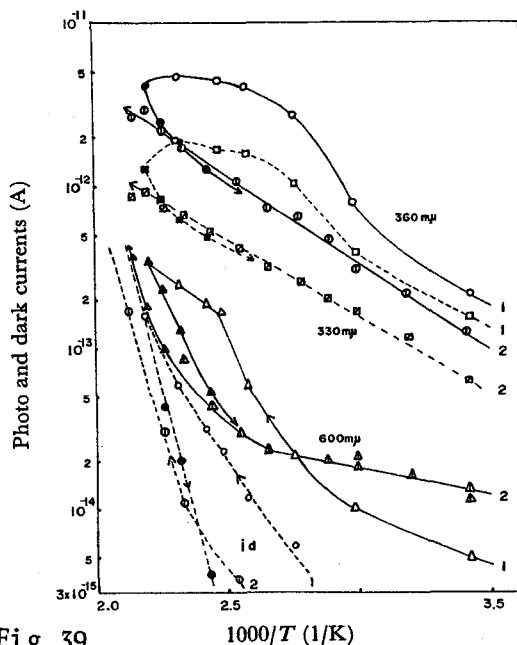


Fig. 39 Temperature dependence of the dark and photo current in a PVCz surface-type cell. A fresh film under 3000 V/cm in high vacuum. 1 and 2; first and second heating runs, respectively.

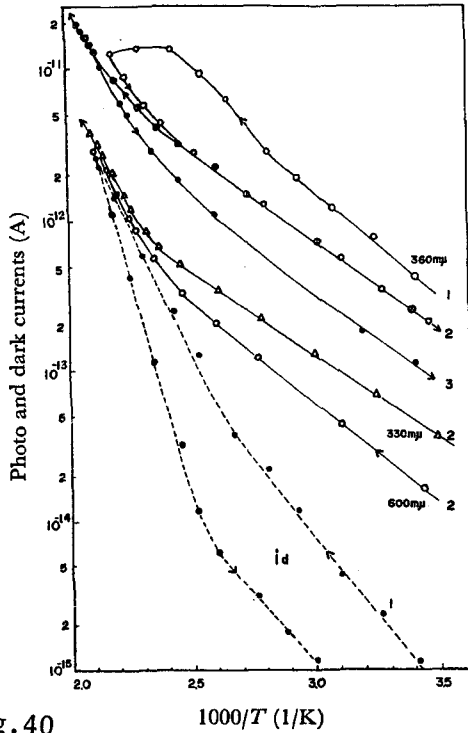


Fig. 40

Temperature dependence of the dark and photo currents in a PVCz surface-type cell. A film irradiated with γ -ray ($1 \times 10^6 R$) under 3000 V/cm in high vacuum. 1, 2, and 3; first, second and third heating runs, respectively.

Table 13 ACTIVATION ENERGIES FOR DARK AND PHOTO CONDUCTIVITIES (ΔE_d AND ΔE_{ph}) IN A PVCz SURFACE-TYPE CELL^{a)}

Sample	ΔE (eV)					
	ΔE_d		ΔE_{ph} (Visible light illumination)		ΔE_{ph} (UV light illumination)	
	low	high	low	high	low	high
Fresh film ^{c)}	(b)	1.0—1.3 (120—200 °C)	0.06—0.20 (20—120 °C)	0.7—1.0 (~200 °C)	0.16—0.22 (20—120 °C)	0.16—0.22 (~200 °C)
Fresh film ^{d)}	0.7—0.8 (50—120 °C)	—	0.3—0.6 (20—120 °C)	—	0.5—0.6 (20—120 °C)	—
Film irradiated with UV light ^{c)}	0.47	0.80	0.20	0.70	0.23	0.68
Film irradiated with γ -rays ^{c)}	0.4—0.5 (40—110 °C)	0.8—1.0 (~200 °C)	0.24 (20—130 °C)	0.40 (~200 °C)	0.23 (20—140 °C)	0.40 (~200 °C)

- a) Activation energy (ΔE) is represented by the equation $i \propto \exp(-\Delta E/kT)$.
 b) Only on the first heating, a fresh film showed a small dark current similar to the thermally stimulated current at this low temperature range. Thereafter, the current was too small to be measured.
 c) In high vacuum under 3000 V/cm.
 d) In air under 3000 V/cm.

4 考 察

4.1 空気の効果ならびに前処理の効果

PVCzの表面型セルでの電導性に対して、空気は、次の5つの効果を示した。即ち、(a)暗電流値の増加と ΔE_d の減少、(b)全波長域での光電流値の増加と、光電流しきい値の長波長シフト、(c) α の値の低下、(d) ΔE_{ph} の増加、そして(e)光電流の応答時間が長くなり、また減衰もゆっくり尾を引く。

酸素分子は、その電子親和力が大きく、電子受容体として作用し、その結果生成する O_2^- 分子は、ホールトラップ中心として作用する。¹⁰³⁾ 空気の上述の効果は、空気中では、酸素分子により、PVCzフィルム中に浅いホールトラップ中心として作用する不純物準位が導入されると仮定すれば説明できる。

熱プレスやUV光又は r 線の照射などの、空気中での前処理は、光電導に対して、空気の効果と類似の効果を示す。何らかの電子アクセプター又は、ホールトラップ準位がこれら前処理により導入されるのであろう。

4.2 暗電流及び可視・近赤外領域の光電流の根源

暗電流と可視・近赤外領域の光電流に対する前処理の効果の類似性から、双方でのキャリアの生成が同じ発生源に由来し、その発生源が、空気、熱プレス及びUV光又は r 線の前照射により、増加するのであろうと推測される。全てのフィルムで、 ΔE_d 値は、1.3 eV以下であり、この値は、推測されるバンドギャップエネルギー(約4.4 eV⁶⁶⁾)より著しく小さいので、内因的キャリア生成は考えられない。暗電流の他の可能なキャリア生成機構として(a)電極からのキャリア注入、及び(b)ドナー又はアクセプターの熱的イオン化、の2つが考えられる。

第1章で明らかにした如く、PVCzの場合、電極からのキャリア注入は、起っておらずアクセプター準位への価電子帯電子の熱的励起(別のみかたをすれば、トラップされていたホールの熱的再励起)が暗電流のキャリア生成機構として考えられる。それ故に、可視・近赤外部の光電流は、トラップされているキャリアの光学的再励起によると考えられる。前処理フィルムに於ては、前項で述べた如く前処理によりトラップ準位が導入されるに伴い、トラップされているキャリア数は増加する。その結果、暗電流及び可視・近赤外部の光電流が大きくなっていると考えられる。

4.3 暗電流及び光電流の活性化エネルギー

表13から明らかな如く、 ΔE_d と ΔE_{ph} の値は、温度領域及び照射光波長により、著しく変化している。未処理フィルムに於けるUV領域での ΔE_{ph} の場合を除く全ての場合で、 ΔE_d 及び ΔE_{ph} は、高温域の値の方が、低温域での値よりかなり大きい。そして高温域での値は、アントラセンのような分子性結晶の場合の ΔE_{ph} にくらべてかなり大きい。同じような現象が、ポリエチレン¹⁰⁴⁾及びグロー放電重合により得られるポリマ¹⁰⁵⁾に関して報告されている。ポリエチレンに於て、大石らは、この現象を“trapping conduction mechanism”により説明している。¹⁰⁴⁾ 上述の如く、暗電流及び可

視・近赤外領域の光電流は、トラップされていたキャリアの再励起によるものであり、光による再励起には大きな活性化エネルギーは必要ないので、高温域での大きな ΔE_{ph} 値は主としてキャリア移動に要する活性化エネルギーであると考えられる。それ故に、ポリエチレンの場合と同様の“trapping conduction mechanism”がPVCzの表面セルでの暗電流及び光電流に対して、以下の如く、適用できる。

トラップの分布に関するはっきりした知見は、まだ得られてないが、もし、トラップの分布として離散分布を仮定し、実測された ΔE_d 及び ΔE_{ph} 値が、ある特別な場合のトラップされているキャリアの分布に関係していると仮定すれば、図41のようなエネルギーモデル図を考える事ができる。

120℃以下の温度領域では、 E_F は E_{t2} と E_{t3} の間、あるいは E_{t3} の少し上にあると仮定すれば E_F よりずっと上のエネルギー準位（今の場合、 E_{t3} 又は E_{t4} ）からのホールの再励起は無視でき、 E_F より少し下のエネルギー準位（今の場合 E_{t2}

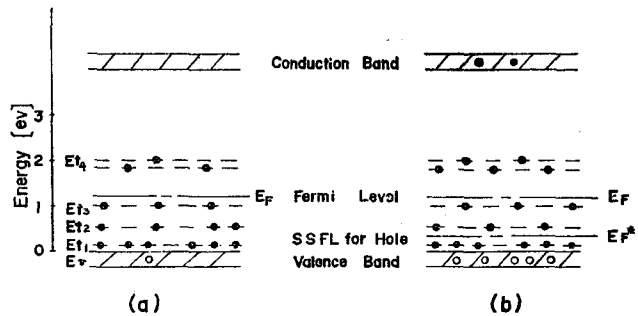


Fig.41 Energy level model for a PVCz fresh film in high vacuum. As concerns the levels ($E_{t1} \sim E_{t4}$), see text. (a) in the dark in low temperature range. (b) under UV or visible illumination in low temperature range.

又は E_{t3})がホールキャリアのトラップに重要な役割を果たす事になる。この温度領域での ΔE_d は、測定できなかったが、このように考えれば、 E_{t2} 又は E_{t3} 即ち0.7~1.0 eV又は1.0~1.3 eVであると推測される。UV光を照射すると、第3章で述べるような外因的な機構により、ホールおよび電子キャリアが生成し、暗所中でのホールの分布(図41(a))は変化して図41(b)の如くなる。価電子帯のホールの濃度の増加は、フェルミ準位をホールに対する定常状態フェルミレベル(Steady-State Fermi level for hole, E_F^*)にまで低下させ、そして E_F^* より下のトラップ準位は浅いトラップ、それより上のトラップ準位は深いトラップとして作用する。¹⁰⁶⁾今、 E_F^* が E_{t1} と E_{t2} の間に位置すると仮定すれば、 E_{t2} のトラップ準位は、ホールで満され、 E_{t1} のトラップ準位は移動しているホールキャリアに対する有効なトラップ中心として作用する。それ故に、低温域でのUV光照射下の ΔE_{ph} は、0.1~0.2 eV(= E_1)となる。

低温域で可視光照射の場合、光電流値は、暗電流値よりはるかに大きく、従って E_F^* は、可視光照射下での光電流の増加に従い E_{t2} の下ぐらゐまで低下していると考えられる。 E_{t1} のトラップ準位は、移動中のホールキャリアに対する有効なトラップ中心として作用し、この場合、 ΔE_{ph} は0.1~0.2 eVとなる。

120℃以上の高温域では、フェルミレベルは多分、 E_{t3} のかなり上まで上昇している。

暗所中では E_{t_3} のトラップ準位が有効なトラップ中心として作用し、 ΔE_d 値は1.0~1.3 eVとなる。UV光照射下では E_F^* は生成するホールの数に従い、 E_{t_2} の下まで低下し、低温域の場合同様、 ΔE_d 値は、0.1~0.2 eVとなるのであろう。可視・近赤外光の照射下では、光電流は暗電流にくらべて、それほど大きくもなく、 E_F^* は高々 E_{t_3} の近く又は E_{t_2} までしか低下しないであろう。この場合 ΔE_{ph} 値は0.7~1.0 eV又は1.0~1.3 eVとなる。

同様の説明が前処理フィルムの電導性に対しても可能である。

5 総括

PVCzの表面セルでの暗電流及び可視・近赤外部の光電流に対する空気及び各種前処理の効果は、両者の間で類似しており、これらにより、浅いトラップ準位が導入されたとして説明できる。更に可視・近赤外部の光電流は、暗電流の場合同様、トラップされているキャリアの光学的(熱的)再励起によると考えられる。 ΔE_d 及び ΔE_{ph} の値は、温度領域照射光波長、空気及び各種前処理によりかなり変化する。高温領域での活性化エネルギーの方が低温領域での値より大きく、これらの活性化エネルギーは、キャリア移動に要するものと考えられ、図4-1のような仮想的なエネルギーモデル図を用いて“trapping conduction mechanism”により定性的な説明を試みた。

第3章 ポリビニルカルバゾールのサンドイッチセルに於ける光電導性 ($\pi-\pi^*$ 吸収領域の光電導特性について)

1 緒言

第2章で、表面型セルに於てPVCzの電導性が空気及び各種前処理により著しく変化する事を認め、暗電流及び可視・近赤外領域の光電流が、トラップ準位にトラップされているキャリアの熱的及び光学的再励起による事を明らかにした。また、空気及び各種前処理によりUV領域の光電流もかなり増加し、この領域での光電流に対しても同様のキャリア生成が寄与しているらしいと推測された。

そこで第3章では、暗所中で調整した真新しいフィルムのサンドイッチ型セルを用いて、空気の影響を可及的になくして、高真空中で、PVCzの光電導性を、特にその吸収領域での光電導特性に注目して測定した。その結果について述べ、更に、PVCzの $\pi-\pi^*$ 吸収領域でのキャリア生成機構に関して考察を加える。

2 実験

第1章に記した方法によりサンドイッチ型セルを調整し、電極蒸着後、空気中に取り出す事なく、 10^{-7} mmHgの高真空中で測定を行った。光源は、第2章に記したものをを用いた。

3 結 果

以下に述べる結果は、特に断わらない限り厚み 15μ の真新しいフィルムを用いて高真空中で得られたものである。また、非対称な Au (又は Ag) - PVCz - ネサのサンドイッチセルが以下の実験に用いられたが、対称な Au - PVCz - Au のサンドイッチセルに於ても同様の結果が得られた。

3.1 光電流波形

光電流波形は、印加電圧及び照射光波長によって変化した。代表的な光電流波形 (A, B, そして C 型) を図 4.2 に示す。

低電界に於ては、弱く吸収される光 ($\lambda \geq 360 \text{ m}\mu$) の照射により、A 型がまた強く吸収される光 ($\lambda < 360 \text{ m}\mu$) の照射により B 型が観測される。後者の場合、光電流のピーク値と定常値の大きさの差は、印加電圧の増加と共に減少する。B 型の光電流波形は、

強く吸収される光の照射により、蓄積された不均一分布の空間電荷の効果によるのである。

35 KV/cm 位の中電界に於ては、負極照射の場合、 $300 \sim 310 \text{ m}\mu$ でのみ B 型で、他の波長域では、全て A 型の光電流波形となる。しかし正極照射の場合は、 $270 \sim 340 \text{ m}\mu$ の領域で、なお B 型の光電流波形がみられる。 150 KV/cm 位の高電界に於ては、次の例外を除いて、光電流波形は全て A 型であり、光電流の立上り及び減衰は非常に速く、メーターの応答時間 (1 sec) 以下である。正極側を $230 \sim 280 \text{ m}\mu$ 光又は $350 \sim 370 \text{ m}\mu$ 光で照射した場合、及び負極側を $350 \sim 360 \text{ m}\mu$ 光で照射した場合、光電流波形は異なる応答時間の 2 つの成分の和で表わされる C 型となる。その一方の応答時間は、 1 sec 以下であり他方は $5 \sim 20$ 分と長い。光電流の減衰曲線にも同様の挙動がみられる。同じ波長の光を続いて再照射してもやはり 2 つの成分からなる同じ C 型の波形を示す。(中電界で $350 \sim 370 \text{ m}\mu$ 光照射の場合に、前にそれより短波長光が照射してあれば、C 型の波形がみられる。この場合は空間電荷の均一化によるのであり、 $350 \sim 370 \text{ m}\mu$ 光を再照射した場合は A 型となる。)

以下に述べる結果は、特に断らない限り定常光電流値に対して得られたものである。

3.2 電圧依存性

図 4.3 及び 4.4 に光電流の電圧依存性を示す。 2 KV/cm 以下の印加電界に於ては、光電流は照射電極極性及び照射光波長にかかわらず、印加電圧に比例している。電圧を印加しない場合でも若干の光電流が観測され、これは後述の如く、電極界面の関与したものであり、

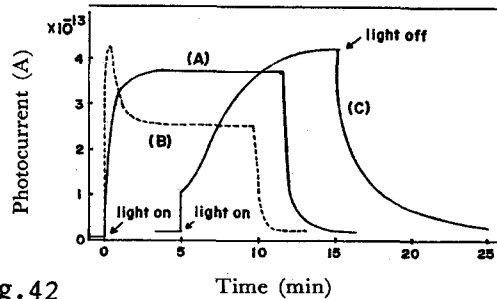


Fig. 4.2

Representative photoresponse curves in a PVCz sandwich-type cell (Type A, B and C).

「光起電流」と呼ぶことにする。低電界に於ては、実測光電流値は図43の拡大図の如く、明らかに、光起電流と真の光電流の和からなる。

約7KV/cm以上の電界に於ては、光電流の電圧依存性は照射電極極性、及び照射光波長により変化する。負極照射の場合、光電流（この場合を i_{ph} とする）は、全波長域で、また正極照射の場合は、360m μ より長波長の可視域で、測定範囲内（ ~ 150 KV/cm）で印加電圧に比例している。

これに対して、正極照射で360m μ より短波長のPVCzの吸収域では、光電流は、印加電圧の1.4 \sim 2.0乗に比例している。この光電流の印加電圧に対する高次の依存性は、定常光電流値に対してばかりでなく、光電流ピーク値に対しても観測され、又、電極材料（Au, Ag, Cu, Alならびにネサコーティング）によって影響されない。

3.3 光強度依存性

電界強度（5 \sim 150KV/cm）、測定波長（300 \sim 600m μ ）、照射電極極性、そして雰囲気空気の有無に関係なく、光電流は図45の如く、常に光強度の1乗に比例した。（ 10^{12} — 10^{14} 光子/cm²sec）表面セルに於ては、光強度依存性は、空気により大きく変化した。今のサンドイッチセルに於ては、そのような大きな変化は認められなかった。空気中の酸素分子により導入される浅いホールトラップ準位は、表面層に関するもので、サンドイッチセルに於ては重要でないのかもしれない。

3.4 波長依存性

光電流の波長依存性を図46に示す。図46（及び図50）は、実測光電流値を 2×10^{13} 光子/cm²secの光強度で規格化したものである。光電流の波長依存性は、照射電極極性、電界強度そしてフィルム厚みで変化するが、雰囲気空気の導入及び電極材料によっては変化しなかった。図46の点線によって示されている如く、PVCzフィルムの吸収スペクトルは、344.8, 331.8, 297.0そして262.8m μ に吸収ピークを、また、338, 312そ

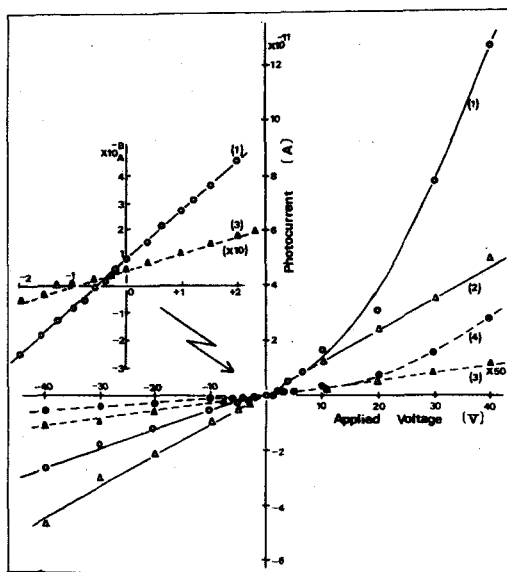


Fig.4.3 Voltage dependence of photocurrent in a Ag-PVCz-Nesa sandwich-type cell in a high vacuum. The sign of applied voltage represents polarity of illuminated electrode. (1) Ag electrode illumination, 330nm, (2) Ag, 380nm, (3) Ag, 500nm, (4) Nesa, 330nm.

して $282\text{ m}\mu$ に吸収の谷を示す。

低電界に於ては、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- の間で光電流のピーク及び谷の位置、並びに、光電流の大きさに差はない。光電流ピークは $360, 310$ そして $250\text{ m}\mu$ に、極小値は 330 と $290\text{ m}\mu$ に観測される。この光電流の波長依存性は $250\text{ m}\mu$ でのピークを除いて吸収スペクトルと、いわゆる「山と谷」の関係にある。この波長依存性は、klöpfferらによる結果¹⁰⁷⁾ とほぼ同じである。 $360\text{ m}\mu$ の光電流ピークは、フィルムの吸収端で観測されている。 $330\text{ m}\mu$ の光電流極少は、 $331.8\text{ m}\mu$ と $344.8\text{ m}\mu$ の吸収ピークの領域で観測されている。光電流に於ては吸収ピークに対応して2つに分れていないが、これは単色光の半値巾が、比較的大きいためと、この領域での吸収係数の変化が小さいためである。

3.5 KV/cm 位の中電界に於ては i_{ph}^+ と i_{ph}^- の間でその大きさ並びに、波長依存性に大きな差が生ずる。 i_{ph}^- の波長依存性は低電界の場合と同様、吸収スペクトルと「山と谷」の関係にあるが、 i_{ph}^+ ではピークが短波長シフトし、 $340, 295\sim 300$ そして $240\sim 250\text{ m}\mu$ に、また谷が $315\text{ m}\mu$ と $285\text{ m}\mu$ に観測される。この i_{ph}^+ の波長依

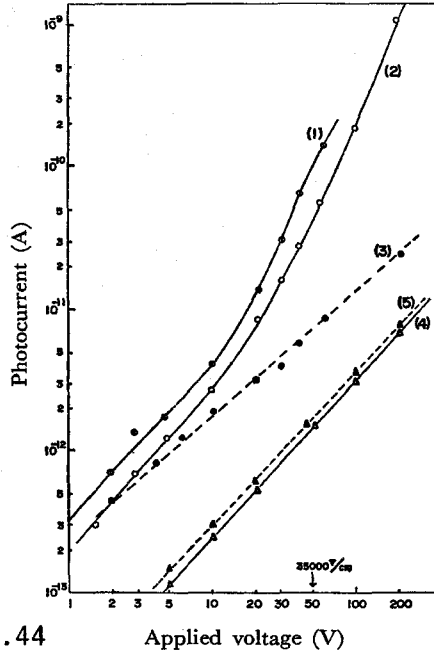


Fig. 44 Voltage dependence of photocurrent in an Ag-PVCz-Nesa sandwich-type cell. In high vacuum with nesa electrode illumination. (1) peak value of i_{ph}^+ at $330\text{ m}\mu$, (2) steady state value of i_{ph}^+ at $330\text{ m}\mu$, (3) steady state value of i_{ph}^- at $330\text{ m}\mu$, (4) i_{ph}^+ at $500\text{ m}\mu$, and (5) i_{ph}^- at $500\text{ m}\mu$.

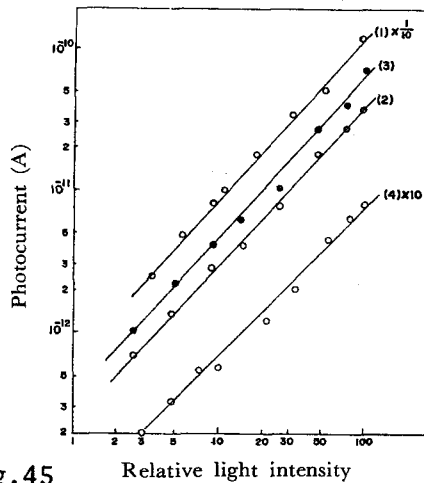


Fig. 45 Light intensity dependence of photocurrent in an Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell. With positive Au electrode illumination. (1) $350\text{ m}\mu$, 150000 V/cm in high vacuum; (2) $350\text{ m}\mu$, 35000 V/cm in high vacuum; (3) $350\text{ m}\mu$, 35000 V/cm in the air and (4) $450\text{ m}\mu$, 35000 V/cm in high vacuum.

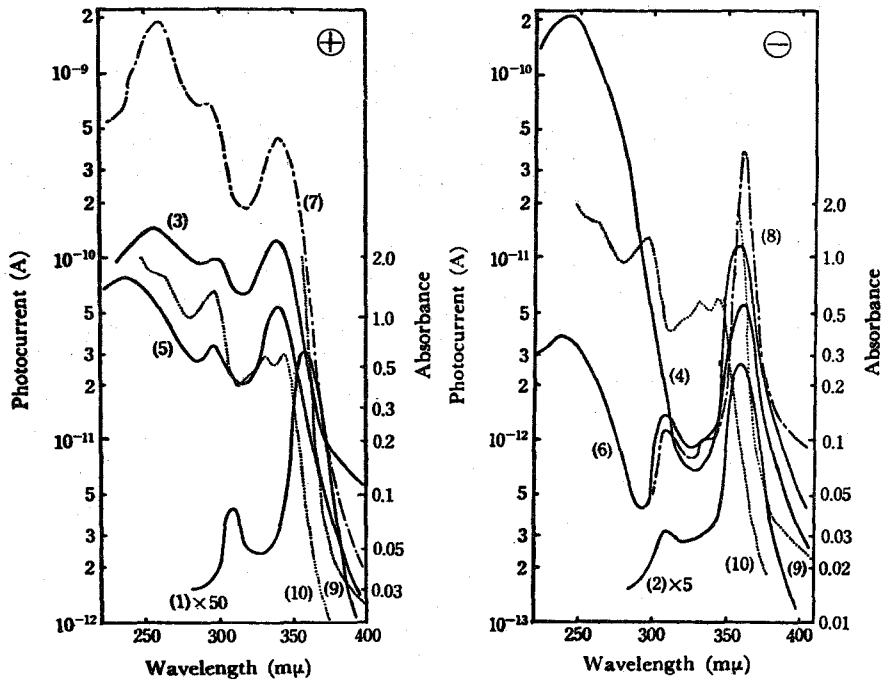


Fig. 46 Spectral dependence of photocurrent in an Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell. Film thickness 15 μ . With positive Au electrode illumination; (1) 2 V (3) 50 V and (5) 50 V. With negative Au electrode illumination; (2) 2 V (4) 50 V and (6) 50 V. With positive nesa electrode illumination; (7) 200 V. With negative nesa electrode illumination; (8) 200 V. (1)~(4) and (7)~(8), in high vacuum. (5) and (6), in the air. (9) absorption spectrum of a PVCz film 15 μ thick. (10) absorption spectrum of a PVCz film about 1 μ thick.

存性は、吸収スペクトルとほぼ一致している。PVCzの吸収領域では、 i_{ph}^+ は i_{ph}^- の20~100倍ほど大きい。これは、みかけ上、中高電界に於て i_{ph}^- は印加電圧の1乗に比例して大きくなるのに対し、 i_{ph}^+ は1.4~2.0乗に比例して増加する事に帰せられる。

150 KV/cm位の高電界に於ても、その光電流波長特性は、中電界の場合と同じであるが、PVCzの吸収領域での i_{ph}^+ / i_{ph}^- の値は70~500であり、中電界での比より3~10倍ほど大きくなっている。

以上の結果は15 μ のフィルムに対して得られたものであるが、膜厚の厚いフィルムに於ては、フィルムの吸収端が長波長シフトするのに伴い360m μ の光電流ピークが長波長シフトする。たとえば0.5mmのフィルムでは、370~380m μ に光電流ピークが生ずる。上述の吸収スペクトルと一致する i_{ph}^+ の波長依存性は、今までの報告と異なる新しい現象である。

高真空中で、金属電極を負に印加して照射した場合、300m μ より短波長域に、図46の曲線(4)で明らかな如く、大きな光電流が観測される。しかし、これは活性化エネルギーが

ほとんど0であり電極材料に依存しており、金属電極から真空中への光電子放出による電流であり、PVCzの性質には関係ない。

3.5 温度依存性

光電流の温度依存性を図47に示す。 $\log i_{ph} - 1/T$ のプロットは、測定温度範囲内(20~160℃)で直線を与える。35KV/cm位の中電界に於ては、 ΔE_{ph} は可視部で0.07~0.15eV、そしてUV部で0.18~0.22eVであり、前者の方が、0.09eVほど小さい。150KV/cm位の高電界に於ては、UV部の ΔE_{ph} は、0.07~0.10eVであり、35KV/cmの場合より約0.11eVほど小さい。

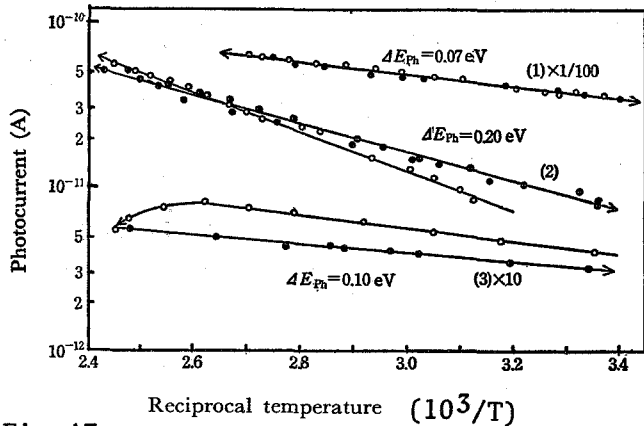


Fig.47 Temperature dependence of photocurrent in an Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell. With positive electrode illumination in high vacuum. (1) 350 mμ (Nesa), 15000V/cm. (2) 360 mμ (Au), 35000 V/cm. (3) 450 mμ (Au), 35000 V/cm. ○; the first heating run. ●; the first cooling run. ①; the second heating run.

3.6 光起電流

電圧を印加しなくても、光照射により短絡回路をかなりの電流が流れる。この

光電流の波長依存性を図48に示す。高真空中で電極蒸着後、空気に触れさせていないセルでは、この光電流は、蒸着金属電極側を照射しても、またネサ電極側を照射しても、常に金属電極→PVCz→ネサ電極の方向に流れる。この光電流は、キャリアの易動度の差、即ちデンバー効果によっては説明できなくて、電極とPVCzフィルムの中の接触界面で生ずる光起電力効果によって生ずるらしい。それ故にこの光電流を「光起電流」と呼ぶことにした。

光起電流は空気の導入により不可逆的に変化する。空気中では、金属電極側照射の場合、光起電流は、高真空中同様、金属電極→PVCz→ネサ電極の方向に流れるが、ネサ電極側照射の場合は、360mμより短波長側で、ネサ電極→PVCz→金属電極と、逆方向に流れる。しかも空気中での光起電流の大きさは、高真空中での大きさよりはるかに小さい。電極蒸着後、一度空気に触れさせたセルを再び高真空中に戻しても、光起電流は元の値には戻らない。

上述の現象は、金属電極とPVCzフィルム界面に、金属-p型半導体系に於て、よく知られている¹⁰⁸⁾ のと同様なポテンシャル障壁が存在すると仮定すれば説明できる。このポテンシャル障壁が高真空中での光起電流を支配しているのであろう。金属-p型半導体系に於けると同様に、このポテンシャル障壁は空気により減少し、空気中での光起電流は、主としてデンバー効果により生じていると考えられる。

3.7 金属電極からPVCzフィルムへのホール注入

Lakatos らは種々の金属電極 (Au, Al, そして Cu) から PVCz フィルムへのホールの注入が光により起る事を報告している。⁹⁴⁾ ホールの光注入は, Au-PVCz-ネサのサンドイッチセルに於ても観測されたが, 空気により著しく, 影響される事がわかった。金電極蒸着後1度も空気に触れさせていないセルの場合, 金電極を正に印加したときと負に印加したときとで, 可視・近赤外部の光電流の大きさは, ほぼ同じであり (図4.9), 金電極からPVCzへの光ホール注入は起っていない。しかし, セルを一度空気に触れさせた後では, 空気中でも高真空中でも, 可視・近赤外部の光電流は, 金電極を正に印加した時の方が負に印加した時より10倍位大きく, 金電極からPVCzフィルムへの光ホール注入が起っていると考えられる。光ホール注入に対するこの空気の効果は, 光起電流の場合と同様酸素による界面ポテンシャル障壁の減少により説明される。

金属電極からPVCzフィルムへの光ホール注入は, 他の電極材料 (Ag, Cu, そして Al) の場合には, 観測できなかった。

3.8 光電流に対する結晶性の効果

PVCzは, 未処理のままでは結晶性は悪いが, 適当に熱処理すれ

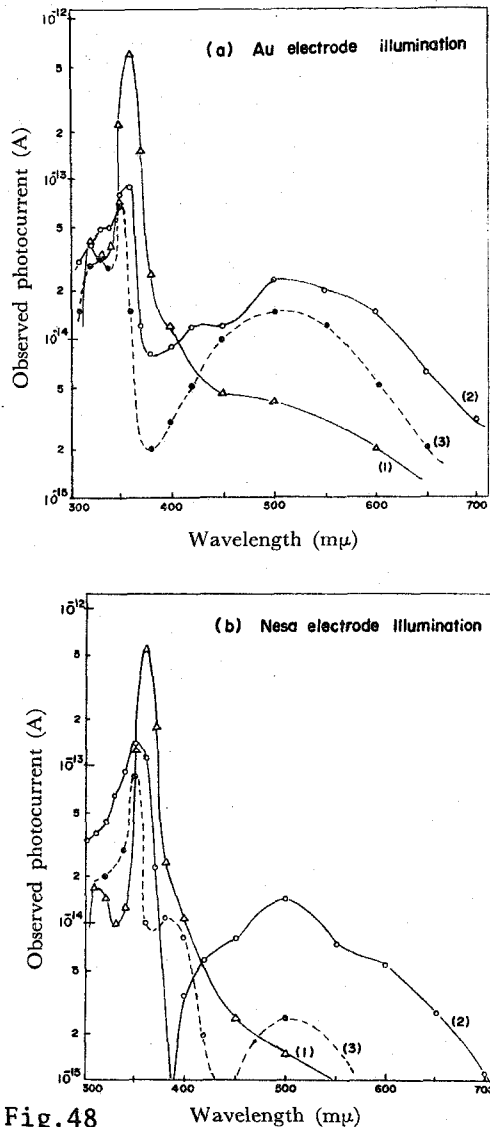


Fig.4.8

Photovoltaic current in an Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell.

(a) Au electrode illumination. The photovoltaic current always flows from Au to nesa in the bulk. (1) in high vacuum, for the cell which has not been exposed to air after the evaporation of an Au electrode. (2) in the air. (3) in high vacuum after exposing the cell to air.

(b) Nesa electrode illumination. (1) in high vacuum, the photovoltaic current flows from Au to nesa in the bulk. (2) in the air, from nesa to Au at $\lambda < 380 \text{ m}\mu$ and from Au to nesa at $\lambda > 400 \text{ m}\mu$. (3) in high vacuum after exposing the cell to air, from nesa to Au at $\lambda < 420 \text{ m}\mu$ and from Au to nesa at $\lambda > 420 \text{ m}\mu$.

ば、結晶性は良くなる。²⁴⁾そこで次のようにして結晶性の異なる試料を作り、PVCzの光電導性と結晶性の関係を調べた。PVCzの粉末を、赤外吸収測定用KBr錠剤成型器で錠剤(直径1.0 cm, 厚み2~3 mm)とし、各種条件で熱プレスし、結晶性の異なるフィルムを得た。この両面に半透明金電極を蒸着し、Au-PVCz-Auのサンドイッチセルとして、光電流を高真空中で測定した。その結果を図50及び表14に示す。図51に示したX線回折パターン^{24,25)}の $2\theta=8^{\circ}15'$ の結晶性ピークから判断して、フィルムIは、最も結晶性が良く、フィルムIIは、中位の結晶性であり、フィルムIIIは、結晶性は悪い。光電流の大きさは、これら3種類のフィルムで、フィルム厚みにより波長特性曲線が若干変化するので、直接比較できない。図50

で3種類のフィルムでの光電流ピーク波長の変化は、フィルム厚みの変化に伴う吸収端の変化によるのであるから、この吸収端での光電流ピーク値を比較して、結晶性との関連を見る事にした。表14から明らかな如く、フィルムの結晶性の高いほど、光電流値は大きい。

熱処理によりフィルム中の不純物濃度の変化も考えねばならないので、表14の結果を結晶性の変化だけに帰す事はできないけれども、結晶性と光電導性の間に相関関係があることは明らかである。このような関係は、ポリエチレンフィルムにける γ 線誘起電流に対しても見いだされている。¹⁰²⁾

3.9 光電流に対する酸素の効果

サンドイッチセルの光電導性に対する空気中の酸素の効果は、光起電流や光ホール注入のような電極界面での現象が支配的である場合を除いて、その他の特性(電圧, 光強度, 波長, そして温度依存性)に関しては、ほとんど認められなかった。この点がサンドイッチセルと表面セルの最も異なる点である。雰囲気中の酸素分子の影響は、フィルムの表面層で特に大

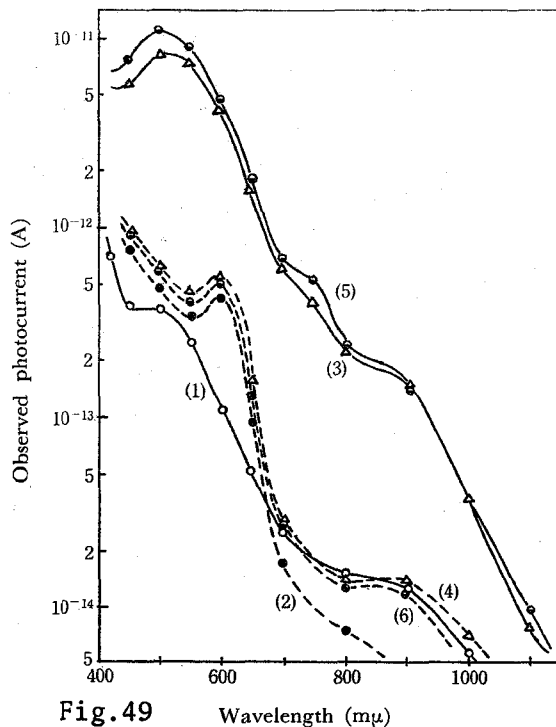


Fig.49 Wavelength (mμ)

Effect of air on photocurrent in the visible and the near IR regions in an Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell.

With illuminated Au electrode biased positively (1, 3 and 5) or negatively (2, 4 and 6), under 35000 V/cm. (1) and (2); in high vacuum, for the cell which has not been exposed to air after the evaporation of an Au electrode. (3) and (4); in the air. (5) and (6); in high vacuum, for the cell having been exposed to air.

きいことがわかる。

光電流の大きさに関しては、雰囲気空気の影響が若干あるように思われたので、サンドイッチセルを 10^{-6} mmHg 下で5時間、 120°C に加熱して、吸着酸素をできるだけ除去した後、光電流の大きさを測定し、次いで若干量の空気を導入して 10^{-3} mmHg, 10^{-1} mmHg, 空気1気圧、及び酸素1気圧下で、順次光電流の大きさを測定して、光電流の大きさに対する酸素の影響について調べた。高真空中での光電流の大きさを基準とした時の各条件下での光電流の大きさを図52に示す。

350及び360 m μ の場合、 $10^{-6}\sim 10^{-1}$ mmHg 下で、 i_{ph}^{+} と i_{ph}^{-} の大きさはほぼ同じであり、空气中で $1/2$ に減少し、酸素中で更に少し減少している。330 m μ 及び340 m μ の場合、 i_{ph}^{\pm} は減圧度の低下と共に初め少し増加し、 10^{-1} mmHg 下で最大となり (10^{-6} mmHg の場合の1.2倍) 空气中では減少し、酸素中で更に少し減少している。

300 m μ 及び280 m μ の

場合、 i_{ph}^{-} は330及び340 m μ の場合と同じであるが、 i_{ph}^{+} は空气中で最大となり、酸素中で減少している。

以上の現象は酸素が、光電流を増加させる効果と、減少させる効果を合せ持っている事を示唆している。光電流を増加させる効果として O_2 の関与したキャリアー生成が考えられる。アントラセン結晶の場合にも O_2 の関与したキャリアー生成が考えられている。^{89,97)} 一方光電流を減少させる効果としては、 O_2 のキャリアートラップ効果が、考えられる。

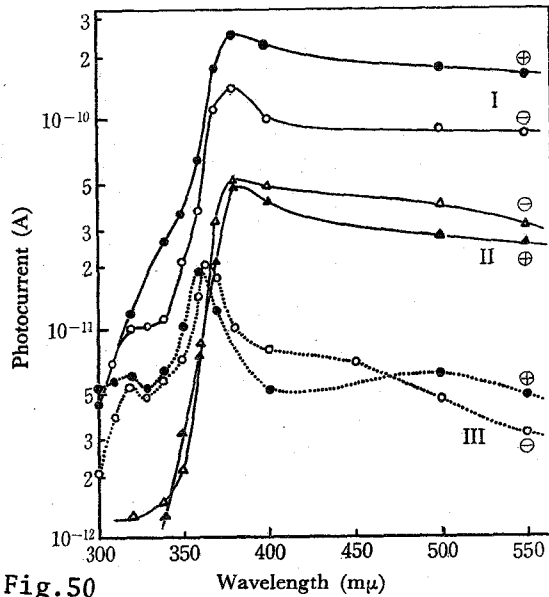


Fig. 5.50 Effect of the crystallinity of a PVCz film on photocurrent. In high vacuum, 8000 V/cm. ⊕; positive-electrode illumination, ⊖; negative-electrode illumination. I, a film annealed under a hot-press (240°C , 150 kg/cm^2 , 40 min), highly crystalline, 0.5 mm thick. II, a film annealed under a hot press (240°C , 100 kg/cm^2 , 15 min), moderately crystalline, 0.4 mm thick. III, a film cast from a benzene solution, poorly crystalline, 0.07 mm thick.

Table 14 EFFECT OF THE CRYSTALLINITY OF PVCz FILMS ON PHOTOCURRENT

Film No.	Thickness (mm)	Crystallinity	Absorption edge (m μ)	Photocurrent ^{a)}	
				i_{ph}^{+}	i_{ph}^{-}
III	0.5	very good	380	7.4	12.5
III	0.4	moderate	380	2.6	2.4
III	0.07	poor	360	1	1

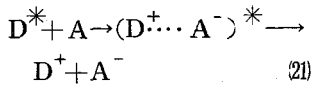
a) Relative value of photocurrent at the peak wavelength, film III being a standard. Under 8000 V/cm in high vacuum.

4 考 察

4.1 キャリヤー生成

可視部の光電流は、トラップ単位にトラップされていたキャリアの光学的再励起による事は既に第2章で述べた。ここでは、PVCzの $\pi-\pi^*$ 吸収領域でのキャリア生成について考察する。

我々は、PVCzはかなり強い電子供与体であり、DMTPのような非常に弱いアクセプターとも容易にエキサイプレックスを生成する事を見出している。この事は、UV光照射により、エキサイプレックスを生成する事ができるような不純物がPVCzフィルム中に存在する可能性を示唆している。 $\pi-\pi^*$ 吸収により生成した1重項励起子は、第1編第3章で述べた如く、その寿命中にかなりの数の側鎖Cz環を動き回り得るので、エキサイプレックスを生成し得る不純物濃度が小さくても、 $\pi-\pi^*$ 吸収によりかなりの確率で、エキサイプレックスが、生成されると推測できる。それ故に、次のようなエキサイプレックスを経由するキャリア生成が考えられる。



ここで、DはPVCzの基底状態、 D^* は励起1重項状態、A

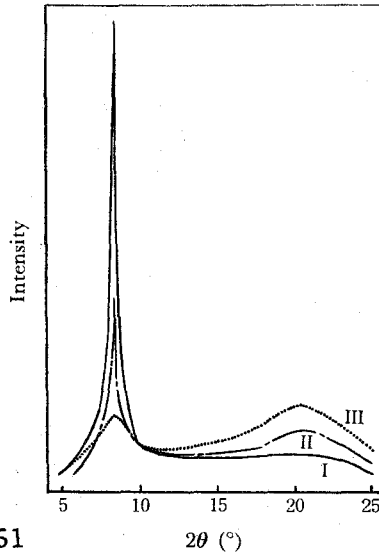


Fig. 51

X-ray diffraction patterns of PVCz films. I, II and III are the same films as described in Fig. 8 and Table 1.

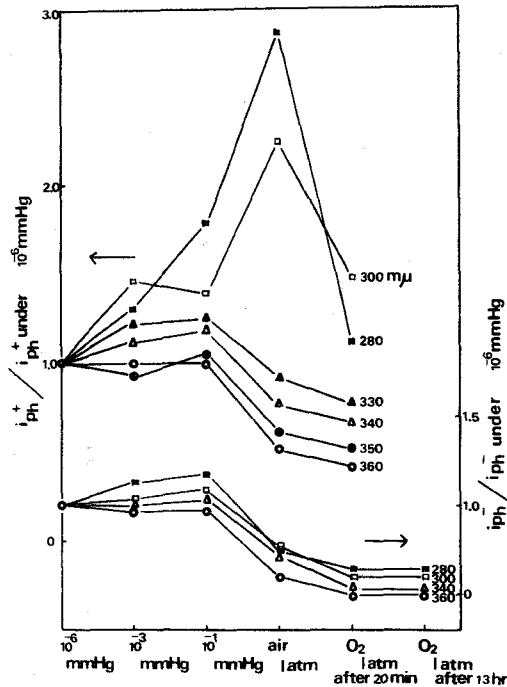
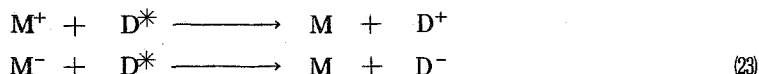


Fig. 52 Effect of ambient oxygen on magnitude of the photocurrent in an Au-PVCz-Nesa sandwich-type cell.

は、アクセプター性不純物、 A^- は不純物のアニオン（移動できない）、 $(D^+ \cdots A^-)^*$ はエキサイプレックス、そして D^+ と D^- は、PVCz のイオンラジカル（これから隣接する Cz 環へ、キャリアーを移動させる）である。(21)式は、エキサイプレックス（又はイオン対）のイオン解離を表わしており、(22)式は、エレクトロンドナー（ A^- ）の熱によるあるいは、1重項励起子による励起を表わしている。1重項励起子によるトラップ準位にトラップされているキャリアー又はアクセプターの励起も考えられる。



ここで M^+ は、トラップされているホール又はアクセプターであり、 M^- はトラップされている電子又はドナーである。1重項励起子によるトラップされているキャリアーの励起はアントラセン結晶に於て報告されている。¹⁰⁹⁾

イオン対（又はCT励起子）の解離は、芳香族炭化水素の結晶の光電導性との関連で議論されている。イオン対の解離のために要するエネルギーは、アントラセン結晶では、おおむね 0.5 eV 位であると評価されている。¹¹⁰⁾ 分子性結晶でのイオン対の解離には、かなり大きな活性化エネルギーが必要なようである。それ故に誘電率の低い PVCz のフィルム中でのエキサイプレックス（1種のイオン対とみなせる）の自由イオン（キャリアー）への解離は、通常は困難であり、起らないと考えられる。しかし、このイオン解離は、イオン対の解離に必要なエネルギーを減少させるような条件下では可能である。そのような条件として Lyons は強電界を考えている。¹¹¹⁾ PVCz フィルムに於ける強電界として、次の2種類の電界¹¹²⁾ が考えられる。即ち(a)既に存在するイオン（トラップされているキャリアー）の周囲の局所電界、(b)電気2重層を形成している表面近傍の電界、である。

PVCz サンドイッチセルに於ては、両キャリアー共に金属およびネサ電極で再生されないので、^{113~115)} 両キャリアーは、各々の電極で、電気的中性条件に従って放電しなければならぬ。従って、バルク中を通り負電極に到達したホールキャリアー数と、正電極に到達した電子キャリアー数のうちのどちらか小さい方によって、光電流の大きさは規制される。PVCz の光電導性を理解するためには、この数が、印加電圧、照射電極極性、あるいは照射光波長によりどのように変化するかを考察する必要がある。

もし、(21)~(23)式により表わされたプロセスがサンドイッチセルでの PVCz の吸収領域のキャリアー生成プロセスであると仮定すれば、上述の光電導特性は、次のように都合よく説明できる。

PVCz フィルム中で、不純物 A、及びトラップされているキャリアー（又はアクセプター）は、表面層ばかりでなく、バルクにも存在する。従って、今の PVCz フィルムの場合、表面キャリアー生成とバルクキャリアー生成のどちらも可能である。このような場合、次の4つの理由により、一般的にバルクキャリアー生成の方が有利であると考えられる。即ち(a)バルクキャリアー生成の場合の方が、キャリアー濃度が小さく、キャリアーの再結合による消滅の確率が小さい。(b)バルクキャリアー生成の場合、両キャリアー共に、バルクを移動して光電

流に寄与できる。(c)トラップされたキャリアーが表面キャリアー生成の場合にくらべて比較的均一に分布しており、空間電荷の効果が比較的小さい。そして(d)バルクキャリアー生成の方が、光が吸収される領域(容積)が大きいので、キャリアー生成に利用される不純物及びトラップされているキャリアーが多くなる。それ故に表面キャリアー生成にとって有利な条件が、新たに加わらない限り、バルクキャリアー生成が有利であり、光電流ピークは、吸収スペクトルの谷に、また、光電流の谷は、吸収スペクトルの山に現われ、また長波長側の光電流ピークは、フィルムの厚みと共に、長波長シフトする事になる。即ち光電流の波長特性は吸収スペクトルと「山と谷」の関係になる。また、バルクキャリアー生成の場合、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- の条件は、ほぼ同じであり、両者の大きさ、及び波長特性は同じである。

低電界に於ては、表面近傍での電界は小さく、エキサイプレックスのイオン解離は、イオン(トラップされているキャリアー)のまわりの局所電界でのみ生ずる。また(3)式によるキャリアー生成も生ずる。これらは表面キャリアー生成に、有利な条件ではなく、むしろバルクキャリアー生成に有利である。このように低電界では、バルクキャリアー生成が主であり、上述の如く、 i_{ph}^+ ~ i_{ph}^- である事、及び i_{ph}^+ の波長特性が吸収スペクトルと山と谷の関係にある事が説明される。

印加電圧が大きくなると、表面近傍の電界は次第に大きくなり、エキサイプレックスのイオン解離が可能となる。正極側照射の場合、このようにして表面で生成したホールキャリアーは、非可動性の A^- イオンと再結合する前に、この表面層から拡散して行き、 A^- イオンは(2)式のプロセスでエレクトロンキャリアーを生成する。このようにして印加電圧が大きい時には、表面近傍の電界に助けられたエキサイプレックスの熱解離が、実効的な、キャリアー生成機構となる。その結果、中・高電界下で正極側照射の場合、表面キャリアー生成が有利となり i_{ph}^+ の波長特性は、吸収スペクトルと一致するようになる。ホールキャリアーは、負電極方向にバルク中を移動する際、度々ホールトラップにトラップされ、ホールトラップは次第に満たされて行く。これに伴い、ホールキャリアーの有効移動度は、次第に増加する。このようにして負電極に到達するホールキャリアー数は、印加電圧の増加により、著しく多くなる。このように高電界でキャリアー生成、移動共に有利となり、 i_{ph}^+ は印加電圧の高次に比例するようになると考えられる。また、C型の光電流波形は、ホールトラップが次第に充滿されることに対応しているのかもしれない。

一方、負極側照射の場合、(2)式のプロセスで生成したホールキャリアーのほとんどは、負電極で放電できずに表面近傍に留まり、 A^- イオンと再結合して消滅してしまう。このため、負極側照射の場合、表面近傍の電界に助けられたエキサイプレックスの熱解離は、実効的なキャリアー生成プロセスとはならず、中・高電界でもやはりバルクキャリアー生成が主である。このため i_{ph}^- は中・高電界に於ても、吸収スペクトルと一致する波長依存性を示さないし、又印加電圧に対する高次の依存性も示さないのであると考えられる。

4.2 光電流の活性化エネルギー

可視部の光電流は、深いトラップ単位にトラップされているキャリアーの光学的再励起によるのであるから、キャリアー生成には、ほとんど活性化エネルギーは、必要ないと考えて

よい。従って可視部の ΔE_{ph} (3.5 KV/cmで約0.11 eV) は、キャリア移動に必要な活性化エネルギーであると考えられる。UV部での ΔE_{ph} (約0.2 eV) はキャリア生成に要する活性化エネルギーとキャリア移動に要する活性化エネルギーの和であると考えられる。第2章4.3で述べたと同様、UV光照射下でのホールに対する定常状態フェルミレベル E_F^* は、可視光照射下での E_F^* よりずっと下方にあるのでUV光照射下でのキャリア移動に要する活性化エネルギーは、可視光照射下でのそれより小さいと推測される。従ってキャリア生成に要する活性化エネルギーは3.5 KV/cmの中電界で0.09 eV以上であると推測される。

150 KV/cmの高電界では、UV部の ΔE_{ph} は中電界より約0.11 eVほど低下している。この ΔE_{ph} 値の低下は上述の如く考えれば、ホールトラップの充満によると考えられ、高電界の ΔE_{ph} (約0.09 eV) は主としてキャリア生成に要する活性化エネルギーであると推測される。

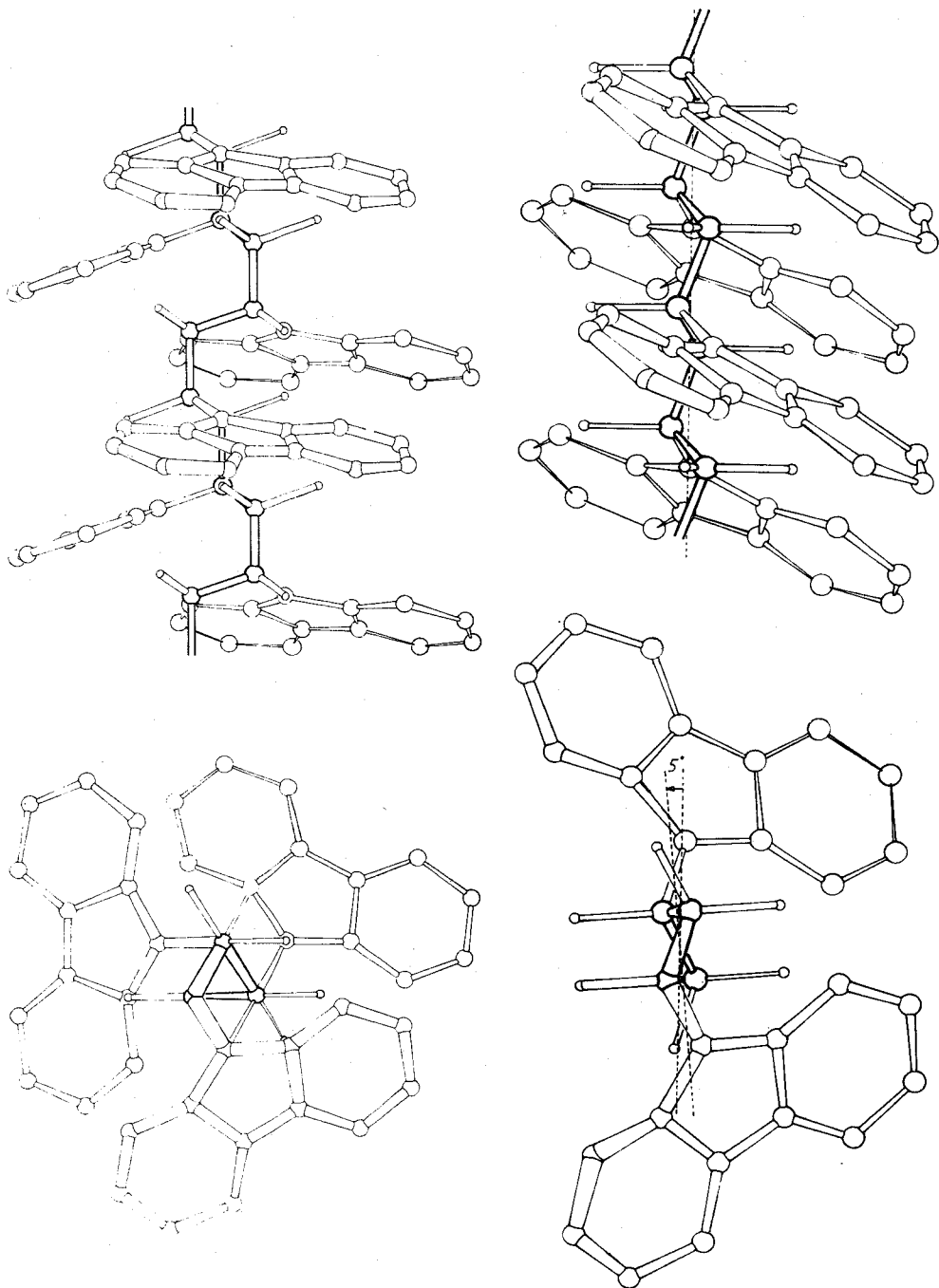
以上の結果として、エキサイプレックスの電界に助けられた熱解離に要する活性化エネルギーは、約0.1 eVと推定できる。

4.3 パルス光電導データとの比較

PVCzフィルムに於けるパルス光電導の測定は、Regensburger,¹¹⁴⁾ Szymanski¹¹⁵⁾及びPai¹¹⁶⁾により行われている。彼らの結果は高電界で得られており、次の2点でお互いに一致している。即ち(a)ホールキャリアの生成効率は印加電圧の増加により著しく増加する。(b)ホールキャリアの易動度も、電界および温度に依存しており、“field assisted thermally activated jump”により、ホールキャリアは移動している。これらの結果は、我々の定常光電流での i_{ph}^+ の印加電圧に対する高次の依存性と一致している。パルス法から得られたキャリア生成の活性化エネルギーは、我々の推定値(0.1 eV)とほぼ同じであるが、ホールキャリア移動の活性化エネルギーは、空气中で0.36 eV¹¹⁶⁾又は0.4~0.7 eV¹¹⁴⁾であり、我々の推定値(3.5 KV/cmで0.1 eV, 150 KV/cmでゼロ)よりはるかに大きい。これは、定常状態下では、ホールトラップの多くがホールにより満たされているのに対し、パルス法の場合、ホールトラップは実験の間、ほぼ空の状態である事の差と考えられる。

4.4 キャリア移動

X線回折^{24,25)} NMRスペクトル^{26,27)}そして電子線回折²⁵⁾によりPVCzの固体構造は次のように考えられている。PVCzの結晶性は、熱処理に鋭敏であり、熱プレス下で延伸した試料に於ては、 $2\theta = 8^\circ 15'$ の結晶性ピークは鋭く強くなり、非晶性ピークは、その強度が減少し、ほぼ消滅する。lateral orderのみを有する結晶で、面間隔1.07 Åから1本のポリマー鎖は直径1.26 Åのシリンダーと考えられ、このシリンダーが熱処理により配向して擬6方最密充てんの構造を取り結晶性がよくなると考えられる。1本のポリマー鎖についてみると、図5.3に示したようにアイソタクチック3/1ラセンと、シンジオタクチック2/1ラセンとのブロック的なポリマー鎖と考えられる。



(a) isotactic 3/1 helix

(b) syndiotactic 2/1 helix

Fig. 53 Helical structures of PVCz.

PVCzの隣接Cz環の相互作用に関しては、第1編で述べたが、そこで、 $\pi-\pi^*$ 吸収により生成する1重項励起子は1本のポリマー鎖内のCz環を動き回り得る事を明らかにした。この事実、及び上述のPVCzの固体構造から推察して、PVCzに於てはキャリアーは、1本のポリマー鎖中のCz環相互の π 電子雲の重なりを通してCz環から隣りのCz環へとポリマー鎖に沿って動き得ると考えられる。このようなキャリアー移動過程は、結晶性と光電流の相関関係及び第5章で述べるVCz-VAc又はSt共重合体に於て、少量の他モノマーをPVCz鎖中に共重合により導入して、Cz環の連鎖を切断した場合、光電流が著しく減少すると言う事実によって支持される。

5 総括

PVCzの光電導性をサンドイッチ型セルを用い、高真空中及び空气中で調べた。PVCzの $\pi-\pi^*$ 吸収領域に大きな光電流が、また可視域にも若干の光電流が観測された。 $\pi-\pi^*$ 吸収領域での光電流は、次の興味ある挙動を示した。即ち低電界に於ては i_{ph}^+ と i_{ph}^- の大きさは、ほぼ等しく、吸収スペクトルと「山と谷」の波長依存性を示すが、7KV/cm以上の中・高電界に於ては、 i_{ph}^- は低電界同様オーミックで、吸収スペクトルと「山と谷」の波長依存性を示すのに対し、 i_{ph}^+ は非オーミック($V^{1.4\sim 2.0}$ に依存)で吸収スペクトルと一致する波長依存性を示し、 $i_{ph}^+ > i_{ph}^-$ となる。酸素は、光起電流や光ホール注入のような界面での現象を除いてその他の光電導特性に対しては、表面セルに於けるような顕著な効果を示さなかったが、光電流の大きさは、酸素の導入により 10^{-1} mmHg (300 m μ より短波長で i_{ph}^+ は空气中)位まで少し増加するが、空气中及び酸素1気圧中では逆に減少した。酸素は光電流に対して、相反する2つの効果を持っていると考えられる。サンドイッチセルに於ける光電導挙動を、キャリアー生成機構として、アクセプター性不純物と、Cz環とのエキサイプレックスの電界に助けられた熱的イオン解離(この活性化エネルギーは、0.1 eVと推定)ならびに、トラップされているキャリアーの1重項励起子による再励起を考え、又、キャリアーは、1本のポリマー鎖中の隣接Cz環の π 電子雲の重なりを通して移動していると考えて説明した。

第4章 ポリビニルカルバゾールの光電導性に及ぼす添加物の効果

1 緒言

第3章で、PVCzの $\pi-\pi^*$ 吸収領域に於けるキャリアーの生成機構として、アクセプター性不純物とCz環との間にエキサイプレックスが生成し、それが高電界のもとで熱解離して、キャリアーを生ずると言う機構を提唱した。この機構が正しいか否かを明らかにするため、Cz環とエキサイプレックスを形成できるアクセプター性分子およびドナー性分子更に、中性分子をPVCzフィルムに少量添加して、その光電導性の変化を調べた。第4章では、これらの結果について述べ、PVCzのキャリアー生成機構に関して若干の考察を加えた。

2 実 験

PVCz, ベリレン, DMTP, およびTCNEは, 第1編に記したものをを用いた。アントラセンは, 市販シンチレーション用試薬をベンゼンから3回再結晶して使用した。p-ニトロアニリンは, 市販品をメタノールで3回再結晶して使用した。テトラメチル-p-フェニレンジアミン (TMPD) および1,5-ジアミノナフタレン (DAN) は, 市販品 (HCl 塩) をアンモニア水溶液で2回再沈し, 更に窒素雰囲気中でn-ヘキサン又はベンゼンから3回再結晶して使用した。

光電流およびケイ光測定用のドーブフィルムは, 第1章に記したと同様にして調整した。ドーブ量はアントラセン3.0, ベリレン1.4, TMPD 1.8, DAN 2.7, TCNE 1.8, DMTP 1.8, そしてPNA 1.9 mol % (Cz 単位当り) である。フィルムの厚みは, 光電流測定用が約15 μ そしてケイ光測定用が1~2 μ である。光電流ならびにケイ光の測定は前述の方法により行った。

3 結 果

3.1 暗電導性

TCNEとDANドーブ系を除いて他の全てのドーブ系で暗電導特性 (暗電流の大きさ,

ΔE_d , 電圧依存性) は, 添加によりほとんど変化しなかった。DANドーブフィルムの暗電流は, 未ドーブフィルムの1/10~1/100の大きさで, 測定電界内(0~100 KV/cm) でオーミックである。また, ΔE_d は, 表15に示した如く, 100 $^{\circ}$ C以下で0.9 eV, そして100 $^{\circ}$ C以上で1.5 eVであり, 前者は未ドーブフィルムの ΔE_d とほぼ同じであるが, 後者はそれよりかなり大きい。TCNEドーブにより, 暗電流は, 数百倍に大きくなり, ΔE_d は若干減少した。

3.2 光電流波形

DMTP, DANそして

Table 15 ACTIVATION ENERGIES OF PHOTO AND DARK CONDUCTIVITIES

Doping material	ΔE_d (eV)	ΔE_{ph} (eV)	Wavelength of illuminating light (m μ)
Carbazole	1.1	0.17	350
Anthracene	1.1	0.14	360
		0.13	380
Perylene	1.0	0.12	350
		0.15	440
TMPD	0.93—1.2	0.24	360
		(below 80 $^{\circ}$ C)	
		0.50	360
		(80—140 $^{\circ}$ C)	
DAN	0.9	0.25	350
	(below 100 $^{\circ}$ C)	(below 100 $^{\circ}$ C)	
	1.3—1.6	0.44	350
	(100—140 $^{\circ}$ C)	(100—140 $^{\circ}$ C)	
TCNE	0.82	0.22	350
		0.24	550
DMTP	1.0—1.1	0.19	350
		(below 90 $^{\circ}$ C)	
		0.33 (90—160 $^{\circ}$ C)	350
PNA	—	0.23	360
		0.25	430
Undoped	1.0—1.3	0.13—0.22	UV
		0.07—0.16	Visible

TCNE以外の全てのドーブ系では、光電流波形のドーブによる変化はなかった。

DMTPドーブ系に於ては、 $360\text{ m}\mu$ より短波長域の i_{ph}^+ の光電流は 35 KV/cm の中電界に於ても、図42のB型の波形を示し、しかも、定常状態に達するのに $10\sim 40$ 分かかり、定常状態での光電流値は、ピークでの値より著しく小さい。TCNE又はDANドーブ系に於ては、A型の波形のみが観測され、B型はみられなかった。

3.3 電圧依存性

TMPDおよびDAN以外の全てのドーブ系で、光電流の電圧依存性は、未ドーブフィルムのそれと同じであった。TMPD又はDANドーブフィルムに於ては、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- は両方共、図54に示す如く、測定範囲内で印加電圧の1次に比例しており、未ドーブフィルムに於けるような、中高電界での印加電圧に対する高次の依存性は示さなかった。両ドーブ系に於ては光電流の大きさは、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- と同じである。TMPD及びDANは、かなり強いエレクトロンドナーである事は注目に値する。

3.4 光強度依存性、および波長依存性

TCNE以外の全てのドーブ系に於て、光電流は、未ドーブフィルム同様、照射電極極性及び照射光波長に関係なく光強度に比例した。TCNEドーブフィルムでは、光電流(i_{ph}^\pm)は、光強度の0.8乗に比例した。

図55~58に示されたドーブフィルムの光電流の波長依存性は、光強度依存性に従い、 2×10^{13} 光量子/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$ で規格化してある。この図の光電流値は、各々の系で数ケのセルにつき測定し、その中の平均的光電流値を示すセルから得られた値であり、この図により各ドーブ系での光電流の大きさを直接比較してよい。ドーブ系の波長特性は、次の4つに分類できる。

(a) アントラセンおよびペリレンの場合。

図55に示した如く、PVCzの吸収領域($360\text{ m}\mu$ より短波長)の光電流の波長依存性は、これらのドーブにより変化していないが、光電流の大きさは $1/2$ ないし $1/7$ に減少している。PVCzの吸収領域より長波長側に、ドーブ分子の光吸収による新しい光電

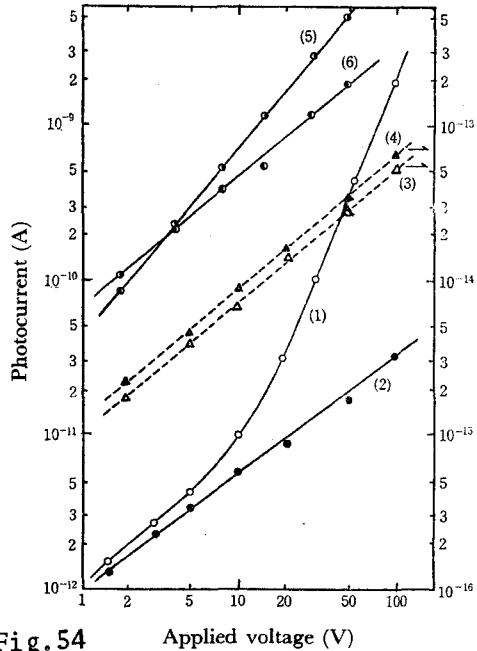


Fig. 54 Applied voltage (V)
Voltage dependence of photocurrent in doped films at 20°C in high vacuum.
(1) perylene, i_{ph}^- , $350\text{ m}\mu$; (2) perylene, i_{ph}^- , $350\text{ m}\mu$; (3) DAN, i_{ph}^+ , $360\text{ m}\mu$; (4) DAN, i_{ph}^- , $360\text{ m}\mu$; (5) TCNE, i_{ph}^+ , $350\text{ m}\mu$, and (6) TCNE, i_{ph}^- , $550\text{ m}\mu$.

流ピークが現われる。このドープ分子の吸収帯での光電流増加は、 i_{ph}^+ で10倍そして i_{ph}^- で2~3倍位であり、その波長特性は、PVCzの吸収領域の光電流の波長特性と同じである。即ち、 i_{ph}^+ は吸収と一致し、 i_{ph}^- は吸収スペクトルと山と谷の関係にある。

(b) TMPD, DANそしてP-ニトロアニリンの場合。

i_{ph}^+ も i_{ph}^- も両方共、吸収スペクトルと山と谷の関係にあり、光電流の大きさも著しく減少している(図56)。TMPD又はDANドープフィルムに於ては、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- は、全波長域で著しく減少している。その減少度合は、DANの場合、 i_{ph}^+ で $1/1000 \sim 1/10000$ そして i_{ph}^- で $1/30 \sim 1/300$ であり、一方、TMPDの場合、それぞれ $1/100 \sim 1/1000$

そして $1/5 \sim 1/20$ である。このように i_{ph}^+ の方が i_{ph}^- より減少度合が大きく、その結果として i_{ph}^+ と i_{ph}^- の大きさが全波長域でほぼ等しい。

P-ニトロアニリンの場合、PVCzの吸収領域に於ては光電流は i_{ph}^+ で $1/10 \sim 1/100$ そして i_{ph}^- で $1/5 \sim 1/10$ に減少しているが、 i_{ph}^+ の値は i_{ph}^- よりやはり大きい。P-ニトロアニリンドープフィルムでは、 $385 m\mu$ より短波長の光はほぼ完全に吸収されるので、 $360 m\mu$ の光電流ピークは $390 m\mu$ に現われるようになる。

(c) DMT Pの場合。

DMTPドープフィルムに於て、 i_{ph}^- の波長依存性は、未ドープフィルムのそれと同じであるが、 i_{ph}^+ の波長依存性は測定条件により変化する。図57の曲線Iは、できるだけ空間電荷の効果を小さくするような条件下で測定した i_{ph}^+ の波長依存性である。前回の

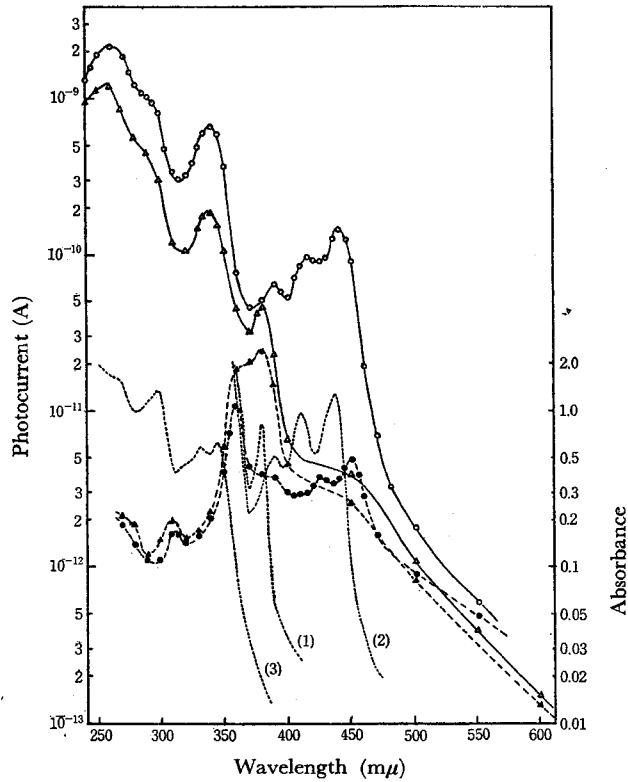


Fig. 55 Spectral dependence of photocurrent in a sandwich-type cell of a PVCz doped with anthracene or perylene under 35000 V/cm in high vacuum at 20° C.

Film doped with anthracene; —△— for i_{ph}^+ , and ---▲--- for i_{ph}^- .

Film doped with perylene; —○— for i_{ph}^+ , and ---●--- for i_{ph}^- .

The absorbance spectra of the PVCz films are given by the dotted lines. (1) doped with anthracene, (2) doped with perylene, and (3) an undoped film 1 μ thick (This spectrum is given in order to show the $\pi-\pi^*$ bands of PVCz).

UV光により生成した空間電荷を放出するため、測定する前に400m μ より長波長の光をしばらく照射した。曲線IIは、330m μ より短波長の光で前照射して空間電荷を十分生成させた後に測定した i_{ph}^+ の波長依存性を示す。曲線Iに於て、波長依存性は、未ドーブフィルムのそれと同じであるが、PVCzの吸収領域の i_{ph}^+ の大きさは、未ドーブフィルムのそれよりかなり大きい。即ち、 i_{ph}^+ の化学増感が観測された。これに対して、曲線IIに於ては、 i_{ph}^+ は吸収スペクトルと山と谷の関係にあり、PVCzの吸収領域で i_{ph}^+ は未ドーブフィルムでの i_{ph}^+ よりかなり小さい。

(d) TCNEの場合。

図58に示したように、 i_{ph}^+ のピークは340m μ と320m μ に、また、極小は330m μ と295m μ にある。 i_{ph}^-

は、360m μ に1つのピークを示し、それ以外には、はっきりしたピークも、極小もみられない。TCNEのドーブにより光電流は、可視域で100倍またはそれ以上増加しており、著しい分光増感が認められるが、一方、PVCzの吸収領域に於ても、光電流(i_{ph}^+ と i_{ph}^-)は、360m μ で10~20倍、350m μ で3~4倍、そして330m μ で2倍と、若干増加しており、化学増感している事がわかる。

3.5 活性化エネルギー (ΔE_{ph})

ドーブフィルムでの光電流の温度依存性の代表例を図59に示し、 ΔE_{ph} を表15に示す。アントラセン及びベリレンのドーブにより ΔE_{ph} はほとんど変化しなかった。P-ニトロアニリンおよびTCNEドーブフィルムでは ΔE_{ph} は0.2~0.3 eVであり、未ドーブフィルムより若干大きくなっている。TMPD、DANおよびDMTPドーブフィルムに於て

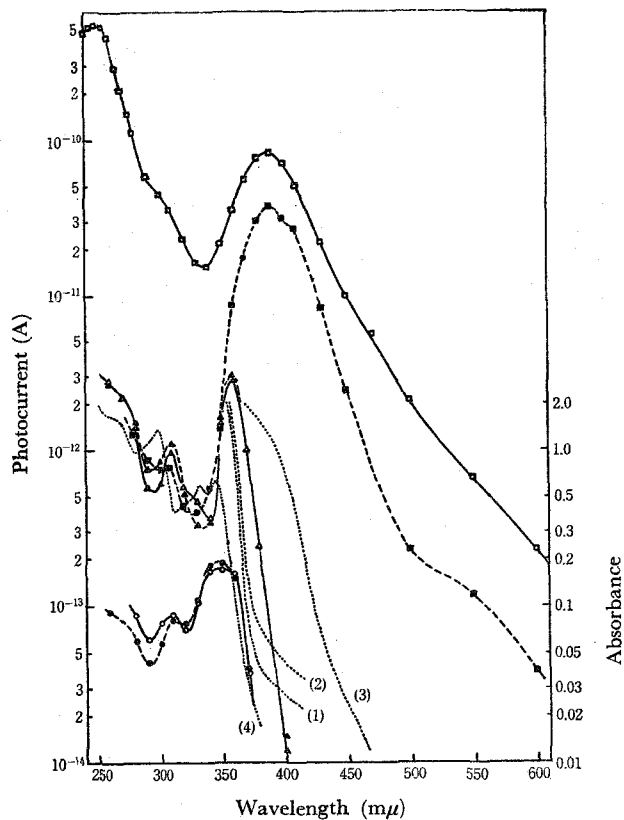


Fig. 56 Spectral dependence of photocurrent in a sandwich-type cell of a PVCz film doped with TMPD, DAN, or PNA under 35000 V/cm in high vacuum at 20 °C. Film doped with TMPD; \triangle — for i_{ph}^+ , and \triangle --- for i_{ph}^- . Film doped with DAN; \circ — for i_{ph}^+ , and \circ --- for i_{ph}^- . Film doped with PNA; \square — for i_{ph}^+ , and \square --- for i_{ph}^- . The absorption spectra of the PVCz films are given by the dotted lines. (1) doped with TMPD, (2) doped with DAN, (3) doped with PNA, and (4) an undoped film 1 μ thick.

は、低温領域での ΔE_{ph} は0.19~0.25 eVであり、未ドーブフィルムとほぼ同じであるが、高温域での ΔE_{ph} は0.35~0.50 eVであり、かなり大きい。PVCzの吸収領域の光電流の ΔE_{ph} と分光増感光電流の ΔE_{ph} はほぼ同じ大きさである。

3.6 ドーブフィルムのケイ光スペクトル

ドーブフィルムの光電導特性を理解するためには、PVCzとドーブ分子の電子的な相互作用について知る必要がある。これらドーブフィルムの吸収スペクトルには、TCNE系でのCT吸収帯以外、何ら新しい吸収はみられなかった。ドーブフィルムに313又は334 m μ 光を照射し、Cz発色団を励起した時のケイ光スペクトルを図60に示す。

アントラセン及びベリレンをドーブしたフィルムでは、Cz発色団からドーブ分子へ

の1重項励起エネルギーの移動がおこるので、PVCzのケイ光は著しく消光され(たとえばベリレンの0.3又は1.4モル%添加により、PVCzのケイ光は1/6又は1/15に減少する)、ドーブ分子の強いケイ光が生ずる。PVCz、VCz-VAc共重合体(VCz 81モル%)及びポリスチレンに1.8モル%のベリレンをドーブした3種のフィルムにつき、405 m μ 光でベリレンを励起した時のベリレンのケイ光強度を測定した所、ベリレンケイ光の相対強度はポリスチレンフィルムを1とした場合、VCz-VAc共重合体では0.92、そしてPVCzでは0.82であった。このように、PVCzフィルムでのベリレンのケイ光強度はポリスチレンフィルムでのそれにくらべて、少し小さい。励起ベリレン分子とPVCzの間に何らかの相互作用があるらしい。

TCNEおよびDANドーブフィルムでは、PVCzのケイ光は、TCNE系で1/30に、ま

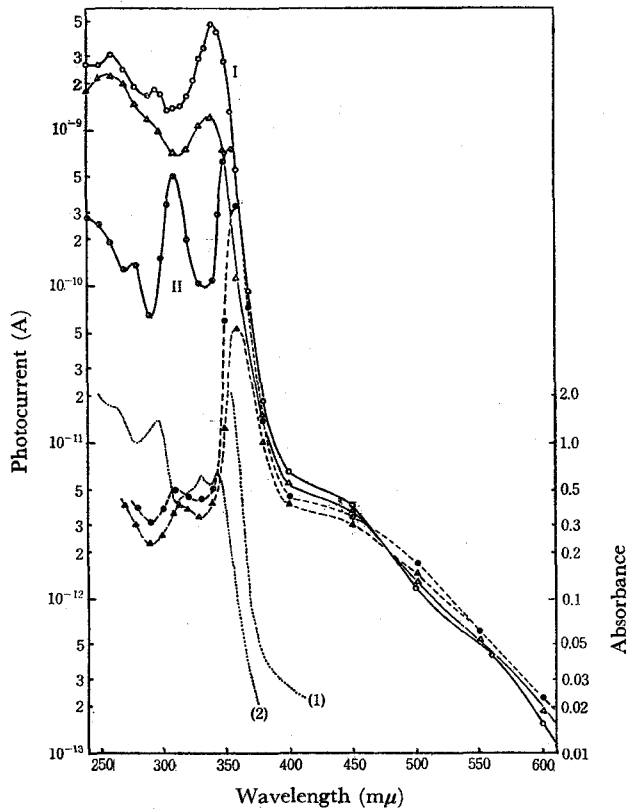


Fig. 57 Spectral dependence of photocurrent in a sandwich-type cell of both a PVCz film and a PVCz film doped DMTP under 35000 V/cm in high vacuum at 20 °C.

PVCz; — \triangle — for i_{ph}^+ , and --- \blacktriangle --- for i_{ph}^- .

Film doped with DMTP; the curves I and II for i_{ph}^+ (see the text) and --- \bullet --- for i_{ph}^- .

The absorption spectra of the PVCz films are given by the dotted lines. (1) doped with DMTP and (2) an undoped film 1 μ thick.

た、DAN系で1/5に消光されるが、新しい発光帯は観測されなかった。TMPD, DMTPおよびP-ニトロアニリンドープフィルムでは、PVCzのケイ光は、1/10~1/100に消光され、長波長側に新しい発光帯が生ずる。TMPDは強いドナー性であり、ベリレンおよび α -メチルナフタレンとTMPDのエキサイプレックスのケイ光が同じ波長領域に観測されている。¹¹⁸⁾

従って、TMPD系での、 21000 cm^{-1} の新しい発光は、TMPDとCz発色団とのエキサイプレックスのケイ光であると考えてよい。DMTP系に関しては、第1編第3章で述べた。p-ニトロアニリンのイオン化ポテンシャルは8.85 eV (ガス状)¹¹⁹⁾であり、ドナーではなくむしろ弱いアクセプターとして作用しているのかもしれない。p-ニトロアニリン系での可視部の弱い新しい発光帯は、エキサイプレックスケイ光かもしれない。

4 考 察

この研究に用いたドープ分子は、ドナー、アクセプター、そして中性分子の3種に大別でき、そして、ドープフィルムの光電導性もこの3グループに分けられる。

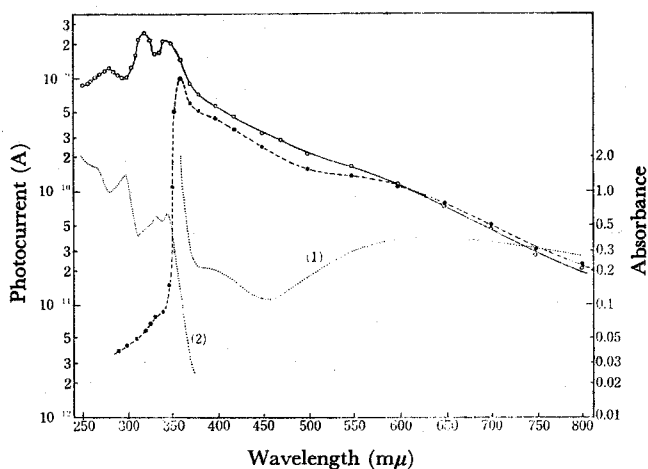


Fig. 58 Spectral dependence of photocurrent in a sandwich-type cell of a PVCz film doped with TCNE under 35000 V/cm in high vacuum at 20 °C.

—○— for i_{ph} , and —●— for i_{ph} . The absorption spectra of the PVCz films are given by the dotted lines. (1) doped with TCNE and (2) an undoped film 1 μ thick.

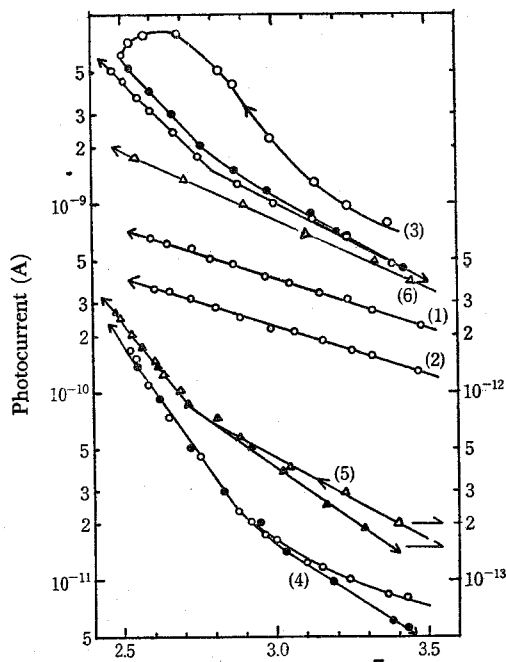


Fig. 59 Reciprocal temperature, $10^3/T$

Temperature dependence of photocurrent in a sandwich-type cell of the doped PVCz films under 35,000 V/cm with positive electrode illumination in high vacuum. (1) perylene, 350 μ , (2) perylene, 440 μ , (3) DMTP, 360 μ , (4) TMPD, 360 μ , (5) DAN, 350 μ , and (6) undoped, 350 μ .

4.1 ドナー性分子 (TMPD

および DAN) の場合

ドナー性分子の添加により
光電導性は著しく変化する。

即ち,

(a) i_{ph}^+ の中高電界に於ける
印加電圧の高次依存性が
消失し, オーミックとなる。

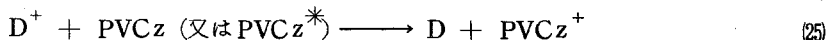
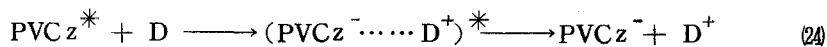
(b) 光電流は全波長域で著しく
減少し, $i_{ph}^+ \approx i_{ph}^-$ で
ある。

(c) i_{ph}^+ の中高電界に於ける
波長依存性は, i_{ph}^- と

同じであって吸収スペクトルと山と谷の関係になる。

(d) ΔE_{ph} は, 高温と低温で異なり, 高温域での ΔE_{ph} はかなり大きい。

今の場合, ケイ光スペクトルから, エキサイブレックス ($PVCz^- \cdots D^+$)^{*} の生成は
明らかであり, 第3章の(21)および(22)式と関連して次の(24)および(25)式で表わされるキャリア
生成過程が考えられる。



ここで D は基底状態のドナー分子そして D^+ はドナー分子のカチオンラジカル (非可動性)
である。しかし, 光電流の著しい減少から判断して, これらのプロセスは, キャリヤー生成
過程として重要ではないらしい。これは, PVCz フィルムでのエレクトロンキャリアの易
動度が小さく, $PVCz^-$ と D^+ の再結合が起りやすいためかもしれない。もし, そうであれば,
 $PVCz^-$ がアクセプターとして作用するようなエキサイブレックス ($PVCz^- \cdots D^+$) の生
成は, $PVCz^-$ の励起 1 重項状態の寿命を短くし, 1 重項励起子の外因的キャリア生成効率
を低下させるだけである。これが光電流減少の一因であると考えられる。

TMPD および DAN のイオン化ポテンシャルは, 6.8 eV および 7.2 eV¹¹⁹⁾ であり,
 $PVCz^-$ の 7.5 eV より小さく, これらドナー分子の最高被占 π 分子軌道は, ホールトラップ
準位として作用する事が予想される。 i_{ph}^+ の印加電圧に対する高次の依存性の消失および
 ΔE_{ph} が高温域で大きい事実, 更に i_{ph}^+ の著しい減少 (特に i_{ph}^+ の方が減少割合大き
い) は, このドナー分子のホールトラップ効果により説明できる。

4.2 アクセプター性分子 (TCNE, DMTP, および p-ニトロアニリン) の場合

TCNE は, $PVCz^-$ の吸収領域ならびに CT 吸収領域で光電流を増感させる。光電流のみ
かけの量子収率を, フィルムにより吸収された光量子数に対する外部回路を流れたキャリ
ヤーの数として決めれば, それは CT 吸収帯で $10^{-3} \sim 10^{-2}$, そして UV 吸収帯で 10^{-4} の

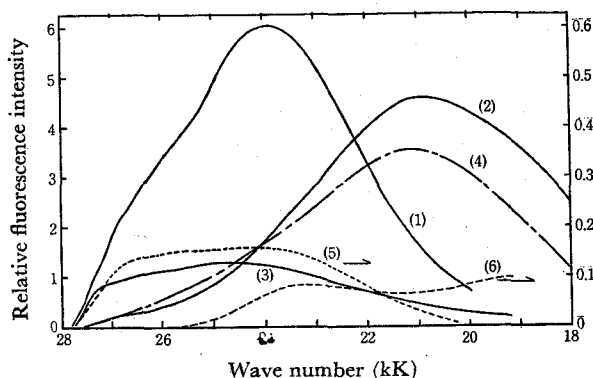


Fig.60 Fluorescence spectra of the doped PVCz films.
Excitation wavelength; 313 or 334 m μ , film thickness; 1 μ ,
atmosphere; air. (1) undoped, (2) doped with DMTP,
(3) DAN, (4) TMPD, (5) TCNE, and (6) PNA.

オーダーである (3.5 KV/cm)。励起CT状態 ($\text{PVCz}^+ \cdots \cdots \text{TCNE}^-$)^{*} を經由する (21)および(22)式のようなキャリアー生成が光電流に寄与していると考えられる。なお、今の場合、励起CT状態 ($\text{PVCz}^+ \cdots \cdots \text{TCNE}^-$)^{*} は、基底CT状態からCT励起によっても生成する。TCNEドープフィルムは、暗所中でもESRシグナルを示し、このESRシグナルは、UV光および可視光の照射により若干大きくなる。ESRシグナルは、TCNE又はPVCzのラジカルイオンによるものにちがいない。この事は、上述の励起CT状態 ($\text{PVCz}^+ \cdots \cdots \text{TCNE}^-$)^{*} からのキャリアー生成を支持する。

DMTPの添加により、可視部の光電流には何ら変化は認められなかったが、PVCzの吸収領域に於ては、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- 共に、若干増加した。しかし、その他の光電導特性 (電圧依存性、光強度依存性、波長特性、 ΔE_{ph}) には、何ら変化は認められなかった。DMTPドープフィルムに於ては、エキサイプレックス ($\text{PVCz}^+ \cdots \cdots \text{DMTP}^-$)^{*} が効率よく生成しているので、もし、このエキサイプレックスがキャリアー生成に寄与していないとすれば、1重項励起子の寿命が短くなるだけ、外因的キャリアー生成効率が低下し、光電流は、減少するはずである。上述のようにDMTPの添加により、光電流の化学増感が起っているので、エキサイプレックス ($\text{PVCz}^+ \cdots \cdots \text{DMTP}^-$)^{*} を經由する (21)および(22)式のようなキャリアー生成を考えるのが妥当である。DMTPの添加により、光電流の大きさは増加したが、その他の光電導特性は何ら変化しなかったから、第3章でPVCzの吸収領域に於けるキャリアー生成機構として提唱したフィルム中の何らかのアクセプター性不純物とPVCzのエキサイプレックスを經由する機構 (21)および(22) が妥当であると考えられる。

p-ニトロアニリンをドープしたフィルムに於ては、エキサイプレックスは生成しているが、 i_{ph}^+ は減少した。この理由は明らかでないが、p-ニトロアニリンの水素引き抜き反応の生成物の効果あるいは、p-ジアミノベンゼンのような強いドナー性不純物の存在のためかもしれない。

4.3 中性分子 (アントラセン、ベリレン) の場合

アントラセン及びベリレンのような1重項消光剤の少量の添加により、PVCzのケイ光は $1/10 \sim 1/30$ に著しく消光され、ドープ分子のケイ光が生ずる。一方、PVCzの $\pi-\pi^*$ 吸収領域での光電導特性 (電圧、光強度、波長そして温度依存性) はドープにより変化しなかったが、光電流の大きさは $1/2 \sim 1/7$ に減少した。1重項消光剤の添加によるPVCzの光電流減少は、前述のDMTP添加による光電流の化学増感と共に、PVCzでの光キャリアー生成に1重項励起子が主として関与している事を示唆している。

PVCzの $\pi-\pi^*$ 吸収領域より長波長側に、ドープ分子による分光増感光電流が観測された。この分光増感光電流のみかけの量子収率は、PVCzの吸収領域の $1/10 \sim 1/50$ の大きさである。励起ドープ分子とPVCzの間の何らかの相互作用 (前述の如く、ケイ光スペクトルからその存在が示唆される) が、光電流の分光増感をひき起しているのであろう。PVCzの吸収領域の光電流が、アントラセンおよびベリレンのドープにより、ケイ光強度ほど減少しない理由もこの励起ドープ分子とPVCzとの相互作用にあると考えられる。

アントラセンおよびベリレンのイオン化ポテンシャルは、7.4 eV および 7.22 eV¹¹⁹⁾ であり PVCz の 7.5 eV より小さく、これらドープ分子の最高被占 π 分子軌道は、ホールトラップ準位として作用すると考えられる。アントラセン単結晶にドープされたテトラセン分子がホールトラップとして作用する事が報告されている。¹²¹⁾ しかし、アントラセンおよびベリレンをドープしたフィルムに於ては、そのような、ドープ分子によるトラップ効果は、観測されなかった。

5 総括

各種物質をドープした PVCz フィルムの光電導性を調べた。TMPD および DAN のようなドナー性分子の添加により、 i_{ph}^+ の中・高電界での印加電圧に対する高次依存性は消滅し、波長依存性も、吸収スペクトルと山と谷の関係に変わる。そして、光電流は $1/100 \sim 1/10000$ に減少し、 $i_{ph}^+ \approx i_{ph}^-$ となる。これらドナー分子の添加により、エキサイプレックス ($PVCz \cdots D^+$)^{*} が生成するが、これはキャリア生成の中間段階とはなり得ず、外因的キャリア生成効率を低下させる作用をする。また、これらドナー分子はホールトラップとして作用する。この2つの作用が、光電流の著しい減少の原因である。

TCNE および DMT P のようなアクセプター性分子の添加により、光電流は、PVCz の吸収領域で増感される (TCNE の場合、CT 吸収帯でも増感される)。この事実は、励起 CT 状態からのキャリア生成がこれらの系で起っている事を示唆しており、PVCz の吸収領域でのキャリア生成機構として (1) および (2) 式で表わせれるような、エキサイプレックスの電界に助けられた熱的イオン解離を考える事を支持している。

アントラセン及びベリレンのような1重項消光剤として作用する物質の添加により、光電流の大きさは、 $1/2 \sim 1/7$ に減少し、PVCz のケイ光強度も $1/10 \sim 1/30$ に減少する。これらのドープ系では、光電流の大きさ以外のその他の光電導特性は、ドープしてない元のフィルムのそれと同じである。従って、PVCz での光キャリア生成に1重項励起子が主として関与していると考えられる。

第5章 N-ビニルカルバゾール共重合体の光電導性

1 緒言

第3章で、PVCz の固体構造から、キャリアは1本のポリマー鎖中の Cz 環の π 電子雲の重なりを通して1つの Cz 環から隣の Cz 環へと、ポリマー鎖に沿って移動すると言うキャリア移動を提唱した。このようなキャリア移動が実際に起っているとすれば、PVCz の VCz 連鎖を他モノマーとの共重合により短かく切断した場合、光電流は著しく減少すると予想される。

そこで、第5章では、このキャリア移動機構が妥当であるか否かを解明する目的で、VCz-St, VAc として N-ビニルピロリドン共重合体、ならびに VCz-フマロニトリル (FN) 1:1 交互共重合体フィルムの光電導性を測定した。その結果を述べ、若干の考察を加えた。

2 実験

PVCz, VCz-StおよびVCz-VAc 共重合体は第1編第1章に記したものを、VCz-N-ビニルピロリドンは、同様の方法により得た。電導性は、厚み15μのフィルムをAu-PVCz-ネサのサンドイッチセルとし、高真空中で、第3章に記した方法により測定した。

3 結果と考察

共重合体フィルムにおける光電導特性（電圧、光強度、波長そして温度依存性）はPVCzフィルムのそれと同じであった。光電流の大きさは、図61および表16に示したように、共重合体（VCz, 92~80モル%）フィルムの場合、PVCzフィルムの光電流の1/5~1/50の大きさであった。この光電流の減少は、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- と同じであり、全波長領域で観測され、また、全ての共重合体でみられモノマーの種類には関係なかった。VCz-FN交互共重合体フィルムに於ては、Cz環とFNとの間のエキサイマーのケイ光が観測されるので、キャリア生成には有利であると考えられるにもか

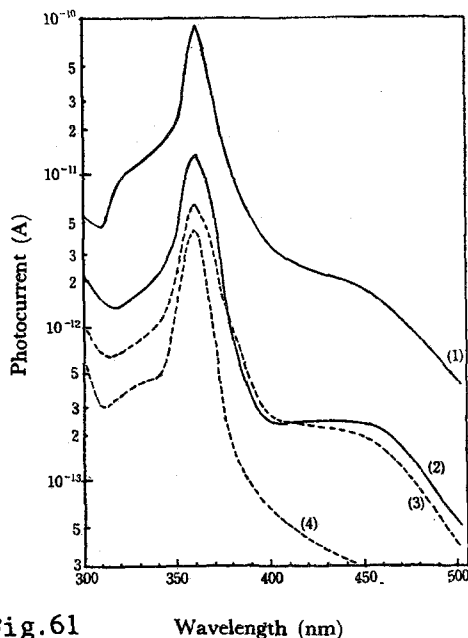


Fig. 61 Photocurrent of the copolymers of VCz with negative electrode illumination. (1) PVCz, (2) VCz-styrene (15 mol%) copolymer, (3) VCz-vinyl acetate (17 mol%) copolymer, (4) VCz-N-vinylpyrrolidone (20 mol%) copolymer.

Table 16 PHOTOCURRENTS OF THE COPOLYMERS OF VCz

Polymer	Magnitude of the photocurrent, $\times 10^{-12} \text{A/cm}^2$					
	with negative electrode illumination			with positive electrode illumination		
	330m μ	360m μ	400m μ	330m μ	360m μ	400m μ
PVCz	120	900	35	300	2000	80
VCz-Vinyl acetate (8 mol%)	24 (1/5)	120 (1/7.5)	7 (1/5)	—	—	—
VCz-Vinyl acetate (17 mol%)	7.7 (1/16)	58 (1/15)	3.5 (1/10)	—	—	—
VCz-Vinylpyrrolidone (20 mol%)	4.4 (1/25)	42 (1/22)	0.6 (1/60)	12 (1/25)	60 (1/32)	1.6 (1/50)
VCz-Styrene (15 mol%)	17 (1/7)	130 (1/7)	2.3 (1/15)	23 (1/13)	290 (1/7)	8.0 (1/10)
PVCz doped with polystyrene (15 mol%)	56 (1/2)	540 (1/1.6)	20 (1/1.7)	160 (1/2)	800 (1/2.5)	35 (1/2.3)
Alternate 1:1 copolymer of VCz and FN	0	0	0	0	0	0

Values in parentheses represents the factors of decrease in the photocurrent as compared with the photocurrent of PVCz.

かわらず、光電流は全く観測されなかった。

一方、共重合体におけると同量のポリスチレン（15モル%）を添加したPVCzフィルムでの光電流は、PVCzフィルムの光電流にくらべ、その大きさが $1/1.5 \sim 1/2.5$ 位にしか減少しておらず、VCz-St共重合体の場合にくらべて光電流の減少は著しく小さい。

第1編第3章のエネルギー移動の研究から、VCz含有率の高い共重合体フィルムに於て、1重項励起子はその寿命中に動き回るCz環の数は、PVCzフィルムの場合同様エキサイマー生成サイトにより規制されており、PVCzフィルムでの700とほぼ同じであると考えられる。VCz含有率の高い共重合体フィルムと、PVCzフィルムとで、キャリアー生成に寄与しているアクセプター性不純物の密度および分布が同じであると仮定すれば、1重項励起子が、その不純物と衝突する確率、従って、外因的キャリアー生成の効率は、両フィルムでほぼ同じであると考えられる。また、第4章での光電導に対する添加物の効果から、スチレンのようなモノマー成分は、トラップ中心あるいは再結合中心として作用しないと考えられ、モノマー成分のトラップ効果によりキャリアー寿命が著しく低下しているとは考えられない。以上の如く、共重合体フィルムでの光電流の著しい減少を、キャリアー生成効率の低下およびキャリアートラップ効果によるキャリアー寿命の低下に帰す事はできない。また、VCz含有率の高い共重合体とPVCzとで、未処理フィルムに於ては、結晶性に差がないので、光電流減少は結晶性の変化によるものでもない。

それ故に、共重合体フィルムでの光電流の減少は、モノマー成分によるキャリアー移動の妨害によると考えられる。スチレンなどのように大きな π 電子系側鎖を持たないモノマーとの共重合体には、1本のポリマー鎖中のVCz連鎖が、このモノマー成分により、しばしば切断されている。キャリアーの寿命は、それが励起子状態より高エネルギー状態のため、1重項励起子の寿命より短かいと推測され、キャリアーは、その寿命中に1重項励起子が動き回るCz環の数よりは、少ない数のCz環しか動き回る事ができないと考えられる。エキサイマー生成サイトは、キャリアートラップとして作用できるけれども、キャリアー移動は、エキサイマー生成サイトにより規制されてはならず、モノマー成分によるCz環の π 電子雲の重なり切断によって直接影響を受け、キャリアーの移動効率が共重合体フィルムでは、PVCzフィルムの場合にくらべて低下していると考えられる。これが共重合体フィルムでの光電流がPVCzフィルムの場合より、著しく減少している事の最も大きな理由である。この事は、次の3つの事実によって支持される。即ち、(a)共重合体での光電流(i_{ph}^{\pm})の減少は、全波長で同程度に起っている。(b)ポリスチレンをドーブしたPVCzフィルムでの光電流減少は、VCz-St共重合体での光電流減少より著しく小さい。(c)1本のポリマー鎖中でのVCz連鎖のないVCz-FN交互共重合体フィルムでは光電流は、全く観測されない。

4 総括

VCz含有率の高い共重合体フィルムでの光電流は、PVCzフィルムでの光電流にくらべて、その大きさが全波長域で、 i_{ph}^+ と i_{ph}^- 共に、 $1/5 \sim 1/50$ と著しく小さい。これは、キ

キャリア生成効率の低下および、モノマー成分のトラップ効果によるキャリア寿命の低下によるのではなく、キャリア移動の阻害によるのである。即ち、モノマー成分により、1本のポリマー鎖中のCz環の π 電子雲の重なりが切断されるため、キャリアの移動が、阻害されるためである。この事実はPVCzフィルムに於けるキャリア移動が、第3章で考えた如く、ポリマー鎖中のCz環の π 電子雲の重なりを通過しての移動である事を支持している。

第6章 ポリ-N-カルバゾリルエチルビニルエーテルの光電導性

1 緒言

第2章～5章で、PVCzはその $\pi-\pi^*$ 吸収領域にかなり大きな光電導性を示す事を明らかにし、その理由がキャリア生成に関しては、PVCzフィルム中を1重項励起子が、その寿命中にかなりの距離を拡散することができ、アクセプター性不純物との相互作用による外因的な機構により、かなり効率よくキャリアを生成できる事をして、キャリア移動に関しては、1本のポリマー鎖中の隣接Cz環の π 電子雲の重なりを通過してのキャリア移動が可能である事の2点にあると考えた。また、それを支持する2, 3の実験結果を示した。この2つの理由は共に、第1編で明らかにした如く、PVCzに於ては、Cz環が主鎖に直接結合しており、1本のポリマー鎖中の隣接Cz環の相互作用がかなり強い事に由来している。

そこで、第6章では、PVCzより隣接Cz環の相互作用の弱いVCzOlig I' (表1)そして、Cz環が主鎖から離れて結合しているため、隣接Cz環の相互作用のほとんどないPCzEVE (表1)の光電導性を調べ、PVCzのそれと比較検討し、この種のポリマーの光電導性に対する隣接Cz環の相互作用の重要性を明らかにする。

2 実験

試料は、第1編第1章に記したものをを用い、これを2枚の石英ネサガラス板の間で熔融し、次いで徐冷し固化させて、サンドイッチセルとした。試料の厚みは、0.05～0.15 mmであり、有効面積は、1.0～1.3 cm²である。光電流は、前述の方法と同様にして、高真空中で測定した。

3 結果

3.1 光電流波形

VCzOlig I' サンドイッチセルの光電流波形は、PVCz サンドイッチセルでの光電流波形とほぼ同じであり、11～45 KV/cm の電界に於て、280～360 m μ 領域で i_{ph}^+ が図4.2のB型の波形を示し、その他の場合は、A型の波形を示す。

PCzEVEの光電流は、10～45 KV/cm の電界に於て、全てA型の波形を示し、その立上りおよび減衰は遅く、定常光電流値に到達するのに数分かかり、元の暗電流値に戻るのに数時間かかる。

3.2 電圧依存性

VCzOlig I' およびPCzEVEの暗電流は $10 \sim 45 \text{ KV/cm}$ の電界に於てオーミックであり、その固有電導度は、共に約 $2 \times 10^{-17} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。光電流の電圧依存性は、図 62

に示す如く、VCzOlig I' の場合 PVCz 同様、 $380 \text{ m}\mu$ (このセルの吸収端) より短波長領域では i_{ph}^+ は、 60 V (6 KV/cm) 以下では、印加電圧に比例し、それ以上では印加電圧の約 1.8 乗に比例しており、一方、 $390 \text{ m}\mu$ より長波長領域での i_{ph}^+ および全波長域での i_{ph} は、印加電圧にほぼ比例している。これに対して PCzEVE の場合、光電流は全ての場合に、印加電圧に比例しており、PVCz 及び VCzOlig I' に於てみられたような i_{ph}^+ の印加電圧に対する高次の依存性は認められなかった。この事実は、非常に興味がある。

3.3 光強度依存性および波長依存性

VCzOlig I' に於ては、光電流は全て照射光強度に比例しており、一方、PCzEVE に於ては、光電流は、照射光強度の $0.8 \sim 0.9$ 乗に比例している。

実測光電流値をこの光電流の光強度依存性に従い、照射光強度で補正して得た光電流の波長依存性を図 63 および 64 に示す。VCzOlig I' の場合、試料が比較的厚いため、また、試料が低分子量のため、ひび割れが多く、それによる照射光の散乱が大きいため、図 46 に

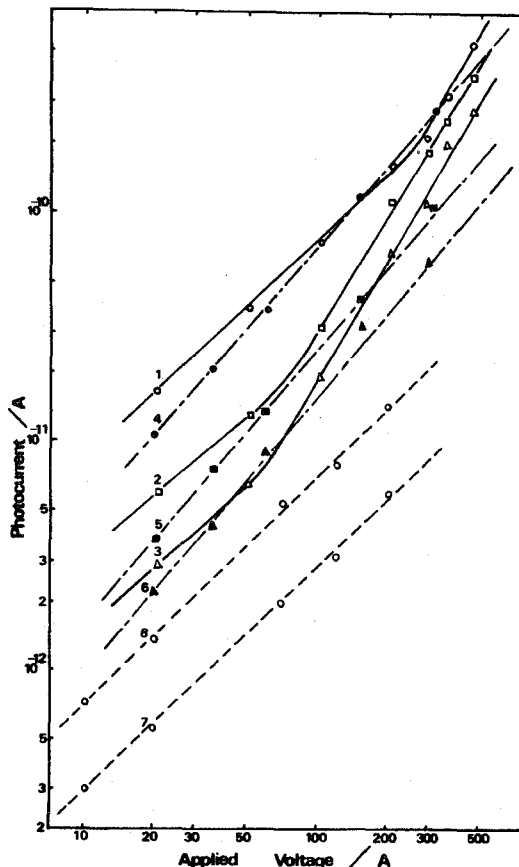


Fig.62 Voltage dependence of photocurrent of VCzOlig I' and PCzEVE in a high vacuum at 25°C . 1-6: VCzOlig I' (0.10 mm thick), 7-8: PCzEVE (0.15 mm thick)

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1: 420 nm , positive electrode illumination | 3: 310 nm , positive |
| 2: 360 nm , positive | 5: 360 nm , negative |
| 4: 420 nm , negative | 7: 360 nm , positive |
| 6: 310 nm , negative | 8: 400 nm , positive |

示した PVCz の光電流の波長依存性ほど、吸収スペクトルとの対応が明瞭ではない（特に $11\text{KV}/\text{cm}$ の場合）けれども、 $41\text{KV}/\text{cm}$ の電界に於て、 i_{ph}^+ は、 $390, 340, 305$ そして $260\text{m}\mu$ にピークを示し、また、 i_{ph}^- は、 $390, 340$ および $295\text{m}\mu$ にピークを示す。 $390\text{m}\mu$ の光電流ピークは、試料の吸収端にあり、 $340, 305$ （又は 295 ）および $260\text{m}\mu$ のピークは、試料の吸収ピークに対応している。VCzOlig I' の i_{ph}^+ の波長依存性は PVCz のそれと、大体同じであるが、 i_{ph}^- の波長依存性は、吸収端での光電流ピークにくらべて $280\sim 350\text{m}\mu$ 領域の i_{ph}^- が大きいなど、著しく異なっている。しかし UV 領域の光電流の大きさが、低電界 ($11\text{KV}/\text{cm}$) では、 $i_{\text{ph}}^+ \sim i_{\text{ph}}^-$ であり、中電界 ($41\text{KV}/\text{cm}$) では $i_{\text{ph}}^+ \gg i_{\text{ph}}^-$ である点は、PVCz と同じである。なお、VCzOlig I' の場合、UV 光を長時間照射していると、試料の分解が生ずるためか、光電流値は、若干減少する。図 63 の曲線 3 と 4 および 5 と 6 の差は、主にそのためである。

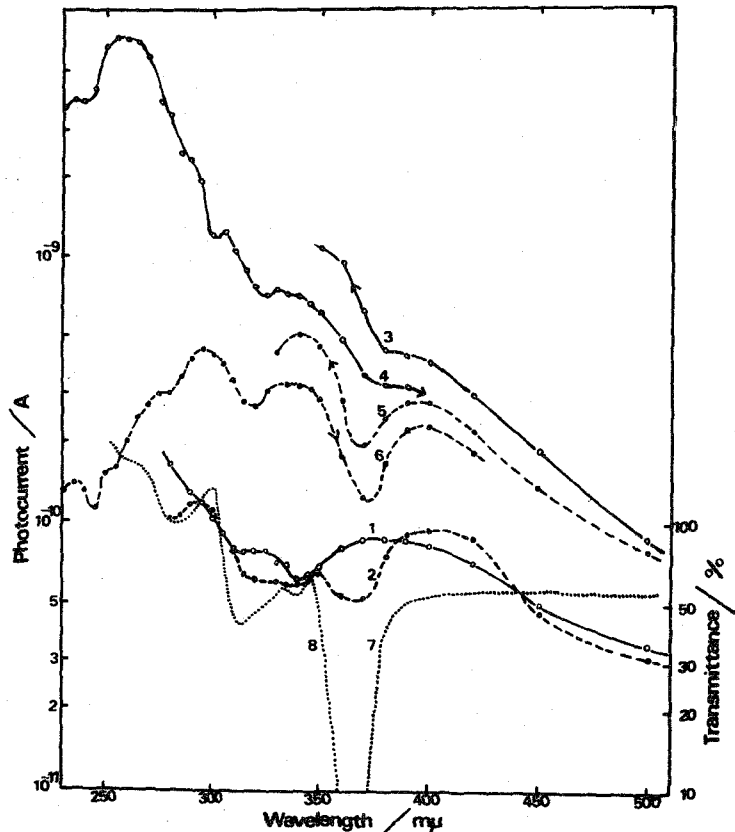


Fig.63 Spectral dependence of photocurrent in a sandwich-type cell of VCzOlig I' (0.11mm thick) in a high vacuum at 28°C .
 1: positive electrode illumination, $11\text{KV}/\text{cm}$
 2: negative, $11\text{KV}/\text{cm}$ 3-4: positive, $41\text{KV}/\text{cm}$
 5-6: negative, $41\text{KV}/\text{cm}$ 7: transmittance of a cell 8: absorption spectrum of a film(1μ)

あるが、 i_{ph}^- の波長依存性は、吸収端での光電流ピークにくらべて $280\sim 350\text{m}\mu$ 領域の i_{ph}^- が大きいなど、著しく異なっている。しかし UV 領域の光電流の大きさが、低電界 ($11\text{KV}/\text{cm}$) では、 $i_{\text{ph}}^+ \sim i_{\text{ph}}^-$ であり、中電界 ($41\text{KV}/\text{cm}$) では $i_{\text{ph}}^+ \gg i_{\text{ph}}^-$ である点は、PVCz と同じである。なお、VCzOlig I' の場合、UV 光を長時間照射していると、試料の分解が生ずるためか、光電流値は、若干減少する。図 63 の曲線 3 と 4 および 5 と 6 の差は、主にそのためである。

PCzEVE の場合 i_{ph}^+ と i_{ph}^- は共に、試料の吸収端である $370\sim 380\text{m}\mu$ にピークを示し、それより短波長の Cz 環の吸収領域に於ては、はっきりした光電流ピークは認められず、光電流の大きさも、 $370\sim 380\text{m}\mu$ にくらべて、かなり小さい。全波長域で、 11 および $45\text{KV}/\text{cm}$ で、 $i_{\text{ph}}^+ \sim i_{\text{ph}}^-$ である。PCzEVE の光電流の大きさは、全波長域で、 $11\sim$

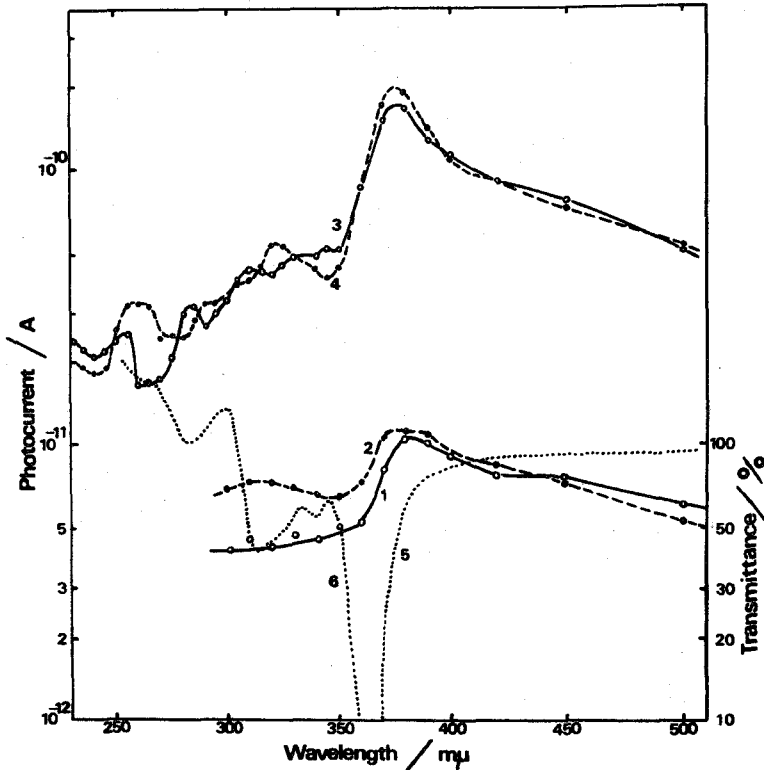


Fig.64 Spectral dependence of photocurrent in a PCzEVE(1-2: 0.15mm, 3-4: 0.07mm thick) sandwich-type cell in a high vacuum at 28°C.
 1: positive electrode illumination, 10KV/cm
 2: negative, 10KV/cm 3: positive, 45KV/cm
 4: negative, 45KV/cm 5: transmittance of a cell
 6: absorption spectrum of a film(1μ)

45 KV/cm に於て、VCzOlig I' の光電流よりかなり小さい。特に 41 KV/cm の場合、300mμ より短波長域では、VCzOlig I' の 1/100 以下の大きさである。

4 考 察

VCzOlig I' サンドイッチセルでの光電導性は、PVCz のそれとほぼ同じであるが、PCzEVE のサンドイッチセルに於ては、正電極側を UV 光で照射した場合の光電流はオーミックであり、PVCz および VCzOlig I' の光電導性に特徴的な印加電圧に対する高次の依存性は認められない。更に光電流の大きさは、 $i_{ph}^+ \sim i_{ph}^-$ であり、41 KV/cm で VCzOlig I' の光電流の 1/10 ~ 1/100 と非常に小さい。

このように、Cz 環が主鎖から離れて結合しているため隣接 Cz 環の相互作用のほとんど存在しない PCzEVE の光電導性が、PVCz および VCzOlig I' より劣っている事実は、PVCz

の大きな光電導性が、その隣接 Cz 環の相互作用の強い事に起因している事を示唆している。

5 総括

PCzEVEの光電導性が、VCzOlig I'のそれより著しく劣っている事を明らかにした。この事実は、PVCzの大きな光電導性が、その隣接 Cz 環の相互作用が強い事に起因していると言う考察を支持している。

第2編を通じて、PVCzが大きな光電導性を示す根本原因として、次の様に考えられる事が明らかとなった。

PVCzの大きな光電導は、その $\pi-\pi^*$ 吸収領域にみられ、現象的には、 i_{ph}^+ が印加電圧の1.4~2.0乗に比例し、吸収スペクトルと一致する波長依存性を示し、 ΔE_{ph} が印加電界の増加により減少する事、即ち、 i_{ph}^+ に対して印加電界の寄与が顕著である事による。この事は、キャリア生成又はキャリア移動に電界が重要な働きをしている事を示唆している。

エネルギー移動及び光電導に対するドープ効果から、キャリア生成過程として、 $\pi-\pi^*$ 吸収により生成した1重項励起子がその寿命中にかなりの数のCz環を動き回り、その間にアクセプター性不純物とエキサイプレックスをかなりの確率で生成し、このエキサイプレックスが電界に助けられて熱的イオン解離してキャリアを生成するという過程が考えられる。この外因的キャリア生成の効率が良い事が、PVCzの光電導の大きい理由の1つであると推測される。

PVCzの固体構造およびVCz共重合体での光電導の著しい減少から、キャリア移動過程として、1本のポリマー鎖中のCz環相互の π 電子雲の重なりを通して、Cz環から隣りのCz環へとポリマー鎖に沿ってキャリアは移動するという過程が考えられる。このようなキャリア移動が比較的容易な事が、PVCzの光電導の大きい、もう1つの理由であると推測される。

この2つの理由は共に、バルキーで比較的イオン化ポテンシャルの小さいCz環が主鎖に直接結合しており、1本のポリマー鎖中でのCz環の立体的配置から、隣接Cz環の間の相互作用が、かなり強い事に由来している。この事は、Cz環が $-O-CH_2-CH_2-$ 結合により主鎖から離れて結合しているため、隣接Cz環の相互作用のほとんどないPCzEVEの場合、 i_{ph}^+ は、オーミックであり、その大きさはPVCzの場合より著しく小さい事実からも支持される。このように、PVCzの大きな光電導は、隣接Cz環の比較的強い相互作用によると結論できる。それ故に、多くの π 電子を含み、イオン化ポテンシャルが小さく、そしてバルキーな、側鎖置換基が主鎖に直接結合しているビニルポリマーで、ポリマー鎖がラセン構造を取った時、隣接側鎖置換基の立体的な重なりを生じるようなポリマーは、秀れた光電導性を示すと推測される。

第3編 色素モノマーとの共重合によるPVCzの光電導性の増感

第1章 色素モノマーとの共重合によるPVCzの光電導性の増感

1 緒言

PVCzフィルムは、暗電流に比し、大きな光電流を示すので、電子写真用感光材料として利用できる。しかし、そのためには感度を更に良くし、可視部にまで広げることが必要である。

PVCzの光電導性の増感に関しては、非常に多くの研究が行われており、増感方法は、CT錯体の生成による方法と、^{122~125)} 色素の添加による方法^{123, 124)} に大別される。

色素の添加による増感は多く研究されているけれども、色素モノマーとの共重合による増感はまだ研究されていない。一方、色素マラカイトグリーン(MG)のポリマーであるポリビニルマラカイトグリーン(PVMG)は、メタノール溶液中でMGの吸収帯の他に590nmにピークを持つ新しい吸収帯が観測されている。¹²⁶⁾ この新しい吸収帯は、MGの会合体の吸収であると考えられ、従って隣接MG発色団の相互作用は大きいと考えられる。MG色素をPVCz分子鎖中に、化学結合により導入した場合、MG色素を単に添加した場合とは異った増感効果が期待できる。

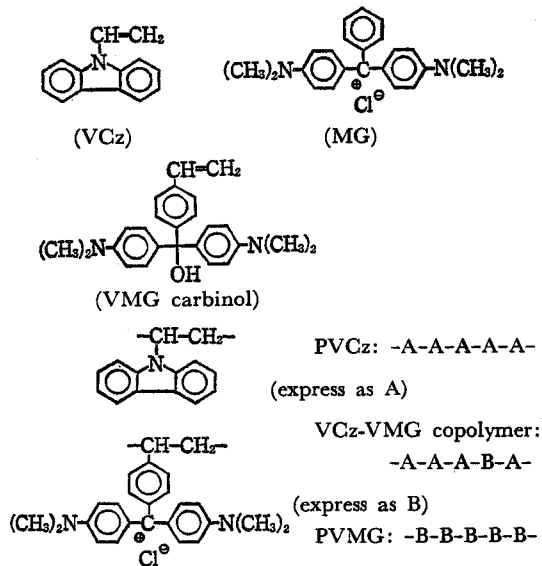
本編では、PVMG及びビニルマラカイトグリーン(VMG)-VCz共重合体を合成し、MGを添加した系、PVMGを添加した系、そしてVMG-VCz共重合体の系の3つの系につき、表面電位減衰法で、増感効果を比較検討した。その結果を述べ、増感効果について若干の考察を加えた。

2 実験

2.1 実験に用いた物質(表17)

PVCzは前記のものを用いた。MGは、市販品をLewisの方法により、精製した。¹²⁷⁾ PVMGは次のようにして合成した。VMGカルビノールを文献に従い合成し、¹²⁸⁾ AIBNを触媒としてベンゼン溶液真空封管中80℃で10時間ラジカル重合させ、得られたPVMGカルビノールをベンゼン-メタノールで窒素気流中で3回再沈精製した。このPVMGカルビノールは分子量13000であり、元素分析結果は、計算値とよく一致した。PVMGカルビノールのベンゼン溶液に0.3N無水塩化水素THF溶液を計算量の1.7倍

Table 17 Materials



加え、生じた沈澱（塩酸塩，PVMG）をメタノールに溶かし、ベンゼン—THFにより再沈（1：10：7容積比）精製した。このようにして得たPVMGは、硝酸銀水溶液によるCl⁻イオンの定量の結果（Cl⁻イオン含有量，実測値9.26%，モノカチオンの場合の計算値9.08%）から、モノカチオンである。

VCz—VMG共重合体は、次のようにして合成した。VCzとVMGカルビノールをAIBNを触媒、ベンゼンを溶媒とし、真空封管中80℃で10時間共重合させ、得られたVCz—VMGカルビノール共重合体をベンゼン—メタノールで窒素気流中で、再沈・精製した。カルビノールを上述のPVMGの場合と同様の方法で塩酸塩とした。その際、沈澱として若干量の共重合体が分離し、（これをフラクションⅠとする。）ロ液に多量のメタノールを加えて、残りを沈澱させる（これをフラクションⅡとする。）VMG含有量数%の共重合体の場合、そのロ液からも、溶媒を留去して、共重合体を回収した（これをフラクションⅢとする。）。共重合体中のVMG含有量は、62.6mμ及び45.2mμの吸収ピークを用い比色法により決めた。これらの結果を表18に示す。フラクションⅠには、PVCzは、ベンゼン—THF可溶だから含まれておらず、又、PVMGは、それに特有の570mμの吸収ピークが、みられない事から、やはり含まれていない。従って、フラクションⅠは、VCz—VMG共重合体のみを含んでいる。フラクションⅡは、共重合体の他にPVCzを含んでいる。共重合体の分子量は、フラクションⅡで約20000である。

Table 18 COPOLYMERIZATION OF VCz WITH VMG CARBINOL^{a)}

No.	Monomer mol% in feed		Conversion ^{b)} %	Fractionation %			VMG mol% in Fraction		
	VCz	VMG carb.		I	II	III	I	II	III
1	100	0	97.0		(100)			(0)	
2	99.9	0.1	92.0	0	100			0.073	
3	99.5	0.5	94.6	8.8	86.7	—	1.02	0.15	—
4	99.0	1.0	94.4	11.8	75.3	—	1.48	0.25	—
5	97.0	3.0	92.6	13.6	60.5	—	3.4	0.37	—
6	95.0	5.0	86.0	31.0	36.1	—	3.0	0.46	—
7	90.0	10.0	76.6	39.5	27.8	30.9	4.9	1.24	4.7
8	0	100	54.3	(100)			(100)		

a) Solvent: benzene, initiator: AIBN, Monomer conc.: 0.5 mol/l (in No. 1—7) or 0.25 mol/l (in No. 8), AIBN conc.: 0.01 in molar ratio to monomer.

b) This is the yield after the reprecipitations three times.

2.2 測定

測定用フィルムは、表面を酸化した銅円板に溶媒蒸発法により、調整した（膜厚約20μ）。PVCz—MG及びPVCz—PVMG系の場合、MG又は、PVMGのメタノール溶液を5wt% PVCzのベンゼン溶液に滴下して（ベンゼン：メタノール=20：1）フィルム調整用溶液とした。またVCz—VMG共重合体の場合は、上述のフラクションⅡの5wt%ベンゼン溶液を用いた。

図65に表面電位減衰の測定装置の略図を示す。フィルムはコロナ放電により、正又は負

に帯電させた。フィルムの初期表面電位は約100Vとした。光源は、第2編第2章に記したものをを用いた。

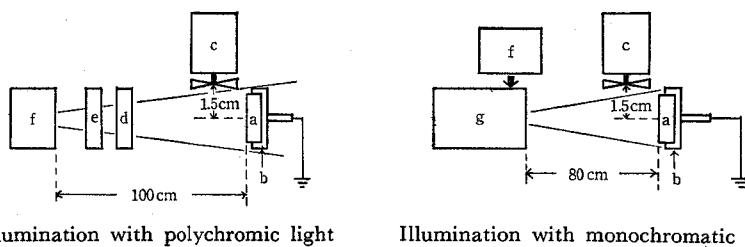


Fig. 65 Schematic arrangement of the measurement of the photo-decay of surface charge. a) Copper plate with photoconductive films charged positive or negative. b) Supporter for a copper plate. c) Probe of the rotating sector type fieldmeter. The signal is amplified and fed to a recorder. d) Toshiba's filter UV39 ($390\text{ m}\mu <$), if necessary. e) Water filter (2 cm thick). f) 500 W xenon lamp. g) Monochrometer.

3 結果

3.1 UV吸収スペクトル

図66にPVMG, VMG及びVCz-VMG共重合体の溶液中での吸収スペクトルを示す。これらの色素の吸収極大波長及びそのみかけの分子吸光係数 ϵ_{app} を表19に示す。MGの $570\text{ m}\mu$ 附近の吸収ショルダーは、MGの濃度増加と共に大きくなり、 $618\text{ m}\mu$ 、及び $426\text{ m}\mu$ の吸収ピークの ϵ_{app} は減少する。これは、他のカチオン性色素と同様、色素会合体の生成によるのであり、VMGの場合も同様の挙動を示す。PVMGの場合、 $570\text{ m}\mu$ の会合体の吸収の方が、 $620\text{ m}\mu$ の単量体のそれより強くなっており、 $570\text{ m}\mu$ の吸収強度は温度($0\sim 50^\circ\text{C}$)、濃度($5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-4}\text{ mol/l}$)によってほとんど変化しない。PVMGに於ては隣接MG分子の距離が短く、会合体を生成しやすいのであろう。

3.2 表面電位減衰の実験式

表面電位減衰曲線の1例を図67(a)に

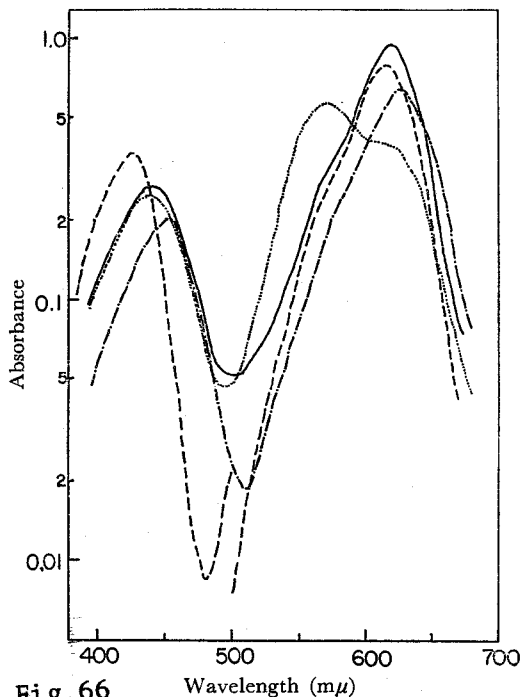


Fig. 66 Visible absorption spectra of MG dye derivatives in solution. — MG, 8.9×10^{-6} ($\lambda > 500\text{ m}\mu$) or 2.0×10^{-5} ($\lambda < 500\text{ m}\mu$) mol/l in 0.02 N HCl methanol. - - - VMG, 9.0×10^{-6} mol/l in 0.01 N HCl THF-methanol (97:3 in volume ratio). — VCz-VMG copolymer (No. 4, Fraction II), 1.6×10^{-5} mol/l in 0.01 N HCl-THF-methanol (97:3 in volume ratio). PVMG, 2.6×10^{-5} mol/l in 0.01 N HCl methanol.

Table 19 VISIBLE ABSORPTION MAXIMA λ_{\max} AND APPARENT EXTINCTION COEFFICIENT ϵ_{app} OF MG DYE DERIVATIVES^{a)}

Dye	First				Second	
	λ_{\max}	ϵ_{app}	λ_{\max}	ϵ_{app}	λ_{\max}	ϵ_{app}
MG ^{b)}	617.5	9.83			426	1.81
VMG ^{c)}	626	7.3			452	2.2
PVMG ^{b)}	620	1.5	570	2.1	440	0.94
VCz-VMG copolymer ^{c)}	620	5.6			440	1.6

a) λ_{\max} [$m\mu$], ϵ_{app} [$\times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{l/mol}$]

b) in $1 \times 10^{-2} \text{ N}$ HCl-methanol solution

c) in $1 \times 10^{-2} \text{ N}$ HCl-THF-methanol solution (97 : 3 in volume ratio)

示す。表面電位の減衰が、式(26)によって表わされることが、井上らより、ZnOの系で、¹²⁹⁾ また三川らによりPVCzを始めとした有機化合物の系で、¹³⁰⁾ 報告されている。今の系でも、図67(b)に示した如く、(26)式が成立するので、減衰定数 α の値を用いて、結果を記述することにした。

$$V = V_0 \cdot \exp(-\alpha t^{1/2}) \quad (26)$$

ここでVは、時間tでの表面電位、 V_0 は、初期表面電位、そして α は、減衰定数である。

3.3 減衰定数に対する色素含有率の影響

図68に示したように、暗減衰定数 α_d は、色素含有率によって、あまり変化しない。390 $m\mu$ より長波長の可視・赤外部の光を照射した時の減衰定数を $\alpha_{1,v}$ とし、また、キセノンランプ光源からの全光を照射した時の減衰定数を $\alpha_{1,t}$ とする。図69に $\alpha_{1,t}$ 及び $\alpha_{1,v}$ と、色素含有率の関係を示す。全てのフィルムに於て $\alpha_{1,t}$ 及び $\alpha_{1,v}$ 共に色素含有率0.1モル%で最大値を示し、その値はPVCz-MG系>VCz-VMG共重合体系>PVCz-PVMG系の順である。正帯電の時の減衰定数を $\alpha^{+,t}$ 又は $\alpha^{+,v}$ とし負帯電の時のそれを $\alpha^{-,t}$ 又は $\alpha^{-,v}$ とする。 $\alpha^{+,t}$ は $\alpha^{-,t}$ より著しく大きいが、 $\alpha^{+,v}$ は $\alpha^{-,v}$ とほぼ同じである。

$\alpha_{1,t} - \alpha_{1,v}$ を $\alpha_{1,UV}$ とすれば、こ

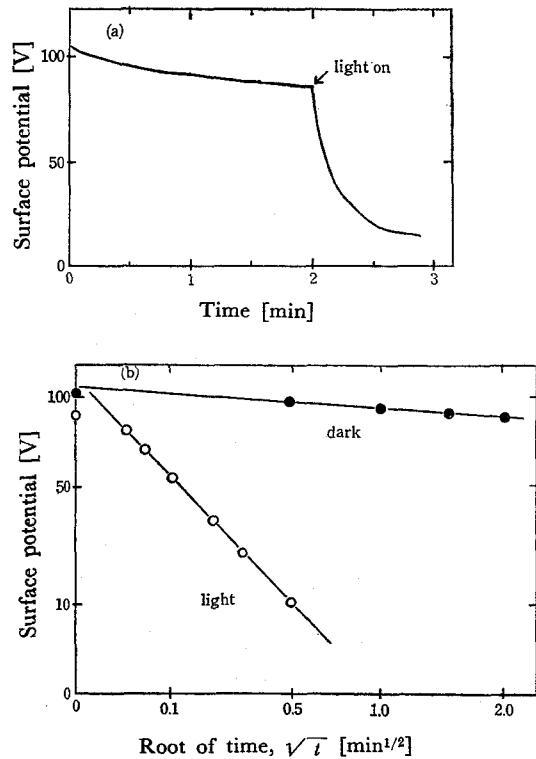


Fig.67 Decay curves of surface potential.

これは全光照射下でのUV光の寄与を表わす尺度となる。この $\alpha_{1,UV}$ と色素含有率との関係を図70に示す。 $\alpha_{1,UV}^{-}$ は色素含有率の増加に伴い、初めは増加し、0.05~0.1モル%で最大となり、その後は減少している。 $\alpha_{1,UV}^{+}$ はPVCz-MG系及びPVCz-PVMG系に於ては、色素含有率と共に単調に減少している。しかし、VCz-VMG共重合体系に於ては、 $\alpha_{1,UV}^{+}$ は色素の極少量の導入により、著しく減少し、0.1モル%以上ではほぼ一定となっており、単に色素(MG又はPVMG)を添加分散させた場合と、明確な相違を示す。

3.4 減衰定数の波長依存性

単色光照射下の減衰定数 $\alpha_{1,m}$ は照

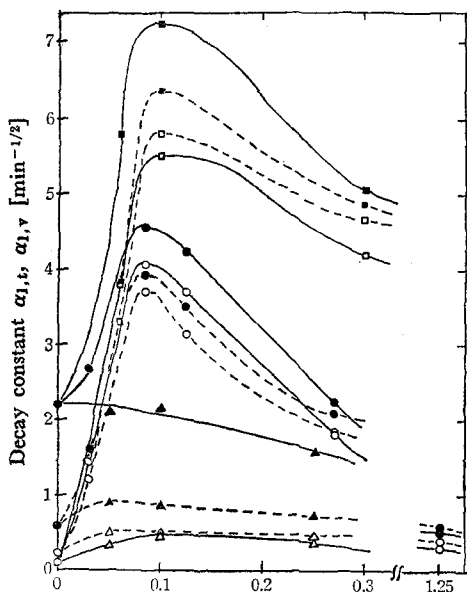


Fig.69 Dye content [mol%]

Decay constant versus dye content.

Systems
 $\alpha_{1,t}$ $\alpha_{1,v}$
 —■— —□— PVCz-MG
 —●— —○— VCz-VMG copolymer
 —▲— —△— PVCz-PVMG

Solid lines show α values when charged positive and dotted lines show α values when charged negative.

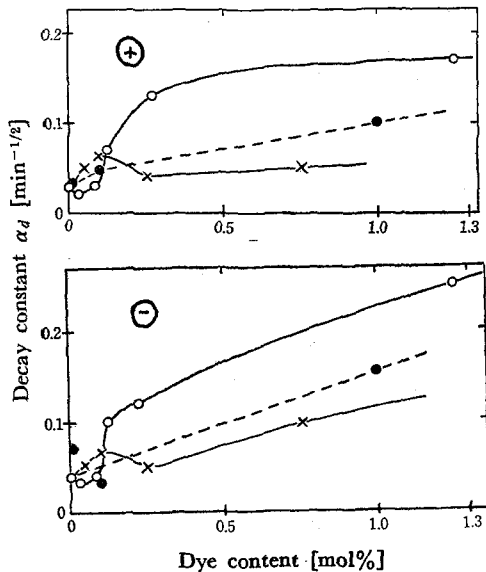


Fig.68 Dark decay constant versus dye content.

—○— VCz-VMG copolymer
 —●— PVCz-MG
 —×— PVCz-PVMG

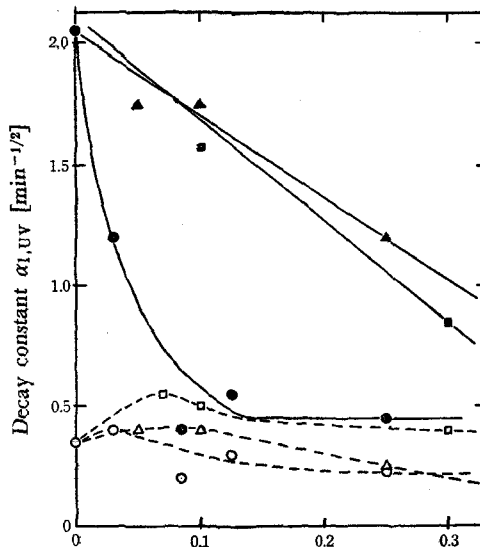


Fig.70 Dye content [mol%]

Decay constant versus dye content.

—○— VCz-VMG copolymer
 —□— PVCz-MG
 —△— PVCz-PVMG

Solid lines show α value when charged positive and dotted lines show α values charged negative.

射光強度に比例している。各波長での実測 $\alpha_{1,m}$ 値を、相対光度で補正して得た $\alpha_{1,m}$ の波長依存性を図 71 に示す。正、負両帯電共に、 $\alpha_{1,m}$ の波長依存性は、吸収スペクトルと一致している。全ての系で $\alpha_{1,m}$ の色素による増感が認められその大きさは、PVCz-MG系>VCz

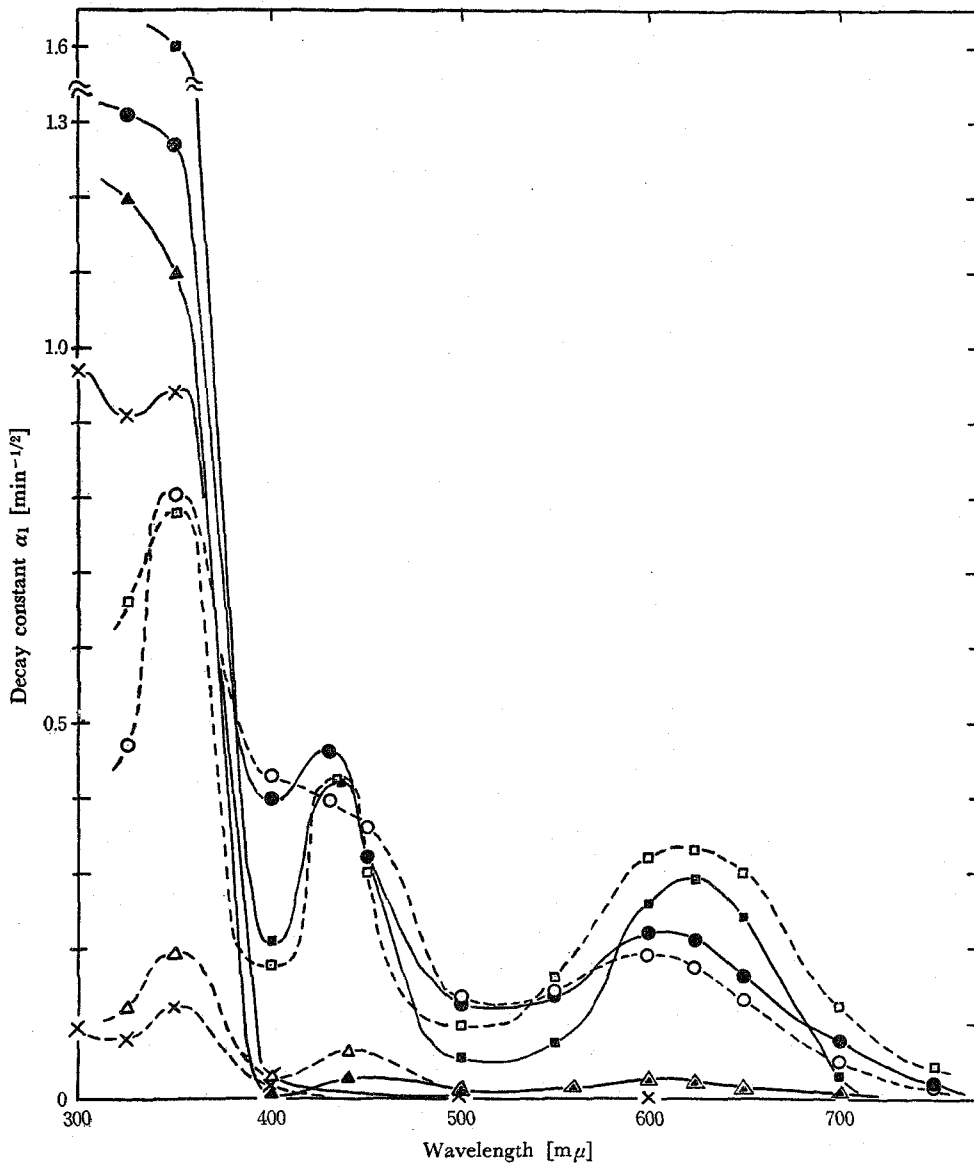


Fig. 71 Spectral response of decay constants normalized for the light intensity at 365 m μ .
Charged

Charged		System
Positive	Negative	
—x—	--x--	PVCz
—●—	--○--	VCz-VMG copolymer (0.085 mol%)
—■—	--□--	PVCz-MG (0.1 mol%)
—▲—	--△--	PVCz-PVMG (0.1 mol%)

—VMG共重合体系>>PVCz-PVMG系の順である。

4 考 察

図70の $\alpha_{1,UV}$ は、フィルムの表面部分で、UV光の吸収により生成したキャリアがバルク中を反対符号の電極に向かって移動することによる表面電位の減衰量の尺度である。色素を含む系に於ては、UV光によりフィルム表面部分で生成したキャリアは、バルクを移動中に、色素の可視光吸収によりバルク中で生成したキャリアと再結合したり、あるいは、色素分子がキャリアトラップとして作用したりするため、対向電極に到達できるキャリアは、表面で生成したキャリアの中の一部に過ぎないと考えられる。これに対して色素を含まないPVCzに於ては、バルク中でのキャリアの再結合およびトラップ準位へのトラップによるキャリアの消失は、色素を含む系にくらべて少ない。従って表面で生成したキャリアのかなりの部分が、対向電極まで移動できると考えられる。図70に於て $\alpha_{1,UV}$ が色素含有率の増加により著しく減少しているのは、以上の理由によるのであろう。このように考えれば、VCz-VMG共重合体の場合、VMGの少量の導入により $\alpha_{1,UV}$ が著しく減少している事実は、色素分子を共重合によりPVCz鎖中に導入した場合、キャリアがバルクを移動中に、再結合及びトラップ準位でのトラップにより消滅する割合が、単に色素を添加混合した場合より、著しく大きい事を示唆している。

色素分子が、キャリアのバルク中の移動を妨害している事は、次の実験により、更に明らかである。厚み20 μ のPVCzフィルムの上に、更にPVCz-MGあるいは、VCz-VMG共重合体を約4 μ の厚みに塗布したフィルム（これを不均一フィルムと呼ぶことにする。）と、この表面層の色素濃度と同じ濃度の色素をバルクに均一に分散させた均一フィルムとで、表面電位の減衰を測定した。その結果を表20に示す。PVCz-MG系及びVCz-VMG共重合体系共に、 $\alpha_{1,UV}$ の値は、不均一フィルムにおける方が、均一フィルムにおけるより大きくなっており、色素分子は、キャリアの移動を妨害していることがわかる。

Table 20 COMPARISON OF α VALUES OF HOMOGENEOUS FILMS WITH THOSE OF INHOMOGENEOUS FILMS

Systems	Dye content	$\alpha^{+1,v}$	$\alpha^{-1,v}$	$\alpha^{+1,t}$	$\alpha^{-1,t}$	$\alpha^{+1,UV}$	$\alpha^{-1,UV}$	
PVCz-MG	homogeneous	mol%		min ^{-1/2}				
		0.1	3.7	4.3	4.2	4.7	0.5	0.4
	inhomogeneous	0.3	1.8	1.9	2.2	2.2	0.4	0.4
		0.1	6.6	4.3	9.2	4.9	2.6	0.6
	0.3	5.6	4.8	7.0	5.4	1.4	0.6	
VCz-VMG copolymer	homogeneous	0.087	3.7	3.2	4.2	3.3	0.5	0.1
		0.127	3.8	3.8	3.8	3.9	0	0.1
		0.27	2.6	2.1	2.7	2.3	0.1	0.2
	inhomogeneous	0.087	3.5	1.5	5.0	1.6	1.5	0.1
		0.127	3.1	1.4	4.8	1.3	1.7	0
		0.27	3.7	1.3	4.5	1.4	0.8	0.1

P VMGを添加した系での増感効果が著しく劣っているのは、P VMGが、会合体を形成しており、会合体からの電子移動によるPVCzへのキャリアー注入が、色素単量体からの注入よりも効率が悪い¹³¹⁾ 及びP VMGのフィルム中での分散に問題があるためであろう。

5 総 括

P VMG及びVCz-VMG共重合体を合成した。P VMGに於ては、希薄溶液状態でも、会合体の形成が著しく、570nmに会合体の吸収ピークが生ずる事を認めた。PVCz-MG系、VCz-VMG共重合体系、そしてPVCz-P VMG系につき、表面電位減衰法により、これら色素によるPVCzの光電導の増感効果を比較した。増感効果は、MGを単に混合した場合が最も大きく、MG分子を共重合によりPVCz鎖中に導入した場合は、それより若干劣り、P VMGを単に混合した場合は著しく劣ることが明らかとなった。色素分子は、キャリアーのバルク中での移動を妨害する効果を持ち、この効果が共重合体の場合、特に大きいため、光増感効果が若干劣ったのである。色素増感に於ては、キャリアー生成を増し、キャリアー移動を妨げないような色素の選択が重要であるという指針を得た。

結 論 と 総 括

本論文の結論をまとめると次のようになる。

1 PVCzに於ける隣接Cz環の相互作用について。

- 1) PVCzの隣接Cz環の相互作用は、固体状態はもちろんの事、溶液状態に於ても存在する。それにより次の(a)~(g)が起る。即ち(a)UV吸収スペクトルに於ける吸収強度の減少ならびに λ_{\max} の若干のシフト、(b)NMRスペクトルに於けるCz環プロトンの高磁場シフト、(c)エキサイマー生成の容易さ、(d)モノマーケイ光帯の振動構造の消滅と低波数シフト、(e)励起1重項エネルギーの分子鎖内での移動、(f)ドナー性の増加(CT吸収極大の低波数シフトから I_{ph} は、ECzより0.03 eVほど減少していると考えられる)、そして(g)CT錯体生成平衡定数の減少。
- 2) (b)および(g)の現象は、主としてCz環の“steric effect”により生ずるものであり、VCz連鎖の減少により、あまり減少せず、VCzOlig I (5量体)に於ても顕著である。その他の現象は、ポリマー鎖内でのCz環の規則的な配列に伴う電子的な相互作用であり、VCz連鎖の減少と共にその相互作用も減少し、VCzOlig I に於ては非常に弱い。
- 3) PCzEVEに於ては、Cz環が主鎖から $-O-CH_2-CH_2-$ 結合により離れて結合しており、隣接Cz環の距離が遠く、その相互作用はほとんど存在しない。上述の現象(a~g)は、(d)を除いてほとんどみられない。

2 PVCzの光電導性について

- 1) PVCzの高電界に於ける非オーム性暗電導は、アクセプター単位からのPoole-Frenkel効果によると考えられる。
- 2) PVCzは、可視・近赤外部にも弱いながら光電導を示す。この領域での光電導は、トラップ準位にトラップされているキャリアーの光学的再励起によると考えられ、空気および γ 線照射、UV光照射および熱プレスなどの各種前処理により著しく変化する。これらにより、PVCzフィルム中に浅いトラップ準位が導入されたとして説明できる。表面セルで測定したこの領域の ΔE_{ph} 値は、高温と低温領域で大きく変化する。高温領域での ΔE_{ph} 値は、かなり大きな値であり、キャリアー移動に要する活性化エネルギーであると考えられる。これらは、仮想的なエネルギーモデルを用いて、“trapping conduction mechanism”により定性的に説明される。
- 3) PVCzは、その $\pi-\pi^*$ 吸収領域に大きな光電導を示す。 i_{ph}^- は印加電圧に比例し、吸収スペクトルと「山と谷」の関係にある波長依存性を示すのに対して、 i_{ph}^+ は7KV/cm以上の電界に於て、印加電圧の1.4~2.0乗に比例し、吸収スペクトルと一致する波長依存性を示し、 ΔE_{ph} 値は0.1 eVに低下する。その結果、この領域の光電流は、7KV/cm以下の電界に於ては、 $i_{ph}^+ \sim i_{ph}^-$ であるが、それ以上の電界に於ては $i_{ph}^+ \gg i_{ph}^-$ である。この挙動は、キャリアー生成機構として1重項励起子とアクセプター性不純物との間で生ずるエキサイプレックスの電界に助けられた熱的イオン解離(その活性化エネルギーは0.1 eVと推定される)ならびにトラップされているキャリアーの1重項励起子による再励起を考えれば説明できる。

4) DMT Pのようなアクセプター性分子の添加により、光電流は化学増感される。エキサイプレックスからのキャリアー生成が起っている事は明らかであり、上述のキャリアー生成機構を支持している。DANおよびTMPDのようなドナー性分子の添加により光電流は著しく減少する。PVCzがアクセプターとして作用しているエキサイプレックス ($PVCz^- \cdots D^+$)^{*} は、キャリアー生成の中間段階とはなり得ず、外因的キャリアー生成効率を低下させるだけである。また、これらドナー性分子は、ホールトラップとして作用する。1重項消光剤（アントラセンおよびベリレン）の添加により、光電流は減少する。PVCzにおける外因的キャリアー生成に、1重項励起子が、主として関与していると考えられる。

5) PVCzの固体構造から、キャリアーの移動過程として、1本のポリマー鎖中の隣接 Cz 環の π 電子雲の重なりを通して、キャリアーは、ポリマー鎖に沿って移動するという過程が考えられる。これは、VCz共重合体での光電流がPVCzより著しく小さい事実により支持される。

6) PVCzの大きな光電導性の根本原因は、バルキーで比較的イオン化ポテンシャルの小さい Cz 環が主鎖に直接結合しており、1本のポリマー鎖中での Cz 環の立体的配置から、隣接 Cz 環の間の相互作用が、かなり強い事にあると考えられる。隣接 Cz 環の相互作用のほとんどないPCzEVEの場合、 i_{ph}^+ はオーミックであり、その大きさは、PVCzの場合より著しく小さい事実は、この考えを支持している。

3 色素モノマーとの共重合による PVCz の光電導の増感について。

1) PVMGは、希薄溶液状態に於ても、会合体の形成が著しく、570 m μ に会合体の吸収ピークを生ずる。

2) PVCz-MG系混合系、VCz-VMG共重合体、そしてPVCz-PVMG混合系につき、表面電位減衰法により、これら色素によるPVCzの光電導の増感効果を比較した所、MGを単に混合した場合が増感効果は、最も大きく、VCz-VMG共重合体の場合は若干劣り、PVMGを混合した場合は著しく劣ることが分った。色素分子は、キャリアーのバルク中での移動を妨害する効果を持ち、この効果が共重合体の場合特に大きいため、光増感効果が若干劣るのである。

最後に、この研究を通じて、電子写真用有機感光材料の開発に対して、次のような指針が得られた。即ち、

- (1) ポリマーは皮膜形成能があり透明なフィルムとして使用できる利点がある。
- (2) 多くの π 電子系を含み、イオン化ポテンシャルが小さく、そしてバルキーな側鎖置換基が主鎖に直接結合しているビニルポリマーで、隣接置換基の立体的重なりを生じ、その相互作用の強いポリマーが良い。
- (3) このビニルポリマーの光電導性は、アクセプター性化合物、及び色素により増感できる。色素の場合、キャリアー生成を助け、キャリアーをトラップしないような色素を選択する必要がある。

謝 辞

本研究の遂行および論文の作成において、御懇切なる御指導、御鞭撻を賜った大阪大学工学部三川禮教授ならびに山口大学工学部艸林成和教授に深く感謝致します。

本研究の推進にあたり、経済的援助をいただいた富士フイルム株式会社に対し厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたって種々の御援助をいただいた大阪大学工学部三川研究室の諸氏に感謝致します。特に実験遂行に当って御援助御討論を得た平田寛孝博士、城田靖彦助教授に、また実験に御協力を得た吉本茂樹、安場博、今井達郎、加藤恵士、矢野彰毎の諸氏に深く感謝致します。

また、本研究を行うにあたって実験に御協力を得た山口大学工学部艸林研究室の板谷明、大関美由紀、杉山秀雄、小田憲和、山田正文の諸氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) A. T. Vartanian, J. Phys. Chem. (USSR) 20, 1065 (1946); C. A. 41, 2988 (1947).
- 2) D. D. Eley, Nature 162, 819 (1948).
- 3) H. Akamatsu, H. Inokuchi, J. Chem. Phys., 18, 811 (1950).
- 4) F. Gutmann and L. E. Lyons, "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc., New York (1967) p.706
- 5) 井口, 中田, 旗野, "有機半導体" 共立 (1966) p. 75
- 6) J. F. Andrew, J. Opt. Soc. Am., 46, 209 (1956).
A. V. Topchiyev, Doklady Acad. Nauk SSSR, 128, 312 (1959).
- 7) 井口, 大東, 高分子 13, 272 (1964).
- 8) A. Matsui, K. Nakamura, Japan. J. Appl. Phys., 6, 1468 (1967).
- 9) M. Krysewski, A. Szymanski, and A. W. Lochowicz, J. Polym. Sci, Part C, No 16, 3921 (1968). H. J. Wintle, Photochem. Photobiol., 3, 249 (1964), 4, 803 (1965).
- 10) Morimoto, Murakami, and Ikeda, National Technical Reports, 15, 125 (1969).
- 11) T. Ishizuka, K. Tanikawa, S. Kusabayashi, K. Suzuki, H. Mikawa, International Symp. on Macromol. Chem., Tokyo, Kyoto, (1966). Preprint VIII—189.
- 12) S. Yoshimoto, K. Okamoto, H. Hirata, S. Kusabayashi and H. Mikawa, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 358 (1973).
- 13) K. Morimoto, E. Ishida, and A. Inami, J. Polym. Sci. A-1, 5, 1699 (1967).
- 14) 森脇, 大阪大学工学部応用化学科修士論文 (1972) .
- 15) 林, 黒田, 井村, 井波, 高分子化学 21, 577 (1964) .
- 16) 岡, 森, 艸林, 山本, 石黒, 三川, 電子写真 5, 27 (1964) .
- 17) Inami, Morimoto, and Hayashi, National Technical Reports, 12, 79 (1966) .
- 18) A. M. Hermann and A. Rembaum, J. Appl. Phys., 37, 3642 (1966).
- 19) A. M. Hermann and A. Rembaum, Polym. Lett., 5, 445 (1967).

- 20) H. Högel, J. Phys. Chem., 67, 755 (1965).
- 21) M. Lardon, E. Doller and J. Weigl, Molecular Cryst., 2, 241 (1967).
- 22) D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 6134 (1954). D. J. Cram and B. H. Baner, *ibid*, 81, 5971 (1959). M. Shiehan and D. J. Cram, *ibid*, 91, 3553 (1969).
- 23) H. R. Mahler, B. Klime and B. D. Mehrotra, J. Mol. Biol. 9, 801 (1964). K. Imahori, J. Tanaka, *ibid*, 1, 359 (1959).
- 24) A. Kimura, S. Yoshimoto, Y. Akana, H. Hirata, S. Kusabayashi, H. Mikawa and N. Kasai, J. Polym. Sci. A-2, 8, 643 (1970).
- 25) R. G. Crystal, Macromolecules, 4, 379 (1971).
- 26) S. Yoshimoto, Y. Akana, A. Kimura, H. Hirata, S. Kusabayashi, and H. Mikawa, Chem. Comm., 987 (1969).
- 27) D. J. Williams, Macromolecules, 3, 5602 (1970).
- 28) Y. Nishijima, Y. Sasaki, K. Hirota and M. Yamamoto, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, XV, 449 (1972).
- 29) W. Klopffer, J. Chem. Phys. 50, 2337 (1969).
- 30) M. T. Vala Jr., J. Haebig, and S. A. Rice, *ibid*, 43, 886 (1965)
- 31) Y. Nishijima, M. Yamamoto, K. Mitani, S. Katayama and T. Tanibuchi, Reports on Progress on Polymer Physics in Japan, XIII, 417 (1970).
Y. Nishijima, K. Mitani, S. Katayama and M. Yamamoto, *ibid*, XIII, 421 (1970). *ibid*, XIII, 425 (1970).
- 32) R. B. Fox, T. R. Price, R. F. Cozzens, and J. R. McDonald, J. Chem. Phys., 57, 534 (1972).
- 33) L. A. Harrah, *ibid*, 56, 385 (1972).
- 34) Y. Nishijima, M. Yamamoto, S. Katayama, K. Hirota, Y. Sasaki, and M. Tsujisaki, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan XV, 445 (1972).
Y. Nishijima, Y. Sasaki, M. Tsujisaki and Yamamoto, *ibid* XV, 453 (1972).

- 35) F. Schneider und J. Springer, Makromol. Chem. 146, 181 (1971).
- 36) P. C. Johnson and H. W. Offen, J. Chem. Phys., 55, 2945 (1971).
- 37) M. Yokoyama, T. Tamamura, T. Nakano and H. Mikawa, Chemistry Letters, 499 (1972).
- 38) J. R. McDonald, W. E. Echols, T. R. Price and R. B. Fox, J. Chem. Phys., 57, 1746 (1972).
- 39) E. A. Chendross and C. J. Dempster, J. Am. Chem. Soc., 92, 3586 (1970).
- 40) 木原 清, 石井義彦, 鈴木義仁, 武内次夫, 工化 73, 2630 (1970).
- 41) I. K. Lewis, G. B. Russell, R. D. Tapson and J. Vaughan, J. Org. Chem., 29, 1183 (1964).
E. Hanning and B. Schobess C. A. 60, 4089h (1964).
- 42) 中出伸一, 井本 稔, 工化 69, 100 (1966).
- 43) 大槻 広, 岡野一郎, 竹田降昌, 工化 49, 169 (1946).
- 44) S. Yoshimoto, K. Okamoto, H. Hirata, S. Kusabayashi and H. Mikawa, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 358 (1973).
- 45) E. Lippert, W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger and W. Voss, Z. Anal. Chem. 170, 1 (1959).
- 46) 平山健三, "実験化学講座1, 基礎技術I(上)" 日本化学会編 p.149 (1957).
- 47) 馬場宏明, "実験化学講座3, 分子構造の決定" 日本化学会編 p.369 (1957).
- 48) I. Tinoco, J. Am. Chem. Soc., 82, 4785 (1960).
W. Rhodes, *ibid*, 83, 3609 (1961).
- 49) W. Klopffer, Chem. Phys. Lett., 4, 193 (1969).
W. Klopffer, Z. Naturforsch. 25a, 1091 (1970).
W. Klopffer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 693 (1970).
- 50) R. Hart, Makromol. Chem. 47, 143 (1961).
- 51) C. W. Pyun, J. Polym. Sci., A-2, 8, 1111 (1970).
- 52) Y. Shirota, A. Matsumoto and H. Mikawa, Polymer J., 3, 643 (1972).
- 53) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, New York (1970), p.528

- 54) Y. Nishijima, M. Yamamoto and M. Ohoka, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, XV, 441 (1972).
- 55) W. Klopffer, J. Chem. Phys., 50, 2337 (1969).
- 56) Ref. 4. p.305
- 57) M. Yokoyama, T. Nakano, T. Tamamura and H. Mikawa, Chem. Lett., 1973, 509.
- 58) R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes". Academic Press, London, (1969).
- 59) H. Sugiyama, H. Kamogawa, J. Polym. Sci., A-1, 4, 2281 (1966).
- 60) 岩月章治, 新井清隆, 第4回電荷移動錯体討論会, 名古屋
1972年10月 講演予稿集 p.63
- 61) W. Klopffer und W. Willicks, Makromol. Chem., 115, 156 (1968).
- 62) A. Rembaum, A. M. Hermann, and R. Haack, J. Polym. Sci., A-1 6, 1955 (1968).
- 63) V. Neitchev and H. Boudevska, Makromol. Chem., 157, 147 (1972).
H. Boudevska, *ibid.*, 143, 11 (1971).
- 64) 榎本考道, 旗野昌宏, 第3回電荷移動錯体討論会, 仙台
1971年10月 講演予稿集 p.105
- 65) E. O. Woolfolk and M. Orchin, Org. Synthesis. Collective Vol.3, 837.
- 66) W. Kolpffer, Z. Naturforsch. 24a, 1923 (1969).
- 67) 岡本健一, 大関美由紀, 板谷 明, 艸林成和, 三川 禮, 第21回高分子討論会, 大阪
1972年11月 講演予稿集 p.743
- 68) H. Kuroda, M. Kobayashi, M. Kinoshita and S. Takemoto, J. Chem. Phys., 36, 457 (1962).
- 69) E. M. Voigt and C. Reid, J. Am. Chem. Soc., 86, 3930 (1964).
- 70) G. Briegleb, J. Czekalla and G. Reuss. Z. Phys. Chem., 30, 333 (1961).
- 71) R. S. Becker and E. Chen, J. Chem. Phys., 45, 2403 (1966).
- 72) G. Briegleb and J. Czekalla, Z. Elektrochem., 63, 6 (1959).
- 73) R. Foster, Nature, 183, 1253 (1959).

- 74) H. M. Rosenberg and E. C. Eimutis, *J. Phys. Chem.*, 70, 3494 (1966).
- 75) J. H. Sharp, *J. Phys. Chem.*, 70, 585 (1966).
- 76) F. A. Levina, I. Sidaravicius, S. I. Peredereeva, I. G. Orlov, G. E. Zaikov and M. I. Cherhashin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* 1971, 57.
- 77) H. Kuroda, T. Amano, I. Ikemoto, and H. Akamatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6056 (1967).
- 78) R. M. Keefer and L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2164 (1955).
- 79) 齊藤省吾編 「高分子の電氣的物性とその応用」 高分子学会, 東京 (1972) p.3-52.
- 80) 齊藤省吾, 第21回高分子学会年次大会, 東京 (1972) 講演予稿集 p.23
- 81) Y. Maruyama and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 1418 (1966).
- 82) R. J. Munick, *J. Appl. Phys.*, 27, 1114 (1956).
- 83) 家田正之, 沢 五郎, *電気学会誌* 89, 812 (1969).
- 84) G. Lengyel, *J. Appl. Phys.*, 37, 807 (1966).
- 85) R. H. Partridge, *Polymer Letters*, 5, 205 (1967).
- 86) J. Lindmayer, *J. Appl. Phys.*, 36, 196 (1965).
- 87) D. R. Lamb, "Electrical Conduction Mechanism in Thin Insulating Films", Methuen and CoLtd, London, p.3 (1967).
- 88) A. Rose, *Phys. Rev.*, 97, 1538 (1955).
- 89) P. Mark and W. Herfrich, *J. Appl. Phys.*, 33, 205 (1962).
- 90) N. I. Gritsenko and M. V. Kurik, *Phys. Stat. Sol.*, (a), 3, K57 (1970).
- 91) G. Caserta, B. Rispoli and A. Serra, *Phys. Stat. Sol.*, 35, 237 (1969).
- 92) P. A. Anderson, *Phys. Rev.*, 115, 553 (1959).
- 93) 長沢雅浩, *応用物理*, 39, 465 (1970).
- 古川秀雄, 竹内登志男, 高橋 正, 光電相互変換研究第125委員会資料

- 94) A. I. Lakatos and J. Mort, Phys. Rev. Lett. 21, 1444 (1968).
- 95) J. H. Sharp, J. Phys. Chem., 71, 2587 (1967).
- 96) J. G. Simmons, Phys. Rev., 155, 657 (1967).
- 97) R. C. Hughes, Chem. Phys. Lett., 8, 403 (1971).
- 98) 田中祀捷, 博士論文, 大阪大学 (1969)
加藤壮祐, 沢 五郎, 冢田正之, 昭和46年電気学会全国大会, 講演論文集 p.303
- 99) O. Nakata and T. Hirai, Rep. Progr. Poly. Phys. Japan VIII, 339 (1965).
- 100) W. G. Schnider and T. C. Waddington, J. Chem. Phys., 25, 358 (1956). A. Bree and L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 1960, 5179.
- 101) 舛林成和, 博士論文, 大阪大学 (1967) p.32
- 102) K. Yahagi and K. Shinohara, J. Appl. Phys., 37, 310 (1966).
- 103) H. Kokado and W. G. Schnider, J. Chem. Phys., 40, 2937 (1964).
A. Bree and R. A. Kydd, *ibid*, 40, 1775 (1964).
- 104) T. Tanaka and T. Inuishi, Japan J. Appl. Phys., 6, 1371 (1967).
- 105) T. Hirai and O. Nakada, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, VIII, 333 (1965). A. Bradley, Trans. Faraday Soc., 61, 773 (1965).
- 106) A. Rose, RCA Rev, 1951, 362. Phys. Rev., 97, 322 (1955).
- 107) H. Bauser and W. Klopffer, Chem. Phys. Lett., 7, 137 (1970).
Kolloid Z. u. Z. Polymer, 241, 1026 (1970).
- 108) L. E. Lyons, "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", Vol.1., ed. by D. Fox, M. M. Labes and A. Weissberger, Interscience Publishers, New York, (1963) p.788.
- 109) M. Pope, J. Burgos and N. Wotherspoon, Chem. Phys. Lett., 12, 140 (1971).
- 110) Ref. 4 p.349.
- 111) L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 1957, 5001.
- 112) Ref. 4 p.362.
- 113) M. Lardon, E. Lell-Daller and J. W. Weigl, Mol. Cryst., 2, 241 (1967).

- 114) P. J. Regensburger, Photochem. Photobio., 8, 429 (1968).
- 115) A. Szymanski and M. M. Labes, J. Chem. Phys., 50, 3568 (1969).
- 116) D. M. Pai, J. Chem. Phys., 52, 2285 (1970).
- 117) G. Vaubell, Phys. Stat. Sol., 38, 217 (1970).
U. Pernisz and K. Schumacher, Chem. Phys. Lett., 17, 47 (1972).
- 118) H. Leonhardt and A. Weller, Ber. Bunsenges. Physik. Chem.,
67, 791 (1963). N. Yamamoto, Y. Nakato and H. Tsubomura,
Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 451 (1967).
- 119) Ref. 4 p.669.
- 120) Ref. 53, p.256, Table 6.3.
- 121) K. Oyama and I. Nakada, J. Phys. Soc. Japan, 24, 792 (1968).
D. C. Hoestery and G. M. Letson, J. Phys. Chem. Solids, 24,
1609 (1963).
- 122) 岡, 森, 艸林, 谷口, 山本, 石黒, 三川, 電子写真 5, 77 (1964).
- 123) H. Hogel, Japanese Pat. 261664.
- 124) Y. Hayashi, M. Kuroda and A. Inami, Bull. Chem. Soc. Japan,
39, 1660 (1966).
- 125) M. Larodn, E. L. Doller and J. W. Weigl, Mol. Cryst., 2,
241 (1967).
- 126) D. Brum, Makromol. Chem., 33, 181 (1959).
- 127) L. Lewis, T. Magel and D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., 64, 1774
(1942).
- 128) L. Michaelis and S. Granick, J. Am. Chem. Soc., 67, 1212
(1945).
- 129) 井上, 小門, 山口, 長島, 高橋, 電子写真 1, 27 (1959).
- 130) 岡, 森, 艸林, 谷口, 山本, 石黒, 三川, 電子写真 5, 52 (1963).
- 131) R. C. Nelson, J. Opt. Soc. Am., 1958, 948. J. Phys. Chem.,
71, 2517 (1967).