

## 論 文

# 高分子化合物の帶電特性と電子状態

日 吉 功\*, 村 田 雄 司\*

(1996年6月24日受理)

## The Charging Characteristic and the Electronic States of Polymers

Isao HIYOSHI\* and Yuji MURATA\*

(Received June 24, 1996)

The relationship between the charging characteristic and the electronic states of polymers is studied using the technique of photoemission measurement. From the experimental results obtained for 13 kinds of polymers, it is found that the amount of charge generated on polymer samples has an intimate relation to the photoemission characteristics except PS and PET: the threshold energy, quantum yield in the range of photon energy of 3.49-4.77 eV and the slope of photoemission spectra in the range of photon energy of 3.49-4.51 eV. The threshold energies of photoemission from all of polymer samples examined are between 3.07 eV and 3.40 eV. Some polymers tend to charge positively and others tend to negatively by contact with stainless beads of which threshold energy of photoemission is 3.80 eV. From the result mentioned above, polymer surface is considered to have non-uniform distribution of electronic states. Considering this idea, new model for contact charging of polymers with metals is presented.

### 1. はじめに

物体同士の接触による帶電現象は古くから知られ、静電気現象の中では最もポピュラーな現象の一つであるが、いまだにその機構は明らかではない。帶電機構を明らかにするための手がかりとして、高分子化合物（以下高分子という）の帶電現象は接触する金属の仕事関数に依存するという実験的事実がある<sup>1-5)</sup>。この実験事実は高分子の電子状態がその帶電特性に深く関係していることを示唆している。この事実から、高分子の帶電現象を説明するために以下の電子状態モデルが提案されている。

(1)半導体の表面状態と同じように高分子表面に一様に分布する表面準位があるとしたモデル<sup>6-8)</sup>、(2)高分子の体積内の禁止帯中に分布する局在したトラップ準位をもつとしたモデル<sup>9)</sup>、(3)禁止帯中に特定のエネルギーのドナー的およびアクセサリ的準位が存在するとしたモデル<sup>10)</sup>、(4)上記のすべてを考慮に入れたモデル<sup>11,12)</sup>、(5)孤立した分子の電子状態は真空準位から7~12 eVの深さにあるが、集合体では分子構造上の欠陥や不整などによりさらに浅い準位に分布をもつとしたモデル<sup>13-16)</sup>。

そして上述の電子状態を仮定して、金属と高分子との間の電子移動に基づく種々の接触帶電モデルが提案されている<sup>6,17)-27)</sup>。

高分子の電子状態モデルは高分子の帶電特性の解析結果から提案されたもので、接触帶電モデルでは高分子の帶電特性とその電子状態との相関性が仮定として入っている。しかし、高分子の帶電機構の説明には直接高分子の電子状態を調べ、また電子状態と帶電特性との関係を明確にして、高分子の帶電特性がその電子状態によって決定されるか否かを明らかにすることが必要である。

共同研究者の一人は、光電子放出の測定によって高分子の帶電特性に関係あると思われる電子状態（真空準位から4eV付近の深さ）の存在を見出し、その電子状態と帶電特性との関係について報告している<sup>28)</sup>。また、柳田らは空気中での測定結果で側基（ペンドントグループ）をもつ高分子の光電子放出の閾値エネルギーと帶電特性との間の相関関係を報告している<sup>29)</sup>。これら二つの報告は、高分子と金属との接触で高分子の電子状態がその帶電特性に深く関係があるという上述の仮定を支持しているものと考えられる。

本論文は一般に使用されている高分子についてできる限り多種類のサンプルを集め、その電子状態と帶電特性との関係について検討を行ったものである。実験方法として、高分子の電子状態を調べるために光電子放出測定法を用い、また帶電特性の測定にはカスケード法<sup>29-32)</sup>を用いた。

**キーワード：**帶電特性、電子状態、光電子放出

\* 東京理科大学理工学部電気工学科 (278 野田市山崎 2641)  
Department of Electrical Engineering, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda, 278 Japan

## 2. 実験

### 2.1 サンプル

本研究に使用したサンプルを表1に示す。PMMAとPSは真空ホットプレスでペレットからフィルム状に成形して用いた。他の高分子はフィルム状で入手し、そのまま用いた。前処理として、サンプル表面の帶電電荷を取り除くために、サンプル両面を、窒素ガスを使用したイオナイザーで除電し<sup>33)</sup>、その後窒素中50°Cで1時間熱処理を行った。

### 2.2 実験装置

#### 2.2.1 光電子放出測定装置

実験で使用した装置の概要は文献28)とほぼ同様な構成である。装置は光学系、光電子測定系、真空排気系からなっている。光学系は、グレーティングモノクロメータ、色ガラスフィルター、Xeランプ(300 W)および集光ミラーで構成されている。光電子放出測定に使用された波長は200~700 nmの範囲で、モノクロメータの入出射スリットの大きさはともに0.4 mm×6 mmである。サンプル表面に入射する光の強度はサーモバイルによって測定された。

光電子測定系は文献28)の装置とは異なり、二次電子増倍素子(村田製作所製、商品名セラトロン)、アンプ、波高分析装置とカウンターからなっている。本測定の二次電子増倍素子から発生するバックグラウンドノイズは0.01 count/s以下で、その利得はその出力が10<sup>2</sup> count/sのとき約2×10<sup>-7</sup>で、10<sup>5</sup> count/sのとき約1×10<sup>-7</sup>である。光電子を二次電子増倍素子に誘導するための電圧は390 Vであった。二次電子増倍素子はサンプル表面から放出された全光電子数の約18%を検出できる。

真空排気系は、ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプとフォアライントラップで構成されている。測定は10<sup>-4</sup> Pa台の真空中で行われた。

#### 2.2.2 接触帶電測定装置

過去に用いられたカスケード法<sup>29~32)</sup>では、フィルム状

サンプルの表面でビーズを滑落させた後にビーズの帶電量を測定し、その値の逆符号を取ったものがサンプルの電荷発生量として求められていた。しかしこの方法では、ビーズのホッパーとの接触やサンプル表面の電荷による誘導帶電が測定誤差となる。われわれはサンプルをファラデーケージに入れ、サンプル表面の電荷発生量を直接測定できるようにした。

改良したカスケード法接触帶電装置の概略を図1に示す。金属製で半円形の断面のサンプルホルダーの内側にサンプルが取り付けられ、この上方に厚み0.3 mmの金属板が置かれる。これら二つの金属板で、ファラデーケージを構成している。傾けられた金属円筒の一端に直径1 mmの真球ステンレスビーズ(SUS304)が置かれ、ゲートを開くことにより、ステンレスビーズがサンプル表面上を滑落する。

本測定装置では、滑落後カップに入ったステンレスビーズを移動させ、ゲート手前に再びステンレスビーズを置くことができ、繰り返しステンレスビーズをサンプル表面上で滑落させることができるようになっている。測定した電荷発生量は表面電荷密度に換算した。滑落面積は15 mm×

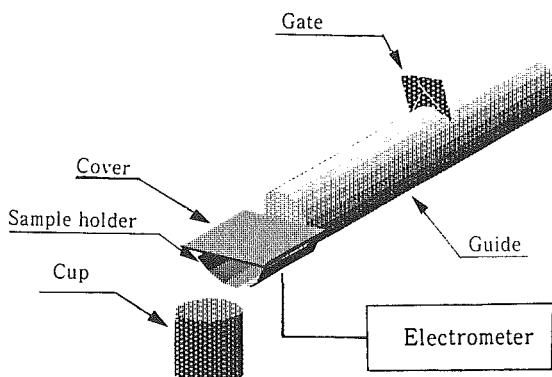


図1 接触帶電装置の概略図

Fig.1 Schematic view of experimental apparatus for contact electrification.

表1 高分子サンプル  
Table I Polymer samples examined.

Sample	Marker	Abbreviation
Nylon 6	Unitica	Nylon 6
Nylon 12	Daicel Chemical Industry	Nylon 12
Polyvinyl alcohol	Unitica	PVA
Polyethylene terephthalate	Unitica	PET
High density polyethylene	Mitsubishi Petrochemical	HDPE
Linear low density polyethylene	Mitsubishi Petrochemical	LLDPE
Polypropylene	Idemitsu Petrochemical	PP
Polytetrafluoropropylene	Du Pont	PTFE
Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene	Du Pont	FEP
Tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether	Du Pont	PFA
Cellulose acetate	Fuji Film	CA
Polymethyl methacrylate	Mitsubishi Rayon	PMMA
Polystyrene	Idemitsu Petrochemical	PS

40 mmであり、1回の滑落に用いられたステンレスビーズの量は15 gであった。測定は $10^{-4}$  Pa台の真空中で行われた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 帯電特性

図2(a), (b)に、サンプル表面でステンレスビーズを1, 10および20回滑落を繰り返したときに得られた電荷発生量 $Q_n$  ( $n = 1, 10, 20$ )を示す。横軸のサンプルの並べ方は $Q_1$ の序列に従った。滑落を20回繰り返すと、滑落回数に対するPSの電荷発生量の変化の割合は他のサンプルのそれと比べて非常に大きくなっている。この点でPSの帯電特性は他のサンプルのそれと異なっていることがわかる。

#### 3.2 光電子放出スペクトルおよび光電子放出の閾値エネルギー

すべてのサンプルで光子エネルギー3~3.5 eVから光電子放出が認められ、光子エネルギーが高くなるに従って量子効率は急激に高くなる。例として、PET, Nylon 12およびPTFEの光電子放出スペクトルを図3に示す。

各サンプルの光電子放出スペクトルはそれぞれ異なった

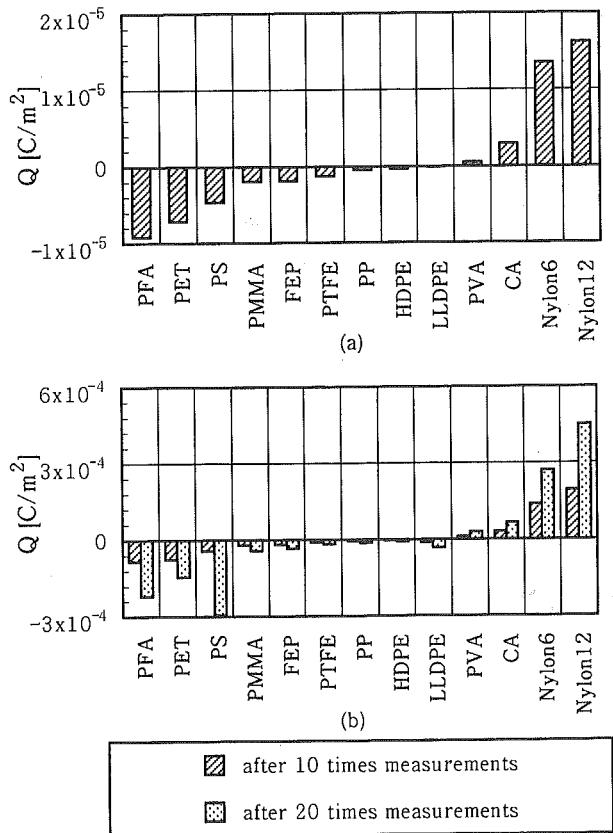


図2 高分子の帯電傾向

(a)滑落1回, (b)滑落10回および20回。

Fig.2 Charging tendency of polymers.

(a) Data obtained after single measurement, (b) Data obtained after 10 times measurements and 20 times measurements.

傾向をもっている。

Nylon 12, Nylon 6,

HDPE, LLDPE, PS

およびPMMAの光

電子放出スペクトル

の傾きは光子エネル

ギー3.4 eV付近で、

PETのそれは光子エ

ネルギー3.8 eV付近

で急激に変化してい

る。PP, PVAおよ

びCAのそれは両者

の中間で急激に変化

している。PTFE,

FEPおよびPFAの

それは測定された

光子エネルギーで

は一定であった。

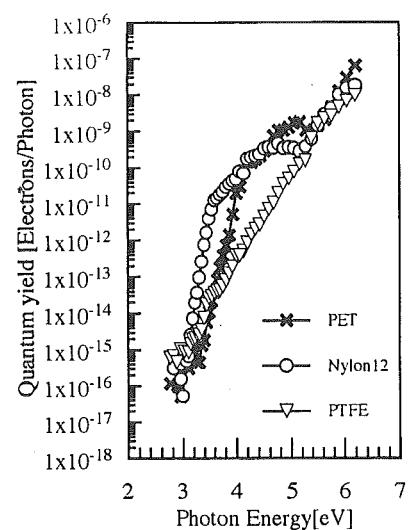


図3 PET, Nylon12およびPTFEの光電子放出スペクトル

Fig.3 Spectra of photoemission of PET, Nylon 12 and PTFE.

光電子放出スペクトルは、光電子の放出数が極めて少なく光子エネルギーが変化してもその数がほとんど変化しない領域と、光子エネルギーが高くなるとそれに応じて放出電子数が多くなっていく領域(バックグラウンドと真の光電子放出と考えられる領域)とに分離することができる。

光電子放出の閾値エネルギーは次のようにして求められた。測定された光電子放出スペクトルにおける閾値エネルギー付近の光子エネルギーに対する量子効率の変化の割合が大きいので量子効率の対数を取った。次に最小2乗法を用いてバックグラウンドを直線で近似し、閾値エネルギー付近の真の光電子放出特性曲線を二次曲線で近似した。そしてそれらの交点の光子エネルギーの値を求め、光電子放出の閾値エネルギーとした。本研究で得られたサンプルの光電子放出の閾値エネルギー $E_{th}$ を表2に示す。測定されたサンプルの $E_{th}$ は3.07~3.40 eVの範囲であった。

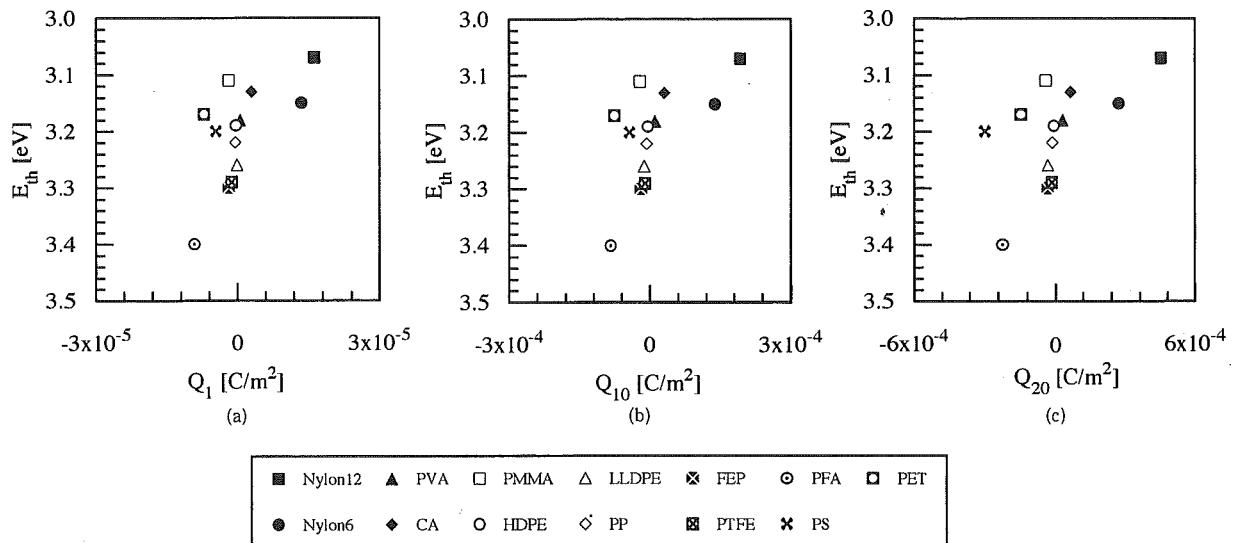
#### 3.3 光電子放出の閾値エネルギーと帯電特性

図4(a)~(c)に、滑落を多数回繰り返したときに得られ

表2 光電子放出の閾値エネルギー

Table 2 Threshold energies of photoemission from polymers.

Sample	Threshold Energy [eV]	Sample	Threshold Energy [eV]
Nylon 12	3.07	PS	3.20
PMMA	3.11	PP	3.22
CA	3.13	LLDPE	3.26
Nylon 16	3.15	PTFE	3.29
PET	3.17	FEP	3.30
PVA	3.18	PFA	3.40
HDPE	3.19		

図4 光電子放出の閾値エネルギー $E_{th}$ と電荷発生量 $Q_n$ (a) 滑落1回後に得られた $Q$  vs.  $E_{th}$ , (b) 滑落10回後に得られた $Q$  vs.  $E_{th}$ , (c) 滑落20回後に得られた $Q$  vs.  $E_{th}$ .Fig.4 The relationship between threshold energy of photoemission ( $E_{th}$ ) and surface charge density ( $Q_n$ ).

(a) Horizontal axis shows charge density after single measurement of charge, (b) After 10 times measurements, (c) After 20 times measurements.

る $Q_n$  ( $n = 1, 10, 20$ ) と  $E_{th}$ との間の関係を示す。

滑落1回の場合、 $Q_1$ は $-1.48 \times 10^{-5} \sim 1.62 \times 10^{-5}$  [C/m<sup>2</sup>] の範囲で、正極性に帶電しやすい物質ほど $E_{th}$ が小さく、反対に負極性に帶電しやすい物質ほど $E_{th}$ が大きい傾向にある。滑落10回の場合では、 $Q_{10}$ は $-1.54 \times 10^{-4} \sim 1.93 \times 10^{-4}$  [C/m<sup>2</sup>] の範囲であり、 $Q_1$ と比べて10倍程度大きくなっているが、 $E_{th}$ と $Q_{10}$ との関係は電荷発生量の大小を別にすれば $E_{th}$ と $Q_1$ との関係とほぼ同じである。滑落20回の場合でも、 $E_{th}$ と $Q_{20}$ との関係は $E_{th}$ と $Q_1$ の関係とほぼ同じである。そこで、以後ステンレスピーズの滑落を1回行ったときに得られる $Q_1$ を用いて議論を進めることにする。

### 3.4 光電子放出スペクトルと帶電特性

光子エネルギー3.49, 4.00, 4.51, 5.06および5.51 eVにおける各サンプルの光電子放出の量子効率 $Y$ と $Q_1$ との関係を調べた(図5(a)～(e))。図の縦軸は各光子エネルギーのNylon 12の $Y$ の値で規格化されている。横軸は $Q_1$ で、右側にいくほど正極性に帶電しやすい傾向を表している。

図の結果から、光子エネルギー3.49と4.00 eVでは $Q_1$ は $Y$ に依存して変化しているが、それ以外の光子エネルギーでは $Q_1$ の $Y$ への依存性は見出されない。ところがPETを除外すると、光子エネルギー3.49～4.51 eVのより広い範囲で $Q_1$ の $Y$ への依存性が見出される。

### 3.5 光電子放出スペクトル曲線の傾きと帶電特性

図6(a)～(e)に3.49, 4.00, 4.51, 5.06および5.51 eVの光子エネルギーにおける光電子放出のスペクトル曲線の傾き $Y_s$ と $Q_1$ との関係を示す。縦軸は $Y_s$ であり、各光子エネルギーでのNylon 12の $Y_s$ の値で規格化されている。このデータ

から、光子エネルギー3.49 eVでは $Q_1$ の $Y_s$ への依存性が見出されるが、3.49 eVより高くなると $Q_1$ の $Y_s$ への依存性が見出されない。ところがPSとPETを除外すると3.49～4.51 eVの範囲で $Q_1$ の $Y_s$ への依存性が認められる。

## 4. 考 察

### 4.1 高分子の帶電特性とその光電子放出特性

滑落を20回繰り返すとPSの $Q_{20}$ は非常に大きくなり、その帶電特性は他のサンプルと比べて異なっている。また、負に帶電しやすい傾向を示す高分子は $Y$ および $Y_s$ が小さいが、PETのそれらは他のサンプルに比べて大きく、PETは特異な性質であることがわかる。この両サンプルは側鎖および主鎖にベンゼン環をもつことが他のサンプルと違う点であるが、なぜこれらが例外となるかは現段階では不明である。電子性の帶電ではない可能性があるかも知れない。

### 4.2 高分子の電子状態と電荷発生量の相関性

本実験で特異な性質を示したPSとPETを除いて相関検定を行った。すなわち、光電子放出の閾値エネルギー $E_{th}$ と $Q_n$ との相関係数 $R_{th}$ 、 $Y$ と $Q_1$ との相関係数 $R_Y$ および $Y_s$ と $Q_1$ との相関係数 $R_s$ を求め、それらの結果と5%の危険率になる検定値とを比較し、電子状態と帶電特性との間に相関関係があるか否かを判断した。サンプル数は11で、このときの5%の危険率になる検定値は0.602で、この値以上であれば95%の信頼度で相関性があると判断できる。

閾値エネルギー $E_{th}$ と $Q_n$ との間の相関係数の計算結果を図7(a)に示す。この図から、 $R_{th}$ は滑落回数によらず一定であり、その平均値は0.73である。したがって95%以上の

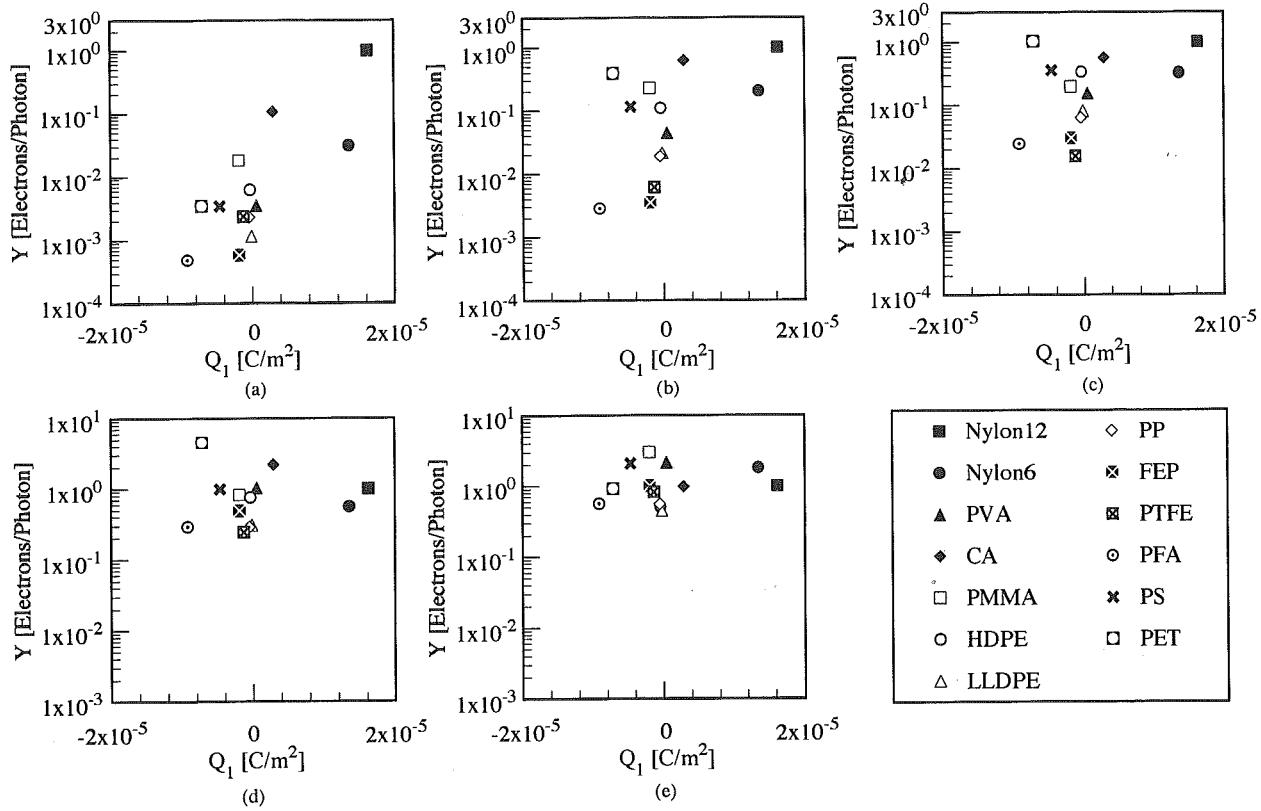
図5 光子エネルギー 3.49 eV (a), 4.00 eV (b), 4.51 eV (c), 5.06 eV (d) および 5.51 eV (e) における  $Y$  と  $Q_1$ 

Fig.5 The relationship between  $Q_1$  and  $Y$  at photon energy of 3.49 eV (a), at 4.00 eV (b), at 4.51 eV (c), at 5.06 eV (d) and at 5.51 eV (e).

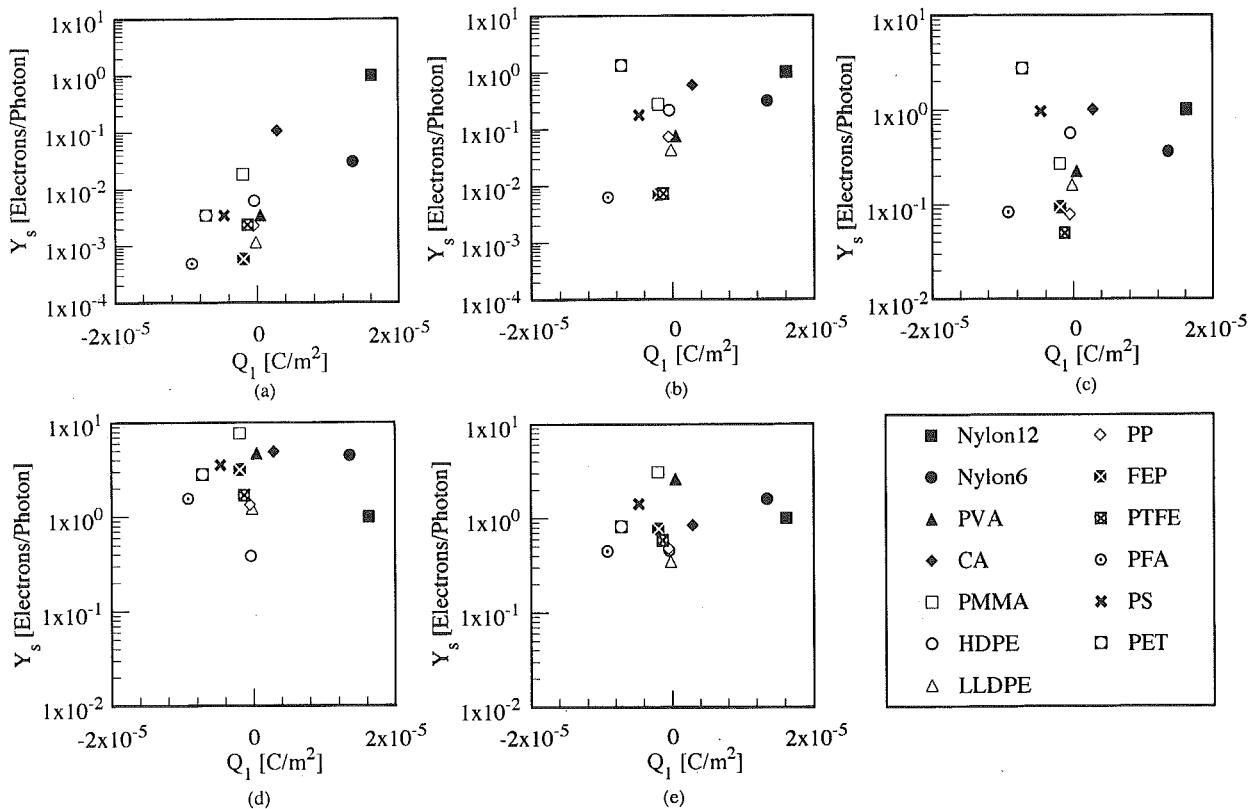
図6 光子エネルギー 3.49 eV (a), 4.00 eV (b), 4.51 eV (c), 5.06 eV (d) および 5.51 eV (e) における  $Y_s$  と  $Q_1$ 

Fig.6 The relationship between  $Q_1$  and  $Y_s$  at photon energy of 3.49 eV (a), at 4.00 eV (b), at 4.51 eV (c), at 5.06 eV (d) and at 5.51 eV (e).

信頼度で  $E_{th}$  と  $Q_n$  との間に相関があると判断できる。

次に  $R_Y$  および  $R_s$  の計算結果を図 7(b), (c) に示す。図 7(b) から、光子エネルギー 3.49 ~ 4.77 eV の範囲で  $R_Y$  が 0.69 ~ 0.78 となり、光子エネルギー 4.51 eV で  $R_Y$  が最大となっていることがわかる。そして光子エネルギー 5.06 eV 以上では  $R_Y$  は 0.3 以下と小さくなっている。このことから光子エネルギー 3.49 ~ 4.77 eV の範囲で  $Y$  と  $Q_1$  との間に 95% の信頼度で相関性があると判断できる。

図 7(c) から、光子エネルギー 3.49 ~ 4.51 eV の範囲で  $R_s$  が 0.63 ~ 0.79 であり、光子エネルギー 4.77 eV 以上では  $R_s$  は 0.4 以下と小さくなっていることがわかる。同様に考えて光子エネルギー 3.49 ~ 4.51 eV の範囲で、 $Y_s$  と  $Q_1$  との間には 95% の信頼度で相関性があると判断できる。

接触帶電測定に用いたステンレスビーズのフェルミ準位の深さは 3.80 eV であり、測定された高分子サンプルの  $E_{th}$  値は 3.07 ~ 3.40 eV の範囲に分布していた。本測定で得られた  $E_{th}$  が満たされた電子状態の上限の深さに対応し、その深さが高分子の帶電特性を決定している真の要因であるとすると、ステンレスビーズとの接触帶電で測定されたすべてのサンプルは正極性に帶電することになる。ところが本研究の接触帶電の実験結果では、サンプルは負極性に帶電するものが多かったので、 $E_{th}$  と  $Q_n$  との間には相関関係が認められたが、高分子の満たされた電子状態の上限の深さが帶電特性を決定している真の要因ではないといえる。

満たされた電子状態の上限が帶電特性を決定している真の要因ではないとすれば、真空準位からある特定の深さにある満たされた電子状態が帶電特性を決定しているものと考えられる。満たされた電子状態についての情報は  $Y$  や  $Y_s$  から得ることができる。ここで  $Y$  は、満たされた電子状態の上限の深さから、照射光の光子エネルギーの値に相

当する深さの準位までの満たされた電子状態密度の総和に比例し、 $Y_s$  は照射した光子エネルギーに対応する深さの満たされた電子状態密度に比例すると考えられる。

量子効率  $Y$  と  $Q_1$  との間の相関関係は、光子エネルギー 3.49 ~ 4.77 eV の範囲で最も高く、また  $Y_s$  と  $Q_1$  との間の相関関係は、光子エネルギー 3.49 ~ 4.51 eV の範囲で最も高くなることを考慮すると、真空準位から 3.49 ~ 4.51 eV の深さの範囲で高分子の満たされた電子状態密度と電荷発生量との間に相関関係があるといえる。この深さは、接触電位差法などで求められている金属のフェルミ準位の深さとほぼ一致する。

閾値エネルギー  $E_{th}$  と  $Q_n$  との間に相関関係はあるが、光電子放出の閾値エネルギーに対応した、満たされた電子状態の上限の深さが、帶電特性を決める直接的な因子ではないことがわかった。それではなぜ、 $E_{th}$  と  $Q_n$  との間に見かけ上相関関係があったのか、という疑問が生じる。これは次の理由によるものと考えられる。

$R_{th}$  の平均値は 0.73、 $R_Y$  は光子エネルギー 3.49 ~ 4.77 eV の範囲で 0.69 ~ 0.78、 $R_s$  は光子エネルギー 3.49 ~ 4.51 eV の範囲で 0.63 ~ 0.79 であり、これらの相関係数はほとんど同様な値であることがわかる。このことは、高分子の光電子放出スペクトル曲線と電荷発生量との間の相関関係がある光子エネルギーからこれより小さい閾値エネルギーまで保たれていることを示している。つまり、それぞれのサンプルの満たされた電子状態密度の序列が、閾値エネルギーの値に対応する満たされた電子状態の上限の深さまで変わらないことによるものと考えられる。

#### 4.3 高分子の帶電モデル

今回の実験結果から、真空準位から 3.49 ~ 4.51 eV の深さの範囲で、高分子の満たされた電子状態密度と電荷発生

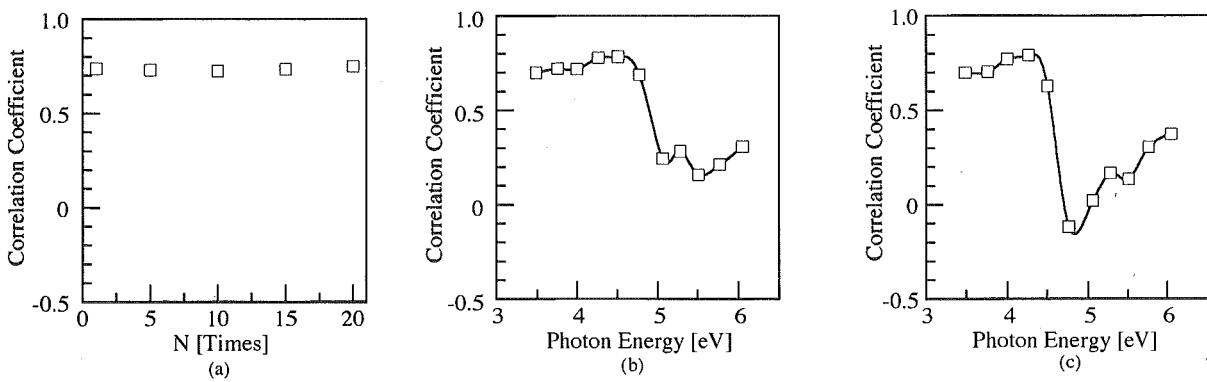


図7 相関係数

(a) 滑落の繰り返し回数に対する  $E_{th}$  と  $Q_n$  との間の相関係数の変化、(b) 光子エネルギーの変化に対する  $Y$  と  $Q_1$  との間の相関係数の変化、(c) 光子エネルギーの変化に対する  $Y_s$  と  $Q_1$  との間の相関係数の変化。

Fig.7 Correlation coefficient.

(a) Number of repetition of charging process  $N$  vs. correlation coefficient between  $E_{th}$  and  $Q_n$ 、(b) Change in correlation coefficient between  $Y$  and  $Q_1$  vs. photon energy, (c) Change in correlation coefficient between  $Y_s$  and  $Q_1$  vs. Photonenergy.

量との間に相関があることがわかった。そしてこの相関が認められた深さと、真空準位から測った金属のフェルミ準位( $E_{FM}$ )の深さとが、ほぼ一致していることがわかった。

Dukeらが提案した帯電モデル<sup>13-16)</sup>によれば、正極性に帯電する高分子では、 $E_{FM}$ の深さと同程度の深さの満たされた電子状態から金属に電子が移動し、反対に負極性に帯電する高分子では、 $E_{FM}$ の深さと同程度の深さの高分子の空の電子状態に電子が移動する。しかし、本研究の実験結果から明らかなように、すべてのサンプルの $E_{FM}$ の深さと同程度の深さには、満たされた電子状態が存在した。Dukeらの帯電モデル<sup>13-16)</sup>を適用すると、金属との接触で測定された高分子サンプルはすべて正極性に帯電することになる。したがって、Dukeらの電子状態モデル<sup>13-16)</sup>では、本研究で得られた実験結果を説明することができない。

もし高分子の帯電現象が電子の移動によって引き起こされるとすると、 $E_{EM}$ の深さと同程度の深さにも高分子の空の電子状態が満たされた電子状態とともに存在しなければ、現実の高分子の帯電現象を説明できない。金属や半導体の電子状態を考えると、空の電子状態と満たされた電子状態が同じ準位にともに存在することは考えられないが、高分子の場合には次のような理由により、それらがともに同じ準位の深さに存在しうると考えられる。

高分子は巨大な分子で構成されている。例えばPEの分子量は通常2万～25万程度であり<sup>34)</sup>、1本の分子の長さは1 μm<sup>35)</sup>にもなり、分子同士が複雑に絡み合い<sup>36)</sup>ながら固体が形成されている。また、PEのような結晶性高分子であれば、結晶および結晶-非結晶界面に欠陥や乱れがある<sup>35,37-40)</sup>。

このような理由により、高分子の電子状態は一様ではなく、表面の微視的な位置の違いによりその分布は異なっていると考えられる。すなわち、高分子表面の一定の面積を平均すれば、真空準位から、ある特定の深さで空の電子状態および満たされた電子状態がともに存在しているものと考えられる。

われわれは、上述した仮定を考慮し、Dukeら<sup>13-16)</sup>の電子状態モデルを修正したもの提案する(図8)。

提案する電子状態モデルでは、 $E_{FM}$ の深さと同程度の深さで満たされた電子状態の分布と空の電子状態の分布の裾が重なり合っている。そのため、高分子と金属が接触すると、 $E_{FM}$ より浅い準位に

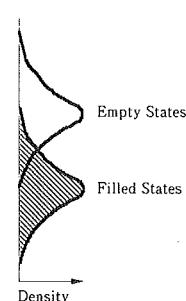


図8 高分子の電子状態モデル  
Fig. 8 Electronic state model of polymers.

ある高分子の満たされた電子状態の電子は金属側へ移動し、フェルミ準位付近の深さの高分子の空の電子状態には金属からの電子が入る。その結果、金属との接触で得られる高分子の電荷発生量は、 $E_{FM}$ の深さと同程度の深さ付近の空の電子状態密度の総和と、 $E_{FM}$ より浅い準位にある満たされた電子状態密度の総和との差によって決定されるものと考えられる。すなわち、

$$q = \int_{E_f}^{E_f + \Delta E} dE \rho_{EMP}(E) f_{EMP}(E) - \int_0^{E_f} dE \rho_{FIL}(E) f_{FIL}(E)$$

ここで、 $\rho_{EMP}(E)$ は空の電子状態密度、 $\rho_{FIL}(E)$ は満たされた電子状態密度、 $f_{EMP}(E)$ は空の電子状態となる確率、 $f_{FIL}(E)$ は満たされた電子状態となる確率、 $\Delta E$ は高分子と金属との接触で電荷交換が起こる狭いエネルギー幅の窓<sup>13-16)</sup>である。また金属との接触で正極性に帯電しやすい高分子および負極性に帯電しやすい高分子では、図9(a)および(b)のような電子状態になっているものと考えられる。これらの図において、 $\sigma_{FIL}$ は金属と高分子の接触で、満たされた電子状態から金属へ電子を放出する範囲、 $\sigma_{EMP}$ は金属との接触で、空の電子状態に電子を受け入れる範囲を示している。 $\sigma_{FIL}$ の電子数および $\sigma_{EMP}$ の空の電子状態の数を $N_{FIL}$ および $N_{EMP}$ とすれば、正極性に帯電しやすい高分子の場合には $N_{FIL} > N_{EMP}$ となっており、負極性に帯電しやすい高分子の場合には $N_{FIL} < N_{EMP}$ になっている。これらの大小関係によって高分子の帯電特性が決定されるものと考えられる。

## 5. まとめ

高分子の光電子放出の閾値エネルギー、量子効率およびスペクトル曲線の傾きと、ステンレスビーズを高分子フィルムの上で滑落させたときの電荷発生量との相関関係を調べた。その結果、以下のことがわかった。

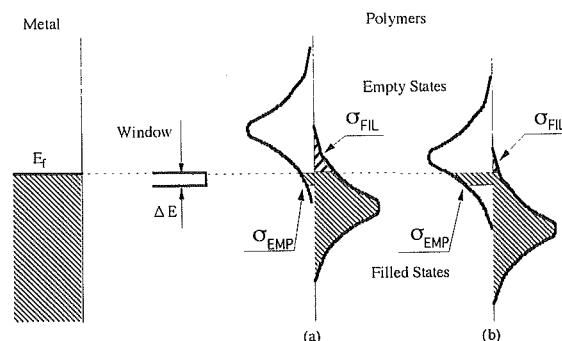


図9 高分子の帯電モデル

Fig.9 Charging model for polymers by contact with metals.

(a) Model for polymers of positively charging characteristic, (b) Model for polymers of negatively charging characteristic.

1) PETおよびPSを除外して、高分子からの光電子放出の閾値エネルギーと電荷発生量、光子エネルギー3.49～4.77 eVの範囲での光電子放出の量子効率と電荷発生量および光子エネルギー3.49～4.51 eVの範囲での光電子放出のスペクトル曲線の傾きと電荷発生量との間に相関性が認められた。

2) ステンレスビーズのフェルミ準位の深さは、測定された高分子の閾値エネルギーの値よりも大きい3.80 eVであったことから、高分子サンプルとステンレスビーズとの接触帯電を行ったならば、すべてのサンプルは正極性に帶電することになる。しかし本研究の接触帯電の実験結果では、サンプルの種類により正極性に帶電するものと負極性に帶電するものがあった。したがって、高分子の最も浅い電子状態の深さがその帶電特性を決定している真の要因ではないと考えられる。

3) 上記2)より、真空準位からある特定の深さにある電子状態が、帶電特性を決定しているものと考えられる。高分子の電子状態についての情報は、光電子放出の量子効率およびスペクトルの傾きから得ることができると考えられる。PETおよびPSを除外して、真空準位から3.49～4.51 eVの深さの範囲で、高分子の満たされた電子状態密度と帶電特性との間に相関関係があると考えられる。

4) 第4章の結果から高分子の電子状態モデルを提案した。このモデルでは、金属のフェルミ準位付近の深さと同程度の深さで、高分子の満たされた電子状態の分布の裾と空の電子状態の分布の裾が重なり合っている。

サンプルを提供していただいたユニチカ(株)、三菱化学(株)、ダイセル化学工業(株)、出光石油化学(株)、デュポン、三菱レイヨン(株)、バナック(株)に深く感謝をいたします。

#### 参考文献

- 1) D.K.Davies : Br. J. Appl. Phys., **D2** (1969) 1533
- 2) R.G.C.Arridge : Br. J. Appl. Phys., **18** (1967) 1311
- 3) A.R.Akande and J.Lowell : J. Phys. D : Appl. Phys., **20** (1987) 565
- 4) R.G.Cunningham and H.P.Hood : J. Colloid Interface Sci., **32** (1970) 373
- 5) H.G.von Harrach and B.N.Chapman : Vacuum, **22** (1972) 535
- 6) H.Kruup : *Static Electrification, Institute Physics Conf. Ser., No.11*, p.1, Inst. Phys. Soc., London (1971)
- 7) T.Mizutani, Y.Takai, T.Osawa and M.Ieda : J. Phys. D., **9** (1976) 2253
- 8) H.Bauser, W.Klpffer and H.Rabenhorst : *Advances in Static Electricity, Vol.1*, p.2, Auxilia, Brussels (1971)
- 9) D.K.Davies : *Static Electrification, Institute Physics Conf. Ser., No.4*, p.29, Inst. Phys. Soc., London (1967)
- 10) A.Chowry and C.R.Westgate : J. Phys. D : Appl. Phys., **7** (1974) 713
- 11) 葛西昭成 : 静電気ハンドブック, p.76, 静電気学会編, オーム社 (1981)
- 12) T.Tanaka : J. Appl. Phys., **44** (1973) 2430
- 13) T.J.Fabish and C.B.Duke : J. Appl. Phys., **48** (1977) 4256
- 14) C.B.Duke and T.J.Fabish : J. Appl. Phys., **48** (1978) 315
- 15) C.B.Duke : J. Vac. Sci. Technol., **A3,3** (1985) 732
- 16) 家田正之, 高井吉明 : 表面, **24** (1986) 477
- 17) T.J.Lewis : *Polymer Surfaces*, ed. D.T.Clark and W.J. Freast, Chapter 4, p.65, Wiley, New York (1978)
- 18) T.J.Lewis : Inst. Phys. Conf. Ser., **66** (1983) 129
- 19) S.K.Ahuja : J. Phys. D : Appl. Phys., **9** (1976) 1305
- 20) W.Pong, D.Brandt and Z.X.He : J. Appl. Phys., **58** (1985) 896
- 21) 葛西昭成 : 静電気学会誌, **1** (1977) 46
- 22) J.Lowell, A.C.Rose-Innes and A.M.El-Kazzaz : J. Appl. Phys., **64** (1988) 1957
- 23) J.Lowell and A.C.Rose-Innes : Adv. Phys., **29** (1980) 947
- 24) M.Ieda : IEEE Trans. Elect. Insul., **EI-22** (1987) 261
- 25) A.Kasai and I.Nishi : Dechema Monogr., **72** (1974) 419
- 26) K.P.Homewood and A.C.Rose-Innes : J. Phys. D : Appl. Phys., **15** (1982) 2283
- 27) J.Lowell : J. Phys. D : Appl. Phys., **9** (1976) 1571
- 28) Y.Murata : Jpn. J. Appl. Phys., **18** (1979) 1
- 29) K.Yanagida, O.Okada and K.Oka : Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 5603
- 30) H.W.Gibson : J. Am. Chem. Soc., **25** (1975) 3832
- 31) 小口寿彦 : 静電気学会誌, **15** (1991) 349
- 32) D.A.Hays and P.K.Watson : *Second International Conference on Electrophotography*, p.108 (1974)
- 33) T.Hase, I.Hiyoshi and Y.Murata : IEEE Trans. Ind. Applicat. (in press)
- 34) 豊田昭徳 : 高分子, **37** (1988) 806
- 35) 福士紀晃 : 静電気学会誌, **11** (1987) 134
- 36) 小野木重治 : 高分子, **20** (1971) 254
- 37) L.V.Azaroff : *Introduction to solids*, McGraw Hill, New York (1960)
- 38) P.E.McMahon, R.L.McCullough and A.A.Schlegel : J. Appl. Phys., **38** (1967) 4123
- 39) 和田八三久 : 高分子, **20** (1971) 238
- 40) 和田八三久, 松井正宏 : 高分子, **19** (1970) 658