

論 文

走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) を
用いた高分子表面の帯電状態の観察

長谷哲宏*, 村田雄司*

(1997年5月6日受理)

Observation of Charge Distribution on the Surface of Polymer Films
Using Kelvin Probe Force Microscope (KFM)

Tetsuhiro HASE* and Yuji MURATA*

(Received May 6, 1997)

The microscopic potential distribution as well as the microscopic morphology on the surface of spherulitic and nonspherulitic regions of polypropylene films were measured using a Kelvin Force Probe Microscope (KFM) after the surface was charged by contact with the gold-plated tip of the KFM probe. Both regions generate negative or slightly positive charge by contact, and the absolute value of the potential in the outside region of the spherulite was higher than that in the spherulite. The measurement of the microscopic potential distribution on the sample surface charged by means of an electron shower was also carried out. In this case, the absolute value of the potential was higher both in the outside region of the spherulite and the interface between the spherulitic and non spherulitic region in comparison with the spherulite. In highly charged regions, high-density electron traps were considered to distribute, and the characteristics of contact charging can be explained by considering the distribution of electron traps. The difference in the distribution of electron traps in the different regions on the sample surface was confirmed by the results obtained by photoemission measurement.

1. はじめに

高分子の帯電特性はその電子状態と関係があると考えられている¹⁾。高分子には金属との接触で負極性に帯電するものが多く、このような高分子では金属のフェルミ準位に相当する深さに高密度の電子トラップがあると考えられる。しかしこの電子トラップの成因は明らかではない。高分子では分子配列の不規則性がトラップの原因の一つとして考えられている²⁾。球晶化する高分子では、非球晶領域よりも球晶領域の方が電荷トラップが少ないという報告があるが、電子トラップについては明らかにされていない³⁾。

高分子の帯電特性は化学的構造の違いにより第一義的に決定されるが、上記のように高次構造 (分子の配列) が帯電特性に与える影響にも着目しなければならない。そのためには高分子の結晶・非結晶領域の帯電状態を直接測定できるマイクロな測定技術が必要である。分子配列に関連して

表面の微視的領域の帯電特性の違いを求めることができれば、帯電のメカニズムを解明する上でも大いに役立つと考えられる。

高分子の帯電の微細な分布を測定した例は数少ないが、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) を用いる方法がある⁴⁻⁷⁾。本研究ではサンプルとして球晶を作るポリプロピレンを用い、KFM を使用してこれまでできなかった球晶-非球晶領域の帯電特性の違いを調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で使用した試料は、出光石油化学工業(株)のアイソタクチックポリプロピレン (PP) のペレット (F-205S) を真空ホットプレスでフィルム状に再成形したものである。作成したフィルムの厚さは約 $3 \mu\text{m}$ である。このフィルムの作成条件を変えることによって結晶状態を変えることができる。溶融した状態から急冷させて作成した試料 (急冷試料) はアモルファスあるいは微結晶の状態であると考えられる。ゆっくりと冷却 (2時間以上) させて作成した試料 (徐冷試料) では球晶が大きく発達していた。球晶のサイズはおおよそ直径 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度であった。

キーワード: KFM, 電荷分布, 球晶領域, 非球晶領域, 電子トラップ

* 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

徐冷試料は球晶領域と非球晶領域における表面の構造の違いを明確にするため、球晶表面上にあると思われる非晶部分をエッチング処理により取り除き、結晶領域を表面に露出させ、非処理試料と特性の比較を行った。エッチング処理は球晶試料を重クロム酸カリ 0.22 g、濃硫酸 20 ml を混合したエッチング液で常温で所定の時間 (1~30 時間) 行った⁹⁾。処理試料は純水により十分洗浄を行い、1 日以上乾燥させたものを測定に使用した。

試料表面は作成あるいは処理直後大きく帯電していることから、前処理として窒素ガス中のコロナ放電を用いたイオナイザーで除電した⁹⁾。なお、除電処理によって材料固有の帯電特性を変化させないことが確かめられている⁹⁾。

KFM による帯電状態の測定 (電位測定) は試料下面の電位を基準にしているため、フィルム状試料の測定する面の裏面に金をスパッタリングにより付けた。また、この後

も再び除電処理を行った。

2.2 微細な電位分布の測定

微細な電位分布を測定するため、本研究では、セイコー電子工業 (株) 製の SPA300 型走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡、ならびに SPI3700 型プローブステーションシステムを使用した。測定範囲 5~20 μm 4 方にわたって、形状とそれに対応した表面電位像を同時に求めた。なお、測定できる電位の最大値は $\pm 10 \text{ V}$ である。

試料表面の接触帯電特性の分布を調べるため、KFM 探針により接触帯電させたものについて電位分布測定を行った。また、2.3 に述べる電子シャワーで帯電させた試料の電位分布も測定した。

2.3 電子シャワーによる帯電

電子シャワーを照射した試料は電子トラップが部分的に

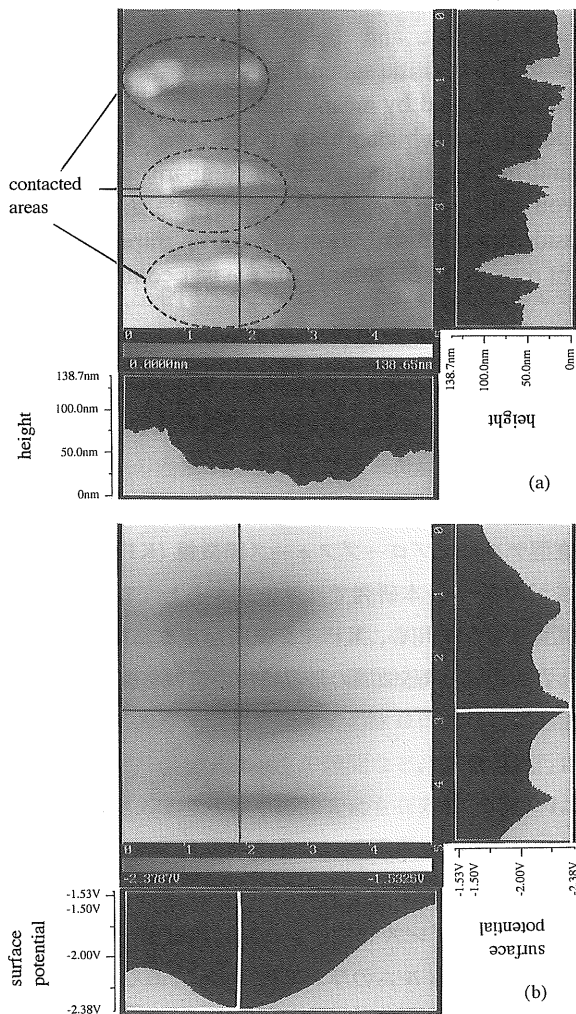


図 1 急冷試料の探針先端との接触痕 (a) と電位分布 (b)
走査範囲: $5 \mu\text{m}$ 平方
Fig. 1 Traces (a) and surface potential distribution (b) after contact with the tip of KFM probe in the case of rapidly cooled polypropylene.
Scanned area: $20 \mu\text{m}$ square.

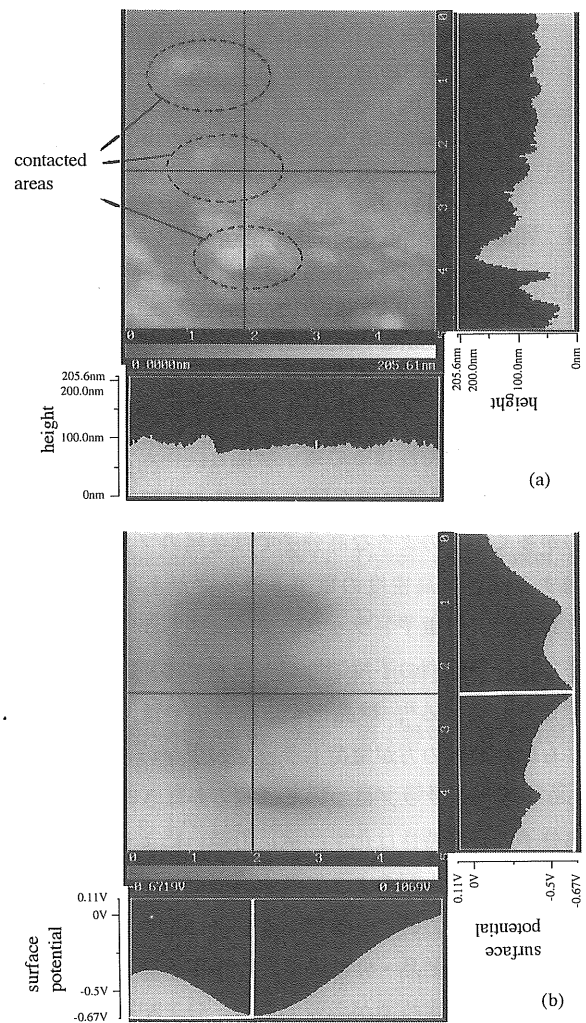


図 2 徐冷試料の非球晶領域の接触痕 (a) と電位分布 (b)
走査範囲: $5 \mu\text{m}$ 平方
Fig. 2 Traces (a) and surface potential distribution (b) after contact with the tip of KFM probe in the non-spherulitic region of slowly cooled polypropylene.
Scanned area: $20 \mu\text{m}$ square.

埋められた状態になっているため、この試料の光電子放出を測定すると電子トラップ密度の分布に関する情報が得られる。電子シャワー照射源はフィラメントとグリッドを有する。電子シャワー照射におけるグリッド電圧は、高速の電子による試料表面の分子の損傷を防止するため、0 V から徐々に規定の電圧まで上昇させた。試料表面の電位は電子を捕捉して帯電するとすぐ負極性で上昇するから、この方法によりグリッド電圧と表面電位をほぼ等しい状態に保つことができ、電子の運動エネルギーがきわめて小さい状態で試料表面を帯電させることができる。

2.4 光電子放出特性の測定

試料のマクロな電子状態を調べるため、光電子放出の測定を行った。装置は、光源、集光系、モノクロメータ、電子増倍素子、信号の増幅、波形成形、計数を行うためのエレクトロニクス、および真空系で構成されている¹⁰⁾。

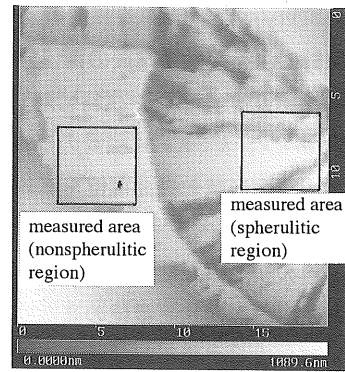
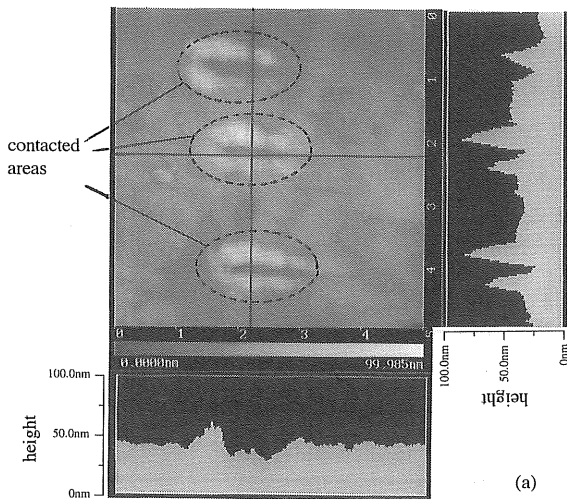


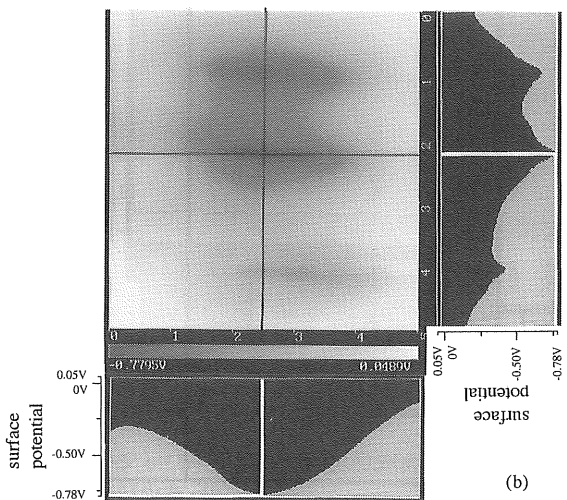
図 4 30 時間エッチング処理した球晶試料の表面形状

走査範囲：20 μm 平方

Fig. 4 The surface image of spherulite etched for 30 h. Scanned area : 20 μm square.



(a)

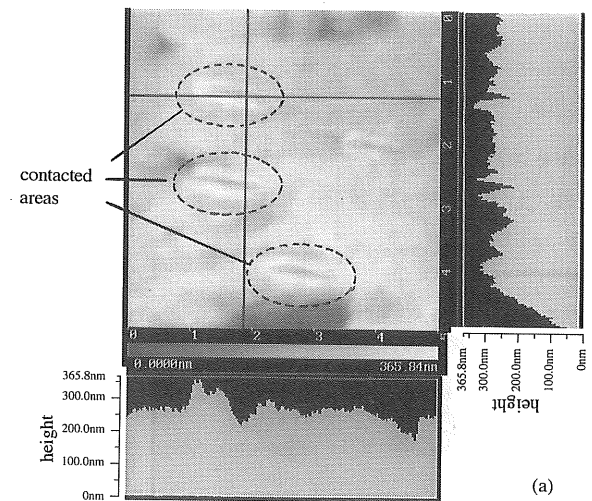


(b)

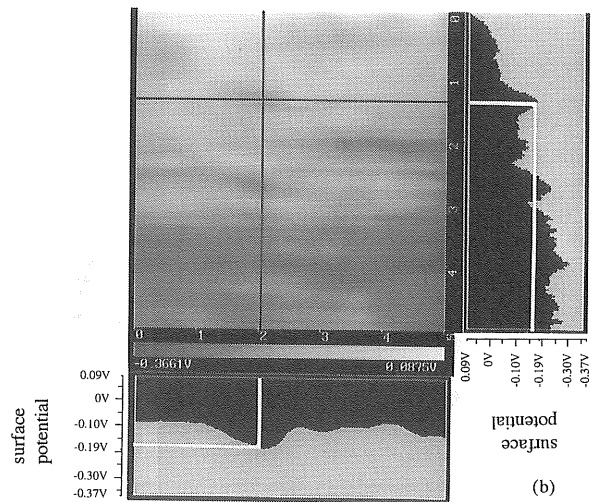
図 3 徐冷試料の球晶領域の接触痕 (a) と電位分布 (b)

走査範囲：5 μm 平方

Fig. 3 Traces (a) and surface potential distribution (b) after contact with the tip of KFM probe in the spherulitic region of slowly cooled polypropylene. Scanned area : 20 μm square.



(a)



(b)

図 5 30 時間エッチング処理した球晶試料の非球晶領域における KFM 探針との接触痕 (a) と電位分布 (b)

走査領域は図 4 に示した領域である。

Fig. 5 Traces (a) and surface potential distribution (b) after contact with the tip of KFM probe in the non-spherulitic region shown in Fig. 4. The sample was etched for 30 h.

3. 実験結果

3.1 KFM 探針による接触帯電後の電位分布

急冷および徐冷ポリプロピレン試料に対し、KFM 探針で同等の力 ($8 \mu\text{m} \times k$, k : KFM 探針のばね定数) で接触させ、その前後の表面形状と表面電位を KFM により測定した。

図1は急冷試料の接触痕と電位分布、図2は徐冷試料の同様な結果である。表面形状と電位の高低は、図の下の数値の範囲内で濃淡によって表されている。また、写真上に描いた直線(垂直・水平方向)部分の表面形状および電位をそれぞれ写真の右と下のグラフで表している。

図2は徐冷試料の球晶領域の外で測定した結果で、図3は球晶領域内での測定結果である。徐冷試料を30時間エッチングし球晶表面を十分露出させた場合の測定結果で

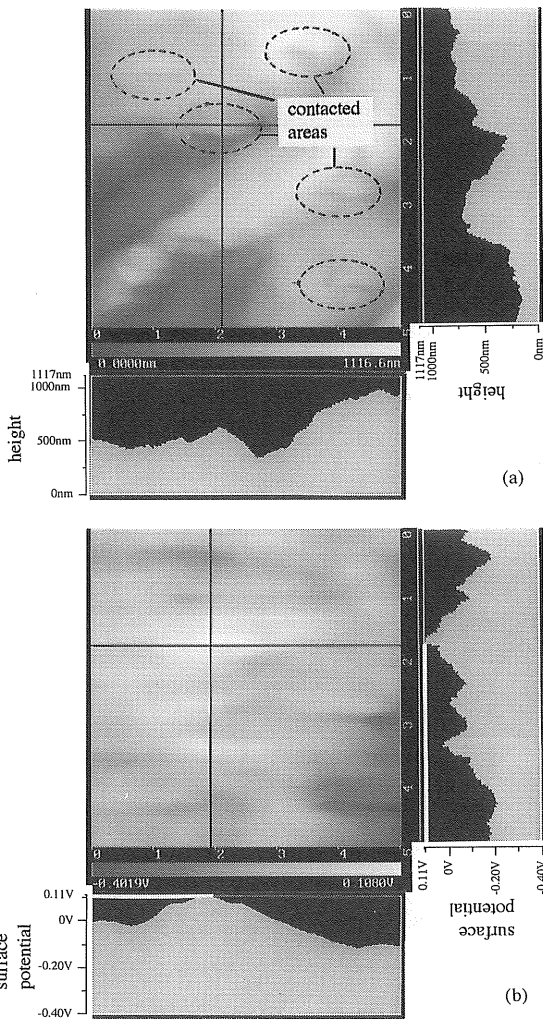


図6 30時間エッチング処理した球晶試料の球晶領域におけるKFM探針との接触痕(a)と電位分布(b)

走査領域は図4に示した領域である。

Fig. 6 Traces (a) and surface potential distribution (b) after contact with the tip of KFM probe in the spherulitic region shown in Fig. 4.

The sample was etched for 30 h.

は、図4に示すように球晶状態がはっきりと確認できるようになる。この図に四角で示してある範囲の探針との接触後の走査結果を、非球晶領域については図5に、球晶領域については図6に示す。

探針で接触した部分は数10 nm程度の凹みを生じ、10分の数Vの帯電電位になっている。各領域における測定された帯電電位([接触後の電位]-[接触前の電位])により算出)を比較した結果を図7に示す。接触帯電測定はおおの領域について10カ所ずつ行った。グラフの各測定点はおおの領域における帯電電位の平均値を表している。また、誤差範囲は測定された帯電電位の最小値と最大値の範囲を示している。これより、急冷試料とエッチング処理を施していない徐冷試料の球晶・非球晶領域における帯電特性の明確な違いは確認できなかった。

一方、エッチングを30時間行った徐冷試料では、球晶および非球晶領域のいずれも、エッチング処理を施していない試料に比べて負帯電傾向が小さい。また、この場合は球晶領域の方が非球晶領域よりも負帯電傾向が小さい。

以上の結果から、非晶質の領域は負極性帯電の傾向が強く、結晶領域が表面に現れるほど負帯電傾向が弱くなるといえる。

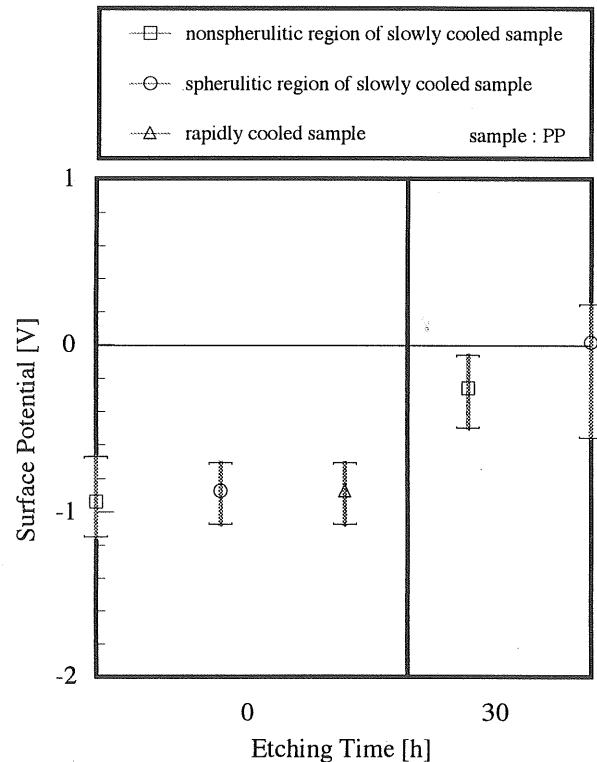


図7 構造がそれぞれ異なる試料のKFM探針との接触帯電電位のエッチングの有無による違い

Fig. 7 The potential after contact with the tip of KFM probe in the case of etched and unetched samples with different surface structures.

3.2 電子シャワー照射後の電位分布

エッチング処理を1時間施すことによって球晶・非球晶領域を表面に露出させたポリプロピレン試料に対して電子シャワーで帯電(真空中)させた後、表面形状・電位分布を観察した。電子シャワーによる帯電の際、最終的なグリッド電圧は -5 V とした。図8(a)に表面形状、図8(b)に電位分布を示す。表面形状の図から、球晶と非球晶領域が同一画面内に現れていることがわかる。表面形状に対応した電位分布像を注意深く観察すると、非球晶領域や球晶・非球晶領域の界面が、球晶領域に比べてより負極性に強く帯電していることがわかる。

3.3 表面構造による光電子放出特性の違い

非球晶および球晶化したポリプロピレンに対し数 mm

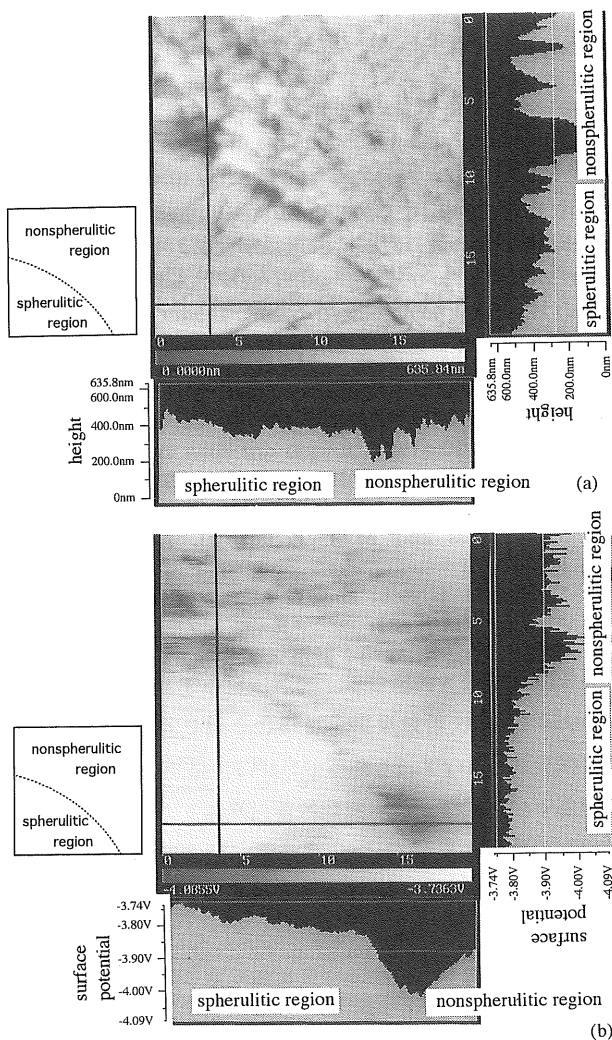


図8 電子シャワー照射後の球晶試料の表面形状 (a) と電位分布 (b)

試料は1時間エッチング処理を行った。走査範囲: $20\ \mu\text{m}$

Fig. 8 The surface image (a) and potential distribution (b) of spherulitic sample charged by an electron shower.

The sample was etched for 1 h before the measurement. Scanned area: $20\ \mu\text{m}$ square.

四方の比較的大きな領域で光電子放出特性を求めた。徐冷試料についてはエッチングを施していないものとエッチング処理30 hのものについて調べた(図9)。また、いずれの場合についても電子シャワーで一様に帯電させた後の光電子放出特性についても調べた。電子シャワーによる帯電の際、フィラメントと試料間のグリッド電圧は -200 V とした。

電子シャワー照射前の光電子放出特性には表面構造の違いによる特性の大きな違いは見られない。しかし、電子シャワー照射後の光電子放出特性では $2\sim 4\text{ eV}$ の低い光子エネルギーにおいて量子効率が大きくなっているが、表面構造の違いによる特性の明確な違いが確認された。エッチング処理(30 h)を施した後の徐冷試料の量子効率、急冷試料およびエッチング処理をしていない徐冷試料の量子効率よりも、1桁程度下がっている。

4. 考察

4.1 表面構造による電子トラップ分布の違い

球晶・非球晶領域が混在するポリプロピレン(エッチング処理: 1 h)の電子シャワー照射後の電位分布は、非球

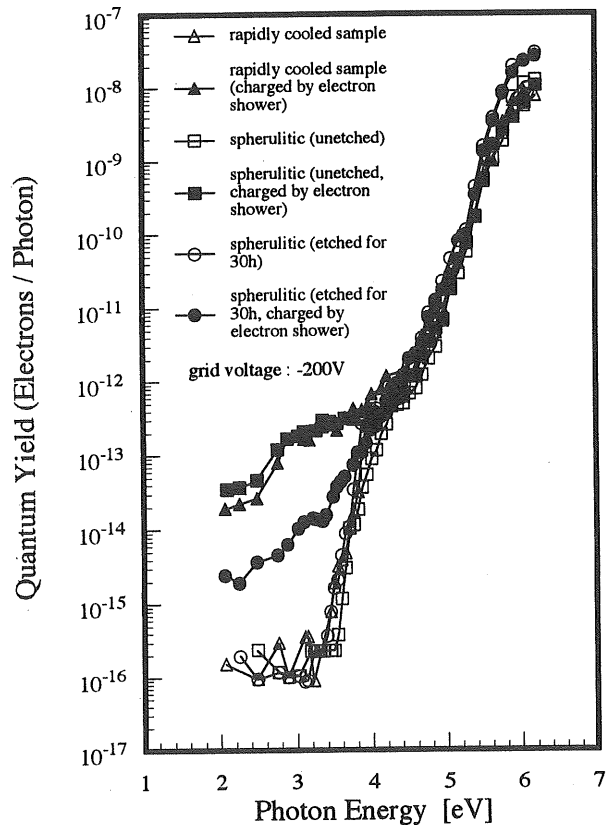


図9 エッチング処理の有無と構造の違うポリプロピレン試料の光電子放出特性への電子シャワー帯電の影響

Fig. 9 Effect of electron-shower charging on photoemission characteristics of etched and unetched polypropylene of different structure.

晶領域や、球晶・非球晶領域の界面がより負極性に大きく帯電していることから、この部分により多くの電子トラップが存在していると考えられる。このデータはエッチング時間がその他の試料のように30hではないが、特性の傾向は現れていると考える。

一方、KFM探針による急冷試料およびエッチング後の徐冷試料の球晶・非球晶領域の帯電特性の違いを調べた結果(図7)から、急冷試料の方が徐冷試料の結晶領域よりも負極性帯電の傾向が強いことがわかった。接触帯電時のキャリアが電子であるとすれば、上記の電子シャワー照射試料の測定結果により推定されるように、非球晶領域は球晶領域に比べてより多くの電子トラップが存在しているため、接触帯電の際に電子を受け入れやすく、負極性帯電傾向が強いと解釈できる。

4.2 光電子放出特性と電子トラップ

光電子放出特性は電子状態と相関があるから、電子トラップ分布の違いを、光電子放出特性によっても推定することができる。電子シャワーを照射した後のエッチング処理(30h)を施した徐冷試料、急冷試料およびエッチング処理をしていない徐冷試料の量子効率を比較すると、エッチング処理(30h)を施した徐冷試料の2~4eVの低い光子エネルギーにおける量子効率が他の量子効率よりも1桁程度下がっていることが確認された。したがって、球晶領域における電子トラップ密度が非球晶領域における電子トラップ密度よりも小さいことが推定され、上記の電子シャワー照射による電子トラップ分布の結果を裏づけている。

5. まとめ

KFMを用いて高分子表面の帯電状態を微視的に観察した結果、以下のことがわかった。

1) ポリプロピレンを試料として接触帯電の測定をした結果、非球晶領域が球晶領域に比べて負帯電傾向が強い。また、結晶性の試料はエッチングをしないそのままの状態では無定形の試料と帯電特性に大きな差がない。これは表面が無定形層で覆われているためと考えられる。

2) 電子シャワーで帯電させた球晶・非球晶領域を持つ試料は、非球晶領域や球晶・非球晶界面がより負極性に強く帯電しており、この部分により多くの電子トラップが存在していると考えられる。また、これにより非結晶領域は負帯電傾向が強いとする上記の結果を説明できる。この結果は光電子放出特性からも裏付けられた。

3) より正確な帯電制御を行うため、高次構造(分子配列)の制御が必要であることが確かめられた。

サンプルを提供していただいた出光石油化学工業(株)に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) C.B. Duke and T.J. Fabish: *J. Appl. Phys.*, **48** (1978) 315
- 2) 家田正之, 高井吉明: *静電気学会誌*, **4** (1980) 262
- 3) N. Saito and K. Ikezaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) 3
- 4) B.D. Terris, J.E. Stern, D. Rugar and H.J. Mamin: *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989) 24
- 5) M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle and H.K. Wickramasinghe: *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 25
- 6) M.T. Nguyen, K. Kanazawa, P. Brock, and A.F. Diaz: *Langmuir* **10** (1994) 2
- 7) Y. Leng and C.C. Williams: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **93** (1994) 335
- 8) S. Haridoss and M.M. Perlman: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 5
- 9) T. Hase, I. Hiyoshi and Y. Murata: *IEEE Trans. Ind. Applicat.* (in press)
- 10) 日吉 功, 村田雄司: *静電気学会誌*, **21** (1997) 1