

摩擦帯電した高分子フィルムの吸収電流

吉 田 元 郎*

Measurements of Absorption Currents for Triboelectric Charge on the Surface of Highpolymer Films

Motoh YOSHIDA

要 旨

摩擦帯電させた高分子フィルムの吸収電流の測定を行なった。この結果の $\log i - \log t$ プロットが直線関係にあることを示し、これがフィルムの種類、温度等の条件の違いにより変り、これ等の結果を他の研究者の吸収電流の結果と比較し、摩擦による高分子フィルムの帯電電荷は表面にトラップされた電子によるものと推論する。

Synopsis

Discharging current transients for triboelectricity in several high-polymer films were measured in some temperature. Some limited studies of the behaviour of these currents were also made with different electrode materials and sample thickness.

All the time, these results were shown approximately linear in $\log i - \log t$ plots. This observed current-time plots were compared with other authors data for applied field, and shown good agreement with their.

It is concluded that the surface charge for triboelectricity in polymer films are considered due to trapped electron on surface level of the polymer.

1. は じ め に

高分子フィルムの表面帯電現象は、それを利用する面と、それによる障害を受けるという両面において、種々問題を含んでおり、広く研究されている。

筆者も高分子フィルムの帯電機構を解明しようと、これまでいくつかの測定を続けている^(1,2,3)。

今回は帯電された電荷の動きを験べるために吸収電流の測定を行なったので結果を報告する。吸収電流については、古くは誘電体について双極子の配列移動による理論的計算で求めた Cole-Cole の研究⁽⁴⁾は有名であり、最近では高分子フィルムについても電圧を印加・除去の時の電流変化の測定がなされており、吸収電流 (Absorption cur-

rent) 又は遷移電流 (Transient current) の名によって多くの報告が出ている⁽⁵⁻⁸⁾。

又これ等の現象についての理論的解釈も多く試みられている⁽⁹⁻¹⁴⁾。これ等はいずれも電流と時間の関係を両対数で表わすことにより直線を示すことを導いている。

筆者はフィルム表面に電場によらずに電荷を注入又は付着させた時に起きるこれ等の電荷の移動を測定して見ようと考え、本実験を行なった。

2. 測定法ならびに試料

測定法の概観を図1に示す。平行板電極を作り、この間に測定試料フィルムをはさみ、上下電極を一定の力で押さえる。この電極を Keithley 610 C エレクトロメーターの入力に接続して電流測定をする。電極には約 2 cm 平方の金属板を用い、圧着

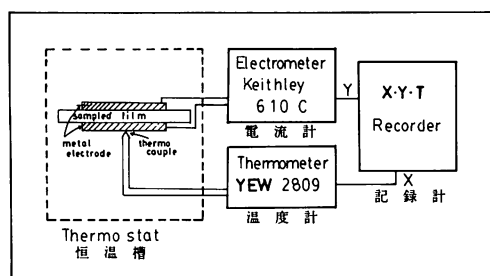


図1 測定装置概観

Fig. 1 Schematic figure of measuring apparatus.

はバネ又は締めつけで行なった。試料の暗電流および測定器のノイズは最小の状態にしても 10^{-13} A 程度であったので測定限度をこの程度と見なして、測定はこの 100 倍を見当にして行なった。即ち 10^{-11} A 以上の電流で開始した。

次に電荷注入法であるが電圧印加によらないで電荷を与えるには 3 つの方法が考えられる。第 1 には接解分離による帯電、次にコロナ放電による帯電、第 3 に摩擦による帯電である。初めの 2 つの方法では充分な電流値が得られなかったので、本実験ではすべて摩擦により電荷注入を行なった。多くの場合数回の摩擦により 10^{-11} A 以上の電流が得られたので、この電流の減衰測定を行なった。

フィルムの片面のみを摩擦し帯電させる。その面より流れる電流を測る。+に帯電させると+電流、-に帯電させると-電流が測定された。帯電した面を逆にして接続すると逆の電流が測られた。また両面をまさつて測定すると暗電流に相当する、ノイズ電流が大きく測定された。このことは主として表面電荷電流はバルクを通して内部に流れるのではなくて外部回路に流れて減衰することを示すものと思われる。この片面帯電の電流の時間的減衰を $\log i - \log t$ でプロットして見ると図 2, 3 に示したように直線に乗ることが分る。したがって、これからの議論はすべて $\log i - \log t$ プロットで行なう。電流の絶対値は本測定においては、いろいろの要素を含んでおり、比較出来ないで $\log i - \log t$ プロットの傾斜について論じて行く。測定された電流は大体 10^{-11} A $\sim$ 10^{-13} A の範囲であり、図の縦軸の値は見易くするため任意にずらしてある。したがって電流の大小は本測定では全く議論出来ない。

試料フィルムは、これまでの実験においても使用してきている各社より直接分けてもらった素性

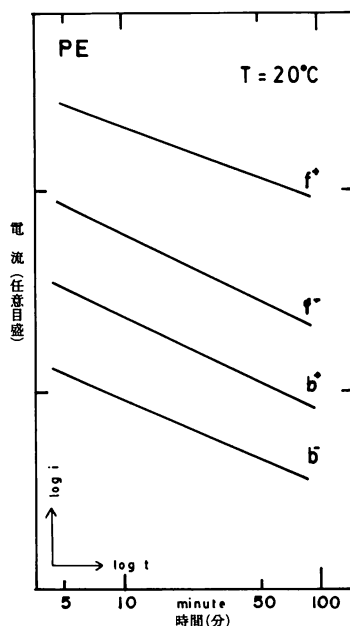


図2 ポリエチレンフィルムにおける各条件による吸収電流

記号 f は帯電した面、b は帯電した裏面の面、± はそれぞれの電荷の符号

Fig. 2 Time dependence of the current for different surfaces and charges. Sample PE.

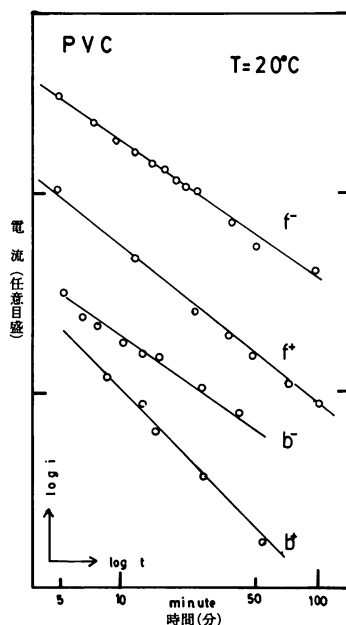


図3 塩ビフィルムにおける各種電荷に対する減衰電流 (記号は図2と同じ)

Fig. 3 Time dependence of the current for different surface and charges.

のはっきりしているものを使用した。

本実験では各種フィルムの代表として次のフィルムをそれぞれ用いた。繰返し実験には同一試料より切り出したものを使用した。

ポリエチレン *PE* (ハイゼックス, 三井石油化学)

塩化ビ *PVC* (ヒシレックス, 三菱樹脂)

塩化ビニリデン *PVDC* (クレハロン, 呉羽化学)

弗化ビニリデン *PVDF* (*KF*, 呉羽化学)

ポリスチレン *PS* (スチレックス, 三菱樹脂)

ポリカーボネート *PC* (ユーピロン, 三菱ガス化学)

ポリエステル *PET* (ダイアホイル, 三菱樹脂)

ポリアミッド *PA* (ナイロン-6, ユニチカ)

各試料は 4cm 平方に切り測定前に電荷を除くためそれぞれアルミホイルに包んでおく。帯電はこの試料を金属板上に取り出し固定し上面をそれぞれ所要の電荷を与える物(帯電列を考え⁽³⁾, フィルム又は布を使った)で摩擦する。

この摩擦したフィルムの摩擦面は覚えておいて, なるべく手早く電極にはさみ測定を開始する。帯電から測定開始迄の時間は不定であり, 電流計の立上りの時間もあるが減衰の始まる時刻を1分後と考えグラフにプロットして行く。始めは直線よりづれるが時間も対数で取っている為次第にづれは少なくなり直線になる。本報告では時間をすべて5分から100分に限り図示した。

3. 測定結果

3.1 電極の効果

暗電流の中には電極とフィルムの接触電位差によるものも考えられるので, この効果が表面電荷電流の減衰に影響を与えないかを確める為に, 電極の金属の種類を変えたり, フィルム片面に *Al* 蒸着をし, *Ag* 導電塗料を塗布したりして測定を試みた。*PE* フィルムを用いて実験した結果を図4に示す。図で分るように電極の種類に関係なく同一の減衰傾斜を示すことが見られる。このことにより電極の種類および接触の状況は本実験においては余りにしなくても良いと考えられる。

3.2 フィルム厚さの効果

フィルム厚さにより減衰の変化はないかと考えられるので厚さの異なるフィルムで実験を行なって見た。幸いに三菱樹脂の *PET* (ダイアホイル) はいろいろの厚さの試料が揃っていたので, これ等について実験をして見た。結果を図5に示す。

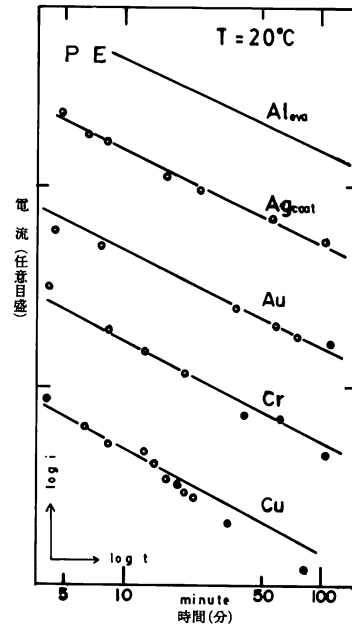


図4 電極の違いによる吸収電流。[Cuは銅電極, Crはクロム電極, Auは金メッキ銅電極, *Ag*_{coat}はフィルム片面に銀導電塗料塗布, *Al*_{eva}はフィルム片面にアルミ蒸着]

Fig. 4 Time dependence of the current for different metallic electrode.

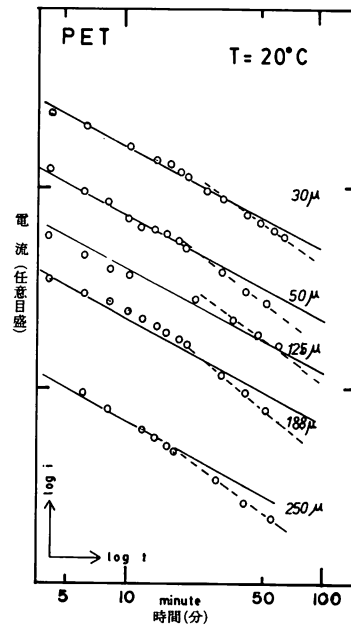


図5 フィルムの厚さの違いによる吸収電流

Fig. 5 Time dependence of the current for different thickness of the film. Sample PET.

この図を見れば厚さによる効果もまず見られないと考えられる。

3.3 各種フィルムの効果

これ等のことより各種フィルムによる減衰の違いが見られたら、それは電極やフィルムの厚さによるものではなく、フィルム本来の材質によるものであると考えられる。前述の各試料フィルムで減衰測定を行なった結果を図6、図7にまとめて示す。図6には減衰の傾斜の小さなものを図7には傾斜の急なものをまとめて見た。

この図を見ると各フィルムは各図の中で大体同じ傾斜を示しているように見える。後で議論するが図6内で点線で示した傾斜は -0.5 であり、図7では -0.67 である。各図のフィルムの減衰曲線はそれぞれこの傾斜によく一致しているように見える。

3.4 温度の効果

次に各フィルムに就いて温度を変えて減衰を計ったらどうなるかを2、3のフィルムについて実験した。測定は恒温槽内で行なうが、フィルムを摩擦して電極にはさむ迄は常温で行ない。これを恒温槽内に入れるので最初の内は温度は違っている。しかし多くの場合5分位で定温に達しているので、これ等のグラフは大体正しいものと信じられる。各フィルムの種々温度で測定したグラフを図8から図13に示す。図8はPEの温度変化であるがこの場合は温度が高くなるにつれ減衰曲線の傾斜は急になり、何となく活性化エネルギーの求められそうな様相である。このような形を示すのは他にも図10のPVDFに見られた。

しかしそれ以外の各図については、はっきりしたこの傾向はつかめず、むしろ同一傾斜と見られるか、又は折れ点がありその前後では同一と見る方が良いかも知れない。(図9のPETの場合)又図13のPVCの場合のように逆に高温で傾斜のゆるくなった場合も出て来た。

4. 結果の検討

前節で述べた測定結果を元にして、摩擦帯電の電荷の振舞を考えると、先ず帯電電荷の減衰はフィルム内部への電流や消失ではなく主として外部への流出によるものであると考えられる。

これは帯電電荷の符号と電流の方向から結論づけられる。次に帯電電荷の流出して行く速さは、そのフィルムの物性により異なる。これらは減衰

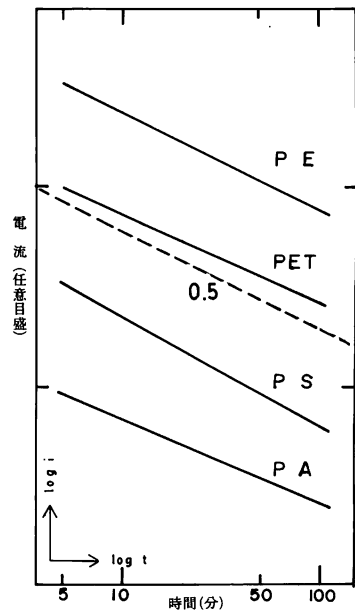


図6 傾斜 -0.5 を示す例
Fig. 6 Time dependence of the current for -0.5 decline Sample.

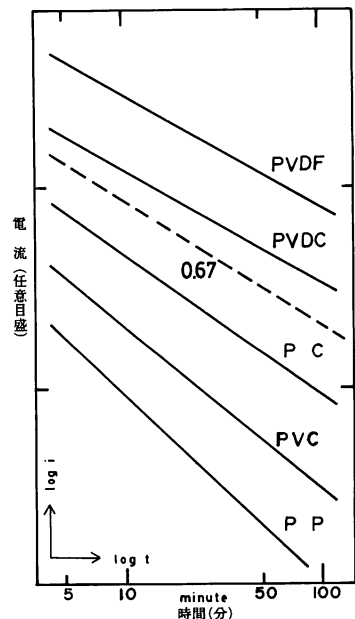


図7 傾斜 -0.67 を示す例
Fig. 7 Time dependence of the current for -0.67 decline Sample.

カーブがフィルムが異なると違って来ていることにより言える。これにより帯電電荷はイオンではなくて電子であろうと推論出来る。電子がそれぞれフィルムの表面レベルでトラップされていると、この放出の割合はそれぞれフィルムの様子によって異なって来る。そのため電流の流れ方はそれぞれ違った減衰を与えている。これ等の個々の減衰について調べて見よう。

図6, 図7に見るように, PE, PET, PS, PA においては大体 -0.5 の減衰が見られ, PVDF, PVDC, PC, PVC, PP においては -0.67 の減衰に一致しているように見える。これはWalden⁽¹¹⁾が電荷の減衰電流について絶縁体フィルムに電場を加えて減衰を測定した結果 $j \propto t^{-n}$ の関係が成り立ち, 電場の自然減衰のみ考えれば $n=0.5$ Fowler-Nordheim 型のトラップチャージを考えれば $n=0.67$ であり, Frenkel-pool 型のトラップでは $n=1.00$ であるとしている。この場合は上の2つの減衰を表わしていることになる。本実験では表面に摩擦により電荷を与えているので当然内部電荷は考えられず, 最後の $n=1$ になる Frenkel-pool 型トラップの存在は考えられないので本測定で見られないのはもっともらしい。

次に各フィルムに時々表われている折れ点であるが, 古くは Cole-Cole の論文⁽⁴⁾ 中にも, 又半導体セラミックスに対する, Scher-Montroll⁽¹⁴⁾ や Macdonald⁽¹¹⁾ の議論においても, 又最近高分子フィルムについて Chapman と Wintle⁽¹⁵⁾ も同じように折れ点の出る理論を立てている。これ等の折れ点の位置はその物質・温度・その他の条件で定まる特性時間 τ で定まる。したがって本実験においても折れ点が表われたり, 表われなかったりするのとは測定時間中にこの特性時間があるか否かによると考えられる。

本実験においては摩擦帯電させ, その電荷による電流対時間測定を行なって見たが, これまでの他の人達の測定の多くは電圧印加による電流対時間を求めており多少の違いはあるがこれ等の結果とここに示した各データとを比較検討して見る。

PE の場合, Perlman⁽¹⁶⁾, Ieda⁽¹⁷⁾, Batra⁽¹⁸⁾等は PE の表面電位の減衰の測定を行ない, t^{-n} になる関係を求めている。又鳥山等⁽¹⁹⁾ は移動度 μ と帯電時間 t_{ch} の間に $\log\text{-}\log$ の関係のあることを示し共に傾斜は $0.5 \sim 0.7$ 位を与えており, 本測定と似ている。又図8の温度変化による傾斜より活性化エネルギーを求めると 0.5eV となり, この値は古く別の実験法にて得られた Ramsey⁽²⁰⁾, や Stan-

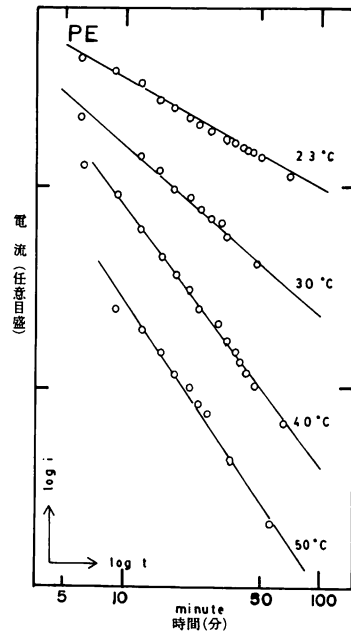


図8 ポリエチレンフィルム PE の各温度における減衰

Fig. 8 Time dependence of the current for different temperature. Sample PE.

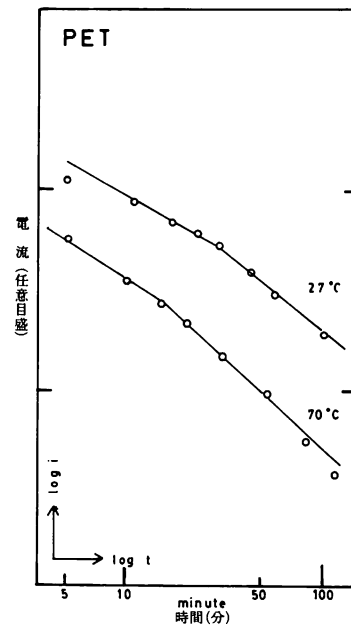


図9 PET の温度変化

Fig. 9 Time dependence of the current for different temperature. Sample PET.

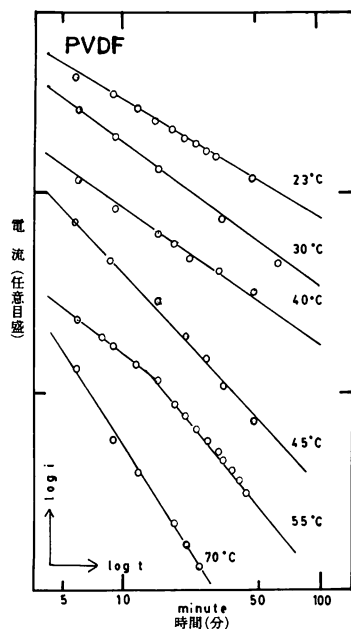


図10 ポリ弗化ビニリデン (PVDF) フィルムの各温度における測定

Fig. 10 Time dependence of the current for different temperature. Sample PVDF.

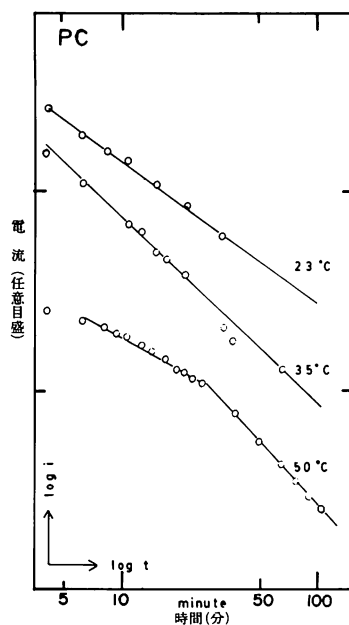


図11 ポリカーボネート (PC) フィルムの各温度における測定

Fig. 11 Time dependence of the current for different temperature. Sample PC.

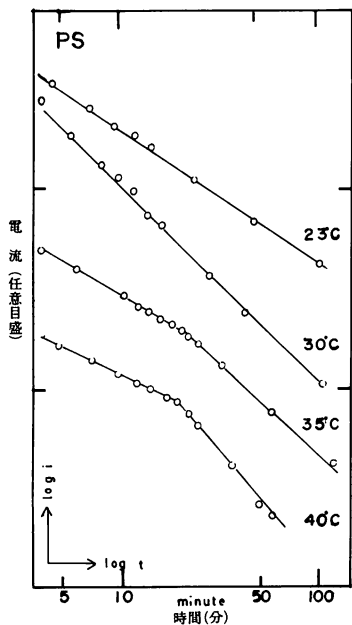


図12 ポリスチレン (PS) フィルムの各温度における測定

Fig. 12 Time dependence of the current for different temperature. Sample PS.

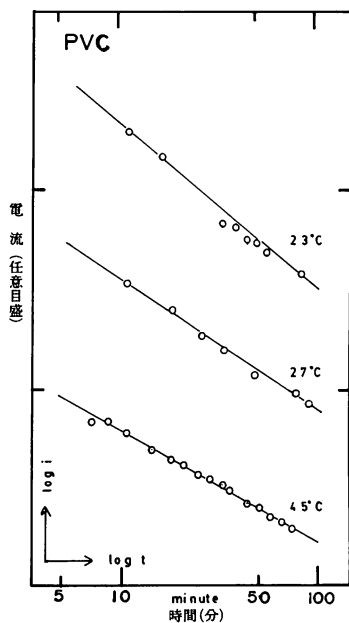


図13 塩ビ (PVC) フィルムの各温度における測定

Fig. 13 Time dependence of the current for different temperature. Sample PVC.

nett 等⁽²¹⁾の結果と大体一致するが、Arrhenius プロットより得た Lewis 等⁽²²⁾の結果はもっと大きな $1.4 \sim 1.1 \text{ eV}$ を与えている。

PET の場合。Lewis 等⁽²²⁾、Das Gupta⁽²³⁾、等の測定があり、これ等は $-0.5 \sim -0.67$ 程度の傾斜であり図 9 の結果とほぼ一致している。又温度を変えても同一の傾斜である Lewis の結果と一致する。又図 5、図 9 で見られる折れについては Lewis⁽²²⁾ は直線に引いているが、我々の実験同様折れのあるように見られる。

PVDF の場合。Das-Gupta⁽²⁴⁾の最近の報告によると強い電場では -1 であり弱い電場では -0.67 の傾斜であり、温度の上昇と共にゆるい傾斜を与えているが、本実験では図 10 で見られるように 23°C では -0.67 程度で温度上昇で急な傾斜になり -1 を与えている。又 Ieda 等⁽²⁵⁾の実験では X 線照射での実験では -0.5 の報告がある。PVDF に就いては最近多くの研究者がそれぞれの見地からこの方面の研究をしているので非常に多くの報文があり⁽²⁵⁻³⁴⁾、今後共測定を進めたいと思っている。

PC の場合。Jeszka 等⁽³⁵⁾の報告があり -1 の傾斜で温度上昇でなだらかになっている。本測定では図 11 に見られるように -0.67 より始まり温度上昇で急になっている。

PS の場合。Steinberger⁽³⁶⁾の報告によると -0.67 の傾斜で温度と共に急になっている。本測定でも図 12 に示すように 23°C で -0.5 、 30°C で -0.67 それ以上の温度で更に急になっている。

PVC の場合。他の人の測定例は見られなかったが、本測定では図 13 に示すように 23°C では -0.67 、 45°C では -0.5 と温度により傾斜がゆるくなって来るように見える。

PP の場合。Das Gupta⁽³⁷⁾の測定によると $-0.67 \sim -1.0$ にあることが知れる。本測定においても図 7 に示したように大体 -0.67 である温度変化については未だ測定していない。

PA の場合。Ieda 等⁽³⁸⁾の研究によると 0.5 よりゆるい傾斜で折れ点があり急になり又これが印加電圧でも違うことが見られた。本測定においても図 6 に示したように -0.5 の傾斜に見えるが、未だ詳しい測定を行っていないので今後測定を重ねる予定でいる。

以上各フィルムについて個々検討してきたが、本実験の結果も大体他の研究者の傾向と一致しているように見られる。このことは先に述べたように摩擦帯電も電場印加による電荷と同じように振

舞っているものと思われる。又多くの場合 -0.5 から -0.67 の傾斜を与えるように見え、かつ厳しく見ると -0.5 と -0.67 の折れ点があるように見える、このことは Walden⁽¹²⁾の理論による電流とも考えられる。しかし Wintle⁽¹⁵⁾の新しい理論での折れ点とも考えられるし、又 Scher⁽¹⁴⁾等や Cole⁽⁴⁾等の誘電体における折れ点 $t^{-1 \pm \alpha}$ の折れとも云えないが、電場をかけてなく内部双極子の配向は考えられないことから、Walden か Wintle の考えによる方が良いと思われる。折れ点の位置は電場・温度・物性等種々の影響があると思われるので、もっと一つの物質についてのつっ込んだ研究が必要だと考える。

5. ま と め

前節に述べた各フィルムに対する結果をまとめて見ると、全体として各フィルムとも他の人の実験結果と一致しているように見える。これは本実験における摩擦帯電による電荷注入も、電圧印加による電荷注入と同様な結果を与えているものと思われる。このことから摩擦帯電による電荷も表面にトラップされた電子によるものと考え、Wintle 等⁽³⁹⁻⁴²⁾のように半導体における表面電子トラップの議論を適用出来るものと思われる。又図 10 の PVDF の場合の急な傾斜も、表面電荷のみで内部の双極子配列は考えられないと云ったが、表面電荷により電場は作られるので、その電場により内部双極子の配向が起っても不思議はなく、このことを考えると Das-Gupta 等⁽²⁴⁾の結果と良く一致していることになる。

本実験においては注入電荷の定量化が出来ないため、すべて測定値は相対的に減衰のみの比較しか出来ない。従って Arrhenius plot による活性化エネルギーを求めることが出来ないのが残念である。

今後は電荷注入に定量化出来る方法を考えることが大事であると考え、電子の表面トラップと考えると高分子の表面レベルの直接的測定実験⁽⁴³⁻⁴⁵⁾を考えて行くことも必要であると思う。

参 考 文 献

- (1) 吉田元郎：苦高専紀要 **11** (1976) 7
- (2) 吉田元郎：苦高専紀要 **14** (1979) 75
- (3) 吉田元郎：苦高専紀要 **16** (1981) 67
- (4) K. S. Cole, R. H. Cole : J. Chem. Phys. **10**(1942)

98

- (5) D. K. Das-Gupta, K. Doughty, R. S. Brochley: J. Phys. D **13** (1980) 2101
- (6) S. Nakamura, G. Sawa, M. Ieda: JPN. J. Appl. Phys. **20** (1981) 47, 55
- (7) J. K. Jezka, M. Ureyszewski: J. Electrostatics **9** (1980) 31
- (8) J. Vanderschern, A. Linkens: J. Appl. Phys. **49** (1978) 4195
- (9) G. Lengyel: J. Appl. Phys. **37** (1966) 807
- (10) R. W. Munn, W. Siebrand: J. Chem. Phys. **52** (1970) 6391
- (11) J. R. Macdonald: J. Chem. Phys. **54** (1971) 2026
- (12) R. H. Walden: J. Appl. Phys. **43** (1972) 1178
- (13) H. J. Wintle: J. Non-Crystalline Solids **15** (1974) 471
- (14) H. Scher, E. W. Montroll: Phys. Rev. B **12** (1975) 2455
- (15) T. C. Chapman, H. J. Wintle: J. Appl. Phys. **51** (1980) 4898
- (16) M. M. Perlman: Inst. Phys. Conf. Ser. **27** (1975) 74
- (17) M. Ieda: JPN. J. Appl. Phys. **9** (1970) 727
- (18) H. Seki, I. P. Batra: J. Appl. Phys. **42** (1971) 2407
- (19) 高田・湯本・堺・鳥山: 電気学会論文誌 **94-A** (1974) 32
- (20) F. Ramsey: Nature **172** (1953) 214
- (21) Stnnett, Schroff: Nature **179** (1957) 94
- (22) D. M. Taylor, J. J. Lewis: J. Phys. D **4** (1974) 1346
- (23) C. Barnes, D. G. Lederer, T. J. Lewis: J. Electrostatics **10** (1981) 107
- (24) T. Mizutani, N. Sugiura, Y. Suzuoki, M. Ieda: JPN. J. Appl. Phys. **20** (1981) 59
- (25) B. V. Selyuk: Sov. Phys. Solid state **20** (1978)

328

- (26) D. K. Das Gupta, K. Doughty, D. B. Shier: J. Electrostatics **7** (1979) 267
- (27) D. K. Das-gupta, K. Doughty: J. Appl. Phys. **51** (1980) 1733
- (28) M. Hikita, M. Nagano, G. Sawa, M. Ieda: J. Phys. D **13** (1980) 661
- (29) T. Mizutani, N. Sugiura, Y. Suzuoki, M. Ieda: JPN. J. Appl. Phys. **20** (1980) 861
- (30) M. Toda: J. Appl. Phys. **51** (1980) 4673
- (31) M. Bachmann, W. L. Gorden: J. Appl. Phys. **51** (1980) 5095
- (32) J. I. Scheinbein, K. T. Chung, K. D. Pae, B. A. Newman: J. Appl. Phys. **51** (1980) 5106
- (33) S. Weinhold, M. H. Litt, J. B. Lando: J. Appl. Phys. **51** (1980) 5143
- (34) Y. Higashihata, J. Sako, T. Yagi: Ferroelectrice **32** (1981) 85
- (35) J. K. Jeszka, M. Kryszewski: J. Electrostatics **9** (1980) 31
- (36) L. Steisberger: J. Phys. D **7** (1974) 58
- (37) D. K. Das-Gupta, K. Joyner: J. Phys. D **9** (1976) 2041
- (38) S. Nakamura, G. Sawa, M. Ieda: JPN. J. Appl. Phys. **18** (1975) 995
- (39) H. J. Wintle: J. Appl. Phys. **41** (1970) 4004
- (40) K. K. Kanazawa, I. P. Batra, H. J. Wintle: J. Appl. Phys. **43** (1972) 719
- (41) H. J. Wintle: J. Appl. Phys. **43** (1972) 2927
- (42) H. J. Wintle: J. Appl. Phys. **44** (1973) 2514
- (43) J. Hirsch, E. H. Martin: J. Appl. Phys. **43** (1972) 1008
- (44) L. M. Beckley, T. J. Lewis, D. M. Taylor: J. Phys. D. **9** (1976) 1355
- (45) Y. Murata: JPN. J. Appl. **18** (1979) 1

(昭和56年11月28日受理)