はできなかった。

前報^{1,2)}および本研究の結果から、エチレン接触分解炭素膜は無作為に用いたすべての金属ニッケル表面で生成することがわかった。したがって、本法は金属ニッケル表面の結晶組織を調べるための、一種のレプリカ法として使用可能なものと結論される。

つぎに炭素膜生成のための接触分解反応原料としてエチレンのかわりに *i*-オクタンを用い、同様の実験を行なった結果、観測

写真8 *i*-オクタンの接触分解反応により金属ニッケル板の表面に生成した炭素膜の電子顕微鏡像
(膜は小粒状および針状物の凝集により形成されている)
接触分解反応: 430°C, 約 40 min

像は原料にエチレンを用いた場合と全く異なり、写真8に示すように、小粒状および針状物の凝集により形成された膜状物であった。そして、その膜状物には触媒活性表面組織ないし金属表面結晶組織に対応すると思われる像が全然観測できなかった。

以上から、ニッケル板表面における接触分解炭素膜の組織は原料炭化水素の種類によって本質的に異なることがわかった。この原因の追求は今後の研究課題であるが、通常エチレンは炭素の二重結合で活性点に化学吸着し、解離機構で分解してメタンを生成する一方、吸着炭素原子を生成し、これが平面重合してゆくものと思われる³⁾。これにたいし、高級飽和炭化水素であるイソオクタンの場合は脱水素、環化結合をくりかえして高分子の多環芳香族炭化水素を生成するものと考えられている^{4,5)}。これらの接触反応機構によれば、エチレンからの炭素が膜状でニッケル表面の結晶組織と対応する像を示すのに、イソオクタンからの炭素が大部分粒状で対応像を示さないことをよく理解できよう。

おわりに試料を提供していただいた三菱電機(株)相模製作所および御便宜を与えられた同製作所の児島 要氏に謝意を表する。

- 3) K. Morikawa, N. R. Trenner, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1103 (1937).
- 4) 池辺, 江藤, 尾崎共訳, “石油炭化水素化学4” 共立(1957) p. 213.
- 5) W. G. Appleby, J. W. Gibson, G. M. Good, *Am. Chem. Soc. Preprints. Div. Petro. Chem.* 71 (1960).

電着法による微結晶酸化亜鉛の光導電性に関する考察†

(昭和40年7月3日受理)

井上 英一・山口 隆司*

電着法による酸化亜鉛または酸化亜鉛に種々の物質を添加した系の光導電性(電着電流特性)は、一般的には電着面照射と裏面照射では特性が異なる。しかし、電着銀量はいずれの場合でも光電流に対し1次であり、その電着効率は98%であった。光電流(電着電流)の“立ち上り”が $n=n_0 \tanh[(FR)^{1/2}]$ に従い、光照射中止後の光電流の減衰(回復特性)が2次過程に従うことから、これらの系の光導電性は主に表面酸素の吸着および脱離に支配されるが、この吸着および脱離は添加物質によって影響されると思われる。光電流の光強度依存性は $j=\alpha \times I^\beta$ (α, β は定数)であった。酸化亜鉛の光電流の諸特性は、添加物質種によって著しく異なる。これは、表面酸素の吸着および脱離に影響を及ぼしているばかりでなく、電子に対する捕獲断面積あるいは易動度にも影響しているものと思われる。

1 緒 言

微結晶酸化亜鉛を光照射すると導電性が増し、この効果はある時間持続する¹⁾。そこで光照射効果をもった酸化亜鉛を陰極として、その表面に金属あるいは色素イオンを電着、析出することができ、これを応用した電子写真のプロセスがある^{2,3)}。

著者らは前報^{4,5)}までの仕事に関連させて微結晶酸化亜鉛に電子親和性、電子供与性物質を吸着させた系ならびに色素増感したものの光導電性とその記憶性を銀の電着法を用いて検討した。

2 実験方法

2.1 試料の調製

使用した酸化亜鉛はメルク製(独)(純度 99.95%, 粒度 0.1~0.3 μ , 不純物 Ca 0.015%, Pb 0.01%)である。結着には樹脂

† E. Inoue, T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 1573 (1963) および E. Inoue, H. Kokado, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.* 69, 767 (1965) を第3報および第4報とし、本報を「半導性粉体に関する研究(第5報)」とする。

* Eiichi INOUE, Takashi YAMAGUCHI 東京工業大学印写工学研究施設: 東京都目黒区大岡山。

1) 高橋, 山口, 小門, 井上, 電子写真 1, 27 (1959).

2) 特許公報(昭 34-6669, 昭 35-12524).

3) R. L. Carlson, *Phot. Sci. Eng.* 8, 167 (1964).

4) Eiichi Inoue, Takashi Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 1573 (1963).

5) Eiichi Inoue, Hiroshi Kokado, Takashi Yamaguchi, *J. Phys. Chem.* 69, 767 (1965).

としてブライオライト（ポリスチレン系樹脂）をトルエン（市販 1 級試薬）を溶媒として用いた。電子親和性分子としてヨウ素、電子供与性分子としてパラフェニレンジアミン（PPD）およびローズベンガル色素（RB）（それぞれ市販特級または 1 級試薬）を用いた。

半年以上暗所に保存した酸化亜鉛を 130°C 、2 時間空気中で加熱、乾燥後空冷した後酸化亜鉛に対し、ヨウ素 (0.3 または 0.03 mol%)、PPD (0.03 mol%) および RB (0.003 mol%) をボールミルで分散添加（容積 100 ml のミル中に酸化亜鉛 10 g、トルエン 40 ml、直径 1 cm のボール 12 個）し、次いで樹脂（酸化亜鉛に対し 10:3 または 6:1 重量比）を加え、再びボールミルで約 15 時間分散させた。光電流測定において、分散時間の増加は感度の減少をもたらすことが知られている⁶⁾が、電着電流測定の場合分散時間が短いと電着電流値が乱れ測定不可能であった。従って少なくとも 10 時間以上分散させる必要がある。分散後、酸化亜鉛のみ、または RB 添加の場合は蒸着クロム膜の半透明電極 ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) を有するガラス板およびアルミニウム箔 ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) に、PPD、ヨウ素またはヨウ素と RB を共添加した場合はアルミニウム箔にそれぞれ流し塗りまたは回転法で塗布し、乾燥後の膜厚が約 $12 \sim 15 \mu$ になるようにそろえた。これを約 50 時間乾燥空気中で自然乾燥させて暗処理による安定化をはかった。また、アルミニウム箔に塗布した試料は支持ガラス板に固定して測定に供した。

このような試料の調製はすべて暗所で行なった。

これらのほかに市販感光紙 (Minnesota Mining and Manufacturing Co., 以後 3M とする) も測定試料とし比較検討を行なった。

電着溶液の組成としては、硝酸銀 1.0 g、チオ尿素 1.35 g、アセトアミド 4.0 g を水 100 ml に用いた⁷⁾。

2.2 測定方法

測定は図 1 の装置で行なった。(a) は試料の裏面から、(b) は電着面側から光照射を与える場合である。試料を陰極、白金板または白金網を陽極とし、電極間距離 4 cm、印加電圧 6 V を加え、特にアルミニウム箔に塗布した試料および 3M 試料の場合、電極間距離 4 cm、印加電圧 2 V でそれぞれ測定を行なった。電着液を浴温 24°C に保ち、マグネチック・スターラーでかきまぜた。光源は超高圧水銀灯 (SHL-100 UV, 東芝製) を用いた。

RB 添加の場合、測定法 E による以外はフィルター（色ガラスフィルター VOA₁, 東芝製）を用い $5770 \text{ \AA}$ の単色光で行なった。光強度は熱電対（日本分光工業製）で補正した光電管で測定し、電着面側照射の場合の電着液、裏面照射の場合の半透明電極などによる光強度の損失はすべて補正した。

電着銀量はジチゾンによる溶液抽出法⁷⁾で分析し、その黒化濃度を反射濃度計（コダック製）で測定した。反射濃度は電着前の試料の反射濃度を基準として補正した。

膜厚の測定は、オプティカル・ゲージで校正したマイクロ・ゲージで行なった。

測定を次の五つの方法に分けて行なった。

A：試料を電着浴に浸し、光照射と同時に電圧を加え電着を行ない、光照射中の電着電流を測定した。

図 1 実験装置

1: フィルター, 2: 試料, 3: 白金電極, 4: 電解浴, 5: 反射鏡,
6: 恒温槽, 7: マグネチック・スターラー, 8: 記録計
A: ミリアンメーター, V: 直流電圧計

B：方法 A において電着電流測定 5 分後、光照射のみを中止し、光照射履歴（導電性増大）により流れる電着電流を測定した。

C：まず電着浴中の試料に光照射のみを行なう。照射時間は試料が酸化亜鉛のみの場合、裏面側照射 25 分、電着面側照射 5 分、RB 添加の場合、裏面、電着面側共に各 5 分とした。次に、光照射を中止すると同時に電着を行ない、光照射記憶で流れる電着電流を測定した。

D：方法 C において、光照射中止後所定の時間放置し、その後 1 分間電着電流を測定して記憶現象の回復を調べた。

E：アルミニウム箔に塗布した試料および 3M 試料では、実験の都合上光照射（前照射）および光照射中止後の暗所放置は、すべて空気中で行ない、光照射中止 5 秒後に試料を電着浴中に浸すと同時に電圧を加え電着電流を測定した。この場合、光照射はすべて電着面側のみである。

3 実験結果および考察

3.1 電流-時間特性

図 2 は測定法 A による酸化亜鉛および RB 添加の場合の結果である。裏面側から強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ または $1 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ の光で照射すると、電流はそれぞれ約 2 時間まで増加し、以後一定となる。一方、同じ光強度で電着面側を照射すると、電流はそれぞれ約 10 分で極大値を示し、以後減少する。これは電着銀が、試料の受ける光強度を弱めるためと思われる。また、5 分目の電流は照射面が裏側の方が電着面側の場合よりいずれの試料についても大きかった。このことは、裏面側照射で発生した電子が、電場に沿って試料中を通して反対側の電着面側に引き離され正孔との再結合あるいは脱離酸素の再吸着が行なわれにくくなり、電子の寿命が長くなり、電流が大きくなるものと考えられる。

7) モリソン・フリーザー著，“溶媒抽出分析法”丸善（1959）p. 164.

6) K. Hauffe, *J. Phot. Sci.* 10, 321 (1962).

図2 測定法 A

印加電圧: 1.5 V/cm
 ---: 裏面照射, —: 電着面照射
 照射光 強度

Zn+RB	5770 Å	$1 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$
ZnO	フィルターなし	$5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$

3・2 照射中止後の履歴回復特性

3・2・1 測定法 B による場合 上記測定の中で照射のみを中止すると、生成電流担体のうち、電子と正孔の再結合あるいは吸着する酸素または電着銀に捕獲されることで電流は減少する。その結果が図3である。

図3 測定法 B～D による酸化亜鉛のみの特性

---: 裏面照射, —: 電着面照射
 光強度: $1 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$

3・2・2 測定法 C および D による場合 図3に、測定法 C および D による結果も併記した。この図からわかるように、B の場合と同様の傾向を示すが、D では照射で発生した電子および正孔の濃度分布は放置時間中における変化が小さく、再結合速度は速くなり、電子の寿命は短い。従って、照射中止後、電場によって変化を受ける B または C に比較して電流密度の減衰が速くなる と解される。

3・2・3 測定法 E による場合 次に、方法 C および D における前照射中止後の履歴回復特性を空気中で調べた。今まで、これについては電気伝導度¹⁾ および コロナ放電による表面帯電性の測定¹⁾ の面から考察されている。試料として市販 3 M 感光紙とアルミニウム箔に酸化亜鉛を塗布したものをを用い、空気中で照射し放置後電着を行なった。

図4に光強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ で 30 秒照射後、暗所放置時間を変えた場合の電着電流密度-電着時間特性を 3 M 試料について示す。各曲線はそれぞれ暗所放置時間を変えたものである。電流

は放置時間を変えると、いずれも 1~2 秒で極大に達し、その後は時間と共に減少した。しかし放置時間 1200 秒では、この極大は観測できなかった。この極大は金属の電解などにおいて見られるような過分極現象による極大ではなく、使用記録計の指示速度 (全目盛 30 mA, 1.2 秒) の遅れによると思われる。

電流密度の極大後の減少は、電着電流が酸化亜鉛の伝導電子濃度に比例すると考えられ、方法 C による結果 (図3) と同様に照射

により発生した伝導電子の減衰を表わすと見なされる。ここで、各放置時間の電着電流密度を極大値に注目し図5に整理すると、図3と同じ特性であることがわかった。

図4 測定法 E, 試料 3 M

光強度: $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, 照射時間: 30 sec

図5 測定法 E

光強度: $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, 照射時間: 30 sec
 ○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3 M

酸化亜鉛のみの場合、照射前歴の回復には図3および図5から 30 分以上要することがわかるが、電気伝導度およびコロナ放電による表面帯電の測定¹⁾ から得た前歴の回復時間は、それぞれ 15 分~50 分および 5 分~15 分であった。これはこの測定法が試料を電着液中に浸すので、照射で脱離した酸素の酸化亜鉛への再吸着が妨害されるためであろう。

3・2・4 考察 この回復特性は、前述のように、照射によって酸化亜鉛-樹脂分散層に発生した電流担体の減衰に対応すると考え、発生担体の再結合が 2 次過程

$$j = n_0 / (1 + n_0 R t) \quad (1)$$

に従う⁸⁾として整理すると図3および図5はそれぞれ図6および図7のようになった。ここで j は電着電流密度、 n_0 は発生担体

8) N. N. Markevich, E. K. Putseiko, *Soviet Physics-Solid State* 5, 868 (1963).

図6 測定法 B～D

---: 裏面照射, —: 電着面照射

図7 測定法 E

光強度: 5×10^{-3} W/cm², 照射時間: 30 sec

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

(電子) 個数, R は定数, t は前照射中止後の暗所放置時間を表わす。

光照射により励起された伝導帯中の電子の増加の割合^{9,10)} は、酸化亜鉛のみの場合、吸着酸素の脱離および再吸着に支配されるとする

$$dn/dt = F + Pn_t - R_t n (N_t - n_t) - R_r n (n - n_t) \quad (2)$$

で表わされる。ここで

n : 任意時間における伝導帯中の電子濃度

F : 毎秒単位体積あたり価電子帯から伝導帯に励起される電子数

P : 化学吸着のために表面に捕獲された電子が熱的に酸素を脱離させて伝導帯に上がる確率

R_t : 伝導帯中の電子と価電子帯中の正孔の再結合確率

R_r : 酸素の酸化亜鉛への化学吸着確率

n_t : 表面吸着酸素濃度

N_t : 飽和吸着酸素濃度

である。

右辺の第2項は酸化亜鉛の化学吸着酸素に捕獲された電子が、熱的に伝導帯に戻る量を表わし、第3項は酸素の化学吸着に対する項、第4項は電子と正孔の再結合に関する項である。

光照射を続けた場合、右辺第2項は非常に小さくなり、発生した正孔は吸着酸素の電子と再結合する分を考慮し、正孔濃度を $p = n - (N_t - n_t)$ とすると(2)式は

$$dn/dt = F - R_t n (n - p) - R_r n p = F - n (R_t n + R_r p) \quad (3)$$

となる。光照射中は上記のように、正孔は化学吸着酸素の電子と再結合して酸素を脱離させるため $n \geq p$ である。先に述べたように微結晶酸化亜鉛の光導電性は主に表面酸素の吸着および脱離に支配されるから、再結合 $R_t n \gg R_r p$ すなわち fast process の項を無視すると(2)式は結局

$$dn/dt = F - R_t n^2 \quad (4)$$

となる。光照射中止後の電子濃度の減衰は(4)式から

$$n = n_0 / (1 + R_t n_0 t) \quad (5)$$

すなわち2次過程に従うことが導かれる。ここで n_0 は光照射中止前の電子濃度である。また、電着電流 j は伝導帯中の電子濃度 n に比例 ($j \propto n$) すると考えられ、(1)式は(5)式に対応する。

図6および図7から、いずれの方法による場合でもこの関係を満足していることがわかる。特に方法Eによるアルミニウム箔に塗布した試料では良い。方法BとかCの場合のように連続して電場を加えると、上述のような電場の効果によって減衰速度はおそくなっていく。

ところで、PPD と RB を共添加すると(図7)、光照射による回復が他の試料に比べ最も速く、RB 添加の場合は最もおそいことがわかった。このことは、減衰特性が(1)式に従うことから一般の時定数に対する定義は当たらないので、時定数を電流 j が初めの値の半分になる時間として定義し、時定数 τ が

$$\tau = 1 / (R_t \times n_0) \quad (6)$$

となることから、 $R_t \times n_0$ の値が添加分子種で異なると解される。図7から求めた n_0 , R_t および τ の相対値(酸化亜鉛のみの場合に得られた値を各々1とする)を表1に記載する。この減衰特性と電気伝導度測定¹⁾ またはコロナ放電による表面電荷の減衰測定¹⁾ から得られた特性との相関は今のところ明らかでない。

表 1

	n_0	R_t	τ
ZnO	1	1	1
+PPD+RB	0.54	6.5	0.142
+RB	1.64	0.28	2.21
3M	1.57	0.72	0.71

方法Eで測定した時に電着した銀の反射濃度と放置時間の関係を示すと、図8のようになり図3および図5に示したと同様の傾向が見られた。反射濃度は電着銀量に比例(後述)することから図6および図7で示した電流担体に対する2次過程に対応する特性が期待されるので、(1)式で $j \approx D$ (D は反射濃度) と置き、

図8 測定法 E

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

9) G. Wlerick, *Compt. rend.* 239, 257 (1954).10) K. W. Böer, H. Vogel, *Ann. Physik* 17, 10 (1955).

図9 測定法 E

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

$$D = n_0 / (1 + n_0 R/t) \quad (7)$$

として整理すると図9のようになり、この式を満足していることがわかった。

3.3 光強度依存特性

図10および図11は光強度を変えた場合の電着電流密度の時間変化を、方法Aで求めた結果である。いずれの光強度においても図2の裏面照射の場合の結果と同様の特性を得た。図11は図2の電着面側照射と同様の特性を示すことが予想されるが、電着時間が短いので電着電流の極大値は観測されない。

図12は方法Eにより3M試料を例にとって表わしてある。前照射時間は各30秒で一定である。電流密度はこの図からわかるように、いずれの光強度の場合でも1~2秒で極大に達し、以後電着時間の増大と共に減少する傾向がある。これは図4に示したと同様の特性である。またこれら極大値は前照射の光強度が強いほど大きな値を示すこともわかる。

図10 測定法 A (光強度依存性)

酸化亜鉛のみ裏面照射

図11 測定法 A (光強度依存性)

酸化亜鉛のみ電着面照射

図13には、図10および図11における電流密度の4分目の値を光強度に対し整理した。またRB添加の試料に対しても同様の測定を行なったのでその結果も併記した。

図14は図12における極大値を取って光強度依存性を示した。光強度依存性は方法Eにより酸化亜鉛のみ、RB添加およびPPDとRBの共添加試料についても測定を行なったので、それらの結果を整理し併記した。

上記の結果から、いずれの場合(図13および図14)も電着電流密度 j と光強度 I との間に

$$j = \alpha_j \times I^{\beta_j} \quad (8)$$

図13 測定法 E (光強度依存性)

---: 裏面照射, —: 電着面照射

○, ZnO 照射光フィルターなし, ▲: ZnO+RB 照射光 5770 Å

図14 測定法 E (光強度依存性)

照射光フィルターなし, 電着面照射

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

なる関係を得た。 α_j, β_j はそれぞれ定数である。ここで β_j は光強度に対する依存度を表わし、各試料についてこの値を求めると、図 13 から 0.66 (酸化亜鉛のみ、電着面側照射), 0.255 (酸化亜鉛のみ、裏面照射) および 0.25 (RB 添加、電着面および裏面照射), 図 14 から 0.82 (酸化亜鉛のみ), 0.62 (3 M), 0.55 (PPD + RB 共添加) および 0.4 (RB 添加) であり、電着電流密度 j の電着時間または前照射の光強度依存性は、これらの値からわかるように、いずれの測定法の場合にも酸化亜鉛のみの場合が最も大きく、RB 添加の場合が最も小さい。また、各光強度における電流密度は RB 添加の場合が他の試料に比べて最も大きく、この傾向は測定法 E による場合に顕著である。

ところで、光照射をつづけて電子濃度が平衡状態になった時には (3) 式は

$$F - R_t(N_t - n_t) \times n = 0 \quad (3)'$$

となる。光強度が弱い時は $n \ll N_t - n_t$ であるから (3)' から

$$n = \alpha F, \quad (\alpha = 1/R_t(N_t - n_t)) \quad (9)$$

となり、光強度に対し 1 次であり、一方光強度が強い場合は $n \gg N_t - n_t$ であるから (3)' から

$$n = \beta F^{1/2}, \quad \beta = 1/\sqrt{R_t} \quad (10)$$

となり、光強度の 1/2 乗に比例して伝導電子はそれぞれ増加する。したがって、図 13 の電着面側を照射した場合は、電子はただちに電解浴中の銀イオンに試料面上で捕えられるので 1/2 すなわち 0.5 に近い値を取るものと考えられるが、裏面照射の場合なぜこのように 0.5 よりも小さな値になるのかわからない。RB 添加の場合は、照射光の吸収が酸化亜鉛の固有吸収の外に長波長光でも起こるので、多分試料内部でも吸収があり、したがって光照射がどちらの面側からでもその差が小さいものと考えられる。

図 14 では、酸化亜鉛のみの場合は 1 に近い値を取ることから、光照射に伴う酸素の脱離がそれほど大きくないことを意味している。また、他の試料においては、添加物質が酸化亜鉛表面で永久的な表面準位 (吸着か反応により) を占めているため 0.5 に近い値を取るものと考えられる。

図 14 の電着電流の光強度依存性を、電着銀の反射濃度 D の面から整理すると図 15 のようになり、各試料について電着電流の場合と同様、次の関係を得た。

$$D = \alpha_D I^{\beta_D} \quad (11)$$

α_D, β_D はそれぞれ定数である。反射濃度の光強度依存性は酸化

図 15 反射濃度の光強度依存性

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3 M

亜鉛のみの場合、他の試料に比べて最も大きい。RB 添加の場合は電流密度が最も大きい (図 14) にもかかわらず反射濃度においては 3 M 試料より小さな値を示す。これは 3 M 試料が他に比べ試料面 (電着面) が平滑なので、乱反射による損失が少なく、大きな値を示すものと思われる。

ここで、(8) 式または (11) 式は、コロナ放電による表面電位の減衰の光強度依存性に対応した結果¹¹⁾ である。

3.4 前照射時間 (露光量) 特性

アルミニウム箔に塗布した試料に対し、測定法 E により電着電流の前照射時間依存性を調べた。

3 M 試料を光強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ の光で前照射したときに、試料を通して流れる電着電流密度の電着時間変化を示すと図 16 のようになる。各曲線はそれぞれ前照射時間を変えたときである。電流密度は光照射時間を変えたいずれの場合でも約 1~2 秒で極大に達し、その後は時間と共に減少する傾向がある。これら極大値は、

前照射時間を増すと伝導電子濃度と減衰電子濃度が平衡になるため一定値に近づくようになる。前照射時間を変えた時の電着電流密度を、これら極大値を取って図示すると図 17 になる。この図から、電着電流密度は酸化亜鉛のみの場合に比べ、RB 添加の場合は大きく、電気伝導度測定から得られた光電流の増大効果¹¹⁾ に対応している。PPD+RB の場合は最も小さい。また 3 M 試料の場合、飽和電流密度値は、酸化亜鉛のみの値に近いが、他の試料に比べて飽和に達する速度は速く、

図 16 測定法 E (前照射時間特性)
試料 3 M

図 17 測定法 E (電着電流密度の前照射時間特性)

光強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$
○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3 M

11) 井上, 横, 山口, 工化 66, 428 (1963).

約1分後には飽和に達する。したがって3M試料には光応答に対する増感処理が施されているものと思われる。

3.5 電着電流の“立ち上り”特性

ところで、3.2節で光照射の履歴回復が、光照射により発生した電流担体（酸化亜鉛の場合はほとんどが電子）の減衰に対応するとして2次過程に従うことを導いた。したがって光照射による電着電流の“立ち上り”が(4)式から

$$n = n_0 \tanh[(FR_t)^{1/2}t] \quad (12)$$

に従うことが予想される。そこで、先述の方法Aによる光強度依存性の結果（図10および図11）を(12)式で整理したのが図18および図19である。

図18 測定法A

裏面照射，試料 ZnO

図19 測定法A

電着面照射，試料 ZnO

これらから、電着面または裏面側いずれの照射に対しても(12)式の関係を満足する光強度があり、光強度が強い場合には露光量の少ない場合に、また光強度が弱い場合には露光量の多い場合にそれぞれこの関係式からずれてくる。こうした特性は、RB添加の場合にも現われるが、酸化亜鉛のみの場合よりもこの式によくあわなかった。

アルミニウム箔に塗布した試料の、測定法Eによる前照射時間特性の結果（図17）も当然(12)式に従うことが予想されるので、図17を書き直すと図20のようになった。縦軸は各試料の最大

図20 測定法E

光強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

図21 測定法E

光強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

電流値（光照射による飽和電流値に対応）に対して規格化した値を示す。酸化亜鉛のみの場合はこの関係に良く一致することは上述（図18および図19）の場合と同様であるが、他の試料においては“立ち上り”が明らかに二つの部分和の形になっている。ところが図17を両対数表示すると図21のように直線になり電着電流密度 j と前照射時間 t_{pre} との間に

$$j = A_j t_{\text{pre}}^{B_j} \quad (14)$$

なる実験式を得た。 A_j , B_j はそれぞれ定数で、酸化亜鉛の既存吸着酸素も含め、吸着分子種によって異なる。

さらにこの図から酸化亜鉛のみの場合、電着電流密度の露光量依存性は最も大きく、3M試料の場合は最も小さい。またRB添加の場合と、PPDとRBとの共添加の場合の露光量依存性はほぼ等しいことがわかった。これらのことから、前にも述べたように3M試料の場合は何らかの増感処理がなされていることがわかる。

このように電着電流の“立ち上り”が(12)式のような関係に簡単には従わない理由として、光強度を変化させたときに露光量の大小により、関係式からずれることから fast process が効いてきており無視できないことを意味している。また、吸着酸素と添加分子の間に何らかの相互作用があると思われるので、酸素の脱離により F および酸素の電子捕獲確率 R が時間的変化をするためと思われる。

試料への電着銀量は、電着電流に対応するものと思われるので、

図 22 測定法 E

光強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

図 23 測定法 E

光強度 $5 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$

○: ZnO, ●: ZnO+PPD+RB, ▲: ZnO+RB, △: 3M

電着銀の反射濃度の面からアルミニウム箔に塗布した場合の結果 (図 17) について調べ整理すると、図 22 のようになり図 17 と対応した特性が得られた。これを上記のように両対数表示すると図 23 のようになり、反射濃度 D_R と露光時間 t_{pre} との間に (14) 式と同様な関係、

$$D_R = A_D t_{pre}^{B_D} \quad (15)$$

を得た。 A_D , B_D はそれぞれ定数で (14) 式におけると同様、添加物質種によって異なる。3M 試料の場合の反射濃度は測定した前照射時間範囲では他の試料に比べ最も高い値を示した。このことは前述のように平滑な電着面を有し、乱反射による損失が少ないためと思われる。したがって反射濃度と電着電流密度との間には、たとえば照射時間 100 秒における D_R と j との間に見られる不一致のとおり、一義的な関係は見られなかったが、同一種類の試料におけるジチゾン分析から得られた電着銀量と反射濃度との間には、それぞれ直線関係が見られた。この関係を 3M 試料を例に取って図示すると図 24 のようになる。ところで、こうした測定法による電着銀の電着効率を調べることは酸化亜鉛の暗および光電流測定から得られた結果¹¹⁾と対比して、導電性を調べる上で必要なことと思われるので、その面からも調べた。図 25 は図 16 における試料を例に取り電流密度から求めた電着銀量の理論値とジチゾンによる分析値とを記載した。これらの値の比較から電着銀の電着効率は約 98% であった。この関係を両対数表示すると図 26 のようになり、電着銀量 p と前照射時間 t_{pre} との間

図 24 反射濃度と電着銀量の関係

試料 3M

図 25 試料 3M

●: 理論値, ▲: 実測値

図 26 試料 3M

●: 理論値, ▲: 実測値

$$p = A_p t_{pre}^{B_p} \quad (16)$$

になる関係式を得た。 A_p , B_p はそれぞれ定数であり、電着電流密度または反射濃度の前照射時間依存性から得られた関係に対応している。

3・6 添加物質の影響

これまで述べた中で、PPD または RB を単独あるいはこれらを共添加した場合は酸化亜鉛のみに比較して種々異なった挙動を示した。光電導測定¹¹⁾において、酸化亜鉛に電子親和性物質たとえば無水マレイン酸、無水フタル酸、パラクロルアニルあるいはヨウ素などを添加した場合、あるいはこれら物質と RB とを共添加した場合、光照射時における光電流は酸化亜鉛のみの場合に比べ著しく増大し、光照射中止後の電流減衰速度が酸化亜鉛のみの場合に比べ著しくおそくなることはわかっている。したがってこれら物質を添加することにより増感効果を認めたと同時に光に対

図 27 測定法 E

○: ZnO, ■: ZnO+RB+I₂ (0.3 mol%), □: ZnO+I₂ (0.3 mol%)
△: ZnO+I₂ (0.03 mol%)

する記憶効果も認められた。特にヨウ素を添加すると光照射記憶効果は他の物質を添加したものにくらべて大きかったので、電着法にも同様の効果を期待してヨウ素 (0.03 mol% または 0.3 mol%) おいてを単独添加した試料, およびヨウ素 (0.3 mol%) と RB (0.003 mol%) を共添加した試料について、電着電流密度の前照射時間依存性を方法 E により調べた結果が図 27 である。この図から各試料については図 21 で得られたと同様の関係式 (14) を得たが、電着電流密度はヨウ素を添加することによって酸化亜鉛のみの場合に比べて著しく小さく、光電流測定から期待された効果は得られなかった。また、これらの試料について電着電流密度の前照射中止後の放置時間依存性を調べた結果が図 28 である。この図からもわかるように電着電流密度は酸化亜鉛のみの場合に比べて著しく小さく、前照射に対する履歴 (記憶) の回復が速く、たとえばヨウ素 0.03 mol% 添加試料では 1 分以内に回復し、電着電流はほとんど観測できなかった。図 27 および図 28 に示した結果は、いずれも光電流測定から得られた結果と異なっている。この差は測定法の違いによるためと思われるが、どのような作用によるのか今のところ明らかでない。

ところで RB を添加した場合、RB の吸収光領域 (550~600 mμ) で光電流が増減されることは良く知られているが、その光で照射した場合に電着法ではどのようになるかを調べるために、酸化亜鉛のみの試料に対して行なったと同じように、方法 E 以外の方法で測定を行ない、その結果の一部はすでに図示した。その結果、光電流測定で観測されるように、電着法においても色素増感されることがわかったが、光強度依存性 (図 13) で観測された

図 28 前照射の回復特性

A: ZnO+I₂ (0.3 mol%)+RB (0.003 mol%), B: ZnO+I₂ (0.3 mol%), C: ZnO+I₂ (0.03 mol%)

図 29 試料: ZnO+RB (0.03 mol%)

照射光: 5770 Å, 光強度: 1×10^{-2} W/cm²
---: 裏面照射, —: 電着面照射

ように、酸化亜鉛のみで示される結果との間に差が生ずる。このことは酸化亜鉛の固有吸収光 (約 380 mμ) による伝導機構と RB の吸収光による伝導機構との違いに基づいているが、さらに方法 C による場合図 29 に示すように、光照射後の電着電流の減衰を (1) 式で整理した場合、照射がどちらの面であってもその電流密度はほとんど一致した。この一致は、酸化亜鉛のみの場合には吸収光が紫外部の光であるため試料のほとんど表面近傍で吸収されるため照射面の違いによって差が生ずるが、RB 添加の場合は照射光が試料のかなり内部まで入り込んでいけるために差がでてきにくいからであろう。このことは図 13 の光強度依存性においても同様であろう。

このように添加物質の影響が添加する物質が電子親和性、電子供与性あるいは色素またはこれらの共添加によって異なることは、光電流またはコロナ放電による表面電位の測定から得られた結果¹⁾と同様であった。