

高感度紫外光電子分光によるポリエチレン自立膜のギャップ内準位の直接観測と帯電シミュレーション

星川 瑠菜^{*,1}, 山口 雄生^{*}, 久保 那緒斗^{*},
吉澤 雅弘^{*}, 大原 正裕^{*}, 中澤 遼太郎^{*}, 石井 久夫^{*,**,* **}

(2024年2月29日受付; 2024年7月11日受理)

Direct Observation of In-Gap States of a Polyethylene Self-Standing Film by High-Sensitivity Ultraviolet Photoemission Spectroscopy and a Simulation of its Charging

Runa HOSHIKAWA^{*,1}, Yuki YAMAGUCHI^{*}, Naoto KUBO^{*},
Masahiro YOSHIZAWA^{*}, Masahiro OHARA^{*}, Ryotaro NAKAZAWA^{*} and Hisao ISHII^{*,**,* **}

(Received February 29, 2024; Accepted July 13, 2024)

The triboelectric charging phenomenon of insulating polymer materials has been known for a long time and is familiar in our daily lives. However, its charging mechanism has not been clarified, and various models have been proposed. We specifically focused on models where charging occurs because of electron transfer from/to in-gap states locating in band gap. To investigate the effect of in-gap states on charging, we measured the gap states of polyethylene (PE) self-standing film using constant-final-state photoemission yield spectroscopy (CFS-YS). The observed spectra clearly demonstrate the existence of in-gap states, and their density-of-states (DOS) are almost exponential function of the binding energy. Based on the obtained DOS of the in-gap states, a simulation of the charging in thermal equilibrium suggests that the density of in-gap states is enough to explain the tribo-charging properties in literature by electron transfer model.

1. はじめに

物質同士の接触による帯電は、異なる二つの物体を接触または摩擦することによって、一方の物質から他方の物質に電荷が移動する現象である。このような接触/摩擦帯電現象は金属/金属、金属/絶縁体、絶縁体/絶縁体などさまざまな界面で生じる物理現象である¹⁾。特に絶縁性高分子の帯電現象は静電気火災や絶縁破壊、粉じん爆発を引き起こす可能性があり、工業的に悪影響と見なされている。一方で、レーザープリンタや電子写真などの印刷技術にも

広く応用されている。さらに、近年では摩擦帯電現象を利用したナノ発電機が開発され、新たなエネルギー源として注目されている²⁾。このように摩擦帯電現象はさまざまな分野で重要だが、その基本的な帯電機構に関してはいまだ統一した見解が得られていない。現状では複数のモデルが提案されており、「物質・イオン移動モデル」と「電子移動モデル」の二つに大別される¹⁾。前者は、接触や摩擦によって帯電した物質やイオンが移動することで帯電するというモデルであり、帯電水侵入モデルなどが提案されている³⁾。後者の電子移動モデルは、電子が物質間を移動することで帯電するというモデルである。

電子移動モデルは有力なモデルであるが、その裏付けとなる電子準位の存在が問題となっている。絶縁性高分子の最高被占有軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギーギャップが広く、一般にイオン化エネルギーは大きく、電子親和力は小さい。このため HOMO や LUMO を介した電子移動は考えにくい。別の可能性としてエネルギーギャップ内に微弱な状態密度 (DOS) を持つギャップ内準位を利用して電荷が移動することが考えられる。このような帯電メカニズムを議論するためには、絶縁体のギャップ内準位を直接観測し、帯電を説明し得るだけの DOS が存在するかどうかを検証することが望まれる。

ポリエチレン (PE) はもっとも基本的な構造を持つ絶

キーワード: ポリエチレン, 光電子分光, 接触帯電, ギャップ内準位

* 千葉大院融合理工

(〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)
Graduate School of Science and Engineering, Chiba University,
1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522, Japan

** 千葉大先進

(〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)
Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho,
Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522, Japan

*** 千葉大 MCRC

(〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)
Molecular Chirality Research Center, Chiba University, 1-33,
Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522, Japan

¹ runa.h.200203@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.34342/iesj.2024.48.5.195>

緑性高分子である。良好な絶縁材料として広く利用されており、絶縁特性を理解する上でも、摩擦帯電や絶縁耐性などの研究が古くから行われている。そのギャップ内準位に関しても、40年ほど前に村田らが光電子収量分光 (PYS) によって実測し、その存在は報告されていた⁴⁾。PYS では試料に照射する励起光エネルギー ($h\nu$) を変えながら測定を行い、試料表面から放出される光電子の収量を励起光エネルギーの関数として計測する手法である。放出光電子の速度分布を計測する光電子分光 (PES) では占有準位の DOS 分布を直接測定できるが、PYS の場合は速度選別をしないため DOS 分布自体を決定することができない。そのため、村田らの実験ではギャップ内準位の存在は明らかにできたものの、定量的な状態密度評価は行えていなかった。電子移動モデルを検証するためには、絶縁性高分子のギャップ内準位の有無だけでなく、その DOS を定量的に評価し、実際の摩擦帯電や接触帯電量を説明し得る状態数があるかどうかを検証することが必要不可欠となる。

物質の占有準位の DOS を決定できる PES は有力な手法であるが、測定感度に問題があり、ギャップ内準位を測定するのは容易ではなかった。トラップ準位などのギャップ内準位は非常に状態数の少ない電子状態であり、光電子信号が微弱でバックグラウンドに埋もれてしまう。そのため、従来の PES ではギャップ内準位のシグナルを検出することは困難であった。ギャップ内準位を直接観測する先駆けとして、上野らのグループが高感度紫外光電子分光装置を開発した^{5,6)}。この装置では単色化した HeI 光源を用いることでサテライトピークやノイズを除去し、さまざまな有機物のギャップ内準位の観測に成功している。

しかしながら、絶縁体試料に対する PES 測定の適用は測定中の試料帯電の影響から依然として困難となっている。光電子放出に伴い試料表面に発生した正孔が試料の高絶縁性のために表面に残留するため、試料帯電が生じ、スペクトルに歪みが生じたり、光電子放出を抑制したりしてしまうなどの問題が生じてしまうからである。また、通常の PES 測定で用いる光源は光子密度が大きいので、十分なシグナル強度が得られるものの、結果として放出光電子数が多くなってしまったため試料帯電を助長してしまう。したがって、試料帯電の影響を抑制し絶縁性試料に適用するためには、試料の薄膜化 (数 nm 程度) や放出光電子数を制限するなどの工夫が必要となる。

最近われわれは、試料帯電を抑制しながら、より正確にギャップ内準位を測定するため、励起波長依存型高感度紫外光電子分光法 ($h\nu$ -dependent HS-UPS) を開発した^{7,8)}。通常の UPS では単一の励起光エネルギーを用いて価電子帯領域からバンドギャップ領域にかけて全ての領域を1度

に測定するのに対し、 $h\nu$ -dependent HS-UPS は $h\nu$ を変えながら適宜 HS-UPS 測定を行う。 $h\nu$ を小さくしていくことで最終的にギャップ領域のみからの光電子放出を観測することになるので、高エネルギースペクトルに現れるバックグラウンドに埋もれることなくギャップ内準位のシグナルを観測することができる。さらに、励起光のエネルギーが低いため、余剰な2次電子放出を抑えることができる。そのため絶縁体などに適用しても試料損傷や試料帯電の可能性は低い。

以前われわれは、この $h\nu$ -dependent HS-UPS を用いて、ITO 基板上に成膜した 15 nm の膜厚の Nylon6-6 薄膜の電子状態の測定を行い、実際の帯電量を説明し得るだけの DOS がギャップ内に存在しているかを調べた⁹⁾。Nylon6-6 と金属の接触帯電に関する先行研究では、Nylon6-6 膜を仕事関数の異なる金属電極に接触させ、表面電荷密度を測定し、帯電量は接触電位差に対しおおむね比例することが報告されている¹⁰⁾。この比例関係を再現しようと、膜内に電荷が侵入する深さと一様な電荷密度分布を仮定し、実測の DOS に基づいて帯電量計算を行った。その結果、侵入長を仮定すると、大まかに帯電量を再現できたものの、その線形性を再現することは困難だった。この帯電量計算には二つの問題点がある。一つ目は、帯電を抑制するために試料を薄膜化していることである。 $h\nu$ -dependent HS-UPS を用いて放出光電子数を制限しているが、実用的に使用されている数 μm を超える膜厚の絶縁体では測定中に試料帯電が生じてしまうため、nm オーダーの薄膜化が必要であった。しかし、実測の表面電荷密度の報告は μm オーダー以上の厚膜で測定したものである。真空蒸着法やスピンキャスト法によって成膜したモデル薄膜と延伸処理などで成膜した自立膜では電子構造が異なる可能性がある。より正確な帯電量を再現するためには、 μm オーダーの自立膜の電子構造を実測し、帯電量計算に取り入れる必要がある。二つ目は DOS を基に帯電量を再現するために、膜内に電荷が侵入する深さと一様な電荷密度分布を仮定しなければならなかったことである。帯電量を計算する上で非常に重要である電荷の侵入深さについては未だ明確な報告がなされおらず、1 nm から数 μm とかなり幅広い領域で議論されている¹¹⁾。さらに、帯電層内で一様に帯電しているとは考えにくく、表面電荷密度は電荷の受け渡しが容易な金属と接触している表面部分に多くあると考えられる。より正確な帯電量を再現するためには、電荷の侵入深さと一様な電荷密度分布の二つの仮定を除去した帯電量計算を行う必要がある。

そこで本研究では、代表的な絶縁材料である PE 膜に対して、 $h\nu$ -dependent HS-UPS を改良した一定終状態光電子

収量分光 (CFS-YS) を用いてギャップ内準位を含む DOS を定量的に評価した. 特に, 数 μm を超える膜厚の実用的な自立膜に対して, ①低エネルギーの励起光の使用により放出光電子数を制限し, ②試料配置を工夫して測定中の試料帯電による電位シフト抑制することで, 電子構造の観測を試みた. 得られた DOS を基に熱平衡状態での電位・電荷分布シミュレーションを行い, 電子移動モデルを議論する上で十分な量のギャップ内準位が存在するかを議論した.

2. 実験

測定試料である PE 膜はインフレーション法¹²⁾で膜厚 10 μm に成膜したもの (東和化工株式会社, 高密度ポリエチレンフィルム) を使用した. PE 膜の背面に銀ペーストを塗布し, サンプルホルダーに貼り付けた. 銀ペーストを塗布することで, PE 膜と金属を接着させキャパシタンスを大きくし, 電子分光測定時に試料表面が帯電した際の電位シフトを軽減できる¹³⁾. 試料作製後は速やかに電子分光装置に導入し, $h\nu = 8.5 \text{ eV}$ から $h\nu = 1.5 \text{ eV}$ の範囲で 0.05 eV ごとに $h\nu$ を変化させながら測定を行った. $h\nu$ -dependent HS-UPS 装置は測定チャンバーとモノクロメーターで構成されている. モノクロメーターには D_2 ランプ (浜松ホトニクス, L1835) と Xe ランプ (ウシオ電機, UXL-500 D) の2種類の白色光が取り付けられており, 反射鏡を用いてエネルギーの範囲によって使い分けている. 測定の際には, 白色光をゼロ分散型ダブルモノクロメーター (分光計器, BIP-M25-GTM) で分光した励起光として用いており, 迷光成分は大幅に軽減されている. 迷光を除去することでバックグラウンドを抑制し高感度な測定が可能となっている. $h\nu$ -dependent HS-UPS では励起光のエネルギー $h\nu$ を少しずつ小さくしながら繰り返し測定を行っていく. 得られた各スペクトルを入射光量で規格化し, 二次電子ピーク近傍の一定の終状態への光電子放出強度をプロットする CFS

法で解析することで, DOS を評価することができる¹⁴⁾. 本研究では, CFS-YS という手法を用いて, 特定の運動エネルギーを持つ電子のみの収量を測定することで, DOS の評価を行った. $h\nu$ -dependent HS-UPS では, それぞれの励起光でスペクトルを全て測定する必要があったのに対し, CFS-YS ではそれぞれの励起光で1点で溜め込んで測定できるため, 弱い構造を S/N よく測定できる. 2次電子のカットオフを明瞭に測定するため試料に -50 V 印加し, 光電子を加速させて測定した. 測定の前後的表面電位のシフトは 0.1eV 以下であり, スペクトルに大きな歪みが生じていないことから, 測定中の試料帯電による影響は小さいと推測できる.

3. シミュレーションモデル

図1に仕事関数が ϕ の金属と絶縁体が接触し, 熱平衡状態になるまでの概念図を示す. 絶縁体のギャップ内準位が電荷中性準位 (Charge Neutrality Level | CNL) まで占有されているとし, CNL が金属のフェルミ準位よりも上に位置している場合, 金属と絶縁体が接触すると, 絶縁体から金属への電荷移動が起こる. ギャップ内準位上端から徐々に電荷移動が起こり, 熱平衡状態になったときに電荷移動が終了する. 熱平衡状態での電荷分布を定量的に評価するために, M. Oehzelt らの有機半導体向けの静電モデルを用いた¹⁵⁾. 彼らは HOMO と LUMO の DOS をガウス関数分布で近似し, 金属/有機界面における熱平衡状態での電位・電荷密度分布シミュレーションを行った. このシミュレーションでは, 初めに電位分布を仮定し, それを基に電荷密度分布を求め, その電荷密度分布から電位分布を求めることを繰り返す自己無撞着法で計算する. まず, 電荷密度分布を求める式について説明する. 熱平衡状態に達したときの電荷分布を定量的に評価するために, 有機膜を厚さ Δz の層に離散化し, 各層の電荷密度分布 $\rho(z)$ を以下の

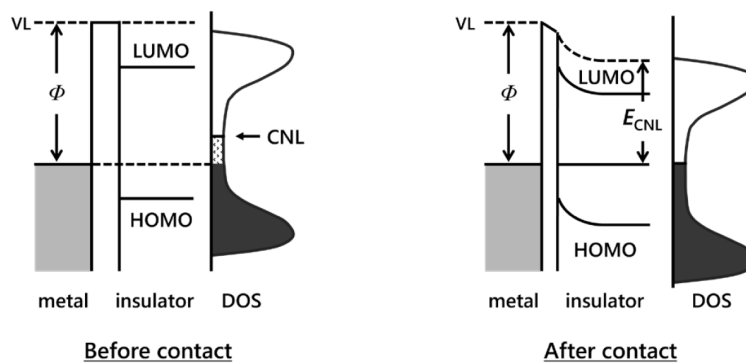


図1 仕事関数 ϕ の金属と絶縁体の接触前後のエネルギー準位の概念図. ギャップ内準位の上端から電荷移動が起こり, 熱平衡状態に達すると電荷移動が終了する.

Fig.1 Conceptual diagram of the energy level alignment between an insulator and a metal with work function ϕ before and after contact. Charge transfer from the upper part of in-gap states occurs, and charge transfer ends when thermal equilibrium is reached.

ように積分して計算する.

$$\rho(z) = -e \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} D_H[E + eV(z)] \cdot [1 - f(E)] dE - \int_{-\infty}^{\infty} D_L[E + eV(z)] \cdot f(E) dE \right\} \quad (1)$$

ここで, e は正の値を持つ素電荷, D_H は占有準位の DOS, D_L は非占有準位の DOS である. また, $f(E)$ はフェルミディラック分布であり, 温度を 300 K と設定した. 式(1)の括弧内の最初の積分は占有 DOS 中に発生する正孔数, 2 番目の積分は非占有 DOS 中に生じる電子数である. 次に電位分布を求める式について説明する. 離散化した各層の電位分布 $V(z)$ を以下の 1次元ポアソン方程式を解くことで求める.

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{e\rho(z)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2)$$

ここで, ϵ_0 は真空の誘電率, ϵ_r は有機膜の比誘電率である. 式(2)は Dirichlet 境界条件 [$V(0)=0$] と Neumann 境界条件 [$V(d)=0$] の初期境界条件を用いて解く. 自己無撞着法で式(1)と式(2)を繰り返して, 電荷密度の差が 1層・1平方メートル当たり 1電子未満になるまで計算を行った.

本研究ではガウス関数分布の代わりに, CFS-YS で実測されたギャップ内準位を含む DOS 分布を用いたシミュレーションを試みた¹⁶⁾. シミュレーションを行うためには, 価電子帯領域と伝導帯領域の DOS が必要だが, 伝導帯領域のギャップ内準位の直接観測は困難である. そこで CNL を定め, 金属のフェルミ準位と CNL が一致したときに電荷の移動が起こらないと仮定し, シミュレーションを行う. すなわち, 式(1)を以下のように修正する.

$$\rho(z) = -e \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} [E + eV(z)] \cdot [1 - f(E)] dE - \rho_{CNL} \right\} \quad (3)$$

ここで, ρ_{CNL} は定数であり, 金属のフェルミ準位と CNL が一致したときの正孔密度とする. 式(2)の非占有 DOS 中の電子数を求める 2 番目の積分を ρ_{CNL} として定数で置くことで, 実測の価電子帯領域のみでのシミュレーションが可能となった. CFS-YS で測定した DOS においては占有電子数分布をみているため, 実際の状態数はこれよりも多い可能性が考えられる. そのため, シミュレーションで推定された帯電量は少なく見積もられている可能性がある. ただし, 本研究の目的は, 帯電現象を説明し得る DOS がギャップ内に存在するかを調べることであるため, 帯電量を少なく見積もることは結論には影響を与えない.

4. 結果および考察

4.1 PE膜の状態密度分布

図2にPE膜のCFS-YSスペクトルから見積もったDOS

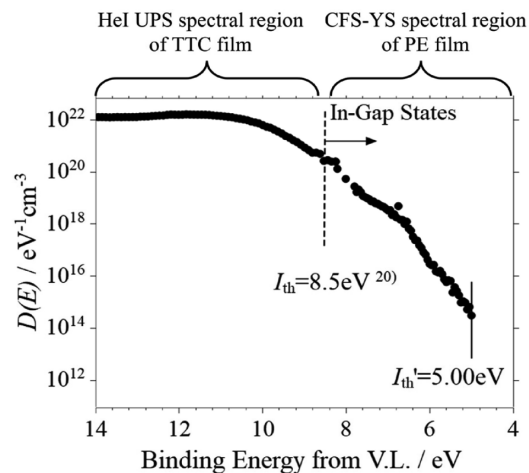


図2 TTC 薄膜の He I スペクトルと PE 膜の CFS-YS スペクトルを接続することで推定した DOS の片対数プロット

Fig.2 Semi-log plot of DOS distribution estimated by connecting the HeI spectrum of TTC film and CFS-YS spectrum of PE film.

を片対数プロットした結果を示す. CFS-YS 測定では 2 次電子のカットオフから 0.7 eV の運動エネルギーで固定し, 収量スペクトルを測定した. CFS-YS スペクトルの DOS への変換は, DOS に変換した HeIUPS スペクトルに CFS-YS スペクトルの共通部分を接続することで行った. しかしながら, PE 膜は He I 共鳴線 ($h\nu = 21.2$ eV) の強い光では試料帯電や試料損傷の影響により測定ができず, He I UPS スペクトルを得ることが困難であった. そのため, 代わりに PE のモデル化合物であるテトラテトラコンタン (TTC | $C_{44}H_{90}$) 薄膜を用いて, He I UPS 測定を行った^{17,18)}. TTC 薄膜は ITO 基板上に真空蒸着により 20 nm 成膜したものであり, 薄膜化することで He I UPS 測定による試料帯電の影響を抑制できる. TTC を使用した理由は, TTC は PE と同等のバンド幅を持つと考えるためである. 重合度が 10 以上あればオリゴマーとポリマーのバンド幅に大きな違いはないと言われており, TTC は 22 個の単位からなるため PE と同等のバンド幅を持つと考えられる¹⁹⁾. He I UPS スペクトルの DOS への変換は, スペクトルの HOMO 領域 ($E_b = 4 - 16$ eV) の積分強度を, 分子軌道計算 (Gaussian09 B3LYP/DFT6-31G) から見積もった TTC 一分子の状態数, および単位格子内の分子数で規格化することで算出している. スペクトルの立ち上がりから PE 膜のイオン化エネルギー I_{th} を 8.0 ± 0.4 eV と見積もった. スペクトルの立ち上がりが不鮮明であるため, I_{th} を明確に定めることは困難であったが, 文献²⁰⁾によると PE の I_{th} は 8.5 eV とされているので, 大まかに一致していることが確認された. また, I_{th} よりも低 E_b (バンドギャップ領域) から光電子放出が検出されていることがわかる. この低 E_b 側からの光電子放出は PE 膜のギャップ内準位に由来するものであり, その

立ち上がりから PE 膜のギャップ内準位の立ち上がりエネルギー I_{th} を 5.00 eV と見積もった。さらに、ギャップ内準位に関してはおおむねエネルギーの指数関数で減衰する DOS 分布が観測されている。これは多くの有機・無機半導体に見られる裾準位と考えられる。これらのギャップ内準位に存在している電子が、帯電時の電子移動に関与していると推測される。ただし、この測定は真空状態で実施され、水分子の影響を受けないため、帯電水モデルを否定するものではない。

4.2 状態密度分布に基づく帯電量の評価

次に、実測した DOS に基づいて熱平衡状態での帯電シミュレーションを行った。帯電量を計算する上で CNL は非常に重要なパラメーターであるが、さまざまな金属と接触させ帯電量の変化をみる実測の報告では CNL は明確に定まっていないのが現状である。そのため、本モデルでは実測の帯電量が仕事関数に対して比例関係であると仮定し、帯電量が 0 になる点を求めることで CNL を推定した。PE 膜の実測の帯電量から等価の仕事関数を見積もると約 6 eV と報告されている²¹⁾。これが CNL に対応するとして、6 eV 程度のいくつかの CNL を仮定し帯電量計算を行った。図 3 に膜厚 10 μm の PE 膜の全帯電量と金属の仕事関数との関係を示す。図中のプロットは文献より引用した金属の仕事関数に対する PE 膜の実測の帯電量である²¹⁾。CNL を 6.3 eV とした場合の計算結果が実測値と大まかに一致していることが確認できる。文献値から推定した CNL で実測の帯電量を大まかに再現することができた。熱平衡状態でのシミュレーションを行うことで、今まで仮定せざるを得なかった膜内に電荷が侵入する深さと一様な電荷密度分布を仮定せずに実際の帯電量を再現することができた。この

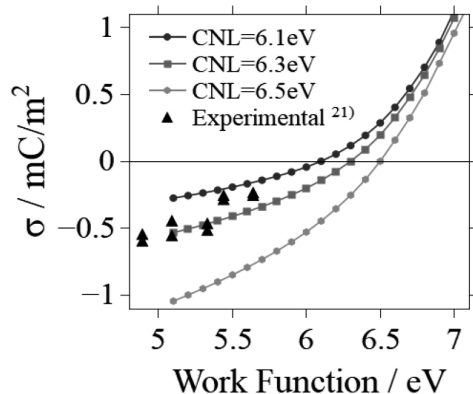


図 3 実測した DOS 分布を用いて計算された表面電荷密度 (σ) を金属の仕事関数に対する関数として示す。電荷中性準位はいくつかの値を仮定した。

Fig.3 Calculated surface charge density (σ) by using the observed DOS distribution is shown as a function of work function of the metal. Several values of Charge Neutrality Level were assumed.

結果は帯電現象を説明する上で十分な量のギャップ内準位が存在していることを示す。しかし、このシミュレーションでは熱平衡状態を仮定しているが、絶縁体材料は伝導性の低さや電子トラップにより熱平衡状態が達成されていない可能性がある。したがって、より正確に帯電量を計算するためにはキャリアの移動を考慮したシミュレーションを行う必要があり、今後のさらなる研究の発展が期待される。

5. まとめ

本研究では、CFS-YS を用いてもっとも基本的な構造を持つ 10 μm の膜厚の PE 自立膜の電子構造を直接観測した。PE 膜のギャップ内準位を観測することができ、これらの準位に存在している電子が、帯電時の電子移動に関与していると推測される。さらに、測定により得られた DOS に基づいて熱平衡状態での帯電シミュレーションを行い、過去に実測された PE 膜の帯電量を再現できることも示した。以上の結果は、摩擦帯電現象の電子移動モデルを議論する上で、十分な量のギャップ内準位が存在していることを示している。

6. 謝辞

本研究を進めるに当たって、PE 試料を提供くださった東和化工株式会社様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) S. Matsusaka, H. Maruyama, T. Matsuyama and M. Ghadiri: Triboelectric charging of powders: A review. *Chem. Eng. Sci.*, **65** (2010) 5781
- 2) F.-R. Fan, Z.-Q. Tian and Z. Lin Wang: Flexible triboelectric generator. *Nano Energy* **1** (2012) 328
- 3) 平賀祐二, 佐藤優太, 星野勝義: 日本画像学会標準キャリアと高分子フィルムの摩擦帯電特性及び帯電水侵入モデルを用いた帯電特性の解釈. *日本画像学会誌*, **52** (2013) 252
- 4) S. Kittaka and Y. Murata: Photoelectric Emission and Contact Charging of Vacuum-UV Irradiated Polymers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18** (1979) 515
- 5) T. Sueyoshi, H. Fukagawa, M. Ono, S. Kera and N. Ueno: Low-density band-gap states in pentacene thin films probed with ultrahigh-sensitivity ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **95** (2009) 183303
- 6) F. Bussolotti, S. Kera, K. Kudo, A. Kahn and N. Ueno: Gap states in Pentacene Thin Film Induced by Inert Gas Exposure. *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 267602
- 7) T. Sato, H. Kinjo, J. Yamazaki and H. Ishii: $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ level detection of density of states of a p-type polymer by hv-dependent

- high-sensitivity ultraviolet photoemission spectroscopy. *Appl. Phys. Express.*, **10** (2017) 011602
- 8) 中澤遼太郎, 渡邊研太, 田中有弥, 石井久夫: 高感度紫外光電子分光法を用いた有機・無機半導体のギャップ内準位の直接観測と評価. *IEICE Technical Report, SDM2022-11* (2022) 51
- 9) T. Sato, K. R. Koswattage, Y. Nakayama and H. Ishii: Density of states evaluation of an insulating polymer by high-sensitivity ultraviolet photoemission spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **110** (2017) 111102
- 10) D. K. Davies: Charge generation on dielectric surfaces. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2** (1969) 1533
- 11) M. W. Williams: Triboelectric charging of insulating polymers—some new perspectives. *AIP Advances*, **2** (2012) 010701
- 12) A. Gaspar-Cunha, J. A. Covas and J. Sikora: Optimization of Polymer Processing: A Review (Part I—Extrusion). *Materials*, **15** (2022) 384
- 13) Y. Nakayama, S. Machida, D. Tsunami, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Noguchi and H. Ishii: Photoemission measurement of extremely insulating materials: Capacitive photocurrent detection in photoelectron yield spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 153306
- 14) L. Korte and M. Schmidt: Investigation of gap states in phosphorous-doped ultra-thin a-Si:H by near-UV photoelectron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354** (2008) 2138
- 15) M. Oehzelt, N. Koch and G. Heimel: Organic semiconductor density of states controls the energy level alignment at electrode interfaces. *Nat Commun*, **5** (2014) 4174
- 16) 星川瑠菜, 山口雄生, 久保那緒斗, 吉澤雅弘, 大原正裕, 中澤遼太郎, 石井久夫: 高感度紫外光電子分光で実測したギャップ内 DOS を用いた絶縁性高分子の帯電シミュレーション. *応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集*, **11-055** (2023)
- 17) Y. Yamaguchi, K. Shimizu, A. Matsuzaki, D. Sano, T. Sato, Y. Tanaka and H. Ishii: Gap States of a Polyethylene Model Oligomer Observed by Using High-Sensitivity Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. *IEICE Transactions on Electronics*, **E102.C** (2019) 168
- 18) 山口雄生, 清水康平, 佐野大輔, 松崎厚志, 田中有弥, 上野那美, 森澤勇介, 石井久夫: 波長掃引型低エネルギー高感度電子分光と深紫外線吸収分光によるポリエチレン化合物薄膜のギャップ内準位の観察. *応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集*, **11-126** (2019)
- 19) 関一彦: Photoelectron Spectroscopy of Polymers., in *Optical Techniques to Characterize Polymer Systems* (H. Bassler ed.), Elsevier (1989)
- 20) M. Fujihira and H. Inokuchi: Photoemission from polyethylene. *Chemical Physics Letters*, **17** (1972) 554-556
- 21) J. Lowell: The electrification of polymers by metals. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9** (1976) 1571