T2R2東京工業大学リサーチリポジトリ Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

論題(和文)	│ │ 光第2次高調波発生(SHG)による摩擦発電の電荷と双極子の評価
Title(English)	Probing electronic charge and dipolar charge in tirboelectric generator by using optical second-harmonic generation
著者(和文)	田口大, 間中孝彰, 岩本光正
Authors(English)	Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto
出典(和文)	電子情報通信学会論文誌. C, エレクトロニクス, Vol. J103-C, No. 9, pp. 395
Citation (English)	
Citation(English)	, Vol. J103-C, No. 9, pp. 395
光行日/Pub. date	, Vol. J103-C, No. 9, pp. 395 2020, 9

招待論文-

光第2次高調波発生(SHG)による摩擦発電の電荷と双極子の評価

田口 大[†] 間中 孝彰[†] 岩本 光正^{†a)}

Probing Electronic Charge and Dipolar Charge in Triboelectric Generator by Using Optical Second-Harmonic Generation

Dai TAGUCHI[†], Takaaki MANAKA[†], and Mitsumasa IWAMOTO^{†a)}

あらまし 近年,新材料開発と電子回路の省エネルギー化が急ピッチで展開されるなか,ものとものを擦り合わせたときに発生する摩擦電気が,新しいエネルギー源として注目されています.すなわち,摩擦発電として, その位置づけが一新されています.摩擦発電のミクロな起源は,正負の電荷の移動と双極子の配向です.この二 つのミクロな摩擦電気の起源と発電の関係を明確化することが大切です.本論文では摩擦発電中の電荷の移動と 双極子の配向を評価する手法について,従来の電気的測定法を引きながら,新しい方法の光第2次高調波発生 (SHG)法を紹介します.

キーワード 誘電分極,光第2次高調波発生 (SHG),摩擦発電,配向オーダーパラメータ,界面

1. まえがき

ものとものを擦りあわせたときに摩擦電気がつくら れることは古くからみられます[1]~[5]. 摩擦の呼び 名が摩(さす)ると擦(こす)るから成るように、力 学エネルギーを電気エネルギーに変換することがで きます。静電気としての摩擦電気は、摩擦したところ に発生した電気がしばらくそこに留まることで現れ ます[6]~[12]. 冬にセーターを脱ぐときにパチパチと 音として聞こえたり,衣服が肌にまとわりついたり, 日々の生活で煩わしさを引き起こすこともしばしば です. 写真フィルムにスタチックマークと呼ばれる不 良を生じるなど、産業で問題となることも知られてい ます. 様々な場面でのこうした困難を解決する工夫が 行われてきました[13]~[15]. どのくらいこれらの工 夫が効いているのかを確かめたり、どのくらい効けば 十分なのかをわかるようにすることも大切です[16]~ [18]. 日本工業規格(JIS)で静電気を評価する方法が 規格化されています[19], [20]. 摩擦電気を目で見える ようにする手法も知られています [21], [22]. ナノ粒子 などの新材料の研究開発により、新しい領域も広がっ

ています[23]~[26]. 理論的にも従来のエネルギーバ ンド理論による研究[27]~[29]に加えて,計算機によ る研究も進められてきました[30]~[34].

一方で、最近、静電気としての摩擦電気ではなく、 摩擦電気をエネルギー源として積極的に利用する研 究が活発化しています.ナノ構造をもつフィルムの登 場[35]~[37]と小さなエネルギーを効率良く利用でき る電子回路[38]の組み合わせにより、さまざまな応 用が生まれて研究の情勢が一新しました.電子デバ イスの制御シグナルとしての利用[39],[40],X線発生 器[41],インタラクティブ絵本[42]やシステムをモニ タする電子回路の電源[43],これまでにない応用が発 表されています.発電効率向上を目指した新材料、新 構造も公表されています[44]~[46].こうした中で、エ ネルギー源としての摩擦電気は摩擦発電としてとりあ げられ、国際規格の制定が行われています[47],[48].

静電気としての摩擦電気もエネルギー源としての摩 擦発電も,材料のミクロな源までたどって評価するこ とが要です.このために,紫外光電子分光 (ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS) [49],ケルビンプロー ブ顕微鏡 (Kelvin probe force microscope: KPFM) [50], エネルギー分解透過電子顕微鏡 (energy-filtered transmission electron microscopy: EFTEM) [51] などの最先 端の測定法が利用されています.本論文では誘電体物 性の立場から,摩擦電気のミクロな源,「正負の電荷と

[†]東京工業大学,東京都

Tokyo Institute of Technology, 2–12–1–S3–33 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152–8552 Japan

a) E-mail: iwamoto@pe.titech.ac.jp

双極子」、を評価することに着目し、変位電流(MDC) 法と光第2次高調波発生(SHG)法を紹介します。

2. マックスウェル変位電流(MDC)法に よる電荷と双極子の評価

マックスウェル変位電流 (Maxwell displacement current: MDC) は、電極の間で電荷が変位するときに電 極をつないだ外部回路に流れる電流です [52]. 導電電 流が電極の中を流れるのに対して MDC は電極の間の 空間を流れ、互いに補う関係にあります [53]. 図1 は マックスウェル変位電流を電流計で測定するときの様 子です [52], [54]. 図1 (a) は負の電荷が電極の間で変 位するときの様子です. 電荷 -q が距離 L だけ離れた 電極の間で Δx 動いたときに電流計を流れる電荷 Q は 式 (1) です.

$$Q = +q\frac{\Delta x}{L} \tag{1}$$

式 (1) は図 1(a) のように,電極 1 に電流計のプラ スの極を接続し,電極 2 を接地して,電極 1 の誘起電 荷を測定するときです.電極の間隔が L で,そのうち Δx だけ動くので,それと同じだけ外部回路に電荷 Qが流れます.図 1(b) は電極の間で双極子が回転した ときの様子です [55].はじめに電極に平行に向いてい た大きさ μ の双極子が 90 度回転したときに,外部回



- 図1 (a) 電荷の変位による MDC. 図は変位した後の状態 を表しています. (b) 双極子の回転による MDC. 図 は回転後の状態を表しています.
- Fig. 1 (a) Electronic charge displacement and (b) dipolar charge rotation, which causes Maxwell-displacement current (MDC).

路に接続した電流計には式(2)の電荷Qが流れます.

$$Q = +\frac{\mu}{L},\tag{2}$$

μは ±qの電荷が距離 a 離れた双極子の大きさです (µ = qa). これらのミクロな起源(電荷の変位と双極 子の回転)を電流計で測定することで、材料のはたら きを知ることができるのが電気的測定法の特徴です. 一方で、式(1)と式(2)はどちらも電極1に接続した電 流計を流れる電荷量です。 電流計で測定した電荷が式 (1)の電荷変位によるものなのか、それとも式(2)の双 極子回転によるものなのかを、この測定だけから見分 けるのは難しいこともあります. この事情は次のよう になります、電極の間の空間で電荷が変位すると、電 極1と電荷を結んでいた電気力線が外れて電極2と電 荷を結び直します、電気力線は正と負の電荷を結びま すので、電極2の表面に新たに正の電荷が誘起します. この正の電荷がどこからくるかといえば、電極1と電 荷を結んでいた電気力線が外れるために電極1の表面 から減る正電荷が外部回路に接続された電流計を通り 運ばれてきたものです. つまり, 電極の間の空間では 電気力線の結び変えがおこり、電極1の表面の正電荷 が電極1と電極2を接続している電流計を通って電極 1から電極2に送られ、このとき電流計に電流が流れ ます. 電流計は、電極の間の電荷の変位を、電極表面 に電気力線を結ばせて写し取ることで間接的に測定し ているのです. 双極子の回転でも同じように電気力線 が結び変わり、電流計を電流が流れて電極1の電荷が 電極2に運ばれます.ところで、電極表面に結ばれて いる電気力線はたとえていえば影のようなものです. 影をつくる元の姿が影そのものではないのと似て、電 極表面に結んだ電気力線が電荷を源にしているのか. それとも双極子を源にしているのかは電極の電荷を 見てもわかりません. 電極の間で電荷が変位した場合 も、双極子が回転する場合も、電流計が測定している のはどちらも電極表面に写った影をみているようなも ので、電荷変位と双極子回転のどちらが源となって電 気力線が結び変わったのかはわからないのです。それ でも、影から元の姿を思うように、いろいろなことを 考えて補うことで、電荷と双極子の働きを知るのに役 立てることができます. 電気電子材料にかぎらず, い ろいろな魅力のあるミクロな分子の性質を, 圧力 [52], 温度 [55]. 光刺激 [56] などの外部刺激を利用して電流 計で測定することができます.

摩擦発電では摩擦で生じる電荷の変位と双極子の回

転が連続的におきるので,式(1)と式(2)の電流が継 続的に電流計に流れます.

光第2次高調波発生(SHG)法による電荷と双極子の評価

光第2次高調波発生(optical second-harmonic generation: SHG)法は光を使った方法です.強いレーザー で照らしたときに、材料がその半分の波長で発光す ることを利用します.例えば可視光のレーザー(波長 532 nm)で照らすと紫外線のSHG(波長 266 nm)が 発生します.この方法を使うと、電荷の変位と双極子 の回転を別々の色で可視化することができます.波長 λ のレーザーを照射したとき分子の分極 p を周波数ご とにわけて書くと式(3)のように書くことができます.

$$p = p_0 + p_\omega + p_{2\omega} \cdots$$
(3)

 p_0 は直流, p_{ω} は波長 λ , $p_{2\omega}$ は波長 $\lambda/2$ の交流成分 です. 波長が半分になる $p_{2\omega}$ が SHG です. MDC で は $p_0 = q\Delta x$, $\mu \varepsilon \vec{x}$ (1) と式 (2) の左辺の電荷 Q とし て電流計で測定することを説明しました. 一方で $q\Delta x$ と μ のどちらが Q の源かがわからなくなる経緯につ いても述べました. SHG 測定では, $p_{2\omega}$ をつくる電荷 変位 ($q\Delta x$) と双極子 (μ') を直接 CCD カメラで撮影 します. 式でいえば, 式 (1) と式 (2) の左辺の電荷 Qを通して間接的に電流計で測定するのが MDC で, 右 辺の電荷変位 ($q\Delta x$) と双極子 (μ') を直接撮影する のが SHG です.

$$p_{2\omega} = \gamma(q\Delta x)E_0E_{\omega}^2 + \beta(\mu')E_{\omega}^2 \tag{4}$$

です.式(4)の γ と β が大きくなる光の波長は材料に より異なります. γ が大きくなる波長では

$$p_{2\omega} = \gamma(q\Delta x)E_0 E_{\omega}^2 \tag{4-1}$$

で電荷変位がカメラに写ります.実験では電界 E_0 の 2 乗に比例して SHG 光強度が大きくなることなどから 確認します. この SHG は,超分子分極率 β を測定す るための EFISH [57] とは異なります. γ による SHG は,電界 E_0 により電子分極が大きくなることで強く なります.双極子をもつ分子も、もたない分子もこの SHG を発生します. β が大きくなる波長では双極子が カメラに写ります.

$$p_{2\omega} = \beta(\mu') E_{\omega}^2 \tag{4-2}$$



図2 摩擦発電のミクロ起源(電荷と双極子)の測定のイメージ. MDC は周波数 f = 0 で電荷と双極子の重ね合わせを測定する直流測定. SHG は別々の周波数 f (波長)に電荷と双極子が分かれるので選択的に測定できる.

です. SHG で電荷変位と双極子を分離して測定でき るイメージを書くと図2のようになります。分子振動 スペクトルの測定が広く行われていますが、赤外吸収 線としてみえない分子振動がラマン分光でみえるのと 事情は似ています. 電荷変位と双極子は分極としては 同じ po ですが、エネルギー構造の違いにより別々の 波長で SHG の発光が現れます。摩擦発電層として使 われるポリイミド(PMDA-ODA 型)では電荷の変位 を可視化するには波長 1140 nm のレーザーで照らして 波長 570 nm の SHG を撮影します [58], [59]. 実験で はこの波長の SHG は電界の2 乗に比例して大きくな ります、一方で、摩擦で分子配向させてもこの波長の SHG は小さいままです. 双極子を撮影するには波長 570 nm のレーザーを照射して波長 285 nm の SHG を 写します. こちらの波長は摩擦して分子配向させると SHG が大きくなることを実験で確かめることで、双極 子を測定する波長として選びました. このように波長 により電荷と双極子というミクロな起源を分けて測定 できるのが SHG 法の特徴です. 分子のエネルギー構 造を量子化学計算で知れば、どの分子軌道が SHG を 発光しているのかも知ることができます[60].

4. SHG による摩擦発電の測定例

摩擦による電気の発生は基礎的な現象として広く知

Fig. 2 Probing electronic charge and dipolar charge by using MDC and SHG measurement. MDC probes electronic charge and dipolar charge electrostatically. SHG optically probes these charges and allows one to visualize charges and dipoles selectively.



図3 (a) 摩擦発電の電荷変位と双極子配向を可視化する SHG 測定の光学系.(b) 水晶板を局所発振に用いて 正負の電荷を区別できるようにした光学系

Fig. 3 (a) SHG measurement system for visualizing electronic charge and dipolar orientation in triboelectric generator.(b) SHG system for probing positive and negative charges by using quartz local oscillator.

られています.最近,摩擦電気をエネルギー源とする 研究開発が活発化し,摩擦発電と呼ばれています.そ こで着目されるのは摩擦により静電気として残る摩擦 電気ではなく,外部回路を流れ仕事をするエネルギー源 としての摩擦電気です.摩擦をすると,擦り合わせの 界面で電荷の変位[27]~[29]と同時に分子配向[61]~ [63]が生じて双極子が回転します.どちらの原因で発 電がおこなわれ,電気エネルギーの発生につながるの かを明確化することが大切です[64]~[66].SHGを測 定すれば,従来の電気的測定では評価が難しかった摩 擦電気の起源が電荷なのか双極子なのか[58],[67],電 荷であれば正電荷なのか負電荷なのか[68],をカメラ で写すことができます.

SHG 測定をするには摩擦面にレーザーを入射して, 発生した SHG を CCD カメラで撮影します. 定量的 な測定には光電子増倍管も利用できます. 式 (4) のよ うに SHG はレーザーの電界 E_{ω} の 2 乗に比例して強 く発光しますので,電界 E_{ω} の大きなパルスレーザー を用います.図 3 (a) のようにパルスレーザーを摩擦 面に入射すると SHG が発生します.例えばレーザー の波長を 1000 nm とすると,SHG の波長は 500 nm で す.波長 500 nm の光だけを通す光学フィルタを CCD カメラの前に置いて,レーザーがカメラに入らないよ うにして撮影を行います [69].また,図 3 (b) のように 水晶板の局所発振を基準とすると,電荷の正と負の極 性を見分けることができます [68].

図4はSHG測定により摩擦電気(電荷変位)をリア ルタイムで動画観察した例です[70].ポリイミドフィ



- 図4 摩擦しながら摩擦電気(電荷変位)をリアルタイム で可視化した例. PET フィルムでポリイミドを摩擦 しながら PET フィルム越しに SHG を撮影したその 場観察です.フレームレートは 10 fps. 緑色の所は 電荷がなく、強い紫色の所が電荷が発生して SHG 光 強度が強い所です.
- Fig. 4 In-situ visualization of electronic (negative) charge on polyimide film at 10 frame/s. The polyimide surface was rubbed with PET film.

ルムをポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム で摩擦するとポリイミドが負に,PET が正に帯電し ます.この帯電は摩擦の後で表面電位測定などをする ことでも確認できます.図4は摩擦しながら摩擦電気 の発生を撮影しました.透明なPETフィルム越しに PETフィルムとポリイミドの摩擦面に発生する電気 を可視化しています.PETフィルムで紙面の縦方向に ポリイミド表面を擦り始めると,100 ms 以内の短時 間で摩擦電気が発生することがわかります.引き続き PETフィルムで擦りながら引きつけると,発生した摩 擦電気がコテで壁を塗るように延びることもわかりま す(T = 400 ms).ここで可視化している範囲は5 mm です.レーザー光のスポットの大きさで決まります.

図5はSHG測定系を顕微システムに拡張して電荷 の分布を撮影した例です.ポリイミド表面にコロナ帯 電してつくられる電荷の空間分布が写っています.横 方向の縞状の特徴的なパターンに枝分かれして帯電す ることがわかります.画像をフーリエ変換して枝と枝 の間隔を解析すると 1.5±0.5 µm です. SHG の波長



図5 SHG 顕微鏡で観察したポリイミド表面の帯電パターン. (a) SHG で可視化した帯電パターン. (b) 拡大したパターン

Fig. 5 Corona-charged polyimide surface visualized by using SHG measurement. (a) Visualized negative charge. (b) The negative charge pattern in a higher resolution.



- 図6 SHG 測定に局所発振の方法を取り入れて電荷の正負 の極性がわかるようにして可視化した摩擦電気.ポ リイミド表面を (a) コットン, (b) PTFE で摩擦した ときの結果
- Fig. 6 Visualization of positive and negative charges remained on polyimide surface after rubbing with (a) cotton and (b) PTFE film. SHG system was coupled with quartz local oscillator.

560 nm の空間分解能が達成されていることがわかり ます.

図 3(b)のように水晶板から発生する SHG を局所 発振器として用いると、電荷の正負の極性を見分ける ことができます.これには、電荷のつくる静電界が、 正電荷では電荷から出ていく方向、負電荷では電荷へ 入っていく方向で互いに反対であり(-1 = e^{jπ})位相 が180度(π)だけずれていることを利用します[68]. 測定例を図6に示します.局所発振器のSHGを基準 として、負の電荷が発生している所はSHG光強度が 大きくなります(図では緑色で表しています).正の 電荷が発生しているところのSHG光強度は小さくな ります(図では赤色で表しています).ポリイミドの 表面をコットンで摩擦するとポリイミドが負に、コッ トンが正に帯電します.表面電位計で測定するとポリ





- 図7 SHG 測定で可視化した電荷(a) と双極子(b)の分布 の例.ポリイミドをPET フィルムで摩擦したときの 結果.二つの波長で電荷(レーザー1140 nm, SHG 570 nm)と双極子(レーザー570 nm, SHG 285 nm) を見分けました.
- Fig. 7 Visualizing electronic charge (a) and dipolar orientation (b) distributed on polyimide rubbed with cotton by using SHG measurement.

イミド表面が -1.5 kV と大きく負に帯電しています. これは図 6(a) のように,摩擦帯電の起源となる負の電 荷が摩擦面の全体に発生して残るためとわかります. 図 6(b) はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) で摩 擦したときのものです.正の電荷と負の電荷が入れ子 に分布していることがわかります.全体としては正の 電荷の面積が広くなっています.表面電位は +500 V と正の極性ですが,コットンで摩擦したときほど大き な電位になりません.逆極性の電荷もつくられて全体 として静電気が小さくなるためとわかります.

図7は二つの波長でSHG測定し、摩擦電気の起源 を電荷と双極子に分けて観察した例です.ポリイミド をPETフィルムで摩擦した結果です.電荷の分布と 双極子の分布は大きさも形も異なっていることがSHG で可視化したそれぞれの写真からわかります.

SHG 測定はパルスレーザーをプローブ光として使 います.レーザーが発光している時間は、例えばQス イッチ YAG レーザーでは4ns,フェムト秒レーザーで は80 fs と短いです.ストロボ写真のように SHG が発 光していることになります.このストロボのタイミン グを摩擦のタイミングと同期させることで時間分解測 定を実現しました.図8はこのようにして測定した摩 擦電気発生のその場測定の例です.ポリイミドをピエ ゾ素子で往復運動させて、しっかり固定した石英を摩 擦します.この往復運動とレーザーを同期させること で測定しました.ポリイミドと石英の摩擦が開始する と70-100 µs の時間領域で SHG 光強度が大きくなり、 摩擦電気(電荷)が発生していることがわかります. 摩擦は次のように行いました.まず往復運動の往きで



- 図8 時間分解 SHG 測定の例. 摩擦とパルスレーザーの入 射タイミングを同期させることで実現しました(繰 り返し周波数 10 Hz)
- Fig. 8 Time-resolved SHG measurement. Rubbing and laser irradiation was synchronized and time-dependent triboelectricity generation was probed.

100 µs かかって 100 µm 摩擦します. そして 50 ms 停止します. そこから再び 100 µs かかって元の位置に 返り, 50 ms 停止します. この 1 周期 100 ms の往復 運動を繰り返しました. 図 8 は往きの時間領域の測定 結果です. 摩擦している 100 µs の時間に, 次々と電荷 がつくられて蓄積してく様子として現れています.

5. む す び

摩擦発電を光学的に可視化する SHG 法を,電気的 測定法の MDC を引きながら紹介しました.SHG 測 定は摩擦発電の電荷と双極子を見分けて可視化するこ とができます.SHG 測定で電荷の極性(正電荷と負 電荷)を見分ける方法も紹介しました.SHG 法はポ リイミドだけではなく,ポリエチレン,ポリエチレン テレフタレートなども測定できます[71],[72].本論文 で紹介した MDC,SHG の測定法はいずれも誘電体物 性の立場から着眼した新手法です.ここでは主に電荷 と双極子の実空間分布を評価する観点から記載しまし た.これに対応してエネルギー空間の評価法を組み合 わせることで,電気電子材料の更に踏み込んだ議論を することができます.エネルギー空間の評価手法とし ては,熱刺激電流測定[73],電荷変調分光測定などが あります[74]~[76].

謝辞 ポリイミドにつきご指導いただきました柿本 雅明教授,安藤慎治教授,摩擦のためにラビング布を 使わせて頂きました妙中パイル織物様に感謝致します. 本研究の一部は科学研究費補助金(17H03230)の補助 を受けて行われました.ありがとうございます.

献

Ϋ́

- R. Boyle, Mechanical Origin or production of electricity, R. Davis Bookseller, pp.1–38, Oxford, 1675.
- [2] E. Buys, "Electriciteit of Brandsteenkracht," Nieuw en Volkomen Woordenboek van Konsten en Weeten schappen: Bevattende alle de Takken der Nuttige Kennis, p.529, Derde Delle Amsterdam, S F Baalde Boekverkooper, 1771.
- [3] M. Faraday, Experimental Researches in Electricity, vol.2, Eighteen series §25, pp.106–125, Richard and John Edward Taylor, London, 1844.
- [4] J.C. Maxwell, A Treatise on Electricity & Magnetism, 3rd Edition, vol.1, pp.32–34, Dover, New York, 1954.
- [5] 浅野應輔纂(訳), "摩擦電氣," 電氣学會雜誌, vol.4, no.22, pp.107-116, 1890.
- [6] 深田栄一,"「静電気」講義シリーズ 第1章 誘電体の帯
 電現象 (I)," vol.24, no.5, pp.206–209, 1955.
- [7] 深田栄一,"「静電気」講義シリーズ 第 I 章 誘電体の帯
 電現象 (2),"応用物理, vol.24, no.6, pp.255–258, 1955.
- [8] 深田栄一,"「静電気」講義シリーズ 第 I 章 誘電体の帯
 電現象 (3),"応用物理, vol.24, no.7, pp.299–302, 1955.
- [9] 北川徹三,"「静電気」講義シリーズ 第 III 章 安全工学 からみた静電気,"応用物理, vol.24, no.10, pp.435–441, 1955.
- [10] 竹中治夫,"「静電気」講義シリーズ 第 IV 章 皮膜工業 と静電気,"応用物理, vol.25, no.2, pp.75-80, 1956.
- [11] 上田 実, 増田閃一, 丸茂秀雄, 村崎憲雄, 渡辺 彰, 静 電気の基礎, pp.79–90, 朝倉書店, 1971.
- [12] 金丸 競, 高分子電気物性, pp.129-131, 共立出版, 1981.
- [13] 村田雄司,表面・高分子の静電気,第10章表面改質と帯 電性の制御, pp.96–102,共立出版,1988.
- [14] 赤松 清(監修),帯電防止材料の技術と応用,シーエム シー,2002.
- [15] 太田 潔, "化学プラントの静電気危険性の評価と対策," 住友化学 技術誌, vol.2004-II, pp.55-64, 2004.
- [16] 村崎憲雄, 静電気入門, pp.69-111, 朝倉書店, 1969.
- [17] 松井雅男,内藤 寛,岡本種男,柏村隆光,"摩擦帯電評 価システムの開発,"繊維機械学会誌,vol.40, pp.181-188, 1987.
- [18] 佐々木寛治, "高分子の静帯電に関する研究,"高分子化学, vol.25, pp.460-466, 1968.
- [19] 帯電の測定方法と静電気障害対策,第13節,pp.145-160, サイエンス&テクノロジー社,2008.
- [20] 例えば、日本工業規格、JISL1094、織物及び編物の帯電性試験 方法. https://www.jisc.go.jp/app/jis/general/GnrJISSearch.html
- [21] 鳥山四男,"放電の研究(第二報),"電気学会雑誌,vol.48, pp.1177-1198, 1928.
- [22] Y. Toriyama, Dust Figure of Surface Discharge and Its Applications, Kinokuniya, Tokyo, 1961.
- [23] Y. Arita, S.S. Shiratori, and K. Ikezaki, "A method for detection and visualization of charge trapping sites in amorphous parts in crystalline polymers," J. Electrostatics, vol.57, pp.263–271, 2003.
- [24] F. Galembeck, T.A.L. Burgo, L.B.S. Balestrin, R.F. Gouveia, C.A. Silva, and A. Galembeck, "Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives," RSC Advances, vol.4, pp.64280–64298, 2014.
- [25] S. Matsusaka, H. Maruyama, and M. Ghadiri, "Triboelectric

charging of powders: A review," Chem. Eng. Sci., vol.65, no.22, pp.5781–5807, 2010.

- [26] E.R. Lee, Microdrop Generation, 1st Edition, Chap. 4 Electric charging of microdrops, pp.43–54, CRC, Boca Raton London New York Washington DC, 2003.
- [27] S.P. Hersh and D.J. Montgomery, "Static electrification of filaments, theoretical aspects," Textile Res. J., vol.26, pp.903–913, 1956.
- [28] T.J. Fablish and C.B. Duke, "Molecular charge states and contact charge exchange in polymers," J. Appl. Phys., vol.48, pp.4256– 4266, 1977.
- [29] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed.," Chapter 5 Metal-semiconductor Contacts, pp.245–311, John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, 1981.
- [30] 田中勝彦,"計算機化学によるトナー用電荷制御剤の開発," 電子写真学会誌, vol.34, no.2, pp.118-124, 1995.
- [31] H. Watanabe, M. Ghadiri, T. Matsuyama, Y.L. Ding, K.G. Pitt, H. Maruyama, S. Matsusaka, and H. Masuda, "Triboelectrification of pharmaceutical powders by particle impact," Int. J. Pharmaceutics, vol.334, pp.149–155, 2007.
- [32] K. Yanagida, O. Okada, and K. Oka, "Low-energy electronic states related to contact electrification of Pendant-group polymers: photoemission and contact potential difference measurement," Jpn. J. Appl. Phys., vol.32, pp.5603–5610, 1993.
- [33] X. Shen, A.E. Wang, R.M. Sankaran, and D.J. Lacks, "Firstprinciples calculation of contact electrification and validation by experiment," J. Electrostatics, vol.82, pp.11–16, 2016.
- [34] M. Yoshida, N. Ii, A. Shimosawa, Y. Shirakawa, and J. Hidaka, "Experimental and theoretical approaches to charging behavior of polymer particles," Chem. Eng. Sci., vol.61, pp.2239–2248, 2006.
- [35] G. Zhu, Z.-H. Lin, Q. Jing, P. Bai, C. Pan, Y. Yang, Y. Zhou, and Z.L. Wang, "Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator," Nano Letters, vol.13, pp.847–853, 2013.
- [36] X.D. Guo and L.E. Helseth, "Layer-by-layer polyelectrolyte films for contact electric energy harvesting," J. Phys. D, vol.48, p.075302, 2015.
- [37] Y.S. Choi, Q. Jing, A. Datta, C. Boughey, and S. Kar-Narayan, "A triboelectric generator based on self-poled Nylon-11 nanowires fabricated by gas-flow assisted template wetting," Energy Environ. Sci., vol.10, pp.2180–2189, 2017.
- [38] Under-voltage-lock-out の電子回路などを利用することがで きる.エネルギーハーベスティング向けに市販されている ものも容易に入手できる.
- [39] A. Choudhary, T. Joshi, and A.M. Biradar, "Triboelectric activation of ferroelectric liquid crystal memory devices," Appl. Phys. Lett., vol.97, p.124108, 2010.
- [40] 張 弛, 唐 偉, 張 麗敏, 王 中林, "摩擦接触帯電効果に基づくバックゲート電界効果トランジスタ,"特願 2016-572708,特許第 6236552 号,日本国特許庁,特許公報 (B2).
- [41] J.R. Hird, C.G. Camara, and S.J. Putterman, "A triboelectric x-ray source," Appl. Phys. Lett., vol.98, p.133501, 2011.
- [42] M.E. Karagozler, I. Poupyrev, G.K. Fedder, and Y. Suzuki, Paper generators: Harvesting energy from touching, rubbing, and

sliding, UIST'13 Proc, of the 26th annual ACM symposium on user interface software and technology, pp.23–30, St. Andrews, Scotland, United Kingdom, pp.8–11, Oct. 2013. DOI: 10.1145/2501988.2502054

- [43] 川上 修, "機能ユニット及び画像形成装置," 特願 2006-110946, 日本国特許庁, 公開特許公報 (A).
- [44] 杉山 淑, 中塚英美, 高 チ, 中西貫大, ヴュートリッヒ ピエール, 東 智弘, "摩擦発電機,"特願 2018-086163, 日 本国特許庁, 公開特許公報 (A).
- [45] H. Ryu, J.-H. Lee, T.-Y. Kim, U. Kahn, J.H. Lee, S.S. Kwak, H.-J. Yoon, and S.-W. Kim, "High-performance triboelectric nanogenerators based on solid polymer electrolytes with asymmetric pairing of ions," Adv. Energy Mater., vol.7, p.1700289, 2017.
- [46] C. Wu, T.W. Kim, and H.Y. Choi, "Reduced graphene-oxide acting as electron-trapping sites in the friction layer for giant triboelectric enhancement," Nano Energy, vol.32, pp.542–550, 2017.
- [47] International Standard, IEC 62830-6, Semiconductor devices Semiconductor devices for energy harvesting and generation – Part 6: Test and evaluation methods for vertical contact mode triboelectric energy harvesting devices, Edition 1.0 July 2019.
- [48] International Standard, IEC 62830-7, Semiconductor devices -Semiconductor devices for energy harvesting and generation - Part 7- Linear sliding mode triboelectric energy harvesting, Fcst. Publ. Date, Dec. 2020.
- [49] 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 Trans. Electron., vol.E102-C, no.2, pp.168–171, 2019.
- [50] H.T. Baytekin, A.Z. Patashinski, M. Branicki, B. Baytekin, S. Soh, and B.A. Grzybowski, "The mosaic of surface charge in contact electrification," Science, vol.333, issue 6040, pp.308–312, 2011.
- [51] T.A.L. Burgo, T.R.D. Ducati, K.R. Francisco, K.J. Clinckspoor, F. Galembeck, and S.E. Galembeck, "Triboelectricity: Macroscopic charge patterns formed by self-arraying ions on polymer surfaces," Langmuir, vol.28, no.19, pp.7407–7416, 2012.
- [52] M. Iwamoto and C.-X. Wu, The Physical Properties of Organic Monolayers, World Scientific, New Jersey London Singapore Beijing Shanghai Hong Kong Taipei Chennai, Chapter 3, pp.37– 40, 2001.
- [53] E.M. Purcell and D.J. Morin, Electricity and Magnetism, Cambridge University Press, United Kingdom, Chapter 9, pp.430– 437, 2013.
- [54] 岩本光正,田口 大, "熱刺激電流による電気電子材料評 価,"コロナ社, pp.8–12 及び pp.33–35, 2014.
- [55] J. McConnell, Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory, Academic Press, London New York Toronto Sydney San rancisco, Chapter 1, pp.1–11, 1980.
- [56] M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, T. Noguchi, and H. Fuwa, Nature, vol.353, pp.645–647, 1991.
- [57] J.F. Nicoud and R.J. Twieg, Chapter II-3 Design and synthesis of organic molecular compounds for efficient second-harmonic generation, in D.S. Chemla and J. Zyss eds. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals volume 1, p.236, Academic Press, Tokyo, 1987.

- [58] D. Taguchi, T. Manaka, and M. Iwamoto, "Imaging of triboelectric charge distribution induced in polyimide film by using optical second-harmonic generation: Electronic charge distribution and dipole alignment," Appl. Phys. Lett., vol.114, p.233301, 2019.
- [59] X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, and Z.L. Wang, "Direct probing of contact electrification by using optical second harmonic generation technique," Scientific Reports, vol.5, p.13019, 2015.
- [60] 時田澄男, 松岡 賢, 古後義也, 木原 寛, 機能性色素の 分子設計 PPP 軌道法とその活用, 第7章, pp.155–162, 丸 善, 1989.
- [61] von H. Zocher, "Über die optische Anisotropie selectiv absorbierender Stoffe und über mechanische Erzeugung von Anisotropie," Naturwissenschaften, vol.13, pp.1015–1021, 1925.
- [62] P. Chatelain, "Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées; étude expérimentale," Compte. Rendus., vol.213, pp.875–876, 1941; P. Chatelain, "Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées," Bulletin de la Société française de Minéralogie, vol.66, pp.105–130, 1944.
- [63] 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会液晶部 会編著,液晶ディスプレイ物語:50年の液晶開発と未来 に託す夢,エース出版,2013.小林,黒田,松尾,西川, 第 3 章 配向膜とその技術,pp.73-94,S. Kobayashi, K. Kuroda, M. Matsuo, and M. Nishikawa, "Section 3 Alignment films for liquid crystal devices," in N. Koide, ed. The Liquid Crystal Display Story, 50 Years of Liquid Crystal R&D that lead The Way to the Future, Springer, Singapore Tokyo Heidelberg New York Dordrecht London, translated from Japanese to English by O. Karthaus, pp.59–80, 2014.
- [64] G. Daletzky, "Reibungselektrizität an orientieren Lackfolien," Naturwissenschaften, vol.19, p.251, 1931.
- [65] P.S.H. Henry, "The role of asymmetric rubbing in the generation of static electricity," Br. J. Appl. Phys., vol.4, pp.S31–S36, 1953.
- [66] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, "Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces," Adv. Mater., vol.11, pp.605–625, 1999.
- [67] 田口 大, 間中孝彰, 岩本光正, "電界誘起光第2次高調波 発生法によるトライボエレクトロニクスのための摩擦帯電 測定系の構築と polyimide の摩擦帯電の測定,"信学技報, OME2017-54, 2017.
- [68] 田口 大,間中孝彰,岩本光正,"トライボエレクトロニ クスのための摩擦帯電測定系の構築と摩擦帯電の正電荷と 負電荷の可視化,"信学技報,OME2019-8, pp.1-7, 2019.
- [69] 田口 大,間中孝彰,岩本光正,"電界誘起光第2次高調 波法による有機エレクトロニクス材料内のキャリヤ挙動の 可視化技術,"電学論(A), vol.136, no.11, pp.678-684, Nov. 2016.
- [70] 田口 大,間中孝彰,岩本光正,"電界誘起光第2次高調 波発生法によるトライボエレクトロニクスのための摩擦帯 電測定系の構築とカプトンポリイミドの摩擦電荷発生のそ の場観察,"信学技報,OME2018-21,2018.
- [71] 田口 大,間中孝彰,岩本光正,"電界誘起光第2次高調 波発生法によるトライボエレクトロニクスのための摩擦 帯電測定系の構築とポリエチレンの電界測定,"信学技報,

OME2019-18, 2019.

- [72] 田口 大、間中孝彰、岩本光正、"電界誘起光第2次高調波 発生法によるトライボエレクトロニクスのための摩擦帯電 測定系の構築とポリエチレンテレフタレートの電界測定、" 信学技報、OME2019-29, 2019.
- [73] 岩本光正監修,熱刺激電流を用いた材料・デバイス開発の 最前線,シーエムシー出版,2016.
- [74] E. Lim, D. Taguchi, and M. Iwamoto, "Analysis of carrier transport and carrier trapping in organic diodes with polyimide-6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene double-layer by charge modulation spectroscopy and optical second harmonic generation measurement," Appl. Phys. Lett., vol.105, p.073301, 2014.
- [75] T. Noma, D. Taguchi, T. Manaka, and M. Iwamoto, "Modeling and analysis of I-V hysteresis behaviors caused by defects in tin perovskite thin films," J. Appl. Phys., vol.124, p.175501, 2018.
- [76] T. Otsuka, D. Taguchi, T. Manaka, and M. Iwamoto, "Study of carrier energetics in ITO/P(VDF-TrFE)/pentacene/Au diode by using electric-field-induced optical second harmonic generation measurement and charge modulation spectroscopy," J. Appl. Phys., vol.121, p.065501, 2017.

(2020年3月11日受付,5月3日再受付, 8月19日公開)



田口 大 (正員)

2003 東京工業大学工学部電気電子工学 科飛び級退学.2005 同大修士課程了,2008 同大博士課程了.博士(工学),2008 同大 科学研究費教育研究支援員,2008 同大産学 官連携研究員,2009 同大特任助教,2012 同 大助教,電気電子材料の研究に従事.



間中 孝彰 (正員)

1995 東京工業大学学士課程了.1997 同 大大学院修士課程了.2000 同大大学院博士 課程了.博士(工学).応用物理学会,電気 学会,電子情報通信学会会員.現在,有機 材料の光学物性,有機エレクトロニクス, 分子エレクトロニクス,液晶分野の研究に





岩本 光正 (正員:フェロー)

1975東京工業大学学士課程了.1977同 大大学院修士課程了.1981同大大学院博士 課程了.工学博士.現在同大名誉教授・特 任教授.応用物理学会フェロー,電気学会 フェロー,電子情報通信学会フェロー.現 在,有機エレクトロニクス,主に有機薄膜,

単分子膜,液晶,分子の電気的,光学的,物理的性質の研究に 従事.