

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 triboelectric 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)	, Vol. J103-C, No. 9, pp. 395
発行日/Pub. date	2020, 9
Copyright	Copyright(C)2020 IEICE

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, 従来の電氣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. マクスウェル変位電流 (MDC) 法による電荷と双極子の評価

マ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.

$$Q = +q \frac{\Delta x}{L} \quad (1)$$

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

路に接続した電流計には式 (2) の電荷 Q が流れます.

$$Q = +\frac{\mu}{L}, \quad (2)$$

μ は $\pm q$ の電荷が距離 a 離れた双極子の大きさです ($\mu = qa$). これらのマイクロな起源 (電荷の変位と双極子の回転) を電流計で測定することで, 材料のはたらしを知る事ができるのが電氣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して電極 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け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マイ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

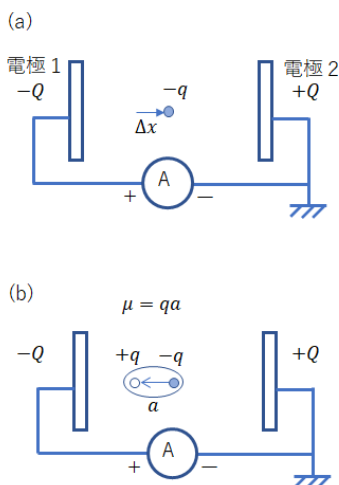


図 1 (a) 電荷の変位による MDC. 図は変位した後の状態を表しています. (b) 双極子の回転による MDC. 図は回転後の状態を表しています.

Fig. 1 (a) Electronic charge displacement and (b) dipolar charge rotation, which causes Maxwell-displacement current (MDC).

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

3. 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。

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

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 $p_0 = q\Delta x$ 、 μ を式(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。

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

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

$$p_{2\omega} = \gamma(q\Delta x)E_0E_{\omega}^2 \quad (4-1)$$

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。

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

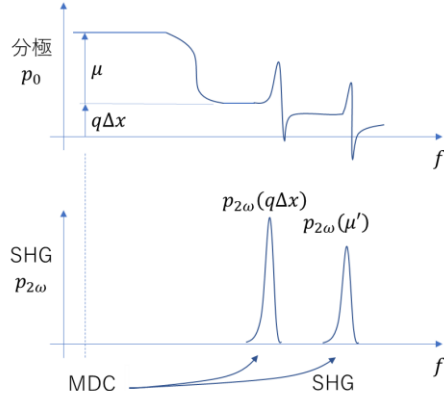


図2 摩擦発電のマイクロ起源（電荷と双極子）の測定のイメージ。MDCは周波数 $f=0$ で電荷と双極子の重ね合わせを測定する直流測定。SHGは別々の周波数 f （波長）に電荷と双極子に分かれるので選択的に測定できる。

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.

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 p_0 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マイ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

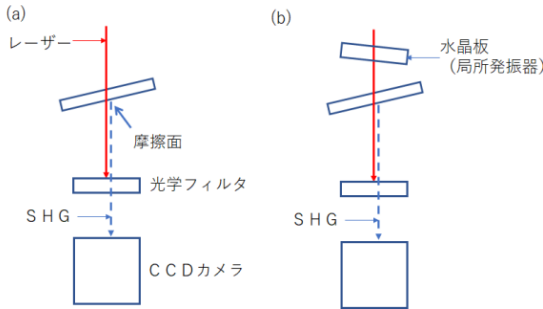


図 3 (a) 摩擦発電の電荷変位と双極子配向を可視化する SHG 測定の光学系. (b) 水晶板を局所発振に用いて正負の電荷を区別できるようにした光学系

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、従来の電氣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

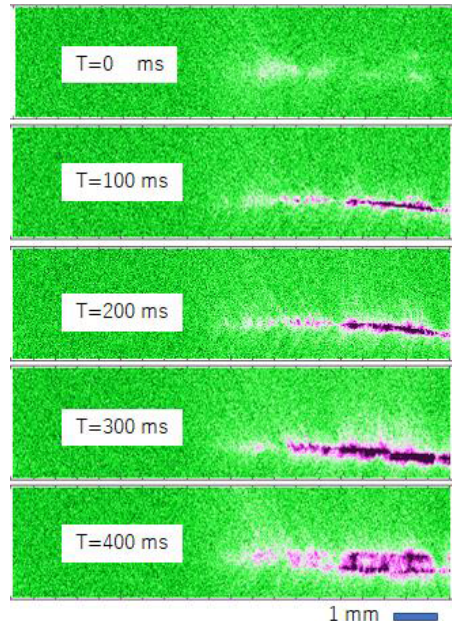


図 4 摩擦しながら摩擦電気 (電荷変位) をリアルタイムで可視化した例。PET フィルムでポリイミドを摩擦しながら PET フィルム越しに SHG を撮影したその場観察です。フレームレートは 10 fps。緑色の所は電荷がなく、強い紫色の所が電荷が発生して SHG 光強度が強い所です。

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 $1.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ です。SHG の波長

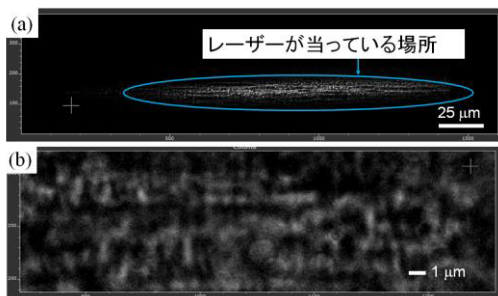


図 5 SHG 顕微鏡で観察したポリイミド表面の帯電パターン。(a) SHG で可視化した帯電パターン。(b) 拡大したパターン

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

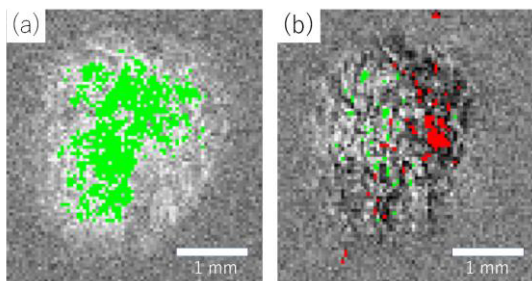


図 6 SHG 測定に局所発振の方法を取り入れて電荷の正負の極性がわかるようにして可視化した摩擦電気。ポリイミド表面を (a) コットン、(b) PTFE で摩擦したときの結果

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 ($-1 = e^{j\pi}$) 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

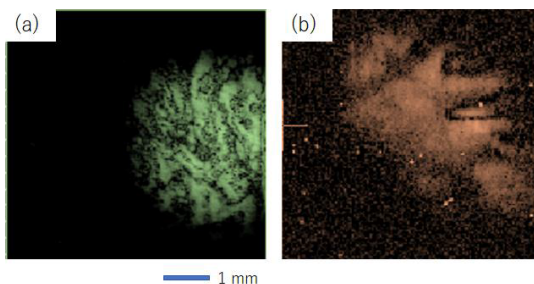


図 7 SHG 測定で可視化した電荷 (a) と双極子 (b) の分布の例。ポリイミドを PET フィルムで摩擦したときの結果。二つの波長で電荷 (レーザー 1140 nm, SHG 570 nm) と双極子 (レーザー 570 nm, SHG 285 nm) を見分けました。

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がっています。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 4 ns、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となります。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 μ s 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

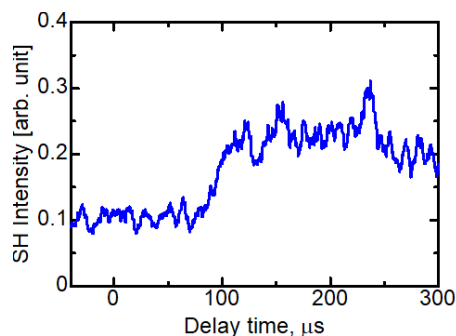


図8 時間分解 SHG 測定の例。摩擦とパルスレーザーの入射タイミングを同期させることで実現しました（繰り返し周波数 10 Hz）

Fig. 8 Time-resolved SHG measurement. Rubbing and laser irradiation was synchronized and time-dependent triboelectricity generation was probed.

100 μ s かかって 100 μ m 摩擦します。そして 50 ms 停止します。そこから再び 100 μ s かかって元の位置に戻り、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 μ s 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。

文 献

- [1] R. Boyle, Mechanical Origin or production of electricity, R. Davis Bookseller, pp.1–38, Oxford, 1675.
- [2] E. Buys, “Electriciteit of Brandsteenkraft,” Nieuw en Volkomen Woordenboek van Konsten en Weeten schappen: Bevatende 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）, “摩擦電気,” 電気学会雑誌, 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 (1),” vol.24, no.5, pp.206–209, 1955.
- [7] 深田栄一, “「静電気」講義シリーズ 第 1 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 1 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, JIS L 1094, 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, “First-principles 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 ち, 中西貫大, ヴェートリッヒビエール, 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. Patahinski, 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-arranging 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 Francisco, 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ア挙動の可視化技術," *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帯電発生その場観察," *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(triisopropylsilyl)ethynyl)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, 液晶分野の研究に従事。



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, 分子の電氣的, 光学的, 物理的性質の研究に従事。