

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6658864号
(P6658864)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int.Cl. F 1
HO 2 N 11/00 (2006.01) HO 2 N 11/00 Z

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-504001 (P2018-504001)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(86) (22) 出願日	平成28年11月29日(2016.11.29)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/085401	(72) 発明者	菅原 智明 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(87) 国際公開番号	W02017/154286	(72) 発明者	近藤 玄章 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(87) 国際公開日	平成29年9月14日(2017.9.14)	(72) 発明者	有住 夕子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
審査請求日	平成30年5月18日(2018.5.18)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-43657 (P2016-43657)		
(32) 優先日	平成28年3月7日(2016.3.7)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 素子、セル及び発電装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極と、

前記一対の電極の間に配置され、不對電子を有するケイ素化合物を材料として含む変形性を備えた中間層と、

を、有することを特徴とする素子。

【請求項2】

請求項1に記載の素子であって、

前記中間層が不對電子を持つ粒子を含むことを特徴とする素子。

【請求項3】

請求項1に記載の素子であって、

前記中間層は、ゴム弾性を有することを特徴とする素子。

【請求項4】

請求項1に記載の素子であって、

前記中間層は、電子スピン共鳴(E S R)装置を用いて測定されるとき、g値2.004~1.998の間に少なくとも1つのピークを有することを特徴とする素子。

【請求項5】

請求項1に記載の素子であって、

前記中間層は、電子スピン共鳴(E S R)装置を用いて-150の環境温度下で測定されるとき、g値2.070~2.001の間に少なくとも1つのピークを持つことを特

徴とする素子。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の素子であって、

前記一对の電極の一部は、当該電極間で絶縁性を有したまま固定する固定構造を有し、前記固定構造は、前記素子が外力により屈曲したときに、曲率によって生じる移動距離の違いにより、前記一对の電極の少なくとも一方と、前記中間層とが摺動するように前記一对の電極を固定することを特徴とする素子。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の素子と、

前記一对の電極と前記中間層とを覆う可撓性のある外装部材と、
を有するセル。

10

【請求項 8】

請求項 7 に記載のセルであって、

前記外装部材と前記電極の少なくとも一部を固定するための固定構造を有し、前記固定構造は、当該セルが外力により屈曲したときに曲率によって生じる移動距離の違いにより、前記一对の電極の少なくとも一方と、前記中間層とが摺動するように前記一对の電極と前記外装部材とを固定することを特徴とするセル。

【請求項 9】

請求項 7 に記載のセルと、

整流回路とを有し、外力に対して復元力を有することを特徴とする発電装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、素子、セル及び発電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、道路、橋、建築物等の構造体の振動、自動車、鉄道車両等の移動体の振動、人の運動による振動、及び波力、風力による振動エネルギーを電気エネルギーに変換して有効利用する技術が提案されている。

【0003】

このような技術のうちの 1 つとして、表面を指などで擦るといった比較的小さな外力で電気を取り出すことができる圧電素子が開示されている（例えば特許文献 1～4 など参照）。

30

この圧電素子は、例えば振動等の外力によって圧電素子に歪が加わる際に、圧電素子の表面に電荷が誘起される現象を利用している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の圧電素子は素子そのものが硬く、素子に力を効率よく伝えるためには、剛構造を必要としていた。

40

【0005】

本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、外力を電気エネルギーへと変換する変形性を持った新規な素子の提供を、その主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明の素子は、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置され、不對電子を有するケイ素化合物を材料として含む変形性を備えた中間層と、を、有する。

【発明の効果】

【0007】

50

本発明によれば、外力を電気エネルギーへと変換する変形性を持った新規な素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の第1の実施例に係る発電素子を示す図である。

【図2】表面改質処理、及び不活性化処理を行った中間層（シリコンゴム）のXPS測定結果を示す特性図である。

【図3】図2で測定した中間層のSi 2p結合エネルギーの厚み方向の変化を示すグラフである。

【図4】未処理の中間層（シリコンゴム）のXPS測定結果を示す特性図である。

10

【図5】図4で測定した中間層のSi 2p結合エネルギーの厚み方向の変化を示すグラフである。

【図6】表面改質処理、及び不活性化処理を行った中間層を有する素子の特性を説明するための断面模式図である。

【図7】本発明の第1の実施例にかかる素子の全体構成の一例を示す図である。

【図8A】図7に示した素子をセル状にしたときの構成の一例を示す断面図である。

【図8B】図7に示した素子1を連結して並べて配置し、1つの発電素子とした状態の一例を示す図である。

【図9A】本発明の第4の実施例にかかる固定方法の構成の一例を示す一部拡大側面図である。

20

【図9B】本発明の第4の実施例にかかる固定方法の構成の一例を示す上面図である。

【図10A】本発明の第4の実施例にかかる固定方法の構成の他の一例を示す一部拡大側面図である。

【図10B】本発明の第4の実施例にかかる固定方法の構成の他の一例を示す上面図である。

【図11】振動評価に用いた振動評価機の構成の一例を示す図である。

【図12A】耐久評価に用いた屈曲試験機の動作の屈曲前の状態の一例を示す図である。

【図12B】耐久評価に用いた屈曲試験機の動作の屈曲後の状態の一例を示す図である。

【図13A】中間層のESR測定結果の一例を示す図である。

【図13B】中間層のESR測定結果の他の一例を示す図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施形態を図を参照して説明する。図1乃至図6に第1の実施形態を示す。

【0010】

[概要]

図1は、本実施形態に係る素子の模式的断面である。素子1は、互いに対向する第1の電極2及び第2の電極3と、第1及び第2の電極2, 3間に配置され、ゴムまたはゴム組成物で形成された中間層4とを有している。

【0011】

40

[詳細]

[第1の電極、及び第2の電極]

第1の電極2、及び第2の電極3の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

第1の電極2、及び第2の電極3において、その材質、形状、大きさ、構造は、同じであってもよいし、異なってもよいが、同じであることが好ましい。

第1の電極2、及び第2の電極3の材質としては、例えば、金属、炭素系導電材料、導電性ゴム組成物、導電性高分子、酸化物などが挙げられる。

【0012】

金属としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ステンレス、タンタル、ニッケル

50

、リン青銅などが挙げられる。炭素系導電材料としては、例えば、カーボンナノチューブ、炭素繊維、黒鉛などが挙げられる。導電性ゴム組成物としては、例えば、導電性フィラーと、ゴムとを含有する組成物などが挙げられる。導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、ポリピロール、ポリアニリンなどが挙げられる。酸化物としては、例えば、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム・酸化亜鉛（IZO）、酸化亜鉛などが挙げられる。

前記導電性フィラーとしては、例えば、炭素材料（例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、炭素繊維、カーボンファイバー（CF）、カーボンナノファイバー（CNF）、カーボンナノチューブ（CNT）、グラフェンなど）、金属フィラー（金、銀、白金、銅、アルミニウム、ニッケルなど）、導電性高分子材料（ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、及びポリパラフェニレンビニレンのいずれかの誘導体、又は、これら誘導体にアニオン若しくはカチオンに代表されるドーパントを添加したものなど）、イオン液体などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0013】

前記ゴムとしては、例えば、シリコーンゴム、変性シリコーンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、フロロシリコーンゴム、天然ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ポリイソブチレン、変成シリコーンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

第1の電極2の形状、及び第2の電極3の形状としては、例えば、薄膜などが挙げられる。第1の電極2の構造、及び第2の電極3の構造としては、例えば、織物、不織布、編物、メッシュ、スポンジ、繊維状の炭素材料が重なって形成された不織布であってもよい。

【0014】

前記電極の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、導電性及び可撓性の点から、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ がより好ましい。前記平均厚みが、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であると、機械的強度が適正であり、導電性が向上する。また、前記平均厚みが、 $1\ \text{mm}$ 以下であると、素子の変形可能であり、発電性能が良好である。

【0015】

[中間層]

中間層4は、可撓性を有する。

中間層4においては、以下の条件(1)及び条件(2)の少なくともいずれかを満たす。条件(1)：中間層4の面に対して直交する方向から中間層4が加圧された際に、中間層4における第1の電極2側（一方側）の変形量と、中間層4における第2の電極3側（他方側）の変形量とが、異なる。

条件(2)：中間層4の第1の電極2側における $10\ \mu\text{m}$ 押し込み時のユニバーサル硬度(H1)と、中間層4の第2の電極3側における $10\ \mu\text{m}$ 押し込み時のユニバーサル硬度(H2)とが、異なる。

【0016】

中間層4においては、以上のように、両面での変形量、又は硬度が異なることにより、大きな発電量を得ることができる。

本発明において、変形量とは、以下の条件で中間層4を押し付けた際の、圧子の最大押し込み深さである。

【0017】

{測定条件}

測定機：フィッシャー社製、超微小硬度計WIN-HUD

圧子：対面角度 136° の四角錐ダイヤモンド圧子

初期荷重：0.02 mN

最大荷重：1 mN

初期荷重から最大荷重までの荷重増加時間：10 秒間

【0018】

ユニバーサル硬度は、以下の方法により求められる。

{測定条件}

測定機：フィッシャー社製、超微小硬度計WIN-HUD

圧子：対面角度 136° の四角錐ダイヤモンド圧子

押し込み深さ：10 μm

初期荷重：0.02 mN

最大荷重：100 mN

初期荷重から最大荷重までの荷重増加時間：50 秒間

【0019】

ユニバーサル硬度 (H_1) と、ユニバーサル硬度 (H_2) との比 (H_1/H_2) としては、1.01 以上が好ましく、1.07 以上がより好ましく、1.13 以上が特に好ましい。比 (H_1/H_2) の上限値としては、特に制限はなく、例えば、使用状態において要求される可撓性の程度、使用状態における負荷等により適宜選択されるが、1.70 以下が好ましい。ここで、 H_1 は、相対的に硬い面のユニバーサル硬度であり、 H_2 は、相対的に柔らかい面のユニバーサル硬度である。

【0020】

中間層 4 の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ゴム、ゴム組成物などが挙げられる。ゴムとしては、例えば、シリコンゴム、変性シリコンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、フロロシリコンゴム、天然ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ポリイソブチレン、変成シリコンなどが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、シリコンゴムが好ましい。

【0021】

前記シリコンゴムとしては、シロキサン結合を有するゴムであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記シリコンゴムとしては、例えば、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルシリコンゴム、フロロシリコンゴム、変性シリコンゴム（例えば、アクリル変性、アルキッド変性、エステル変性、エポキシ変性）などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

前記ゴム組成物としては、例えば、フィラーと前記ゴムとを含有する組成物などが挙げられる。これらの中でも、前記シリコンゴムを含有するシリコンゴム組成物は発電性能が高いため好ましい。

【0022】

前記フィラーとしては、例えば、有機フィラー、無機フィラー、有機無機複合フィラーなどが挙げられる。前記有機フィラーとしては、有機化合物であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記有機フィラーとしては、例えば、アクリル微粒子、ポリスチレン微粒子、メラミン微粒子、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂微粒子、シリコンパウダー（シリコンレジンパウダー、シリコンゴムパウダー、シリコン複合パウダー）、ゴム粉末、木粉、パルプ、デンプンなどが挙げられる。前記無機フィラーとしては、無機化合物であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記無機フィラーとしては、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、窒化物、炭素類、金属、又はその他の化合物などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

前記酸化物としては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウムなどが挙げられる。

前記水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

前記炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。

前記硫酸塩としては、例えば、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

前記ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾノトライト）、ケイ酸ジルコン、カオリン、タルク、マイカ、ゼオライト、パーライト、ベントナイト、モンモロナイト、セリサイト、活性白土、ガラス、中空ガラスビーズなどが挙げられる。

10

【 0 0 2 4 】

前記窒化物としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素などが挙げられる。

前記炭素類としては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、炭素繊維、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレン（誘導体を含む）、グラフェンなどが挙げられる。

前記金属としては、例えば、金、銀、白金、銅、鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

20

前記その他の化合物としては、例えば、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素、硫化モリブテン、などが挙げられる。なお、前記無機フィラーは、表面処理をしてもよい。

【 0 0 2 5 】

前記有機無機複合フィラーとしては、有機化合物と無機化合物とを分子レベルで組み合わせた化合物であれば特に制限されずに用いることができる。

前記有機無機複合フィラーとしては、例えば、シリカ・アクリル複合微粒子、シルセスキオキサンなどが挙げられる。

前記フィラーの平均粒径は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましい。前記平均粒径が、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であると、発電性能が向上することがある。また、前記平均粒径が、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であると、中間層4が変形可能であり、発電性能の増加を図ることができる。

30

【 0 0 2 6 】

前記平均粒径は、公知の粒度分布測定装置、例えば、マイクロトラックHRA（日機装株式会社製）などを用いて、公知の方法に従って測定することができる。

前記フィラーの含有量は、ゴム100質量部に対して、0.1質量部～100質量部が好ましく、1質量部～50質量部がより好ましい。前記含有量が、0.1質量部以上であると、発電性能が向上することがある。また、前記含有量が、100質量部以下であると、中間層4が変形可能であり、発電性能の増加を図ることができる。

40

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば添加剤などが挙げられる。前記その他の成分の含有量は、本発明の目的を損なわない程度で適宜選定することができる。

【 0 0 2 7 】

前記添加剤としては、例えば、架橋剤、反応制御剤、充填剤、補強材、老化防止剤、導電性制御剤、着色剤、可塑剤、加工助剤、難燃剤、紫外線吸収剤、粘着付与剤、チクソ性付与剤などが挙げられる。

前記中間層4を構成する材料の調製方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記ゴム組成物の調製方法としては、前記ゴム及び前記

50

フィラー、更に必要に応じて前記その他の成分を混合し、混練分散することにより調製することができる。

前記中間層4の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記ゴム組成物の薄膜の形成方法としては、前記ゴム組成物を、基材上にブレード塗装、ダイ塗装、ディップ塗装などで塗布し、その後、熱や電子線などで硬化する方法が挙げられる。

【0028】

中間層4の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、変形追従性の点から、 $1\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ が好ましく、 $20\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ がより好ましい。また、平均厚みが、好ましい範囲内であると、成膜性が確保でき、かつ変形を阻害

10

【0029】

中間層4は、絶縁性であることが好ましい。絶縁性としては、 10^8cm 以上の体積抵抗率を持つことが好ましく、 10^{10}cm 以上の体積抵抗率を持つことがより好ましい。中間層4は、複層構造であってもよい。

【0030】

(表面改質処理、及び不活性化処理)

中間層4において、両面での変形量、又は硬度を異ならせる方法としては、例えば、表面改質処理、不活性化処理などが挙げられる。これらの処理は、両方を行ってもよいし、片方のみを行ってもよい。

20

【0031】

<表面改質処理>

表面改質処理としては、例えば、プラズマ処理、コロナ放電処理、電子線照射処理、紫外線照射処理、オゾン処理、放射線(X線、 γ 線、 α 線、中性子線)照射処理などが挙げられる。これらの処理の中でも、処理スピードの点から、プラズマ処理、コロナ放電処理、電子線照射処理が好ましいが、ある程度の照射エネルギーを有し、材料を改質しうるものであれば、これらに限定されない。

【0032】

《プラズマ処理》

プラズマ処理の場合、プラズマ発生装置としては、例えば、平行平板型、容量結合型、誘導結合型のほか、大気圧プラズマ装置でも可能である。耐久性の観点から、減圧プラズマ処理が好ましい。

30

プラズマ処理における反応圧力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.05\text{Pa} \sim 100\text{Pa}$ が好ましく、 $1\text{Pa} \sim 20\text{Pa}$ がより好ましい。

プラズマ処理における反応雰囲気としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、不活性ガス、希ガス、酸素などのガスが有効であるが、効果の持続性においてアルゴンが好ましい。

【0033】

その際、酸素分圧を $5,000\text{ppm}$ 以下とすることが好ましい。反応雰囲気における酸素分圧が、 $5,000\text{ppm}$ 以下であると、オゾンの発生を抑制でき、オゾン処理装置の使用を控えることができる。

40

プラズマ処理における照射電力量は、(出力×照射時間)により規定される。前記照射電力量としては、 $5\text{Wh} \sim 200\text{Wh}$ が好ましく、 $10\text{Wh} \sim 50\text{Wh}$ がより好ましい。照射電力量が、好ましい範囲内であると、中間層4に発電機能を付与でき、かつ照射過剰により耐久性を低下させることもない。

【0034】

《コロナ放電処理》

コロナ放電処理における印加エネルギー(積算エネルギー)としては、 $6\text{J}/\text{cm}^2 \sim 300\text{J}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $12\text{J}/\text{cm}^2 \sim 60\text{J}/\text{cm}^2$ がより好ましい。印加工

50

エネルギーが、好ましい範囲内であると、中間層4に発電機能を付与でき、かつ照射過剰により耐久性を低下させることもない。

【0035】

《電子線照射処理》

電子線照射処理における照射量としては、1 kGy以上が好ましく、300 kGy ~ 10 MGyがより好ましい。照射量が、好ましい範囲内であると、中間層4に発電機能を付与でき、かつ照射過剰により耐久性を低下させることもない。

電子線照射処理における反応雰囲気としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素等の不活性ガスが充填し酸素分圧を5,000 ppm以下とすることが好ましい。反応雰囲気における酸素分圧が、5,000 ppm以下であると、オゾンの発生を抑制でき、オゾン処理装置の使用を控えることができる。

10

【0036】

《紫外線照射処理》

紫外線照射処理における紫外線としては、波長365 nm以下で200 nm以上が好ましく、波長320 nm以下で240 nm以上がより好ましい。

紫外線照射処理における積算光量としては、5 J/cm² ~ 500 J/cm²が好ましく、50 J/cm² ~ 400 J/cm²がより好ましい。積算光量が、好ましい範囲内であると、中間層4に発電機能を付与でき、かつ照射過剰により耐久性を低下させることもない。

20

【0037】

紫外線照射処理における反応雰囲気としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素等の不活性ガスが充填し酸素分圧を5,000 ppm以下とすることが好ましい。反応雰囲気における酸素分圧が、5,000 ppm以下であると、オゾンの発生を抑制でき、オゾン処理装置の使用を控えることができる。

【0038】

従来技術として、プラズマ処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、電子線照射処理などにより励起又は酸化させることで活性基を形成し、層間接着力を高めることが提案されている。しかし、その技術は、層間への適用に限定され、最表面への適用はむしろ離型性を低下させるため好ましくないことがわかっている。また、反応を酸素リッチな状態で行い、効果的に反応活性基(水酸基)を導入している。そのため、そのような従来技術は、本発明の前記表面改質処理とは本質が異なる。

30

【0039】

本発明の前記表面改質処理は、酸素が少なく減圧された反応環境による処理(例えば、プラズマ処理)のため、表面の再架橋及び結合を促し、例えば、「結合エネルギーの高いSi-O結合の増加」に起因して耐久性が向上する。

さらに加えて「架橋密度向上による緻密化」に起因して離型性が向上すると考えられる。なお、本発明においても一部活性基は形成されてしまうが、後述するカップリング剤や風乾処理にて、活性基を不活性化させている。

40

【0040】

<不活性化処理>

中間層4の表面は、各種材料を用いて、適宜不活性化処理が施されてもよい。

不活性化処理としては、中間層4の表面を不活性化させる処理であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、不活性化剤を前記中間層4の表面に付与する処理が挙げられる。不活性化とは、中間層4の表面を、化学反応を起こしにくい性質に変化させることを意味する。この変化は、プラズマ処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、電子線照射処理などによる励起又は酸化によって発生した活性基(例えば、-OHなど)を不活性化剤と反応させて、中間層4の表面の活性度を下げることで得られる。

50

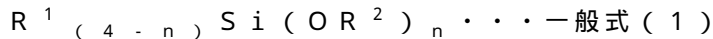
【0041】

不活性化剤としては、例えば、非晶質樹脂、カップリング剤などが挙げられる。非晶質樹脂としては、例えば、主鎖にパーフルオロポリエーテル構造を有する樹脂などが挙げられる。

カップリング剤としては、例えば、金属アルコキシド、金属アルコキシドを含む溶液などが挙げられる。

【0042】

金属アルコキシドとしては、例えば、下記一般式(1)で表される化合物や、重合度2~10程度のそれらの部分加水分解重縮合物又はそれらの混合物などが挙げられる。



ただし、一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基、アルキルポリエーテル鎖、及びアリアル基のいずれかを表す。 n は、2~4の整数を表す。

【0043】

不活性化処理は、例えば、ゴムなどの中間層前駆体に前記表面改質処理を行った後に、中間層前駆体の表面に不活性化剤を塗布又はディッピング等により含浸させることによつて行うことができる。

中間層前駆体としてシリコンゴムを用いた場合は、前記表面改質処理を行った後に、空气中に静置して風乾することにより、失活させてもよい。

【0044】

中間層4の厚み方向における酸素濃度のプロファイルは、極大値を有することが好ましい。中間層4の厚み方向における炭素濃度のプロファイルは、極小値を有することが好ましい。

中間層4において、酸素濃度のプロファイルが極大値を示す位置と、炭素濃度のプロファイルが極小値を示す位置とは、一致することがより好ましい。

酸素濃度のプロファイル、及び炭素濃度のプロファイルは、X線光電子分光分析法(XPS)によつて求めることができる。

測定方法は、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0045】

{測定方法}

測定装置：Ulvac-Phi QuanterasXM、アルバック・ファイ株式会社製

測定光源：Al(mono)

測定出力：100µm、25.1W

測定領域：500µm×300µm

パスエネルギー：55eV(narrow scan)

エネルギーstep：0.1eV(narrow scan)

相対感度係数：Phiの相対感度係数を使用

スパッタ源：C60クラスターイオン

Ion Gun 出力：10 kV、10 nA

Raster Control：(X=0.5, Y=2.0)mm

スパッタレート：0.9nm/min(SiO₂換算)

XPSでは、光電子効果により飛び出す電子を捕捉することにより、測定対象物中の原子の存在濃度比や結合状態を知ることができる。

【0046】

シリコンゴムは、シロキサン結合を有し、主成分がSi、O、及びCである。そのため、中間層4において、その材質としてシリコンゴムを用いた場合、XPSのワイドスキャンスペクトルを測定し、各元素の相対ピーク強度比から、表層から内部に存在する各原子の深さ方向の存在濃度比を求めることができる。その一例を図2に示す。ここで、各原子はSi、O、及びCであり、存在濃度比は(atomic%)である。

図2は、シリコーンゴムを用い、更に前記表面改質処理（プラズマ処理）及び前記不活性処理を行って得られた中間層4のサンプルである。図2において、横軸は表面から内部方向への分析深さであり、縦軸は存在濃度比である。

【0047】

更に、シリコーンゴムの場合、Siの2p軌道の電子が飛び出すエネルギーを測定することにより、ケイ素に結合している元素及び結合状態を知ることができる。そこで、Siの結合状態を示すSi 2p軌道におけるナロースキャンスペクトルからピーク分離を行い、化学結合状態を求めた。

その結果を図3に示す。図3の測定対象は、図2の測定に用いたサンプルである。図3において、横軸は結合エネルギーであり、縦軸は強度比である。また、下から上に向かっては深さ方向での測定スペクトルを示している。

10

一般に、ピークシフトの量は結合状態に依存することが知られており、本件に関するシリコーンゴムの場合、Si 2p軌道において高エネルギー側にピークがシフトするということは、Siに結合している酸素の数が増えていることを示す。

【0048】

これによれば、シリコーンゴムにおいて、表面改質処理及び不活性化処理を行うと、表層から内部に向かって酸素が多くなり極大値を持ち、また炭素が減少し極小値を持つ。さらに深さ方向に分析をすすめると酸素が減少して炭素が増加し、ほぼ未処理のシリコーンゴムと同等の原子存在濃度となる。

さらに図2の の位置で検出された酸素の極大値は、Si 2p結合エネルギーシフトが高エネルギー側にシフトすることと一致（図3の の位置）しており、酸素増加がSiに結合した酸素の数に起因することが示されている。

20

【0049】

未処理のシリコーンゴムについて同様の分析をした結果を、図4及び図5に示す。

図4には、図2にみられたような酸素濃度の極大値、及び炭素濃度の極小値は見られない。更に、図5より、Si 2p結合エネルギーシフトが高エネルギー側にシフトする様子もみられないことから、Siに結合した酸素の数も変化していないことが確認された。

【0050】

以上のように、カップリング剤等の不活性化剤を中間層4の表面に塗布又はディッピングして浸透させることにより、不活性化剤が中間層4に染み込んでいく。カップリング剤が、一般式(1)で表される化合物などの場合、中間層4においては、ポリオルガノシロキサンが濃度分布をもって存在するようになり、この分布はポリオルガノシロキサンの含まれる酸素原子が深さ方向に極大値を有するような分布となる。

30

結果として、中間層4は、3つ～4つの酸素原子と結合したケイ素原子を有するポリオルガノシロキサンを含有することとなる。

【0051】

なお、不活性化処理の方法としては、ディッピング工法に限らない。例えば、ポリオルガノシロキサンに含まれる酸素原子が、中間層4の深さ方向（厚み方向）に極大値を有するような分布を実現できればよく、プラズマCVD、PVD、スパッタリング、真空蒸着、燃焼化学気相蒸着などの方法でもよい。

40

【0052】

中間層4は、静置状態において初期表面電位を持つ必要はない。なお、静置状態における初期表面電位は、以下の測定条件で測定できる。ここで、初期表面電位を持たないとは、下記測定条件で測定した際に、±10V以下を意味する。

【0053】

{測定条件}

前処理：温度30 相対湿度40%雰囲気にて24h静置後、除電を60sec (Keyence製のSJ-F300を使用)

装置：Treck Model 344

測定プローブ：6000B-7C

50

測定距離：2 mm

測定スポット径：直径10 mm

【0054】

本実施形態の素子1においては、摩擦帯電に似たメカニズムでの帯電と、内部電荷留保による表面電位差の発生とが、中間層4の両面の硬度差に基づく変形量の差に起因して静電容量の偏りを生み出すことにより、電荷が移動して発電すると推測される。

素子1は、中間層4と、第1の電極2及び第2の電極3の少なくともいずれかとの間に空間を有することが好ましい。そうすることにより、発電量を増やすことができる。

前記空間を設ける方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、中間層4と、第1の電極2及び第2の電極3の少なくともいずれかとの間にスペーサを配置する方法などが挙げられる。

10

【0055】

前記スペーサとしては、その材質、形態、形状、大きさなどについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記スペーサの材質としては、例えば、高分子材料、ゴム、金属、導電性高分子材料、導電性ゴム組成物などが挙げられる。

前記高分子材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。前記ゴムとしては、例えば、シリコーンゴム、変性シリコーンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、フロロシリコーンゴム、天然ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ポリイソブチレン、変成シリコーンなどが挙げられる。

20

【0056】

前記金属としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ステンレス、タンタル、ニッケル、リン青銅などが挙げられる。前記導電性高分子材料としては、例えば、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアニリンなどが挙げられる。前記導電性ゴム組成物としては、例えば、導電性フィラーとゴムとを含有する組成物などが挙げられる。前記導電性フィラーとしては、例えば、炭素材料（例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、炭素繊維、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェンなど）、金属（例えば、金、銀、白金、銅、鉄、アルミニウム、ニッケルなど、導電性高分子材料（例えば、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、及びポリパラフェニレンビニレンのいずれかの誘導体、又は、これら誘導体にアニオン若しくはカチオンに代表されるドーパントを添加したものなど）、イオン液体などが挙げられる。

30

【0057】

前記ゴムとしては、例えば、シリコーンゴム、変性シリコーンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、フロロシリコーンゴム、天然ゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ポリイソブチレン、変成シリコーンなどが挙げられる。

40

前記スペーサの形態としては、例えば、シート、フィルム、織布、不織布、メッシュ、スポンジなどが挙げられる。

前記スペーサの形状、大きさ、厚み、設置場所は、素子の構造に応じて適宜選択することができる。

【0058】

図6に示すように、第1の電極をa、中間層をb、第2の電極をcと表示すると、中間層bの第1の電極a側に上記表面改質処理又は不活性化処理を行った場合、中間層bの第1の電極a側が第2の電極c側よりも硬くなる。従って、ユニバーサル硬度についてH1

50

> H 2 となる。

これにより、同じ変形付与力である加圧力 F が第 1 の電極 a 側と第 2 の電極 c 側に作用した場合、中間層 b の第 1 の電極 a 側の変形の度合いが、第 2 の電極 c 側よりも小さくなる。

【 0 0 5 9 】

本発明の第 1 の実施例における中間層 4 の詳細な構成について説明する。

素子 1 は、図 7 に示すように、一对の電極としての第 1 及び第 2 の電極 2 , 3 と、第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 との間に配置され、変形性を備えた中間層 4 と、動作確認のための検知手段たる LED 3 0 と、整流回路 4 0 と、を有している。

素子 1 はまた、第 1 の電極 2 と、第 2 の電極 3 と、中間層 4 とを覆うように形成された外装部材たる PET フィルム 5 0 を有している。

10

【 0 0 6 0 】

中間層 4 は、シリコーンゴム部材をコロナ放電による表面改質処理を行うことで形成されるゴムまたはゴム組成物である。

中間層 4 に用いるシリコーンゴム部材は、シリコーンゴム（信越化学製、KE - 1 6 0 3）を用いており、膜厚は約 $100 \pm 10 \mu\text{m}$ である。すなわち、中間層 4 は、ケイ素化合物を材料として含んでいる。

シリコーンゴム部材は、材料となるシリコーンゴムをブレード塗装し、30分、120で高温焼成した後、印加電圧 100V、積算エネルギー $500 \text{ J} / \text{cm}^2$ でコロナ放電処理を行い、縦 20mm、横 50mm の矩形状に加工したものである。

20

なおここでは中間層 4 は、ケイ素化合物を材料として含むゴムまたはゴム組成物であるとしたが、かかる構成に限定されるものではなく、ケイ素化合物を材料として含み、変形性を備えるものであれば良い。かかる変形性とは、可撓性及びゴム弾性を含み、より詳しくは使用者が印加する外力によって変形する程度の変形性を示している。

【 0 0 6 1 】

第 1 の電極 2 は、シリコーンゴム部材に載るようにパターンニングされている。

LED 3 0 は、図 7 に示すように整流回路 4 0 と結線されて、整流回路 4 0 の通電を検知して点灯する。なお、以降の説明において、素子 1 の電極間に生じる電圧または中間層 4 の上下面間の電圧を測定する必要があるときには、LED 3 0 の接続された位置にオシロスコープなどの電圧計を配置すると良い。

30

第 1 の電極 2 と、第 2 の電極 3 と、中間層 4 とは、図 8 A に示すように何れも外装部材としての PET フィルム 5 0 に覆われて、封止部 5 1 によって封止されている。このように一对の電極 2 , 3 と、中間層 4 とが外装部材によって覆われ、パッケージングされた状態を指して、特に「セル状」との文言を用いる。すなわち、素子 1 は、図 7 に示す態様で保持されるとき、素子 1 と整流回路 4 0 とが一体に形成されたセルとしての機能を有している。また、素子 1 を図 8 B に示すように連結して並べて配置し、1つの発電素子としても良い。

【 0 0 6 2 】

本実施例では、第 2 の電極 3 として、アルペット 9 - 1 0 0（パナック製、アルミ箔の厚さ $9 \mu\text{m}$ 、PET フィルムの厚さ $100 \mu\text{m}$ ）を用いている。

40

第 2 の電極 3 は、連続した帯状の電極であり、中間層 4 と当接して配置されている。

なお、第 1 の電極 2 または第 2 の電極 3 と、中間層 4 と、の間には、スペーサーなどを配置しても良い。かかる構成によれば、中間層 4 が後述するように剥離帯電が生じやすくなることにより、素子 1 の圧電効果が向上する。

【 0 0 6 3 】

以降、素子 1 の他の実施例として実施例 2 ~ 5 と、素子 1 と比較されるべき比較例 1 ~ 3 について、その処理の方法を記載する。なお、第 1 の実施例の説明と重複する部分については、適宜説明を省略する。

【 0 0 6 4 】

（実施例 2）

50

実施例 1 におけるプラズマ処理の代わりに、UV 照射ランプ（ヴィルヴァー・ルーマツト社製 VL-215.C）を用いて、波長 254 nm、積算光量 300 J/cm²、酸素分圧 5000 ppm 以下の窒素雰囲気下の条件で照射処理を行い、実施例 1 と同様に素子を作成した。

【0065】

（実施例 3）

実施例 1 におけるプラズマ処理の代わりに、電子線照射（浜松ホトニクス社製ライン照射型低エネルギー電子線照射源）を用いて、照射量 1 MGy、酸素分圧 5000 ppm 以下の窒素雰囲気下の条件で照射処理を行い、実施例 1 と同様に素子を作成した。

【0066】

（実施例 4）

第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 との固定構造について、図 9 A および図 9 B に示すように、固定層 70 が第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 との間に位置し、第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 とを互いに接着している。

かかる構成により、素子 1 を屈曲させたときに、第 1 の電極 2 または第 2 の電極 3 と、中間層 4 とが互いに滑り移動、言い換えると摺動する。あるいは、この構成例は、第 1 の電極 2 と PET フィルム 50 とをそれぞれ接着し、同様に第 2 の電極 3 と PET フィルム 50 とを接着して、屈曲時の曲率による移動距離 d_1 の違いで滑り移動する図 10 A および図 10 B のような構成であっても良い。

【0067】

（実施例 5）

中間層 4 のシリコーンゴム部材としてゴム（東レ製ダウコーニング DY35-2147）を用いたものである。当該ゴムは、酸化鉄を材料として含んでおり、したがって表面処理によって生じるケイ素化合物由来の不對電子の他に、酸化鉄由来の不對電子をも構造中に有している。

【0068】

（比較例 1）

金属被覆 Piezofilm シート（東京センサー製 200 × 280 × 110 CuNi）を縦 20 mm 横 50 mm に切り出し、実施例 1 における第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 の金属部分をすべてエッチングで取り除き、上下の電極を図 8 A および図 8 B に示すように結線して素子を作成した。

すなわち、本実施形態では、Piezofilm シートに被覆されている CuNi 膜を電極として用いている。

【0069】

（比較例 2）

比較例 1 と同様の金属被覆 Piezofilm シートを塩化第 2 鉄水溶液（サンハヤト製 H-200A）で上下ともすべてエッチングした。これを実施例 1 のシリコーンゴム部材の代わりに入れ、素子を作成した。

【0070】

（比較例 3）

実施例 1 のシリコーンゴムで、表面処理をしないものを使用して素子を作成した。

【0071】

（比較例 4）

実施例 1 と同様の構成について、ポリプロピレン（PP）フィルムを、コロナ放電によって全体を略均一に帯電処理を行った部材を縦 20 mm 横 50 mm に切り分けて中間層 4 として用いた。コロナ帯電器はコロナ針と電極とが対向配置され、直流高圧電源装置（HAR-20R5；松定プレジジョン製）により、放電が可能となっており、更にコロナ針と電極間にグリッドが配置されている。グリッドには直流高圧電源装置とは異なるグリッド用電源から電圧を印加できる。下記に示す放電条件で帯電（エレクトレット化）した薄膜を中間層 4 として用いて素子を作成した。

10

20

30

40

50

[帯電条件]

コロナ針電圧： - 10 kV

グリッド電圧： - 1 kV

なお、ポリプロピレンを用いた中間層4の両表面間の電位差は約200Vであった。

【0072】

(比較例5)

厚さ100 μ mのポリプロピレン(PP)フィルム全体を、比較例4と同様に、コロナ放電によって略均一に帯電処理を行ったものを用いた。なお、中間層4の両表面間の電位差は、比較例4と同様に約200Vであった。

比較例4と同様に縦20mm横50mmとし、実施例1のシリコーンゴム部材の代わりに入れ、第1の電極2と当接する側の面に、接着剤を約10mmの等間隔でマスクパターンを用いて直径約1mm、厚み100 μ mのドット状に配列塗布することによって、第1の電極2と中間層4とを部分的にポイント接着した。

10

【0073】

以上のように作成した素子のそれぞれについて、以下に示す評価を行い、表1に示すような結果を得た。表1に示す結果から、実施例1、2、3、4、5と比較例2を比較すると、本発明の材料、構成を用いたものは、発電性能も高く、放電発生による破壊が発生しないと言える。

また、耐久性能でみた場合、実施例1、2、3、4、5と比較例5を比較するとポイント接着構造を持ったものは、破壊耐久性が小さい。

20

実施例3と比較例3とを比較すると、同じシリコーンゴムであっても不對電子のないものは、発電性能がよくないことが分かる。すなわち、シリコーンゴム部材を表面処理することで、後述するように不對電子が安定的に維持されて発電性向上に寄与していると考えられる。

【0074】

【表1】

	構成				発電性能			耐久性			総合判定	
	中間層	膜厚(μm)	表面改質	発電素子構成	上下電極	ESR	倍率	回数(初期値減衰10%)	判定	回数(初期値減衰10%)		判定
実施例1	KE-1603 A/B	100	コロナ処理	上電極滑り	アルベット9-100	○	7	1万回以上	○	1000回以上	○	
実施例2	KE-1603 A/B	100	UV照射	上電極滑り	アルベット9-100	◎	8	1万回以上	○	1000回以上	○	
実施例3	KE-1603 A/B	100	電子線照射	上電極滑り	アルベット9-100	◎	11	1万回以上	○	1000回以上	○	
実施例4	KE-1603 A/B	100	電子線照射	上電極滑り	アルベット9-100	◎	11	1万回以上	○	1000回以上	○	
実施例5	DY 35-2147 A/B	100	電子線照射	上電極滑り	アルベット9-100	○	10	1万回以上	○	1000回以上	○	
比較例1	PVNF CuNi電極有	110	なし	上下電極密着	CuNiスバツタ膜	×	1	1万回以上	×	1000回以上	○	
比較例2	PVNF CuNi電極無	110	なし	上電極滑り	アルベット9-100	×	2	1500回(放電有り)	×	232(放電有り)	×	
比較例3	KE-1603 A/B	100	なし	上電極滑り	アルベット9-100	×	3	1万回以上	×	1000回以上	○	
比較例4	ポリプロピレン	100	コロナ処理	上電極滑り	アルベット9-100	×	1	1700回(放電有り)	×	265(放電有り)	×	
比較例5	ポリプロピレン	100	コロナ処理	上電極ポイント接着	アルベット9-100	×	3	1万回以上	×	121(接着部破壊)	×	

【0075】

(評価1) : 発電性能

素子1の発電性能を図11に示す振動評価機を用いて測定する。

振動評価機は、ファンクションジェネレータSG-4105(岩崎通信社製)と、振動試験機MES151(Mitsutoyo製)と、が組み合わせて構成され、加振ヘッド部500が上下動するときの素子1の両面の電圧波形によって評価を行う。

加振ヘッド部500にセル状に形成した発電素子1を水平に固定し、振動幅5mm、振動周波数10Hzにて加振した。

【0076】

このように発電素子1を振動させたときに測定される電圧波形は、第1の電極2と第2の電極3との間の電圧であり、かかる電圧の最大値と最小値のp-p値を表1に示した。

10

20

30

40

50

また、評価の基準としては、同様に測定した比較例 1 の電圧の p - p 値を 1 として規格化し、5 倍以上のものを良好な成績と判定し、判定欄に で表記した。

以上の測定について、5 サンプルの平均値をとるとともに、往復 1 万回の耐久試験を行い、減少率が大きかった比較例 2 については、初期値から 10 % 減になった回数を「回数」として示した。

【0077】

(評価 2) : 曲げ耐久性能

セル状に形成した素子 1 の曲げ耐久性能を測定するために、卓上型耐久試験機 TCDM 111LH (ユアシステム機器製) を用いて図 12A および図 12B に示すように、90° の屈曲試験を行った。

R30 の治具の中間にサンプルを設置し、毎分 10 往復、1000 回の耐久試験を行い、電圧の p - p 値の測定を行った。

評価 1 と同様に、初期値から 10 % 減になったものは、その回数を回数の欄に記載した。

【0078】

(評価 3) : 電子スピン共鳴 (ESR) 測定

中間層 4 の材料評価試験として、Xバンド ESR 測定装置 EMX-nano (Bruker 製) を用いて測定した。かかる測定結果について、環境温度が室温の場合の測定結果 T1 を破線で、環境温度が -150 の場合の測定結果 T2 を実線で、それぞれ図 13A に示した。同様に、比較例 3 の中間層 4 を用いて ESR 測定を行った結果について図 13B に示した。

【0079】

一般に、電子スピン共鳴では、磁場強度の関数である g 値を横軸として、吸収スペクトルの一次微分波形を縦軸として表示される。ここで g 値とは、試料に印加されたマイクロ波の振動数 () と共鳴磁場の強度 (H) で決まる各 ESR 信号に固有の値である。かかる g 値によって、ESR 信号や格子欠陥を同定する。

ESR 信号は、不対電子のスピン遷移に伴うマイクロ波 (周波数 9.4 GHz、波長 3 cm 程度の電磁波: Xバンド) の吸収による共鳴現象を観測するものであるから、ESR 信号が検出されることは、試料内に不対電子が存在することを意味している。言い換えると、横軸 g 値に取ったときの測定波形のピークが検出されることは、不対電子が検出されたことと等しい。

【0080】

なお、図 13A には、実施例 3 で説明した中間層 4 の ESR 信号が示され、図 13B には、比較例 3 の中間層 4 の ESR 信号が示されている。図 13A と図 13B との比較により、本実施形態における中間層 4 が不対電子を有することは明らかである。

【0081】

図 13A の見方についてさらに詳しく説明する。等方的な材料であれば、ESR 信号強度は、その反転位置に対して略対称であることが知られている。一方、図 13A に示された波形は、T1、T2 のいずれも反転位置 Q に対して非対称であるから、中間層 4 は、構造に異方性があることがわかる。

また、測定結果 T1、T2 に表示される ESR 信号のピーク値 g_A 、 g_B は、何れも、石英ガラス中の欠損で測定される E' センター g ($= 2.0014$) と、E' センター g ($= 2.0004$) によく一致している。

このことは、表面処理によってシリコンゴム中に酸素 O の欠損が生じ、当該欠損位置に不対電子が形成されていることを示していると考えられる。

【0082】

ところで、一般的な石英ガラスの構造において、E' センター g が 2 つのピークで検出される時には、試料の深さ方向、すなわち中間層 4 の厚さ方向について異方性を有することを示している。

したがって、本実施形態における中間層 4 が測定結果 T1 において、g 値 2.004 ~

10

20

30

40

50

1.998の間に2つのピークを有することは、中間層4の厚み方向に、異方性を有していることを示していると考えられる。

【0083】

また、測定結果T2には、g値2.070~2.001の間にESR信号のピーク値 g_c が検出されている。

一般に、-150での低温測定では、電子の熱運動や緩和時間の影響が小さくなるため、ESR信号の感度が向上し、室温環境では見ることの難しいESR信号が測定される。

測定結果T2において、測定結果T1には検出されていないピーク値 g_c は、過酸化ラジカルを示すものであると考えられる。

10

【0084】

つまり、本実施形態における中間層4は、「電子スピン共鳴装置を用いて測定される時、g値2.004~1.998の間に少なくとも1つのピークを有し」ている。

また、測定結果T2から明らかなように、本実施形態における中間層4は、「電子スピン共鳴装置を用いて-150において測定される時、g値2.070~2.001の間に少なくとも1つのピークを有し」ている。

【0085】

以上の測定結果に基づき、実施例3の測定結果T2に示したスペクトルの、負方向のピークを基準として、80%以上のものを、30%程度のものを、ピークが検出されなかったものをxとしてそれぞれ表1に示した。

20

【0086】

なお、実施例3のサンプルについては、少なくとも表面改質処理から6ヶ月後にも同測定を行い、同様のスペクトルが観測されることを確認した。すなわち、本願発明によればかかる不對電子の構造が中間層4内で安定的に維持されている。

【0087】

このように中間層4内に不對電子を有する効果について説明する。

図10Aは、図1に示した素子1が、外力によって撓められた場合の動作について示す模式図である。

素子1の変形によって、第1の電極2または第2の電極3が中間層4の表面に当接し、離間するあるいは摺動することで、電極部分の金属と、中間層4との間の表面仕事関数差によって、電子の移動が生じる。

30

【0088】

通常、このような静電的な電子の移動は、時間とともに流出していつてしまうため、発電といえるほどの大きな電気エネルギーには成り得ないが、不對電子が中間層4にある場合には、不對電子がかかる電子をトラップすることで電荷Qが蓄積していく。

特に、中間層4がゴム弾性を有する場合には、かかる変形による当接と離間とが繰り返し生じやすく、大きな帯電量を得られる。

かかる帯電によって、中間層4がコンデンサのような役割を果たし、 $V = Q / C = (Q \times d) / (\epsilon \times A)$ の起電力が生じる。なお、ここでVは第1の電極2と第2の電極3との間に生じる起電力、 ϵ は誘電率、Aは素子1の面積、dは変位量をそれぞれ示している。

40

かかる構成により素子1は、外力による変形を電気的なエネルギーへと変換する発電素子として機能している。

【0089】

また、かかる変形において、中間層4は、不對電子を有するケイ素化合物を材料として含む面に、第1の電極2あるいは第2の電極3の一方と離間した空隙部を設けることとしても良い。かかる構成により、第1の電極2あるいは第2の電極3の一方と、中間層4とが当接して離間するような変形が生じやすくなり、素子1の発電効率が向上する。

ところで、このような変形については、素子1の厚さ方向への変位のみならず、第1の電極2あるいは第2の電極3の一方と、中間層4とが摺動するような変形であっても良い

50

。すなわち、素子 1 が外力により屈曲したときに、曲率によって生じる移動距離 d_1 の違いにより、一对の電極の少なくとも一方と、中間層 4 とが摺動する変形であっても良い。

【0090】

本実施形態では、固定層 70 は、第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 との間で絶縁性を有したまま固定し、素子 1 が外力により屈曲したときに、曲率によって生じる移動距離 d_1 の違いにより、一对の電極の少なくとも一方と、中間層 4 とが摺動するように固定している。

かかる構成により、素子 1 が外力によって屈曲したときにも、素子 1 は外力による変形を電気的なエネルギーへと変換する発電素子として機能する。

【0091】

また、実施例 4 は、PET フィルム 50 と第 1 の電極 2 または第 2 の電極 3 の少なくとも一部が固定され、素子 1 が外力により屈曲したときに曲率によって生じる移動距離 d_1 の違いにより、第 1 の電極 2 または第 2 の電極 3 の少なくとも一方と、中間層 4 とが摺動する。

かかる構成により、素子 1 が外力によって屈曲したときにも、素子 1 は外力による変形を電気的なエネルギーへと変換する発電素子として機能する。

【0092】

また、実施例 1 ~ 5 に示す素子 1 と、整流回路 40 とを有し、外力に対して復元力を有する発電装置として用いても良い。

かかる構成により、素子 1 が外力によって屈曲したときにも、素子 1 は外力による変形を繰り返し電気的なエネルギーへと変換するから、持続的に発電可能な発電装置としての機能を有する。

【0093】

以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明はかかる特定の実施形態に限定されるものではなく、上述の説明で特に限定しない限り、請求の範囲に記載された本発明の趣旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【0094】

例えば上述の実施例に示した素子は、発電素子のみならず、接触を電気信号として検知する検知素子たるセンサとして用いても良い。また、その他外力から電気エネルギーへと変換して利用する素子であれば良い。

本発明実施の形態に記載された効果は、本発明から生じる最も好適な効果を例示したに過ぎず、本発明による効果は、本発明の実施形態に記載されたものに限定されるものではない。

【符号の説明】

【0095】

- 1 素子（発電素子）（セル）（発電装置）
- 2 一对の電極（第 1 の電極）
- 3 一对の電極（第 2 の電極）
- 4 中間層
- 40 整流回路
- 50 外装部材（PET フィルム）
- 51 封止部
- 70 固定構造（固定層）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0096】

【特許文献 1】特開 2015 - 198154 号公報

【特許文献 2】WO 2013 / 157643 号公報

【特許文献 3】特許第 5699641 号公報

【特許文献 4】特許第 3694740 号公報

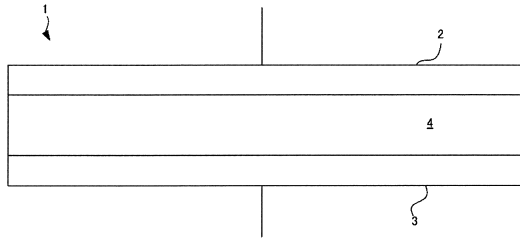
10

20

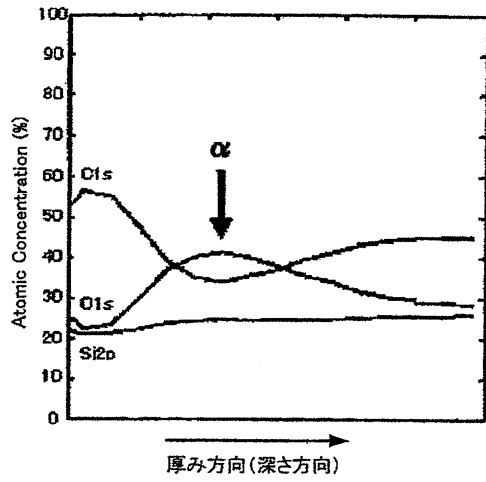
30

40

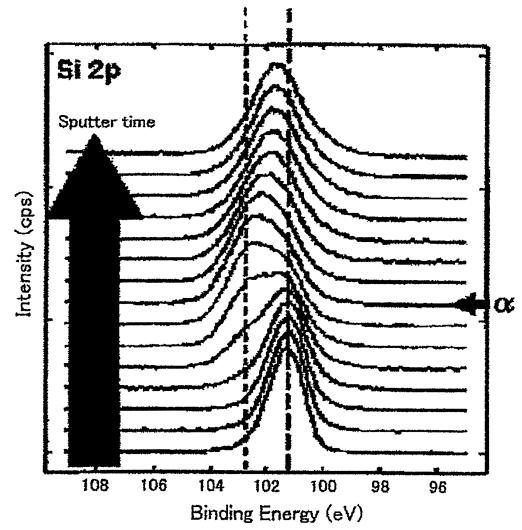
【 図 1 】



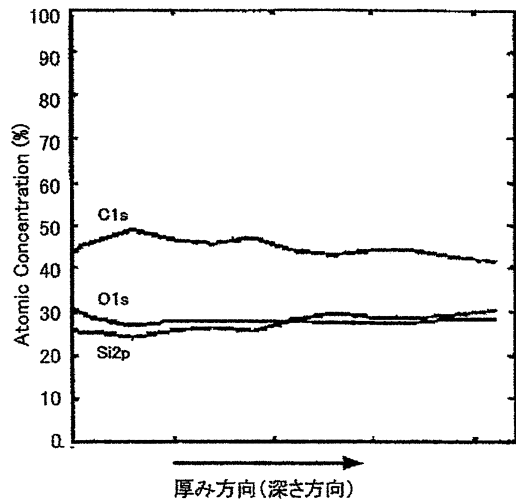
【 図 2 】



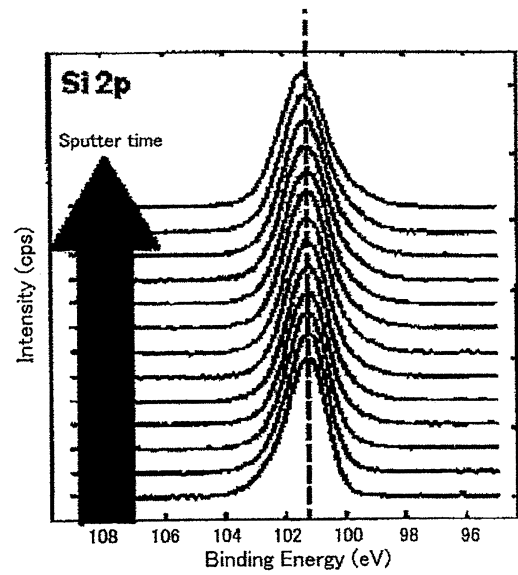
【 図 3 】



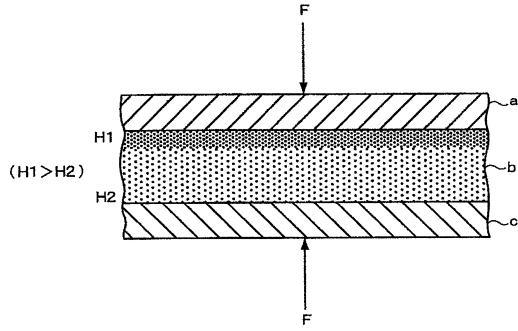
【 図 4 】



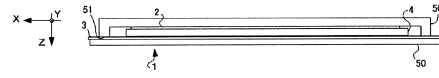
【 図 5 】



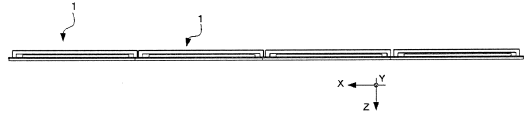
【図6】



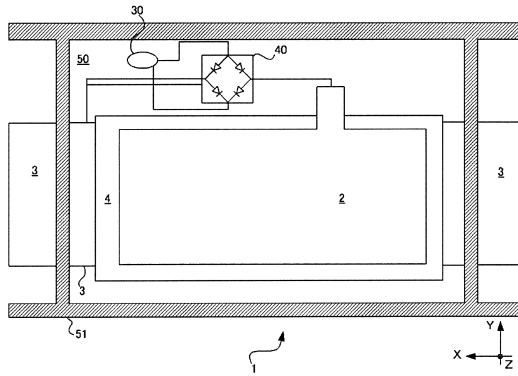
【図8A】



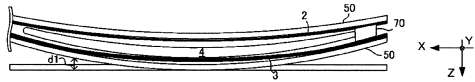
【図8B】



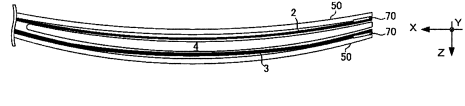
【図7】



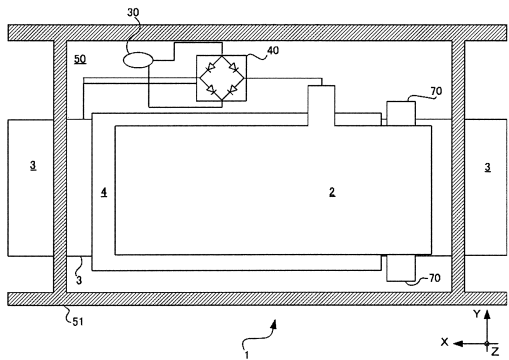
【図9A】



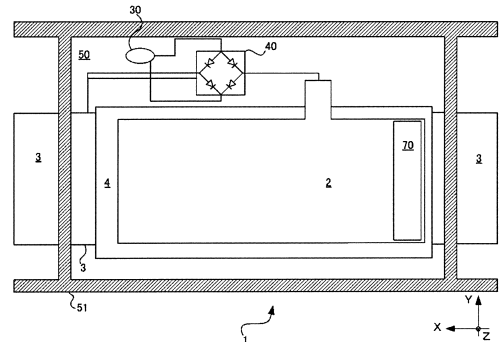
【図10A】



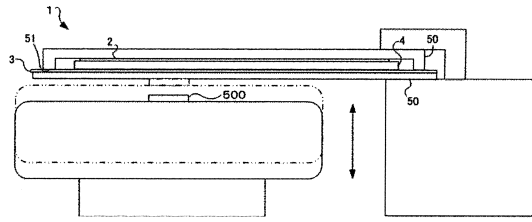
【図9B】



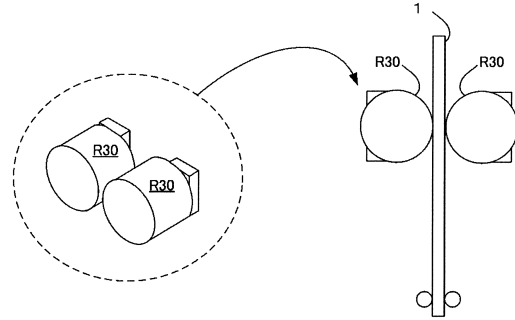
【図10B】



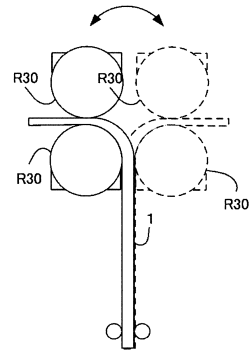
【図 1 1】



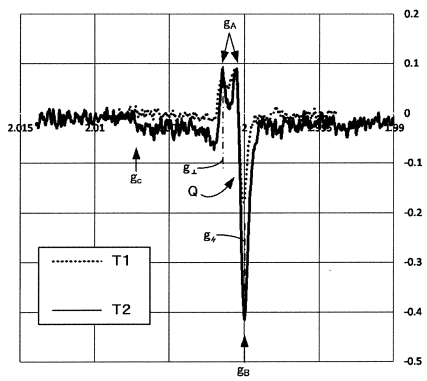
【図 1 2 A】



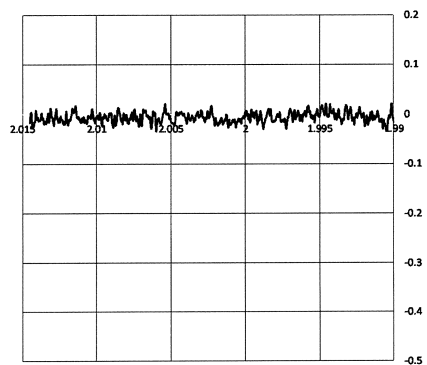
【図 1 2 B】



【図 1 3 A】



【図 1 3 B】



フロントページの続き

- (72)発明者 名取 潤一郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 小田切 瑞樹
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 荒海 麻由佳
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 北村 恵
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 今井 崇尋
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 中島 牧人
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 宮澤 秀之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 三澤 哲也

- (56)参考文献 中国特許出願公開第104283453(CN, A)
中国特許出願公開第104135186(CN, A)
中国特許出願公開第104426414(CN, A)
特開2015-122922(JP, A)
特開2004-120809(JP, A)
特開2014-220949(JP, A)
特許第5699641(JP, B2)
国際公開第2013/157643(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H02N 11/00