

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26870728

研究課題名(和文) ナノ多孔質SiO₂エレクトレットの開発および振動型エナジーハーベスタへの応用研究課題名(英文) Development of nano-porous SiO₂ electret and its application to vibration energy harvester

研究代表者

鈴木 昌人 (SUZUKI, Masato)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：70467786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：nmサイズの空孔を有する多孔質の二酸化ケイ素(SiO₂)やnmサイズのセラミック粒子を混合したフッ素樹脂(CYTOP)を用いて、従来品より保持電荷密度が高いエレクトレットを作製することに成功した。また、それらのエレクトレットを用いることにより、小型振動発電デバイスの発電効率を向上させることにも成功した。

さらに、エレクトレット表面に微細な凹凸形状を付与することで、エレクトレットと振動発電デバイス中の可動電極の間に働く「貼り付き力」を低減させることが可能であることを見出した。この凹凸形状を付与したエレクトレットを用いることにより、小型振動発電デバイスの発電効率を更に向上させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：We have successfully developed some kinds of electrets made of nano-porous SiO₂ or mixture of a fluoropolymer and nano-particles. Density of electrical charges trapped in the developed electret is higher than that of electret made of normal SiO₂ or fluoropolymer. We have also developed electrets with nano/micro scaled texture. Stiction force between the electret and a movable electrode becomes smaller by forming the texture on the surface of the electret. By using the above-mentioned high performance electret, the efficiency of the vibration energy harvester was improved.

研究分野：工学

キーワード：マイクロマシン ナノテクノロジー エナジーハーベスティング エレクトレット

1. 研究開始当初の背景

近年、環境負荷低減技術、いわゆるグリーンテクノロジーの1分野として、無線センサネットワーク (WSN) 技術に注目が集められている。これは、各種センサの検出信号を無線で伝達するものであり、センサと通信用無線チップで構成される。このシステムの主な利点は、従来システムでは設置不可能な場所にセンサを設置可能である点が挙げられる。例えば、米国や欧州では乗用車のタイヤに空気圧モニタシステム (TPMS) の装着が義務付けられているが、WSN の利用によりタイヤ内の TPMS センサのモニタリング結果を非接触で得ることができるため、システムの運用コストを大幅に低減することが可能である。現状の WSN システムの殆どが一次電池から電力を供給されて駆動する。しかし、無線センサシステムは電池交換が困難な環境に設置される場合が多いため、電池交換に掛かるコストが大きいという問題を有している。

この問題の解決手法として、我々は本研究の開始以前から振動を電力に変換する Vibration Energy Harvester (VEH) の開発に取り組んできた。我々の開発した VEH は、エレクトレットと呼ばれる電荷を長期間保持することが可能な特殊な材料を利用する、静電型と呼ばれる発電方式を採用している。本方式は他方式と比較して小型化に向くという特徴を有する。しかしながら、その発電効率は WSN で使用するには不足しているといわれており、その性能向上が研究開始時の命題となっていた。

2. 研究の目的

静電型の VEH において、発電効率の向上に最も寄与するのがエレクトレットの性能、すなわち電荷保持密度およびその安定性である。これは、静電型 VEH の発電量はエレクトレットの表面電位の2乗に比例するためである。エレクトレットの表面電位はその表面電荷密度と膜厚に比例する。

一般的に、エレクトレットの電荷保持密度を向上させる手法として、エレクトレット材料 nm オーダーの微細な構造を形成する手法が有効であるといわれている。そこで、本研究では (1) 微細な空孔を多数有する多孔質 SiO_2 、(2) 微細なセラミック粒子を混合したフッ素樹脂、をそれぞれ作製して、そのエレクトレットとしての性能を評価し、より高性能なエレクトレットの形成条件を見出すことを目的とした。また、作製した高性能エレクトレットを用いて VEH の性能を向上させることも研究目的とした。

3. 研究の方法

3.1. エレクトレットへの電荷注入法および表面電位の測定方法

作製直後のエレクトレットには電荷が存在しないため、外部から電荷を注入する必要

がある。本研究では電荷注入手法としてコロナ放電法を採用した。図1に電荷注入装置の概要を示す。すべての実験において電荷注入条件は印加電圧: -11 kV, グリッド電圧: -600 V, 電荷注入時間: 3 min とした。電荷注入後のエレクトレットの表面電位は、表面電位計 (Monroe Electronics 社製, Model 279) を用いて測定した。

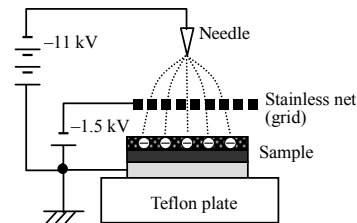


図1 エレクトレットの電荷注入装置の概要

3.2. エレクトレットを用いた VEH の作製方法およびその評価方法

本研究で作製した小型 VEH デバイスの発電原理図2に示す。また、デバイス構造図およびデバイスの写真を図3に示す。この VEH は、下部電極上に形成されたエレクトレットと、円形の板ばねに支持された上部電極を有する。外部振動により上下の電極間距離が変化すると、静電誘導により電流が流れる。上部電極の下面には高誘電体セラミックが付与されており、これが下部電極とエレクトレットの接触時におけるエレクトレット中の電荷の放電を防止している。電極の有効面積は 165 mm^2 とした。

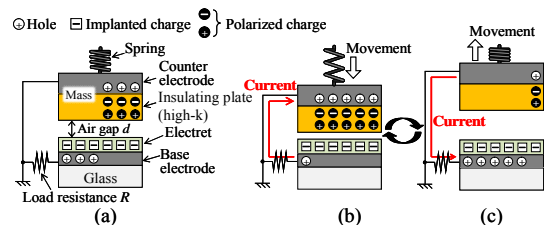


図2 エレクトレットを用いた VEH の動作原理

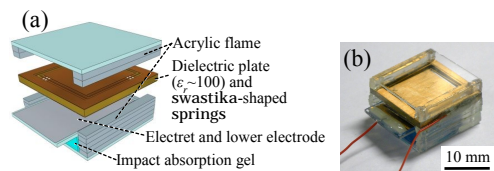


図3 作製した VEH の構成図および写真

上記 VEH を用いた発電試験系の概要を図4に示す。振動試験機により VEH を振動させ、負荷抵抗に発生する電圧降下を計測する。本研究においては、出力電圧と負荷抵抗値から計算される電力の1秒当たりの平均値をそのデバイスの発電量とした。また、加振条件は周波数: 20 Hz, 加速度: $0.65g$ とした。ただし、発電量の加速度依存性を評価する場合、加速度を $0.10g$ から $0.65g$ まで $0.05g$ ずつ変化させながら発電量を評価した。

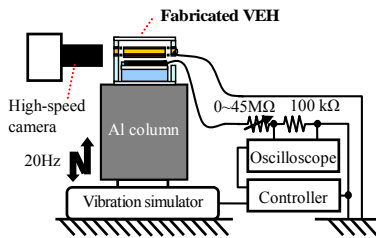


図4 作製した VEH の発電試験系

3.3. ナノ多孔質 SiO₂ 膜を用いたエレクトレットの作製法および評価法

表面を多孔質化した Si 基板を熱酸化することで多孔質 SiO₂ を形成した。形成手順を図 5 に示す。Si 基板の多孔化には陽極エッチング法を利用した。エッチング液はフッ酸、脱イオン水、エタノールの混合体を用いた。熱酸化には水蒸気酸化法（酸化温度：1050 °C）を採用した。エレクトレットの膜厚は、陽極エッチング時間、および熱酸化時間により制御した。また、エレクトレット形成後に 3.1 節で述べた条件下で電荷注入を実施した。

作製した各エレクトレットの電荷保持密度について、室温環境下における経時特性、および耐熱特性を評価した。耐熱特性の評価試験においては、試料温度を毎秒 0.2 °C ずつ上昇させた。また、形成したエレクトレットを用いて VEH を作製し、その発電性能を評価した。

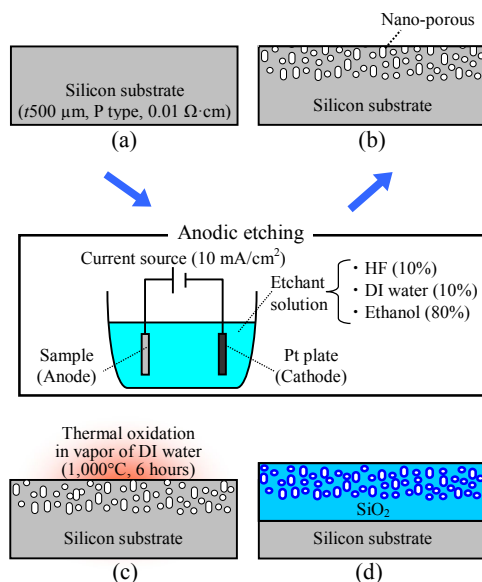


図4 ナノ多孔質 SiO₂ 膜の作製工程

3.4. ナノ粒子を混合したフッ素樹脂製エレクトレットの作製法および評価方法

フッ素樹脂製のエレクトレット材料である CYTOP™（旭硝子社製、型番：CTL-809M）にナノ粒子を混合したエレクトレットを形成し、その特性を評価した。

エレクトレット形成方法を以下に示す。液状 CYTOP と誘電体ナノ粒子を回転式ミキサー（THINKY 社製、型番 ARE310）を用いて混合した後、超音波ホモジナイザ（株式会社日本精機製作所社製、型番 US-150T）を用いてナ

ノ粒子の分散処理を行った。分散処理時の投入電力は 150 W、処理時間は 5 h とした。次に、上述のナノ粒子混合 CYTOP を酸化膜（膜厚 1 μm）付き低抵抗 Si 基板上にスピン塗布、乾燥（100 °C、1 h）させることでエレクトレット試料を作製した。ナノ粒子としては、代表直径が 50 nm の BaTiO₃ と 100 nm の CaF₂ をそれぞれ用いた。

作製したエレクトレットに 3.1 節で述べた条件下で電荷を注入し、表面電位の経時変化を測定した。また、形成したナノ粒子混合 CYTOP 製のエレクトレットを用いて小型発電デバイスを作製、その発電特性を測定した。

3.5. 表面に微小突起パターンを付与したエレクトレットの作製およびその貼り付き（スティクション）特性の測定

VEH は高い表面電位を有するエレクトレットを用いることで発電効率を向上させることができる。しかし、表面電位が高すぎるとエレクトレットと可動電極との間に強い静電引力が発生し、両者が貼りついて分離できなくなるという問題が発生する。この現象はスティクションと呼ばれる。スティクションが発生すると、発電デバイスの発電効率が大きく低下する。この問題を解決するためには、高い表面電位を維持しつつ、スティクションのみを防止する機構が必要となる。本研究においては、エレクトレット表面に微小な凹凸パターン（以下テクスチャと呼称する）を付与する手法を提案した。このエレクトレットの断面概略図を図 5 に示す。

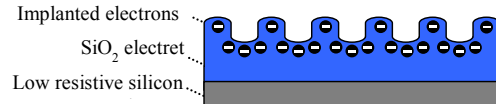


図5 テクスチャ付与エレクトレットの断面概略図

本研究では低抵抗 Si 基板を熱酸化して得られた SiO₂ 膜上にアレイ状に配列した矩形パターンを形成し、これをマスクにしてフッ酸水溶液により SiO₂ 膜をエッチバックすることでテクスチャを形成した。図 6 に作製工程を示す。また、本研究では 2 種類のテクスチャ付エレクトレットを作製した。1 種類目の試料については SiO₂ 膜厚を 0.6 μm、矩形パターンの幅/ピッチを 0.2 μm/0.6 μm とした。2 種類目の試料については、SiO₂ 膜厚を 0.8 μm、矩形パターンの幅/ピッチを 1.0 μm/2.0 μm とした。

作製したテクスチャ付きエレクトレットに電荷を注入した後、その表面電位を測定した。また、エレクトレットと上部電極（可動）の間に発生する静電引力（貼り付き力）を測定した。評価系を図 7 に示す。エレクトレットと上部電極を接触させた状態からエレクトレットを引き上げ、両者が分離した瞬間に

電子天秤に与えられた引っ張り力を貼り付き力とした。

最後に、テクスチャを付与したエレクトレットを用いて振動発電デバイスを作製し、その発電性能を評価した。

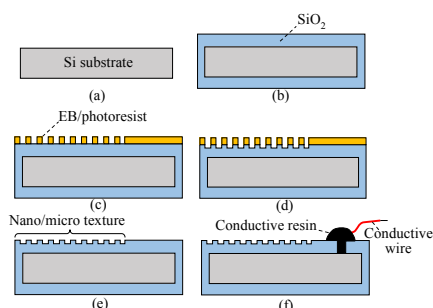


図6 テクスチャ付与エレクトレットの作製工程

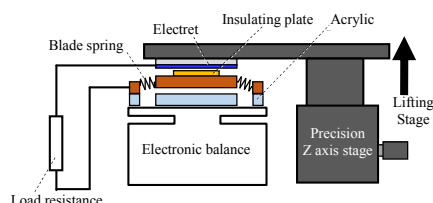


図7 テクスチャ付与エレクトレットの貼り付き力測定系

4. 研究成果

4.1. ナノ多孔質 SiO₂ 膜を用いたエレクトレットの性能、およびそれを用いた VEH の発電特性

作製した多孔質 SiO₂ の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を図 8 に示す。この多孔質 SiO₂ の空孔径は数十 nm、空孔率は約 0.4 であった。また、多孔質 SiO₂ 層の直下に非多孔質の SiO₂ 層が形成されることが分かった。本報告書ではこの非多孔質 SiO₂ 層をベース SiO₂ と呼称する。

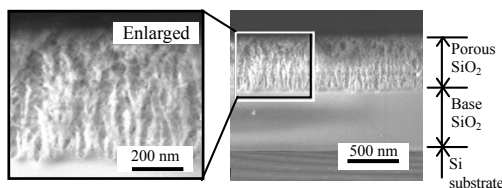


図8 多孔質 SiO₂ 製エレクトレットの断面 SEM 像

作製したエレクトレットの表面電位を測定し、エレクトレットに捕獲された電荷密度を評価した。結果、ベース SiO₂ 層に保持される電荷密度はおよそ 22 mC/m² であることが分かった。これは既存の論文で報告されている SiO₂ エレクトレットの表面電荷密度 (B. Mescheder, et al., *J. Micromech. Microeng.* Vol. 19, 094003, 2009) と近い値であり、本研究における Si の酸化条件が適切であったことを示唆される。また、多孔質 SiO₂ 層の保持電荷密度は約 2.7 mC/m² と評価された。

エレクトレットの表面電位の経時特性を図 9 に示す。本図より、多孔質 SiO₂ エレクトレットに保持された電荷の安定性が向上していることが分かる。この安定性は通常の SiO₂ より高く、CYTOP と同等である。

エレクトレットの耐熱試験結果を図 10 に示す。CYTOP 膜については、試料温度が 150 以上になると急激に保持電荷密度が減少した。一方、多孔質 SiO₂ エレクトレットは高い耐熱性を示し、試料温度が 300 においても初期値の約半分の電荷を保持していた。この結果より、厚いベース SiO₂ 層上に多孔質 SiO₂ 層を形成することにより、耐熱性を向上させることが可能であることが示唆される。

多孔質層厚 0.6 μm、ベース層厚 0.8 μm の多孔質 SiO₂ エレクトレットを用いて VEH を作製し、発電試験を実施した。試験結果を図 13 に示す。本測定では、多孔質 SiO₂ を用いた VEH において最大発電量である 270 μW が得られた。この値は、CYTOP 膜をエレクトレットとして用いた試験における発電量とほぼ同等であった。

以上の評価結果より、VEH に用いるエレクトレットとして多孔質 SiO₂ と CYTOP 膜を比較した場合、室温環境下における両者の性能はほぼ同等であり、耐熱性は多孔質 SiO₂ の方が優れていると結論付けられる。

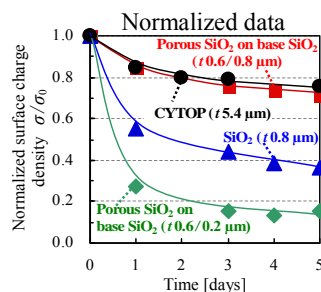


図9 各種エレクトレットの表面電位の経時特性

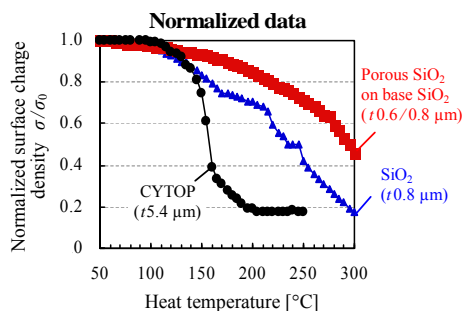


図10 各種エレクトレットの表面電位の経時特性

4.2. ナノ粒子を混合したフッ素樹脂製エレクトレットの性能、およびそれを用いた VEH の発電特性

BaTiO₃ ナノ粒子を混合させた CYTOP 製エレクトレットの表面電位の経時変化を図 11 に示す。BaTiO₃ ナノ粒子の混合により、CYTOP

の初期表面電位およびその安定性が向上した。また、混合割合が 10w% までは、ナノ粒子の混合割合に対して単調に表面電位が増加した。一方、BaTiO₃ ナノ粒子の混合比が 20% である場合、電荷保持特性が劣化した。これは、BaTiO₃ の混合比が大きくなると粒子が再凝集され、これを介して保持電荷が基板側へリークしたことが原因であると考察される。

CaF₂ ナノ粒子を混合させた CYTOP 製エレクトレットの表面電位の経時変化を図 12 に示す。BaTiO₃ ナノ粒子を混合した場合と同様に保持密度が向上しているが、BaTiO₃ を混合した比較すると時間経過後に対する安定性が低いことが分かる。これより、CYTOP に混合する粒子としては CaF₂ より BaTiO₃ の方が優れていると言える。

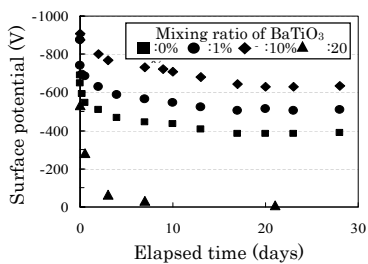


図 11 BaTiO₃ ナノ粒子混合 CYTOP 製エレクトレットの表面電位の経時変化

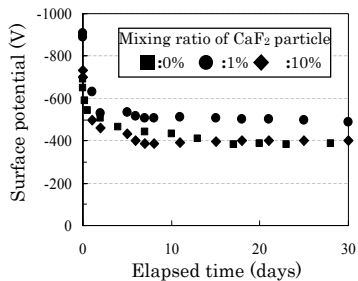


図 12 CaF₂ ナノ粒子混合 CYTOP 製エレクトレットの表面電位の経時変化

発電試験の結果を図 13 に示す。10w% の BaTiO₃ 粒子を混合した CYTOP をエレクトレットとして用いた場合を除いて、ナノ粒子を CYTOP に混入することで発電量が増加した。また、1w% の BaTiO₃ を混合した試料を用いた場合に最大発電量約 50 μW が得られることが分かった。これはナノ粒子を混合していない CYTOP をエレクトレットとして用いた発電デバイスの発電量の約 10 倍に相当する。この結果より、ナノ粒子の混合はエレクトレットの性能向上に対して極めて有用であるといえる。

ただし、10w% の BaTiO₃ を粒子混合した CYTOP をエレクトレットとして用いた場合は、ほとんど発電量が得られなかった。これは粒子の混合比の増大に伴い粒子の再凝集が発生し、発電を妨げた為であると考察される。

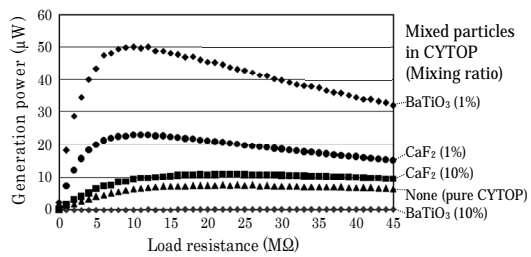


図 13 各種ナノ粒子混入 CYTOP 製エレクトレットを用いた VEH の発電試験結果

4.3. 表面に微小突起パターンを付与したエレクトレットの性能、およびそれを用いた VEH の発電性能

作製したテクスチャの SEM 像を図 14 に示す。また、電荷注入後の表面電位の経時変化、およびエレクトレットと電極の間の貼り付き力の測定結果を図 15 に示す。テクスチャを付与していない SiO₂ エレクトレットと比較して、テクスチャを付与した SiO₂ エレクトレットの方が、初期電位、安定性共に優れていた。また、より微小な突起を配列したテクスチャを付与したほうが、表面電位が高くなった。これは、テクスチャの付与によりエレクトレット表面積が大きくなり、電荷捕獲準位が増加したためであると考えられる。また、図 14 右図に示す通り、テクスチャを付与した方が、エレクトレットと電極の間の貼り付き力が小さくなった。

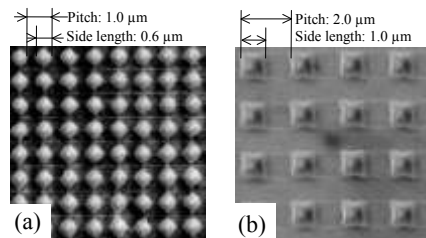


図 14 作製したテクスチャ付与エレクトレットの上面 SEM 像

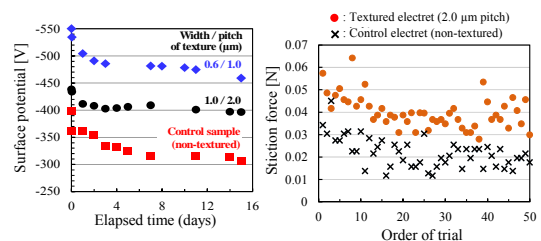


図 15 (右)エレクトレット表面電位の経時変化、および (左)エレクトレットと上部電極の間の貼り付き力

図 16 に VEH の発電試験結果を示す。表面にテクスチャを付与したエレクトレットを用いた VEH の方が、通常のエレクトレットを用いた VEH よりも発電量が大きくなった。通常のエレクトレットを用いた VEH では 0.35 g 以下の微小な加速度の振動では電力が得られなかった。一方、テクスチャを付与したエ

レトレットを用いた VEH については、加速度が 0.1 g の振動を与えた場合でも電力を得ることが出来た。このことより、エレクトレット表面にテクスチャを付与することは、スティクションによる発電効率の劣化を抑制する効果があると結論付けられる。

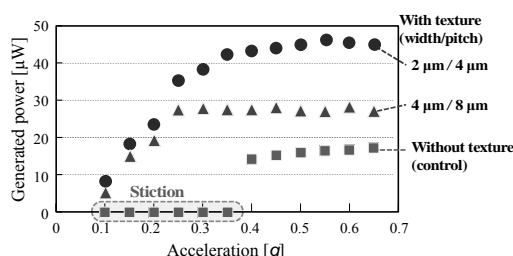


図 16 テクスチャ付与エレクトレットを用いた VEH の発電試験結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Masato Suzuki et al., "Fabrication and Characterization of Nano/Micro Textured Electret to Avoid Electrostatic Stiction, and Enhance Its Surface Potential," Journal of Physics, 査読無, Conference Series 660, 2015, 12042(3 pages). DOI:10.1088/1742-6596/660/1/012042.

Masato Suzuki et al., "Characterization of Electret Based on Inorganic-organic Nanocomposite Using Fluoropolymer and Silica Nanoparticles," Journal of Physics, 査読無, Conference Series 660, 2015, 12077 (3 pages). DOI:10.1088/1742-6596/660/1/012077.

鈴木 昌人 他, "ナノ多孔質 SiO₂を用いた高耐熱エレクトレットの開発および振動発電デバイスへの応用", 査読有, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), Vol. 135, 2015, pp. 171-177. DOI: 10.1541/ieejsmas.135.171

Masato Suzuki et al., "Development of a High-performance Fluoropolymer Electret Mixed with Nano-particles and Its Application to Vibration Energy Harvesting," Journal of Physics, 査読無, 2014, Conference Series 557, 2014, 012062 (5 pages). DOI: 10.1088/1742-6596/557/1/012062

[学会発表](計7件)

Masato Suzuki, et al., "Characterization of Electret Based on Inorganic-organic Nanocomposite Using Fluoropolymer and Silica Nanoparticles," The 15th Internat. Conf. on Micro and Nano technology for Power Generation and Energy Conversion

Applications, 2015.

Masato Suzuki, et al., "Fabrication and Characterization of Nano/Micro Textured Electret to Avoid Electrostatic Stiction and Enhance Its Surface Potential," The 15th Internat. Conf. on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications, 2015.

鈴木昌人 他, "エレクトレット表面へのマイクロテクスチャの付与による静電貼り付き防止", 第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2015.

鈴木昌人 他, "青柳誠司 CYTOP/パリレン積層エレクトレットの性能評価", H27年度電気学会E部門総合研究会, 2015年.

Masato Suzuki et al., "Development of a High-performance Fluoropolymer Electret Mixed with Nano-particles and Its Application to Vibration Energy Harvesting," The 14th Internat. Conf. on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications, 2014.

鈴木昌人 他, "ナノ粒子を混合した高性能フッ素樹脂製エレクトレットの開発 およびその振動発電への応用", 第31回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2014.

鈴木昌人 他, "ナノポーラス SiO₂を用いた高機能エレクトレットの開発 および振動発電デバイスへの応用", 電気学会E部門総合研究会, 2014.

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称:エレクトレットとその製造方法, 並びに, これを用いた発電装置

発明者:青柳 誠司, 鈴木 昌人, 高橋 智一, 吉川 泰弘

権利者:学校法人関西大学, ローム株式会社

種類:特許

番号:特願 2014-11084

出願日:平成 26 年 01 月 24 日

国内外の別:国内

取得状況(計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 昌人 (SUZUKI, Masato)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号:70467786