

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01271

研究課題名（和文）振動発電素子の長期信頼性改善のためのエレクトレット劣化メカニズム解明

研究課題名（英文）Study on electret degradation mechanism toward extended reliability of vibrational energy harvester

研究代表者

年吉 洋 (TOSHIYOSHI, Hiroshi)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：50282603

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はIoT無線センサ等の自立電源として有力視されているMEMS型環境振動発電の効率と信頼性を高める研究として、発電機能材料であるシリコン酸化膜由来のエレクトレット（永久電荷膜）の電荷密度が経時変化するメカニズムを分子動力学的手法で解析した。また、特性劣化を抑制する手段として、エレクトレット材料の表面保護膜による還元性ガス拡散の防止や、エレクトレット膜中へのバリア層挿入によるシリコン基板側からのキャリア侵入抑制などの対策を施し、その効果を検証した。さらに、これらの知見と対策を活用して、高信頼性エレクトレット振動発電素子を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IoT無線センサは、生産活動や商業活動のエビデンススペース意思決定に必要なデータを取得する技術として期待されており、クラウドコンピューティングの発達に支援されて多方面の分野で利用が進みつつある。しかしながら、その電源には従来の電池を使用することが多く、大量のセンサを必要とする次世代IoTではその電池交換のコストが問題視されている。これを解決する手段として、高信頼性のエナジーハーベスタが必要であり、本研究は振動発電型エナジーハーベスタの基盤材料であるエレクトレットの信頼性を高める基礎技術を研究開発した。

研究成果の概要（英文）：This work is performed to improve the efficiency and the reliability of MEMS-type environmental vibrational energy harvesting that is considered suitable as a power source for IoT-type wireless sensors. The specific action items include (1) analysis and elucidation of the aging deterioration of the electret charge density stored in silicon oxide, (2) development of measure to suppress the degradation of electret potential, such as application of barrier materials against reducing gases, and (3) device implementation of energy harvesters using the newly obtained knowledge to improve electret reliability.

研究分野：電気電子システム工学

キーワード：MEMS 振動発電 エナジーハーベスタ エレクトレット

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体微細加工技術の進展により同機能のエレクトロニクスであればチップサイズは年々縮小するのに対し、それらのエネルギー源にはいまだに従来の電源・電池が使用されている。このため、とくに IoT (Internet of Things) 無線センサ分野においては、長期間利用可能な超小型自立電源の実用化が求められている。これを受けて研究代表者らは、建物や機械などの人工物にあまねく存在する環境振動から電力を回収する MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 型の振動発電素子を開発し、1mW 以上の発電能力を実証してきた[1]。またその研究過程で、半導体微細加工 MEMS 技術との整合するシリコン酸化膜エレクトレット (永久電荷素材) の形成手法と、機械・電気変換効率を高める振動発電素子の設計手法を確立している(図 1)[2]。

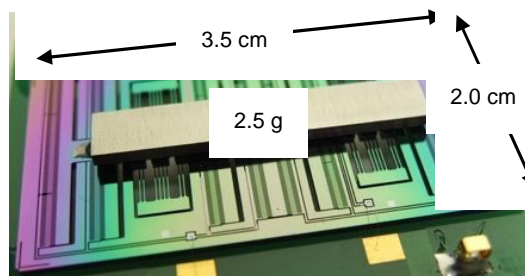


図 1 本研究の MEMS 振動発電素子

本研究のエレクトレットはシリコン酸化膜中の共有結合に由来する負電荷であるため、イオン化したガスを表面吸着したエレクトレットよりも信頼性が高い。高温加速試験による結果から、室温中における -1dB 劣化までの時間は 100 年以上、65 °C では約 4 年と予想されており、電解コンデンサと同程度の長期信頼性が確認されている[3]。しかしエージングの初期段階では、真空パッケージ中でもエレクトレット電位が徐々に低下する現象が確認されていた。またその原因として、膜中に浸透した水素原子によるエレクトレットの還元が疑われる現象が見られた。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、不純物ドーパしたシリコン酸化膜エレクトレットの帯電原理に立ち返って考察し、エレクトレット電位の劣化メカニズムを解明することにした。またその劣化モデルに基づいて対策をとり、振動発電素子の長期信頼性を改善するための手法の確立を研究目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では 3 年計画として下記の研究項目に取り組んだ。

#### (1) 分子動力学によるエレクトレット緩和過程の解析

予備実験によると、発電素子を封止したパッケージ内の水分や水素残留ガスが顕著な場合にエレクトレット電位が低下することが分かっている。これは、エレクトレットの電場によって吸引されたガスから H<sup>+</sup>イオンが生成され、SiO<sub>2</sub> 分子ネットワーク中を拡散してエレクトレット負電荷と結合するものと予想される。また、基板側からは Si 原子が相互拡散によってエレクトレット界面に到達し、そこで酸化されて SiO<sub>2</sub> となることでもエレクトレット電位が劣化する。これらのメカニズムと活性エネルギーを定量的に見積もるために、分子動力学的手法でエネルギー状態を解析した。

#### (2) エレクトレット緩和過程の抑制

上記(1)の解析結果に基づいて、エレクトレット電位劣化を防止する対策をとる。表面からの正イオン侵入に対しては、本研究でも疎水性の自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) を表面に化学修飾する手法を取り入れて、その効果を検証済みである。そこで今回は、より稠密な SAM 膜として HMDS 膜等の高分子膜の効果を検証した。

#### (3) 高信頼性エレクトレット振動発電素子の実証

上記(2)の効果を検証するために、実際に振動発電素子の電極表面に対策を施し、65 °C で -1dB 劣化までの緩和時間 10 年以上の特性改善を目指す。また、高信頼性ウエハレベルパッケージング・プロセスを検討した。

### 4. 研究成果

本研究ではシリコン酸化膜エレクトレットの劣化メカニズムを特定し、その対策を明らかにした。具体的には、シリコン酸化膜形成後に 2 回目の熱酸化を追加することで、正に帯電しやすい Si-Si 結合をシリコン酸化膜中から極力排除した。また、エレクトレット形成直後の水分吸着を阻害するために、エレクトレット表面に疎水性の自己組織化単分子膜を形成することや、エレクトレット電位を中和する酸素・水素を排除するために、真空パッケージと水素ゲッタ材を併用した。これらを組み合わせて、エレクトレット MEMS 素子形成に有用なトータル・プロセス技術を構築した。

(1) 分子動力学によるエレクトレット緩和過程の解析

シリコン酸化膜エレクトレット帯電機構を分子レベルで解明するため、共同研究者(橋口、静岡大学)とその連携研究者である名古屋大学白石研究室にプロセス条件と実験データを提供し、分子動力学(MD)に基づく第一原理計算(melt-quench法)を用いて解析した。このモデルでは144原子の石英構造のスーパーセルを用意し、エレクトレットの作製プロセスを模倣してカリウム原子及び水素原子をひとつずつ挿入した。MD計算後、各モデルに対して構造最適化計算を行い、最終的に得られた構造をカリウム含有a-SiO<sub>2</sub>モデルとした(図2)。その結果、通常のアモルファスSiO<sub>2</sub>のSiは4配位であるが、カリウムイオンが存在することで、5配位のSiが現れることが判明し(黄色の原子)これが負に帯電するエレクトレットの主要因であることが分かった。また、3配位どうしのSi結合も同時に現れている(緑色の原子)。さらに、第一原理計算によって、結合力の弱い3配位どうしのSi-Siが切れて正に帯電することがエレクトレット電位の劣化要因のひとつであることが判明した。

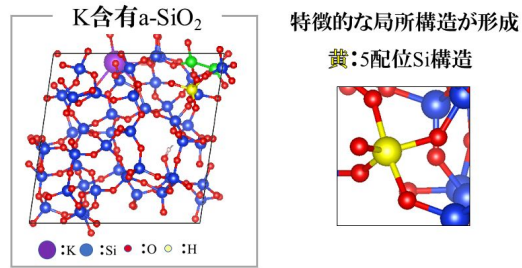


図2 第一原理計算によるカリウム含有アモルファスSiO<sub>2</sub>の分子構造

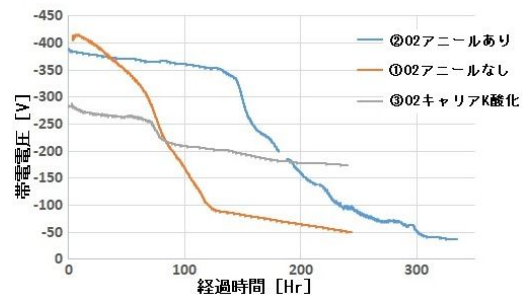


図3 酸素アニールによる帯電劣化の評価

(2) エレクトレット緩和過程の抑制

エレクトレット膜中の3配位どうしのSi-Siが切れて正に帯電する影響を見積もるために、酸素アニールによるSi-Si結合の除去を検討した(図3)。酸素アニールを追加しないサンプルでは帯電直後から電位が急激に劣化するのに対して、酸素アニールを追加したサンプルでは帯電後130時間までの劣化は小さく、その後急激に劣化した。このことから、酸素アニールの追加には帯電劣化を遅延させる効果が認められた。また、真空パッケージと水素ゲッタ材の併用により、帯電劣化の完全抑制に成功した。このことから、追加酸素アニールは帯電処理からパッケージまでの時間的余裕を確保して、高品質のエレクトレットを製作する生産技術として利用可能である。

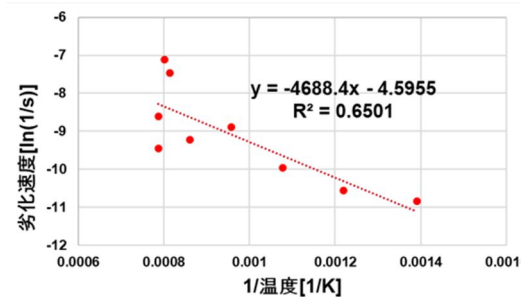


図4 電位劣化のアレニウスプロット

帯電電位の劣化要因仮説である3配位のSi-Si結合の影響を検証するために、エレクトレット電位の劣化速度のアレニウスプロットから活性化エネルギーを導出し、3配位Si-Si結合の結合エネルギーとの比較を検討した。まず、櫛歯電極構造にカリウム導入酸化を行った後に約200Vでエレクトレット帯電処理を行った。次に、エレクトレット電圧を打ち消す向きに電圧を印加しつつ櫛歯間の交流電流を測定して、その値が極小となる時の電圧をエレクトレット帯電電圧として求めた。この電圧を初期電圧として、レーザー照射により一定の温度を与えて、レーザー照射時間と帯電電位の劣化を計測した(図4)。なおこの実験では酸素アニールなどの後処理を行わず、かつ、湿度の影響を排除するために真空チャンバ内で実施した。その結果、図中に示す経時劣化の予測式が得られた。

(3) 高信頼性エレクトレット振動発電素子の実証

エレクトレット型振動発電素子による長期信頼性試験と、単層シリコンウエハに形成したエレクトレット膜の物性評価、および、SiO<sub>2</sub>構造の分子動力学的解析により、シリコン酸化膜中に形成したエレクトレットの電位が劣化する原因のほぼすべてを特定し、それらへの対策を確立した。

エレクトレット劣化の内的要因は、SiO<sub>2</sub>分子ネットワークに一定確率で含まれるSi-Si結合であり、これが乖離することで局所的に正に帯電し、SiO<sub>2</sub>由来の負電位を阻害する。これを防ぐために、エレクトレット帯電前に追加で熱酸化を実施し、Si-Si結合を極力除去する手法が有効であった。一方で、エレクトレット劣化の外的要因として、エレクトレット膜形成

直後の水分子等の吸着が疑われる。対処療法的な対策ではあるが、エレクトレット膜にレジストのプライマー(HMDS:ヘキサメチルジシラザン)由来の自己組織化単分子膜(SAM: Self-Assembled Monolayer)を気相で形成して、表面を疎水性化することが有効であった。これにより、エレクトレット形成後の数時間は表面保護が可能となった。

他にも長期的な劣化要因として、膜中に取り込まれた水素や残留酸素の影響が疑われた。これには、水素ゲッタ材を用いた真空パッケージの利用が有効であった。また、エレクトレット処理の真空装置内に炭素を含むステンレス鋼でできた部品がある場合、SiOネットワーク内に正に帯電したC-O結合が形成されやすいことが判明した。

これらの知見に基づき、エレクトレットプロセスの後工程を構築した(図5)。すなわち、MEMSプロセスによって振動発電素子のシリコン構造を形成したのちに、専用の炭素フリー真空炉を用いてエレクトレットを加熱帯電する。その直後にHMDSによる疎水性SAM膜を気相で形成し、封止プロセス開始まで数時間の時間的余裕を確保する。またその素子の封止には、内部に水素ゲッタ材を用いた真空パッケージ(金属またはセラミック製)を使用する。これらの知見は、将来的に真空パッケージを用いずにウエハレベル・パッケージを実用化する際にも有効であり、例えばゲッタ材を金属薄膜に置換して活用可能である。

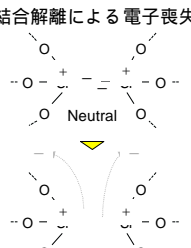
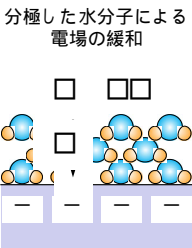
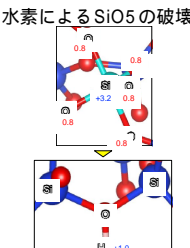
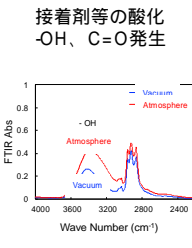
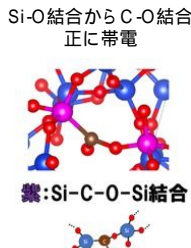
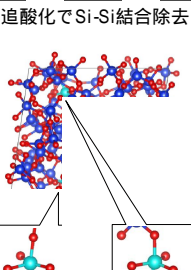
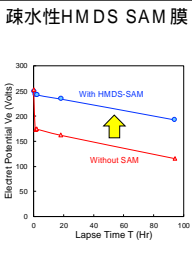
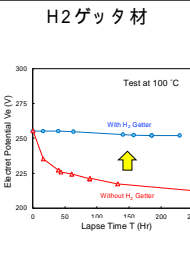
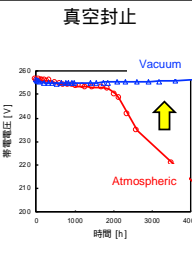
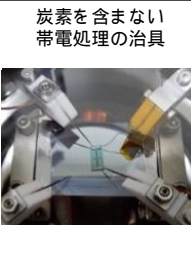
原因	内的要因		外的要因		
	Si-Si結合	水吸着	水素混入	残留酸素	炭素混入
現象	結合解離による電子喪失 	分極した水分子による電場の緩和 	水素によるSiO5の破壊 	接着剤等の酸化-OH、C=O発生 	Si-O結合からC-O結合正に帯電 
解決策	追酸化でSi-Si結合除去 	疎水性HMDS SAM膜 	H2ゲッタ材 	真空封止 	炭素を含まない帯電処理の器具 

図5 エレクトレット電位の劣化メカニズムとその対策一覧

<引用論文(本研究の成果以外)>

- [1] Hiroshi Toshiyoshi, Suna Ju, Hiroaki Honma, Chang-Hyeon Ji, and Hiroyuki Fujita, "MEMS vibrational energy harvesters," Sci. Techno. Adv. Mater., vol. 20, no. 1, 2019, pp. 124-143. (review paper) <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1569828>
- [2] Hiroaki Honma, Yukiya Tohyama, Hiroyuki Mitsuya, Gen Hashiguchi, Hiroyuki Fujita, and Hiroshi Toshiyoshi, "Power Enhancement of MEMS Vibrational Electrostatic Energy Harvester by Stray Capacitance Reduction," Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 31, no. 12, 2021, p.125008 (11pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6439/ac2e46>
- [3] Kensuke Misawa, Tatsuhiko Sugiyama, Gen Hashiguchi, and Hiroshi Toshiyoshi, "A Reliability Study on Potassium Ion Electret in Silicon Oxide for Vibrational Energy Harvester Applications," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 54, 2015, p. 067201. <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.54.067201>

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohata Yoshiki, Araidai Masaaki, Ishiguro Takuma, Mitsuya Hiroyuki, Toshiyoshi Hiroshi, Shibata Yasushi, Hashiguchi Gen, Shiraishi Kenji	4. 巻 157
2. 論文標題 Effect of hydrogen atoms on potassium-ion electrets used in vibration-powered generators	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 107306 ~ 107306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mssp.2022.107306	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohata Yoshiki, Nakanishi Toru, Chokawa Kenta, Araidai Masaaki, Ishiguro Takuma, Mitsuya Hiroyuki, Toshiyoshi Hiroshi, Shibata Yasushi, Hashiguchi Gen, Shiraishi Kenji	4. 巻 121
2. 論文標題 Improvement of the reliability of potassium-ion electrets thorough an additional oxidation process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 243903 ~ 243903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0129247	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohata Yoshiki, Araidai Masaaki, Ishiguro Takuma, Mitsuya Hiroyuki, Toshiyoshi Hiroshi, Shibata Yasushi, Hashiguchi Gen, Shiraishi Kenji	4. 巻 157
2. 論文標題 Effect of hydrogen atoms on potassium-ion electrets used in vibration-powered generators	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 107306 ~ 107306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mssp.2022.107306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohata Yoshiki, Nakanishi Toru, Chokawa Kenta, Araidai Masaaki, Ishiguro Takuma, Mitsuya Hiroyuki, Toshiyoshi Hiroshi, Shibata Yasushi, Hashiguchi Gen, Shiraishi Kenji	4. 巻 121
2. 論文標題 Improvement of the reliability of potassium-ion electrets thorough an additional oxidation process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 243903 ~ 243903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0129247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Refaldi Intri Dwi Putra, Takahiro Ozawa, Hiroaki Honma, Hiroshi Toshiyoshi, and Katsuyuki Fukutani,
2. 発表標題 Effects of Gas Adsorption and Ions on the Reliability of Potassium-ion SiO <sub>2</sub> Electret
3. 学会等名 22nd Int. Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Refaldi I.D. Putra, Hiroaki Honma, and Hiroshi Toshiyoshi
2. 発表標題 MACHINE LEARNING-BASED EXPERIMENT PLANNING OF POTASSIUM-ION SiO <sub>2</sub> ELECTRET FORMING
3. 学会等名 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint International Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 プトラ・レファルディ、小澤孝拓、本間浩章、福谷克之、年吉 洋
2. 発表標題 Effect of H <sub>2</sub> O and H <sub>2</sub> gas to the Lifetime of Vacuum-annealed Potassium-doped SiO <sub>2</sub> Electret for MEMS Vibrational Energy Harvester
3. 学会等名 電気学会・第39回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Refaldi Intri Dwi Putra, Takahiro Ozawa, Hiroaki Honma, Hiroshi Toshiyoshi, and Katsuyuki Fukutani
2. 発表標題 Effects of Gas Adsorption and Ions on the Reliability of Potassium-ion SiO <sub>2</sub> Electret
3. 学会等名 22nd Int. Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Refaldi I.D. Putra, Hiroaki Honma, and Hiroshi Toshiyoshi
2. 発表標題 MACHINE LEARNING-BASED EXPERIMENT PLANNING OF POTASSIUM-ION SiO2 ELECTRET FORMING
3. 学会等名 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint International Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 プトラ・レファルディ、小澤孝拓、本間浩章、福谷克之、年吉 洋
2. 発表標題 Effect of H2O and H2 gas to the Lifetime of Vacuum-annealed Potassium-doped SiO2 Electret for MEMS Vibrational Energy Harvester
3. 学会等名 電気学会・第39回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	橋口 原 (Hashiguchi Gen) (70314903)	静岡大学・電子工学研究所・教授  (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------