

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17502

研究課題名(和文)高性能チップスケール原子デバイスを実現するガスセル作製法の新展開

研究課題名(英文) Development of Microfabricated Vapor Cells Fabrication for High-Performance Chip Scale Atomic Devices

研究代表者

平井 義和 (HIRAI, Yoshikazu)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40452271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属ガスをシリコンとガラスで作製したセルに封入した「MEMS型ガスセル」は、小型原子時計や高感度磁気センサの心臓部として使用される。そのため、高性能な小型原子デバイスを作製するには、微細加工技術によるガスセル作製法が重要である。本研究では、多孔質アルミナやシリコンの三次元構造にアルカリ金属アジ化物の結晶を析出したアルカリ金属生成源を開発し、この生成源とプラズマ陽極接合を融合したウェハレベルのガスセル作製法を確立した。提案手法ではMEMS型ガスセルが高効率かつ低温で作製できることを実証したとともに、小型原子デバイスの高性能化につながる作製法であることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Microfabricated alkali vapor cells (hereafter MEMS cells) are in use for atomic-based instruments like atomic clocks or atomic magnetometers. To achieve excellent quality of spectroscopic measurements, wafer-level fabrication of MEMS cells is very important. In this study, a novel microfabrication approach using a combination of new dispenser and low-temperature anodic bonding has been developed. The newly developed Cs-dispenser consists with CsN₃ crystal deposited in porous alumina structure or Si grooves with multiple re-entrant structures. This approach enables effective thermal decomposition of CsN₃ at low temperature and filling sufficient amount of Cs in MEMS cells by wafer-level fabrication. Performances of the fabricated cells are comparable to those previously published by others groups, conforming the potential of the proposed process in view of the development of high-performance atomic sensors.

研究分野：ナノマイクロシステム

キーワード：ナノマイクロ加工 原子時計 原子磁気センサ CPT共鳴 三次元微細加工 ガスセル MEMS

1. 研究開始当初の背景

半導体微細加工技術やシステム化技術を応用して作製したセンサは、自動車やスマートフォンなどの民生品へ幅広く応用されている。学術的には従来のシリコン (Si) ベースの機械的構造による物理量センシングから、小型化・高感度化を目的にナノ領域特有の現象や原子レベルの物理現象を使った新概念のセンシング法へ研究動向はシフトしている。例えば、レーザー光とアルカリ金属 (Cs、Rb、K) の量子力学的な干渉効果を使って、脳や心臓の生体磁気 ($10^{-11} \sim 10^{-13}$ T) を高感度に測定するチップスケール原子磁気センサ (CSAM : Chip Scale Atomic Magnetometer) は、ライフサイエンス分野における革新的なセンサとして注目されている。これは超伝導量子干渉素子 (SQUID : Superconducting Quantum Interference Device) センサと同等の磁場検出が超伝導技術・冷媒なしで達成できるためである。

CSAM は、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) が 2004 年にコンセプトを実証した後、2012 年にヒトの脳波測定に成功した。しかし、医療用センサとしての実用化には、CSAM の心臓部である「MEMS 型ガスセル (=センシング素子)」の作製プロセスに依然として多くの技術課題が残っている。MEMS 型ガスセルは、シリコンとガラスで作製した小さな容器 (セル) に、アルカリ金属とバッファガス (Ar、Ne、 N_2) を封入・封止して作製する。また MEMS 型ガスセルは、昨今注目されている IoT (Internet of Things) 社会でのビッグデータを取り扱う際に必要な高精度チップスケール原子時計 (CSAC : Chip Scale Atomic Clock) でも使われる。

これまでに種々のアルカリ金属封入法やガスセル作製法が報告されている。例えば、アルカリ金属アジ化物のアジ化セシウム (CsN_3) を使った Cs 生成法は、高性能な MEMS 型ガスセルに必要な純度の高い Cs をガスセル内に封入できる。しかし、ガスセルとして機能するための Cs 量を生成するためには、ガスセル作製時に $600 \sim 700^\circ C$ 以上の加熱や、約 1 日の UV 照射が必要であり、実用化に向けてはほど遠い。そこで最近では、市販の Cs 生成源を応用したガスセル作製法が主流となっている。本手法は、MEMS 型ガスセル内に Cs 生成源を封止し、それらをラマンレーザで $700^\circ C$ 以上に局所加熱して Cs を生成する。このように特殊装置が必要なため、ウェアレベルの容易なガスセル作製法には至っていない。したがって、これらの技術課題を解決し、高感度かつ長期にわたる感度安定性が達成できるガスセル作製法の確立が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、MEMS 型ガスセルのウェアレベル加工を容易に達成する手法として、多

孔質アルミナやシリコンの三次元構造の表面に CsN_3 の結晶を析出したアルカリ金属生成源 (AMST : Alkali Metal Source Tablet、図 1 参照) を開発し、 CsN_3 の低温加熱分解のみで高性能な MEMS 型ガスセルの作製法を確立する。

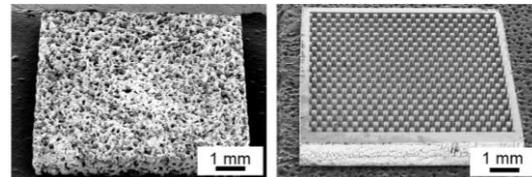
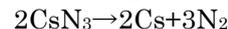


図 1 AMST (左 : 多孔質アルミナ、右 : シリコン)

3. 研究の方法

(1) Cs 生成源

反応性に富んだアルカリ金属とは異なり、一般的にアルカリ金属生成試薬は大気中で安定、かつ溶解度が高い。本研究で使用する CsN_3 の分解反応は、以下の化学式で表される。Cs 生成と同時にバッファガス・ N_2 もガスセルで生成・封入できる特徴を有する。



これまでに我々は、アルカリ金属アジ化物の特性と多孔質アルミナの三次元的な網目構造 (細孔径 $60 \mu m$) を活用した、高速かつ低温アルカリ金属生成法 (多孔質アルミナ製 AMST) の研究を行ってきた。その結果、三次元構造を利用して分解反応を行うと、①大幅なアルカリ金属生成の低温化、②高効率なアルカリ金属生成、の 2 点を達成できることを明らかにした。生成温度の低温化は、ガスセル内のコンタミや脱ガス (O_2 、 H_2O など) が低減できるため、高感度化と長期にわたる感度安定性が期待できる。以下に AMST の作製手順をまとめる。

1. CsN_3 を超純水に溶解した水溶液を作成
 2. AMST 用基板の超音波洗浄と表面親水化処理
 3. マイクロピペットを用いて CsN_3 水溶液を三次元構造に滴下した後、乾燥
- 一方、多孔質アルミナ製 AMST を使ったガスセル作製法では、MEMS 型ガスセル内に多孔質アルミナ製 AMST が「異物」として残存する。これはガスセル内圧の変動要因 (残留ガスの放出・吸着) となるため、感度が低下だけでなく、長期にわたる感度安定性が劣化する原因となる。

そこで本研究は、多孔質アルミナの網目構造を MEMS 型ガスセルの構造材料と同じシリコンで模倣することを考案した。具体的には、シリコンの高アスペクト比加工に用いられるドライエッチング (Bosch プロセス) 技術を応用して、シリコン深溝構造の側壁に数十 μm の三次元的な凸凹構造を作製する。作製したシリコン微細構造へ CsN_3 水溶液を滴下し、凸凹構造に沿ったように CsN_3 を析出させてシリコン製 AMST を作製する。

これらの多孔質アルミナ製 AMST とシリ

コン製 AMST の三次元構造に依存した CsN_3 分解 (Cs 生成条件) は、基板加熱機構を有する真空チャンバを使って AMST を加熱し、四重極型質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) で N_2 分圧を測定して検討した。

(2) MEMS 型ガスセルの低温作製法

AMST を用いた MEMS 型ガスセルの作製プロセスは、MEMS 型ガスセルの標準構成の 2 チャンバ方式 (試料チャンバ、光学チャンバ) で実施した (図 2)。2 つのチャンバは、5 本のマイクロ流路で接続され、これらは Bosch プロセスのマイクロローディング効果を用いて同時に形成する。AMST で生成した Cs は、このマイクロ流路を通して光学チャンバに供給されるため、光学チャンバのガラス壁面のコンタミを防止できる。したがってレーザー光の強度の低下による SNR (Signal-Noise Ratio) の低下を防ぐことができる。

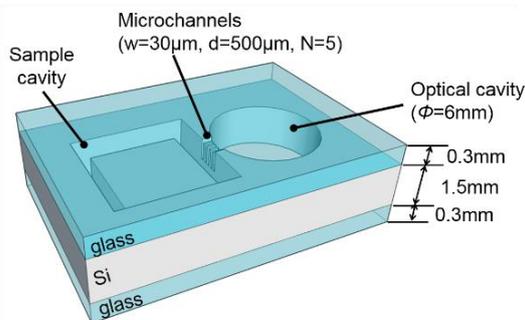


図 2 本研究の MEMS 型ガスセル

AMST を用いた MEMS 型ガスセルの作製プロセスを図 3 に示す。提案手法では、ガスセルを真空封止する 2 回目の陽極接合の温度とアルカリ金属生成温度の整合性が重要な検討項目となる。つまり一般的なガラスとシリコンの陽極接合では、接合温度は約 400°C となり、ガスセルを封止する前に AMST で分解反応が起こる。そこで O_2 プラズマおよび N_2 プラズマで構成されるシーケンシャルプロセスによる表面活性化処理を適用して、シリコンとガラスを低温 (約 250°C) でプラズマ陽極接合する。

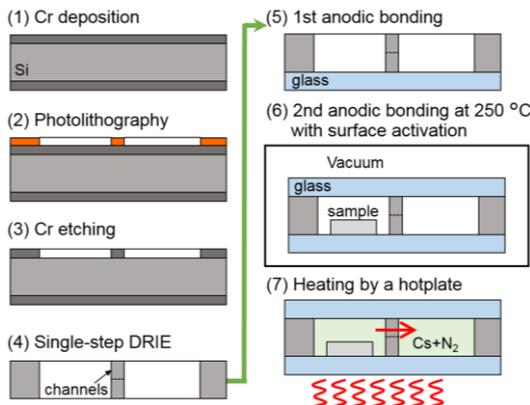


図 3 MEMS 型ガスセルの作製プロセス

(3) MEMS 型ガスセルの性能評価

AMST が MEMS 型ガスセルの効率的な Cs 生成源として適用できることを示すため、まず作製したガスセル内の Cs の存在を確認した。ガスセルを 80°C に加熱した状態で、紫外可視近赤外分光光度計を用いて Cs の吸光度 (透過率) 測定を行った。次に先行開発の MEMS 型ガスセルとの性能比較を行うために、CPT (Coherent Population Trapping) 共鳴と短期周波数安定度を測定した。具体的には、 Cs-D1 線 (894.6 nm) のレーザー光源とモジュレータを用いてレーザー光を生成し、ガスセルの透過光強度を光検出器で測定した。また地磁気などによる外部磁場を遮断するために、ガスセルおよびヘルムホルツコイルを磁気シールドで覆うとともに、これらを恒温槽内に設置して 80°C に保持した状態で測定した。

4. 研究成果

(1) Cs 生成源

シリコン製 AMST の基板は Bosch プロセスと等方性エッチングプロセスを交互に切り替える方法 (Bosch プロセスのプロセスシーケンスを標準レシピとし、この標準レシピの一部を変更) で、シリコン深溝構造の側壁に数十 μm サイズの凸凹構造 (スキヤロップ) を形成してシリコン製 AMST を作製した (図 4)。なお凹部のサイズは、プロセスガスの流量/ガス圧力/プロセス時間で制御した。

1. Bosch プロセスのマスク材の Cr を蒸着
2. UV フォトリソグラフィでシリコン深溝構造となる部分をパターンニング
3. フォトレジストをマスク材として Cr をエッチング
4. シリコン深溝構造のための異方性エッチングと側壁への保護膜形成
5. シリコン深溝構造の底面の保護膜を除去
6. 等方性エッチングで凹部を形成
7. 凹部に保護膜を形成
8. 底面の保護膜を除去した後、異方性エッチングにより凸部を形成
9. 連続したシリコン凸凹構造は、4~8 のプロセスシーケンスを繰り返す

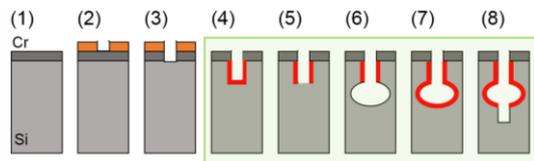


図 4 シリコン製 AMST 用の凸凹構造作製プロセス

シリコン製 AMST の断面を SEM 観察した結果を図 5 に示す。種々の条件検討の結果、 CsN_3 水溶液をシリコン深溝構造の内部まで浸透させ、凸凹構造に沿った CsN_3 析出状態を形成することが重要であることを明らかにした。

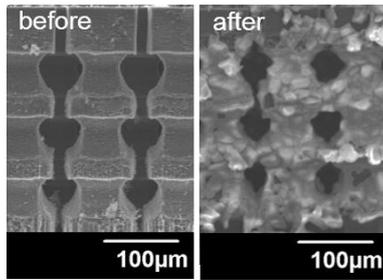


図5 シリコン製 AMST (凸凹構造有り) に析出した CsN₃ 結晶

前述した AMST 作製手順で 15 mg の CsN₃ を析出させた多孔質アルミナ製 AMST とシリコン製 AMST (凸凹構造有り・無し) を用いて、280°C から 320°C までの加熱温度に対する N₂ 発生量を調べた (図 6)。まず多孔質アルミナ製 AMST では、CsN₃ の融点である約 320°C より低い温度で CsN₃ の分解が顕著にみられた。なお予備検討において、細孔径 60 µm の多孔質アルミナ製 AMST は種々の細孔径の中で最も高い CsN₃ の分解量を示し、さらにその値は平坦なシリコン基板の結果と比較すると約 5 倍であった。次にシリコン製 AMST (凸凹構造無し) では、有意な CsN₃ 分解は確認されず、平坦なシリコン基板上での実験結果とほぼ同等であった。一方、シリコン製 AMST (凸凹構造有り) では、CsN₃ の分解は多孔質アルミナ製 AMST と同様の傾向を示した。これらの結果をまとめると、シリコン製 AMST では、シリコン深溝構造の側壁に形成した凸凹構造が CsN₃ への効率的な熱伝達に寄与していると考えられる。さらに凸凹構造には、融点以上の加熱分解で顕著になる CsN₃ の飛散現象を防止する効果があり、結果として低温で効率的な加熱分解が達成できたものと推察される。

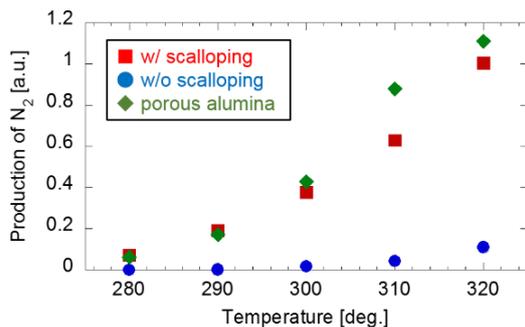


図6 N₂ 生成量 (分圧) の比較

(2) MEMS 型ガスセルの低温作製法

以下に本研究で開発したウェハレベルのガスセル作製プロセスを説明する (図 3 参照)。前述した多孔質アルミナ製 AMST、シリコン製 AMST の実験結果において CsN₃ の分解反応が 300°C で効率的に起こるため、ガスセルを封止するための封止技術にプラズマ陽極接合を採用した。本接合技術は、従来の陽極接合と表面活性化を前処理として併用することで、低温、ボイド (気泡) レス、低アウトガスの封止を達成できる。その結果

として、高性能な MEMS 型ガスセルの作製に有用な O₂ によるアウトガスが低減するという相乗効果が生まれる。

1. 1.5 mm 厚のシリコン基板に Bosch プロセスのマスクとなる Cr を成膜
2. 光学チャンバ、試料チャンバ、マイクロ流路の形状を UV フォトリソグラフィでパターンニング
3. フォトレジストをマスク材として Cr をエッチング
4. Bosch プロセスで 2 つのチャンバとマイクロ流路を一括形成
5. 作製したガスセル用シリコン構造体とホウ珪酸ガラスを陽極接合
6. AMST を試料チャンバに入れ、真空雰囲気中でプラズマ陽極接合によってガスセルを封止
7. ガスセルをホットプレートで加熱して Cs と N₂ をガスセル内で生成

図 7 にシリコン製 AMST を用いて作製した MEMS 型ガスセルを示す。これらのウェハレベルで作製したガスセルをホットプレート (大気中) で 300~315°C に加熱すると、12~15 分後にガラス内壁への Cs 薄膜の形成を確認した。したがって本研究のガスセル作製法は、先行研究の作製方法よりも低温かつ短時間で効率的に Cs をガスセル内に封入できることを明らかにした。

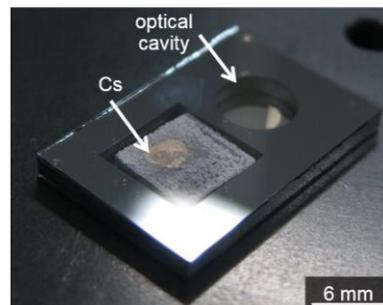


図7 作製した MEMS 型ガスセル

(3) MEMS 型ガスセルの性能評価

作製した MEMS 型ガスセルを 80°C に加熱し、吸光度の測定を行った。それぞれのガスセルの測定において Cs-D2 線 (852 nm) 付近で吸光ピークが観測され、これは AMST が Cs 生成源として適用可能であることを実証した。またシリコン製 AMST の測定結果では、長期間にわたり吸光度の値が安定しており、これはガスセル内のアウトガスが小さいことを示唆する。

次に AMST を用いて作製した MEMS 型ガスセルの CPT 共鳴の測定結果の一例を図 8 に示す。縦軸は透過光強度、横軸は CPT 共鳴の中心周波数を 0 とした時の周波数離調 (±10 kHz) を表す。中心周波数で透過光強度が最大となり、そこから離調すると透過光量が減少する CPT 共鳴のスペクトルが観測された。これら多孔質アルミナ製 AMST やシリコン製 AMST を用いてウェハレベルで作製した MEMS 型ガスセルの CPT 共鳴の測

定結果から積算時間 1 秒での短期周波数安定度 (アラン標準偏差) を算出すると、 2×10^{-11} ~ 5×10^{-11} となった。この短期周波数安定度を先行研究の CSAC 用 MEMS 型ガスセルと比較すると、ほぼ同等の安定度を達成できることを確認した。作製したガスセルの光路長 (厚さ) やアルカリ金属の種類、実験系などの違いはあるが、本研究の MEMS 型ガスセルはガスセルに求められる基本性能を有していることを明らかにした。

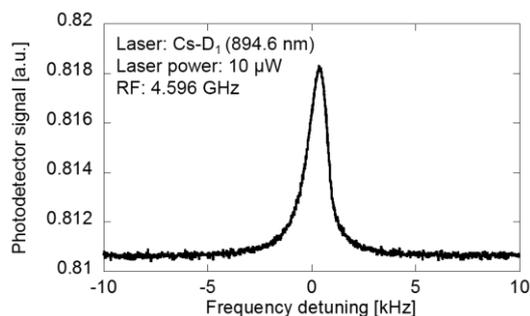


図 8 CPT 共鳴の測定結果 (多孔質アルミナ製 AMST)

上述の MEMS 型ガスセルの短期周波数安定度はガスセル内のバッファガス (N_2) 圧の最適化によって、さらなる高精度化ができる。CSAM や CSAC の実用化に向けては、ガスセルの長期周波数安定度が今後の重要な仕様となる。そのため作製したガスセルの長期周波数安定度の評価を行い、チップスケール原子デバイスの新展開へつなげる。

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 2 件)

- ① (総説) 平井 義和, MEMS 研究と応用の最新動向, 表面技術, 査読有, 68 巻, 2017, pp.360-366
- ② K. Ban, Y. Hirai, K. Tsujimoto, A. Terao, N. Mizutani, T. Kobayashi, O. Tabata, Characterization of Alkali-Metal Vapor Cells Fabricated with an Alkali-Metal Source Tablet, J. Vac. Sci. Technol. A, 査読有, 34 巻, 2016, 061601
DOI : 10.1116/1.4963108

[学会発表] (計 5 件)

- ① Y. Hirai, K. Nakamura, Y. Kimoto, T. Tsuchiya, O. Tabata, Low-Temperature Alkali Metal Production Utilizing Scalloped Silicon Grooves for Microfabricated Alkali Vapor Cells, The 9th Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT 2018), 2018 年 6 月 25 日, Hong Kong

University of Science and Technology (Hong Kong SAR)

- ② Y. Hirai, K. Nakamura, Y. Kimoto, T. Tsuchiya, O. Tabata, Alkali Metal Dispenser Utilizing Scalloped Silicon Groove for Microfabricated Vapor Cells, The 2018 IEEE International Frequency Control Symposium (IFCS 2018), 2018 年 5 月 24 日, Resort at Squaw Creek (Olympic Valley, CA USA)
- ③ K. Terashima, Y. Hirai, T. Tsuchiya, O. Tabata, Microfabrication of Cs-Filled MEMS Cell Using Sequential Plasma Activated Bonding, The 31st European Frequency and Time Forum and the 71st consecutive meeting of the IEEE International Frequency Control Symposium (EFTF-IFCS 2017), 2017 年 7 月 10 日, Micropolis (Besançon, France)
DOI : 10.1109/FCS.2017.8088800
- ④ Y. Hirai, K. Terashima, K. Nakamura, T. Tsuchiya, O. Tabata, Low Temperature, Wafer-Level Process of Alkali-Metal Vapor Cells for Micro-Fabricated Atomic Clocks, The 19th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems (Transducers'17), 2017 年 6 月 21 日, Kaohsiung Exhibition Center (Kaohsiung, Taiwan)
DOI : 10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994079
- ⑤ 寺島 健太, 平井 義和, 土屋 智由, 田畑 修, 多孔質アルミナ製 Cs 生成源を使った CSAC 用 MEMS 型ガスセルの開発, 第 33 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2016 年 10 月 24 日, 平戸文化センター (平戸市、長崎県)
※最優秀技術論文賞・受賞発表

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 義和 (HIRAI, Yoshikazu)
京都大学大学院・工学研究科・助教
研究者番号 : 4 0 4 5 2 2 7 1