

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03946

研究課題名(和文)カリウムイオンエレクトレット膜の長期信頼性評価と実デバイスによる検証

研究課題名(英文) Evaluation of long-term reliability of potassium ion electret film and its verification by device performance

研究代表者

橋口 原 (Hashiguchi, Gen)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：70314903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,100,000円

研究成果の概要(和文)：カリウムイオンエレクトレット法の長期信頼性を担保するため、エレクトレット帯電電圧の劣化原因となる水分に対する保護膜を検討した。まずカリウムイオンエレクトレット法の帯電原理を確認し、さらにシリコン窒化膜を表面に堆積し帯電実験を行ったところ、シリコン窒化膜がカリウムイオン移動のバリアとなって帯電しないことが判明した。この結果をもとに、帯電後に堆積できる保護膜として、パリレンC膜による高温高湿加速試験を行ない、85℃90%Rhの条件で、-1dB劣化寿命が50時間以上あることが判明した。またエレクトレットコンデンサーマイクロフォンの音圧感度も、85℃70%の条件では20時間以上ほぼ一定であった。

研究成果の概要(英文)：In order to ensure the long-term reliability of the potassium ion electret film, I have examined passivation film against humidity. I first investigated charging principle of the electret and conducted electret charging experiment for the film on which SiN layer is deposited. This resulted in no electret voltage because SiN layer acts as barrier of potassium ion moving during charging process. Therefore we examined Parylene film that can coat after charging. The acceleration tests under 85 degree C and 90 %Rh humidity conditions shows over 50hour life-time to -1dB degradation. I also developed an condenser microphone by using potassium ion electret technique and tested degradation of sound pressure sensitivity under 85 degree C and 70%Rh humidity condition. After 20 hours test, the remarkable deterioration was not observed to the sound pressure sensitivity.

研究分野：MEMS

キーワード：エレクトレット カリウムイオン MEMS 高温高湿加速試験 コンデンサーマイクロフォン

1. 研究開始当初の背景

カリウムイオンエレクトレット技術は、シリコン基板から作成される静電型 MEMS 素子に適用することを目的として研究代表者が開発したオリジナル技術である。200V を超える任意の帯電膜を、櫛歯電極のような狭いギャップで高アスペクトの対向電極間に作成することができる。研究開発当初において、櫛歯型静電アクチュエータの直流バイアスとして、外部電源と同様の機能を有することが確認され、比較的高電圧を必要とする静電型 MEMS 素子にとって、極めて有用な技術と位置付けられる。本技術の実用化のためには、帯電膜の劣化を防ぎ、長期に渡って帯電を維持することが必須であり、その特性を明らかにしていくことが重要であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、カリウムイオンエレクトレット技術の長期信頼性を担保するための保護膜の形成と、実際のデバイスによる高温高湿加速試験を実施し、その実用性を実証することを目的としている。

3. 研究の方法

帯電保護膜を検討する前に、本研究ではカリウムイオンエレクトレットの帯電原理の検証を行った。帯電原理をもとに、表面保護膜を形成する方法を検討し、その保護膜について高温加速試験を実施して帯電膜の劣化を測定した。さらに実際に大気中で使用することが想定されるエレクトレットコンデンサーマイクロフォンを、カリウムイオンエレクトレット技術で作製し、その特性を示すとともに、高温加速試験を実施し、その劣化特性を測定した。

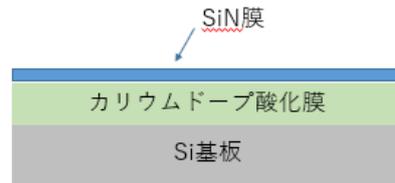
4. 研究成果

(1) 帯電原理の検証

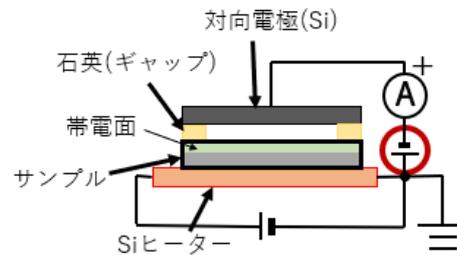
先行研究により、カリウムイオンエレクトレットは、酸化膜内に導入したカリウムイオンを外部に放出させることで、酸化膜内に負に帯電した酸素欠損の層が形成させることが示唆された。この検証実験として、まずシリコン窒化膜をカリウムイオンを導入した酸化膜表面に堆積し、帯電実験を実施した。図 1 に作成したサンプル構造と帯電実験の構成を示す。サンプルは、水酸化カリウム水溶液をバブリングした蒸気で酸化膜を 1 $\mu$ m 成長したものと、その上にアンモニアとシランガスによる LPCVD 法 (減圧化学気相成長法) を用いてシリコン窒化膜を 100nm 堆積したものを用意した。次に真空チャンバー内に設置したシリコンヒーター上にサンプルをおき、500 $\mu$ m 厚の石英をスペーサーとして上部にシリコン基板をおき対向電極とした。シリコンヒーター側が正となるように対向電極間に帯電用の電圧を印加し、10<sup>-4</sup>Pa の真空にてシリコンヒーターを通電加熱し帯電実験を行った。帯電用電源の電圧は 200V に設定し

た。本方法によりシリコン窒化膜を堆積していないサンプルでは印加した電圧とほぼ同程度の負の表面電位が測定できたが、シリコン窒化膜を堆積したサンプルでは、正に僅か 2~3V 程度の帯電しか得られなかった。

LPCVD (830°C) で SiN 膜を 100nm 堆積



(a) サンプル膜構造



(b) 帯電実験の構成

図 1 サンプル構造と帯電実験の構成

図 2 に、帯電前後の SIMS (二次イオン質量分析) によるカリウムとナトリウムの酸化膜内のイオン分布を示す。シリコンの二次イオン強度から、表面側のシリコン窒化膜と酸化膜の界面の位置、シリコン基板と酸化膜の界面の位置が確認できる。カリウム、ナトリウムともにシリコン窒化膜との界面、シリコンとの界面付近にトラップされており、また帯電前後では、その分布に変化がないことが確認できた。このことから、シリコン窒化膜はアルカリ金属のバリアーとなり、電圧を印加してもカリウム、ナトリウムは移動せず、その結果帯電されないと推察される。帯電したサンプルでは、カリウム及びナトリウムの移動が観察でき、シリコン基板との界面側では、金属イオンはほぼ検出限界以下になることが分かっている。この結果から、帯電前に帯電防止用の膜を堆積する方法では、カリウム

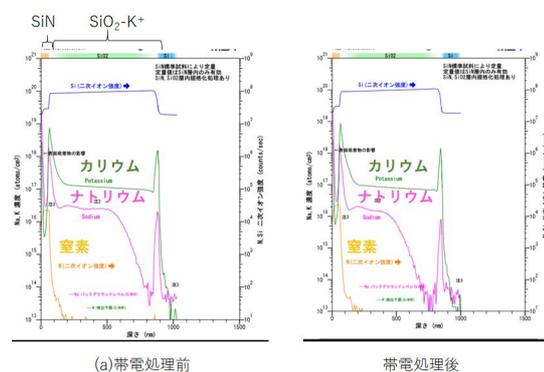


図 2 帯電前後の SIMS によるアルカリ金属イオンの濃度分布

イオンの移動を阻害し、エレクトレット膜が形成されないことから、帯電後に保護膜を形成する必要があることが分かった。

(2) パリレン膜による高温加速試験

帯電後に堆積可能な膜として、まず ALD(原子層堆積装置)膜を検討した。しかしながら ALD の堆積時の条件により、エレクトレットの帯電膜が劣化してしまうことが判明した。エレクトレット膜の通常の使用条件において、帯電電圧の劣化の原因となるのは水分であるので、水蒸気に対するバリアー効果のあるパリレン膜を保護膜として堆積し、高温加速試験を実施した。使用したのはパリレン C であり、SCS 社製 LABCOTER PDS2010 を利用して約 1 $\mu$ m 堆積した。サンプルは図 1 (b) に示した構成で、シリコン基板上に成長したカリウムイオン入り酸化膜を 200V の帯電電圧を印加して帯電したものをを用いた。高温加速試験は 85 で実施し、湿度 50%Rh、70%Rh、90%Rh で加湿して実施した。なお加速試験には ESPEC 社の LHU-114 を用いた。

図 3 に表面電位計(トレックジャパン MODEL347)で測定した、試験前と 20 時間後の帯電電位の分布を示す。赤色は帯電電位の高い部分であり、黄色から緑になるにつれて帯電電位が低い部分を示している。20 時間では湿度 50%Rh、70%Rh では帯電の変化はほとんど見られなかったが、90%Rh では帯電分布の変化が見られ、帯電電位の劣化が始まっていることが分かる。図 4 は 85 90Rh%における帯電電位の劣化を、初期値を基準にデジベル表示したグラフである。図 3 に示すように帯電分布にムラが生じているため、最も電位の高い部分を基準とした。

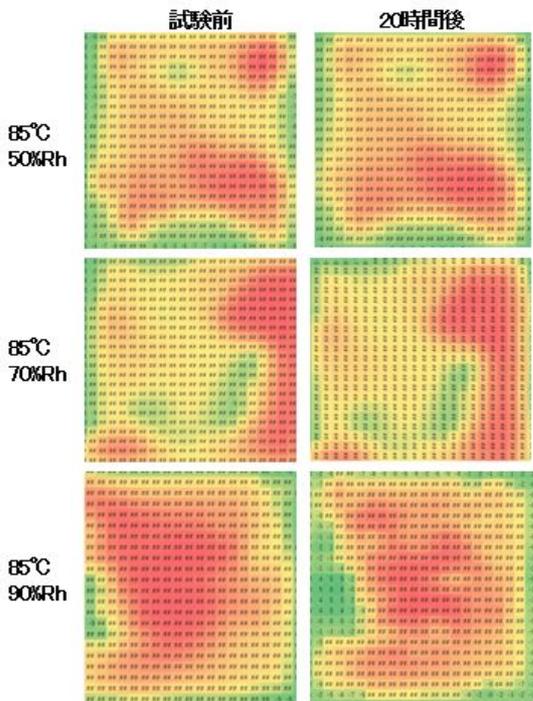


図 3 試験前と 20 時間後の帯電電位分布の変化

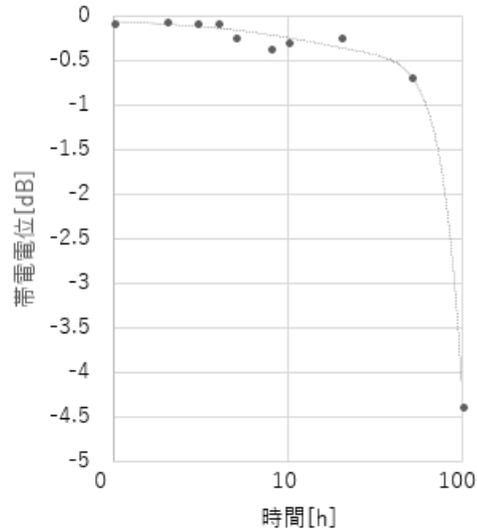


図 4 85 90Rh%における帯電電位の劣化特性。保護膜はパリレン C1 $\mu$ m。

最初の 5 時間程度はほぼ劣化は観測されないが、それ以降若干の帯電電位の減少が始まり、50 時間までは-1dB (初期電圧の約 10%劣化)に達していないが、100 時間では急激に帯電電圧が減少した。この傾向は複数のサンプルで観測された。パリレン C 膜は、カタログ値において連続使用温度が 80 とされており、85 では 50 時間以上で劣化が起こりやすいものと考えられる。

(3) 実デバイスによる検証実験

大気中で使用するデバイスとして、エレクトレットマイクロフォンを作成し、高温加速試験を行った。図 5 に作製したマイクロフォンの製造プロセスを示す。5 $\mu$ m の活性層、1 $\mu$ m の BOX(Buried Oxide)層を有する SOI 基板上にまず厚さ 200nm のアルミニウム膜を形成した。次に裏面からハンドル層を BOX 層までエッチングし、次に BOX 層を CHF3 ガスによる RIE(Reactive Ion Etching)により除去した。これによりシリコンからなる 5 $\mu$ m 厚

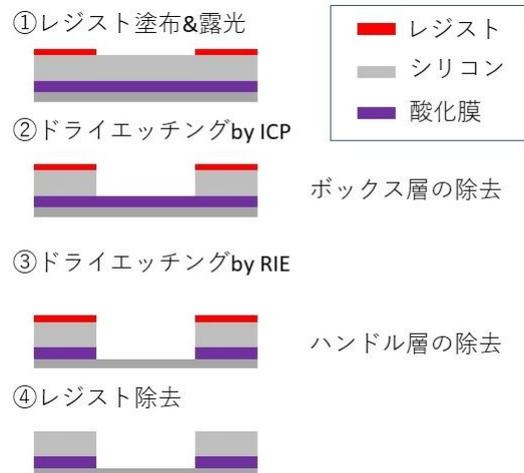


図 5 エレクトレットマイクロフォンの作製プロセス。

のダイアフラムが形成されるが、さらにその上部にレジストを塗布し、ダイアフラムを露光して現像することにより、5 $\mu$ m 厚程度のレジストによるスペーサー層を形成した。対向電極となるエレクトレット基板は、まず音響回路用の微細孔を、ICP-RIE（誘導結合プラズマエッチング装置）により別のシリコンに設け、この基板をカリウム水蒸気によって酸化し、1 $\mu$ m のカリウムイオン入り酸化膜を形成した。次に図 1 に示した構成でその基板を約-200V に帯電した。表面電位系による測定では、約-160V を示しており、貫通孔を設けたことにより、帯電電圧より低い電圧となったと考えられる。この帯電した基板をレジストのスペーサーを設けたダイアフラム上にエポキシ樹脂で張り付け、エレクトレットコンデンサーマイクロフォン構造を作製した。図 6 にシールド用金属容器内に設置したエレクトレットマイクロフォンの写真を示す。シリコンダイアフラムの直径は 6mm であり、前面にはダイアフラム保護用の金属網を設けている。

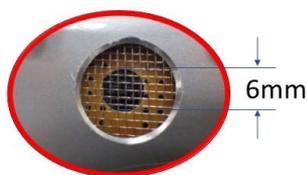
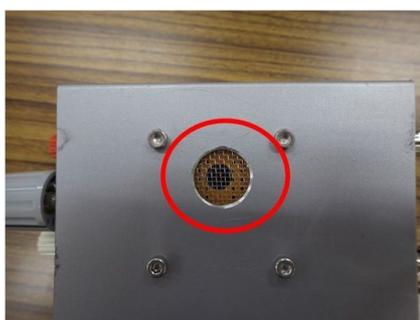


図 6 作製したエレクトレットコンデンサーマイクロフォンの写真

作製したコンデンサーマイクロフォンの特性を調べるため、まず帯域 30kHz のスピーカーから音を発生させ、10cm 離れた地点での音圧を騒音計(小野測器 LA-3560)で測定し、次に作製したエレクトレットコンデンサーマイクロフォンを騒音計と同じ位置に設置し、その電圧感度と電流感度を測定した。電圧感度の測定には入力インピーダンス 30G のオペアンプを用いたボルテージフォロウ、電流感度はオペアンプによる IV 変換器をロックインアンプに接続し行った。図 7 に測定した電圧感度の周波数特性、図 8 に電流感度を示す。いくつかの共振のようなピークが観測されているが、これは音響回路による制動が不十分であったと考えられる。電圧感度は 1kHz 付近で約 20mV/Pa 出ており、5.2kHz 付近に見られるピークでは、45mV/Pa を超える感度を示した。ダイアフラム系が大きいが、

市販のマイクロフォンなみの感度は得られていることが分かる。また電流感度ではピークの高低差が電圧感度より大きく、5.2kHz 付近で最大 95nA/Pa が得られている。また電圧感度に比べて周波数の高い領域まで、大きな感度が得られている。作製したエレクトレットコンデンサーマイクロフォンの容量を LCR メータで測定したところ、59.7pF であった。電圧感度、電流感度で測定した開放電圧と短絡電流からコンデンサーマイクロフォンの出力インピーダンスをプロットしたものが図 9 であるが、測定したコンデンサー容量のインピーダンスを重ね合わせるとほぼ一致することから、出力インピーダンスがほぼコンデンサーマイクロフォンの容量で決まっていること、及び電圧感度、電流感度の測定結果がリーズナブルなものであることが分

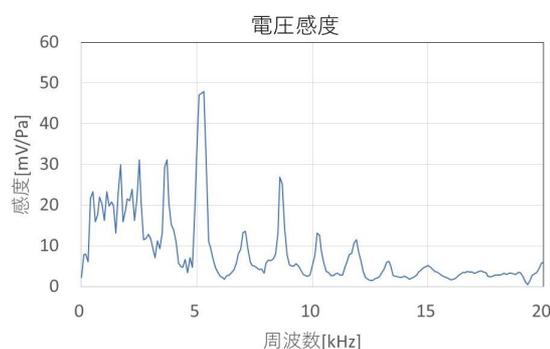


図 7 作製したエレクトレットコンデンサーマイクロフォンの電圧感度

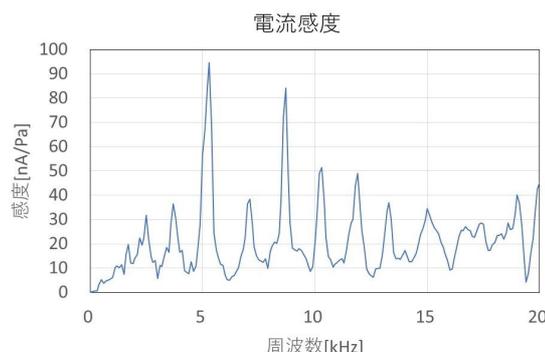


図 8 作製したエレクトレットコンデンサーマイクロフォンの電流感度

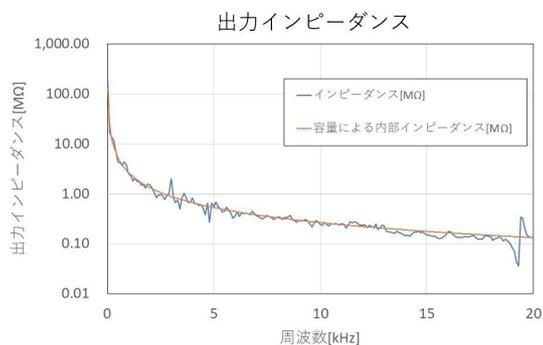


図 9 作製したエレクトレットコンデンサーマイクロフォンの出力インピーダンス

かる。なお測定環境は無響室のような特別な部屋でなく、普通の実験室で行った。そのため音圧の測定には不確かさがあることを注意されたい。

次に高温加速試験として、作製したエレクトレットコンデンサマイクロフォンを金属箱ごと高温高湿装置に入れて、その電圧感度の変化を測定した。試験条件は85℃, 70%Rhで行った。図10に1時間後、2時間後、5時間後、10時間後の電圧感度の測定結果を示す。周波数により若干の測定値の変化は見受けられるが、10時間後においても電圧感度は大きく変化していないことが分かる。今後さらにデータを積み重ねることで、本エレクトレット技術の実用性をアピールしていきたいと考えている。

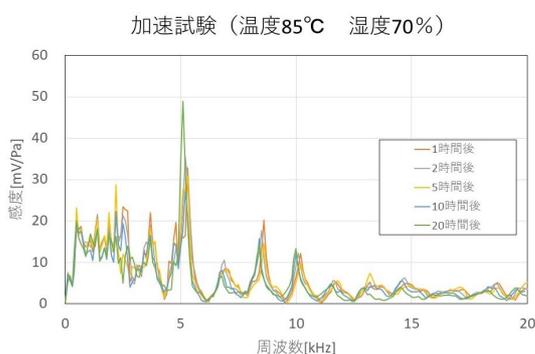


図10 エレクトレットコンデンサマイクロフォンの電圧感度の加速試験結果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

G.Hashiguchi, D.Nakasone, T.Sugiyama, M.Ataka, and H.Toshiyoshi, Charging mechanism of electret film made of potassium-ion-doped SiO<sub>2</sub>, AIP advance, vol.6, 035004 (2016).(査読有)<https://doi.org/10.1063/1.4943528>.  
M. Suzuki, Takashi Moriyama, Hiroshi Toshiyoshi, M.Suzuki, H.Ashizawa, Y.Fujita, H.Mitsuya, T.Sugiyama, M.Ataka, H.Toshiyoshi, and G.Hashiguchi, A Bistable Comb-drive Electrostatic Actuator Biased by the Built-In Potential of Potassium Ion Electret, Journal of Microelectromechanical Systems, vol.25, No.4, pp. 652-661(2016).(査読有) 10.1109/JMEMS.2016.2582215  
M.Suzuki, T.Moriyama, H.Toshiyoshi, and G.Hashiguchi, MEMS electrostatic inductive transformer using potassium ion electrets for up- or down-conversion

of AC current, Japanese Journal of Applied Physics, vol.55, 107201(2016).(査読有)  
<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.55.107201>

〔学会発表〕(計1件)

橋口原、センサ・マイクロマシン技術の最近の動向と鉄道応用の可能、平成29年電気学会全国大会シンポジウム(2017).

〔図書〕(計1件)

橋口原、技術情報協会、アクチュエータの新材料、駆動制御、最新応用技術、第9章第4節 モデリング手法に基づく櫛歯アクチュエータの解析とエレクトレット化による低電圧駆動・新機能、2017、536頁、pp.328-337.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

橋口原 (HASHIGUCHI Gen)  
静岡大学・電子工学研究所・教授  
研究者番号：70314903