

IoT 社会の実現に向けた高精度チップスケール原子時計の 作製技術に関する研究

京都大学大学院 工学研究科マイクロエンジニアリング専攻 平井義和

Novel Microfabrication Technology for Highly Precise Chip Scale Atomic Clock to Realize
the Coming IoT

Yoshikazu HIRAI

Department of Micro Engineering, Kyoto University

本研究では小型原子時計に用いるセシウム(Cs)封入ガスセルを、半導体微細加工技術を応用して低温かつウェハレベルで作製できる手法を開発した。本手法では、シリコン(Si)の深溝構造の側壁に凸凹を形成してアジ化セシウム(CsN_3)を担持したCs生成源により、従来よりも高効率にCsの生成が可能となった。また表面活性化処理を用いた低温接合を融合したウェハレベルのガスセル作製法を開発し、周波数精度の高い小型原子時計の作製につながることを示した。さらに開発したCs生成源を小型化してガスセル構造に集積化することで、チップスケール原子時計への展開を見出した。

We report an effective Cs vapor cell fabrication at the wafer-level utilizing a novel Cs-source that is applicable to MEMS-based atomic clocks. In this method, a microfabricated Si grooves with multiple re-entrant structures (i.e., “micro-size” scalloped patterns) is employed as a preform, and CsN_3 precursor is deposited on the surface. This method enables in-situ thermal decomposition of CsN_3 with high efficiency at the wafer-level. The fabricated Cs-filled cells via a combination of the Cs-source and low-temperature bonding process achieved the good atomic clock frequency stability. Furthermore, we present miniaturized Cs-dispenser embedded in vapor cell, which may enable development of Chip-scale atomic clocks.

1. はじめに

IoT 社会に向けて Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 技術を使った小型原子時計の技術発展には大きな期待が寄せられている。例えば、既存のインフラの状態を的確にモニタリング可能なシステムへ搭載するセンサ端末同期用小型原子時計への関心は高い^{1, 2)}。したがって今後の原子時計の発展と実用化には、MEMS 技術による小型化、省電力化、高安定化、さらにはウェハレベル加工による量産化技術の必要性が高くなっている。

小型原子時計は、ホウ珪酸ガラスとシリコン(Si)を陽極接合して作製した小型の容器にセシウム(Cs)やルビジウム(Rb)のアルカリ金属とバッファガスとなる窒素(N_2)などを封止した「ガスセル」を搭載した原子発振器である(図1参照)。アルカリ金属原子の量子力学的な干渉効果である Coherent Population Trapping (CPT) 共鳴³⁾を用いるため、小型かつ省電力でありながら高い精度と周波数安定度を有する。その量子部は、主に励起用半導体

レーザ、光学素子、ガスセル、光検出器で構成される。本研究で取り扱う ^{133}Cs を例にすると、励起用半導体レーザで Cs の吸収波長帯 (Cs-D1 線, 894.6nm) のレーザ光を生成し、ガスセルに入射して Cs と相互作用させる。高周波信号で励起用半導体レーザの発振周波数を変調して周波数を掃引すると、変調周波数が Cs のマイクロ波周波数 (9.192631770 GHz) に一致した時、光検出器で透過光量が増加する現象、すなわち CPT 共鳴が観測される。この周波数を用いて原子時計の時間基準 (1 秒) を得る。

CPT 共鳴を利用した原子時計の性能は、アラン標準偏差を用いて短期と長期の周波数安定度で評価される²⁾。短期安定度 $\sigma_y(\tau)$ は (1) 式で表される CPT 共鳴の Q 値と S/N 比 (Signal-to-Noise Ratio) の積で理論的性能が決まるため、短期安定度の改善には S/N 比と Q 値の向上が求められる。

$$\sigma_y(\tau) \approx \frac{1}{Q S/N} \tau^{-1/2} \quad (1)$$

ここで τ は平均化時間を表す。一方で長期安定度は、CPT 共鳴の測定条件が時間的に変化し、周波数変動することで劣化する。長期安定度を劣化させる支配的な要因には、励起用半導体レーザの光量変化によるライトシフトやガスセル内部状態の変動によるバッファガスシフトなどがある。したがって小型原子時計の性能の向上には、MEMS 技術によるガスセル作製法がポイントとなる。

これまでに様々な MEMS 型ガスセルの作製法が報告されている⁴⁾。例えば、アルカリ金属アジ化物の一つであるアジ化セシウム (CsN_3) の分解反応を使った Cs 生成法は、純度の高い Cs が生成できるため、高い周波数安定度を有するガスセルを作製できる。しかし CsN_3 を高真空中で加熱すると、融点の 310°C 以上になると飛散を伴った分解反応を起こす。そのため $600\sim 700^\circ\text{C}$ 以上に加熱しても CPT 共鳴を得るために必要な Cs 生成量は得ることができず、約 1 日の UV 照射で Cs を生成してガスセルを作製する⁵⁾。一方、アルカリ金属を効率的かつ安全に生成するための「ディスペンサ」を使ったガスセル作製法も提案されている⁶⁾。Cs ディスペンサは、大気中で容易にハンドリングできる利点があるものの、個々のディスペンサをラマンレーザで 700°C 以上に局所加熱する必要がある。このように特殊な装置が必要なため、ウェハ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、高い周波数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。

本研究では、MEMS 型ガスセルのウェハレベル加工を容易に達成する手法として、Si の三次元微細構造の表面に CsN_3 の結晶を析出した Cs 生成源 (図 2 参照) を開発し、約 310°C の加熱分解のみで Cs を生成・封入可能な MEMS 型ガスセルの作製法を確立する。

2. アルカリ金属生成法

2.1 CsN_3 による Cs 生成法

CsN_3 の分解反応は以下の化学式で表され、多くのガスセル作製法に適用されている。ガスセル内で CsN_3 を分解すると、Cs 生成と同時にバッファガスである N_2 も生成・封入できる特徴を有する。



我々はこれまでに CsN_3 を加熱分解してウェハレベルで Cs を生成する手法を提案した⁷⁻⁸⁾。本生成法は、マイクロサイズの気孔 (平均孔径 $60\mu\text{m}$) を多数含有するアルミナ基板に

CsN₃ 水溶液を滴下し、約 80℃で乾燥させることで気孔の表面に CsN₃ 結晶を担持する。またアルミナ基板の三次元微細構造を利用して CsN₃ の分解反応を行うと、約 310℃で高効率に Cs 生成を達成できることを明らかにした。

一方、アルミナ基板を使った Cs 生成法は、ガスセル内にアルミナ基板が「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、短期周波数安定度の低下だけでなく、長期にわたる安定性が劣化する原因となる。そこでアルミナ基板の気孔を MEMS 型ガスセルの構造材料と同じ Si で模倣する方法を考案した。

2.2 Si三次元微細構造を使ったCs生成源

アルミナ基板の気孔を模倣した Si の三次元微細構造は、Si の高アスペクト比加工に用いられる異方性ドライエッチング (Deep Reactive Ion Etching: D-RIE) 技術を応用し、深溝構造の側壁に数十 μm の凸凹を形成する⁹⁾。作製した Si の三次元微細構造へ CsN₃ 水溶液を滴下し、凸凹の表面に沿ったように CsN₃ を析出させて Cs 生成源とする。凸凹構造の作製プロセスは以下の通りである(図 3 参照)。

1. D-RIE のマスクとなる Cr を電子線蒸着で成膜
2. UV フォトリソグラフィで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. D-RIE で深溝構造を形成
5. 深溝構造の底面の保護膜を除去
6. 等方性ドライ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、D-RIE により深溝構造をさらに形成
9. 連続した凸凹構造を、5~8 のプロセスシーケンスを繰り返して形成

作製した Si の三次元微細構造を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) で観察した結果を図 4 に示す。60 μm 程度の凸凹が、深溝構造の側壁に形成できている。この三次元微細構造に、アルミナ基板と同様に CsN₃ 水溶液を滴下して Cs 生成源を作製した。担持方法は加熱乾燥した。深溝構造の内部まで CsN₃ 水溶液が浸透し、凸凹の表面に沿って CsN₃ を析出させることができた。

3. セル作製法

3.1 MEMS型ガスセル

Cs 生成源を用いたウェハレベルのガスセル作製法の実証は、デイスペンサを使った MEMS 型ガスセルでの標準構成となっている 2 チャンバ方式で行った(図 1 参照)¹⁰⁾。作製する MEMS 型ガスセルのチャンバ部の厚さ(光路長)は、先行研究の MEMS 型ガスセルの短期周波数安定度と比較できるように 1.5mm とした。

Cs 生成源を入れる試料チャンバ、CPT 共鳴測定用の CPT チャンバの 2 つはマイクロ流路で接続されている。本研究では、幅 30 μm、深さ約 500 μm のマイクロ流路を 5 本作製した。このマイクロ流路は D-RIE のマイクロローディング効果¹¹⁾を用いて作製した。Cs 生成源から生成した Cs は、このマイクロ流路を通して CPT チャンバに供給されるため、CPT チャンバのガラス壁面のコンタミを防止することも可能となる。したがって CPT 共鳴の強度の低下による SN 比の低下、すなわち短期安定度の低下を防ぐことができる。

3.2 作製プロセス

MEMS 型ガスセルの作製プロセスを図 5 に示す。本プロセスでは、Cs 生成源が入ったガスセルをガラスで真空封止する 2 回目の陽極接合の温度と CsN_3 の分解温度の整合性が重要となる。つまり一般的な陽極接合でガラスと Si を接合すると接合温度が約 400°C となり、ガスセルを封止する前に約 310°C で CsN_3 の分解反応が起こる。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、Si とガラスを低温で陽極接合した。以下にガスセル作製プロセスを説明する。

1. D-RIE のマスクとなる Cr を電子線蒸着で成膜
2. UV フトリソグラフィと Cr エッチングで CPT チャンバ、試料チャンバ、マイクロ流路の Cr をパターンニング
3. D-RIE により、2 つのチャンバ用の貫通穴とマイクロ流路部を形成
4. 作製した Si 構造体(下側)とホウ珪酸ガラスを陽極接合
5. Si 構造体(上側)の表面とホウ珪酸ガラスの表面を O_2 プラズマおよび N_2 プラズマ処理
6. Cs 生成源を試料チャンバに入れたのち、高真空雰囲気中で低温陽極接合 (250°C)
7. ガスセルを基板加熱装置で加熱して Cs と N_2 をガスセル内に生成

図 6 に Cs 生成源を用いて作製した MEMS 型ガスセルを示す。これら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 $300\sim 315^\circ\text{C}$ に加熱すると、12~15 分後にガラス内壁への Cs 塊の生成を確認した。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。

3.3 性能評価

作製した MEMS 型ガスセルの CPT 共鳴線と式 (1) で定義される短期安定度をガスセル温度 80.0°C で測定した。本実験では Cs-D1 線のレーザ光源とモジュレータを用いてレーザ光を生成し、 $\lambda/4$ 波長板と ND フィルタを透過させてガスセルに照射した。入射光強度は $10\mu\text{W}$ として、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は磁気シールドで覆い、これを恒温槽内に設置してガスセル温度を一定に保った。

CPT 共鳴の測定結果を図 7 に示す。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。作製した全てのガスセルで同様の CPT 共鳴のスペクトルを確認した。次に CPT 共鳴の測定結果から S/N 比、Q 値を求めて積算時間 1 秒での短期安定度(アラン標準偏差)を算出すると 5×10^{-11} となった。アラン標準偏差は平均化時間 τ 秒ごとに測定した周波数の揺らぎであるため、 $\sigma_y(\tau)$ が低いほど優れた安定度を意味する。本研究で作製した MEMS 型ガスセルの短期安定度は先行研究の MEMS 型ガスセルと比較すると同等の性能を達成できることを確認した¹²⁻¹⁴⁾。これらの結果より、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、本研究のガスセルは MEMS 型ガスセルとして求められる基本的な性能を有している。

3.4 チップスケール化

Si の三次元微細構造を用いた Cs 生成法を応用し、三次元微細構造をガスセルの Si 部に

直接加工してガスセルのチップスケール化を検討した。ここでは Cs 生成源を CPT チャンバの周囲に配置し、MEMS 型ガスセルを小型化した。図 8 に作製したガスセルの写真を示す。今後は作製したガスセルの性能評価を進める予定である。

4. 結論

小型原子時計の構成要素の 1 つである MEMS 型ガスセルの新しいウェハレベル加工技術として、Si の三次元微細構造に CsN₃ を析出した Cs 生成源を開発した。本研究で提案した Cs 生成源は、Si の三次元微細構造を活用することで、従来の MEMS 型ガスセル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・封止できることを確認した。また CPT 共鳴の観測結果とそれから算出した短期安定度の評価の結果、Cs 生成源を用いて作製した MEMS 型ガスセルは、小型原子時計に必要な基本性能が得られていることを確認した。

本研究で試作したガスセルの短期周波数安定度は 5×10^{-11} (積算時間 1 秒) であったが、ガスセル内のバッファガス圧 (N₂) の最適化でさらに高い周波数安定度が期待できる。小型原子時計の実用化に向けては、ガスセルの長期安定度が今後の重要な目標仕様となる。そのため Cs 生成源による低温熱分解プロセスを実用化するため、今後はチップスケールサイズで作製したガスセルの長期安定度の評価を行う。

5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- (1) J. Kitching *et al.*, *IEEE Sens. J.*, **11** (2011), pp.1758–1749
- (2) J. Kitching, *Appl. Phys. Rev.*, **5** (2018), 031302
- (3) G. Alzetta *et al.*, *Nuovo. Cimento.*, **36** (1976), pp.5–20
- (4) P. Knapkiewicz *et al.*, *Micromachines*, **10** (2019), 25
- (5) L.-A. Liew *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007), 114106
- (6) R. Boudot *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109** (2011), 014912
- (7) K. Ban *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **34** (2016), 061601
- (8) Y. Hirai *et al.*, in *Proc. of the 19th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems*, Kaohsiung, Taiwan (June, 2017), pp.431 – 434
- (9) H.T.M. Pham *et al.*, in *Proc. of the 14th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems*, Lyon, France (June, 2007), pp.497 – 500
- (10) M. Hasegawa *et al.*, *Sens. Actuators, A*, **167** (2011), pp.594–601
- (11) R.K. Chutani *et al.*, *Sens. Actuators, A*, **208** (2014), pp.66–72
- (12) S. Knappe *et al.*, *Opt. Lett.*, **29** (2004), pp.2351–2353
- (13) Y. Pétremand *et al.*, *J. Micromech. Microeng.*, **22** (2012), 025013
- (14) S. Knappe *et al.*, *Opt. Lett.*, **30** (2005), pp.2351–2353

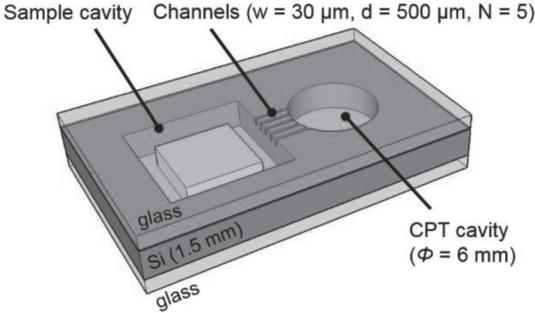


Figure 1 Schematic illustration of the vapor cell utilized for validation of the present fabrication method.

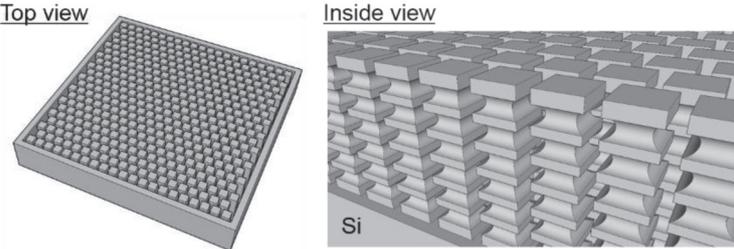


Figure 2 Schematic illustration of the microfabricated Si re-entrant structures for Cs-source.

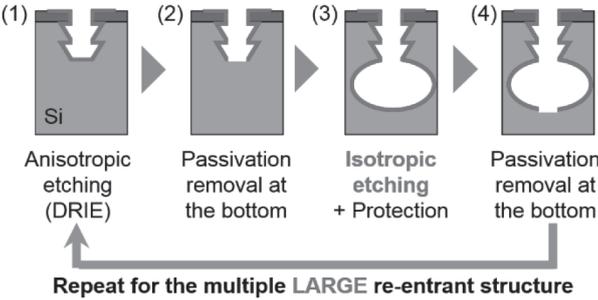


Figure 3 Schematic illustration of the process sequence for multiple re-entrant structure utilizing Si dry-etching.

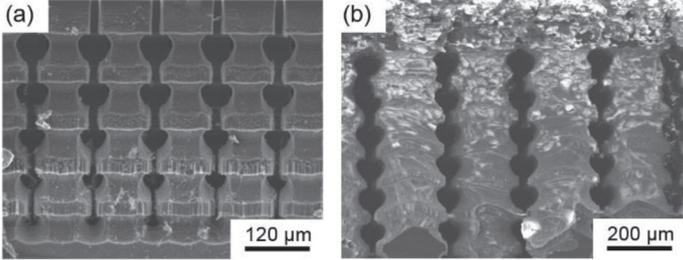


Figure 4 SEM images of the cross-section view of the Si preform with multiple re-entrant structure: (a) before the CsN₃ deposition and (b) after the deposition, respectively.

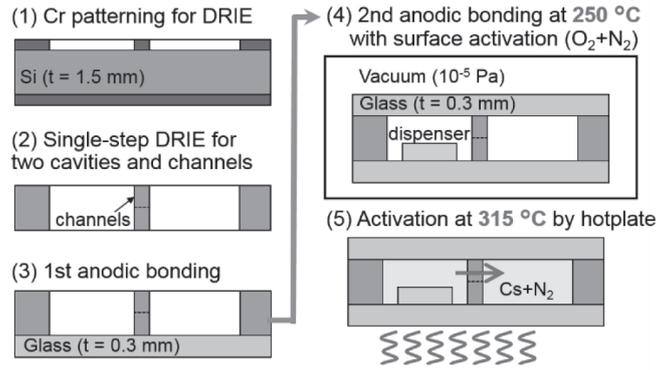


Figure 5 Wafer-level fabrication of the Cs-filled cells utilizing the sequential plasma activated bonding.

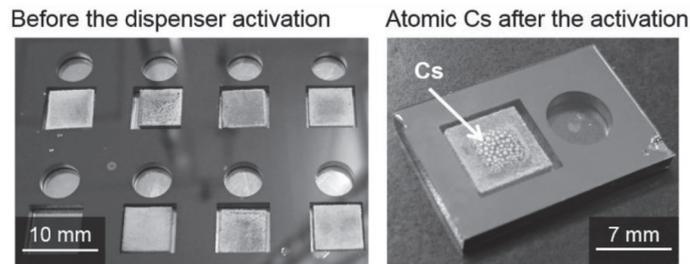


Figure 6 Photo of the fabricated cells at the wafer-level before/after the dispenser activation.

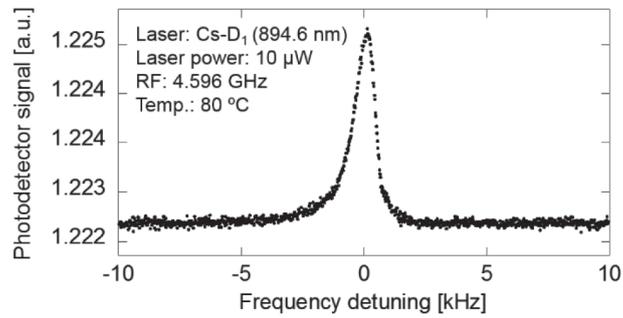


Figure 7 CPT resonance obtained from the cell.

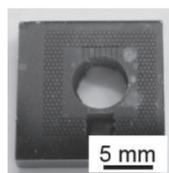


Figure 8 Close-up view of the fabricated small cell.

研究成果発表

国際学会(査読有)

- [1] Katsuo Nakamura, Yuichi Kimoto, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, “Microfabrication of Alkali Vapor Cells with Lower the Outgassing and Temperature Utilizing Silicon 3D Structure”, The 32nd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2019), Seoul, Korea (January 2019), pp.350–353.
- [2] Yoshikazu Hirai, Katsuo Nakamura, Yuichi Kimoto, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu 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), Hong Kong (June 2018), 94.
- [3] Yoshikazu Hirai, Katsuo Nakamura, Yuichi Kimoto, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, “Alkali Metal Dispenser Utilizing Scalloped Silicon Groove for Microfabricated Vapor Cells”, The 2018 IEEE International Frequency Control Symposium (IFCS 2018), Olympic Valley, CA USA (May 2018), ThP27.
- [4] Kenta Terashima, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu 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), Besançon, France (July, 2017), pp.60–62.
- [5] Yoshikazu Hirai, Kenta Terashima, Katsuo Nakamura, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu 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), Kaohsiung, Taiwan (June, 2017), pp.431–434.

国内学会

- [1] 木元雄一, 中村克夫, 平井義和, 土屋智由, 田畑修, “Si 製アルカリ金属生成源を用いた小型原子時計用ガスセルプロセスの開発”, 第 28 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, エレクトロニクス実装学会, 吹田(2018年9月), pp.311-314.
- [2] 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, 電気学会, 平戸(2016年10月), 24pm2-B-5.

受賞

- 研究奨励賞：木元雄一

MES2018(第 28 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム秋季大会)

Si 製アルカリ金属生成源を用いた小型原子時計用ガスセルプロセスの開発

- 最優秀技術論文賞：寺島健太, 平井義和, 土屋智由, 田畑修

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(電気学会 E 部門大会)

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