

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6264525号
(P6264525)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.

G O 1 J 1/02 (2006.01)
G O 1 J 5/34 (2006.01)

F 1

G O 1 J 1/02
G O 1 J 5/34Y
A

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2013-62664 (P2013-62664)
 (22) 出願日 平成25年3月25日 (2013.3.25)
 (65) 公開番号 特開2014-186002 (P2014-186002A)
 (43) 公開日 平成26年10月2日 (2014.10.2)
 審査請求日 平成28年3月17日 (2016.3.17)

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区新宿四丁目1番6号
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (72) 発明者 米村 貴幸
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
 (72) 発明者 野田 貴史
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
 (72) 発明者 土屋 泰
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】赤外線センサー、熱検知素子及びそれを用いた熱検知方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1電極、所定の環境で自発分極を示す誘電体膜、及び第2電極がこの順に積層された熱検知素子と、

前記誘電体膜での前記自発分極の変化により流れる緩和電流量を算出する部分と、

前記緩和電流量の温度依存性に基づいて熱を検知する部分と、を備え

前記誘電体膜はペロブスカイト構造であって、以下の組成式(1)または(2)に示す構成を満たす、ことを特徴とする赤外線センサー。

(B_i_{1-x}, L_a_x) (F_e_{1-y}, M_n_y) O₃ (1)

(B_i_{1-x}, L_a_x) (F_e_{1-y-z}, M_n_y, T_i_z) O₃ (2)

(式(1)～(2)中、x、y及びzは、いずれも0より大きく1より小さい値)

【請求項 2】

さらに電源を備え、

前記誘電体膜は、安定状態である反強誘電相と準安定状態である強誘電相との間で相転移する性質を有し、

前記電源は、前記誘電体膜において、前記反強誘電相から前記強誘電相へと相転移させる電圧を所定時間前記熱検知素子に印加するように構成され、

前記緩和電流量は、前記電源による電圧印加停止後、前記誘電体膜における前記強誘電相から前記反強誘電相への相転移に伴う前記自発分極の変化により流れる電流量であることを特徴とする請求項1に記載の赤外線センサー。

【請求項 3】

前記誘電体膜は、前記緩和電流量を算出する際に前記自発分極が徐々に変化するように構成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の赤外線センサー。

【請求項 4】

前記誘電体膜は(111)面に優先配向していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の赤外線センサー。

【請求項 5】

第 1 電極、誘電体膜、及び第 2 電極がこの順に積層された熱検知素子であって、

前記誘電体膜は、反強誘電性を示し、かつ所定の測定環境で自発分極を有し、かつペロブスカイト構造であって、以下の組成式(1)または(2)に示す構成を満たすことを特徴とする熱検知素子。10

$(Bi_{1-x}, La_x)(Fe_{1-y}, Mn_y)O_3 \quad (1)$

$(Bi_{1-x}, La_x)(Fe_{1-y-z}, Mn_y, Ti_z)O_3 \quad (2)$

(式(1)~(2)中、x、y 及び z は、いずれも 0 より大きく 1 より小さい値)

【請求項 6】

第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極及び前記第 2 電極の間に設けられた所定の環境で自発分極を示す誘電体膜と、を有し、前記誘電体膜はペロブスカイト構造であって、以下の組成式(1)または(2)に示す構成を満たす熱検知素子を用いた熱検知方法であつて、20

前記誘電体膜に電圧を印加する工程と、

前記誘電体膜への電圧印加を停止する工程と、

前記電圧印加を停止した後に、前記誘電体膜の自発分極によって流れる電流量を算出し、前記電流量の温度依存性に基づいて熱を検知する工程と、

を有することを特徴とする熱検知素子を用いた熱検知方法。

$(Bi_{1-x}, La_x)(Fe_{1-y}, Mn_y)O_3 \quad (1)$

$(Bi_{1-x}, La_x)(Fe_{1-y-z}, Mn_y, Ti_z)O_3 \quad (2)$

(式(1)~(2)中、x、y 及び z は、いずれも 0 より大きく 1 より小さい値)

【請求項 7】

前記誘電体膜は、安定状態である反強誘電相と準安定状態である強誘電相との間で相転移する性質を有し、30

前記電圧を印加する工程は、前記誘電体膜において前記反強誘電相から前記強誘電相へと相転移させる電圧を前記熱検知素子に印加し、

前記熱を検知する工程は、前記電圧印加停止後、前記誘電体膜における前記強誘電相から前記反強誘電相への相転移に伴う前記自発分極の変化により流れる緩和電流量を算出し、前記緩和電流量の温度依存性に基づいて熱を検知する

ことを特徴とする請求項 6 に記載の熱検知素子を用いた熱検知方法。

【請求項 8】

前記熱を検知する工程は、算出される前記電流量を基準値と比較して得た差分を用いて、熱を検知することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の熱検知素子を用いた熱検知方法。40

【請求項 9】

前記基準値は、赤外線を遮断した状態で前記熱検知素子により生じる電流量、又は赤外線に基づく抵抗変化を生じない参照用の熱検知素子により生じる電流量であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱検知素子を用いた熱検知方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、赤外線センサー、熱検知素子及びそれを用いた熱検知方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

10

20

30

40

50

赤外線センサーは、その検出原理によって量子型と熱型とに大別される。このうち熱型は、ノイズ対策のための冷却が不要であることから注目を集めており、人感センサー等で普及している。このような熱型の赤外線センサーは、赤外線の熱エネルギーを吸収して温度変化を生じて電気的性質を変化させる熱検知素子を具備する。

【0003】

近年、高感度化や高応答性等の観点から、熱検知素子における一画素の大きさが非常に小さくなり、誘電体材料の薄膜化が望まれている。そこで、スピンコート法により製造したPZTを誘電体材料とする焦電センサーが提案されている（特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0004】

【特許文献1】特表2003-530538号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の赤外線センサーは、未だ感度が十分であるとは言えず、さらに良好なものが求められていた。

【0006】

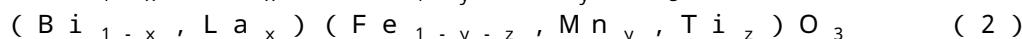
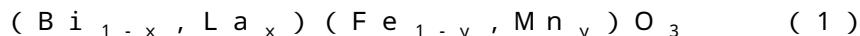
本発明は上記状況に鑑みてなされたもので、赤外線センサーの感度を向上させることができる赤外線センサー、熱検知素子及びそれを用いた熱検知方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決する本発明の態様は、第1電極、所定の環境で自発分極を示す誘電体膜、及び第2電極がこの順に積層された熱検知素子と、前記誘電体膜での前記自発分極の変化により流れる緩和電流量を算出する部分と、前記緩和電流量の温度依存性に基づいて熱を検知する部分と、を備え前記誘電体膜はペロブスカイト構造であって、以下の組成式(1)または(2)に示す構成を満たす、ことを特徴とする赤外線センサーにある。



30

(式(1)～(2)中、x、y及びzは、いずれも0より大きく1より小さい値)

かかる態様では所定の環境において自発分極を有する誘電体膜を用い、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

また、前記赤外線センサーは、さらに電源を備え、前記誘電体膜は、安定状態である反強誘電相と準安定状態である強誘電相との間で相転移する性質を有し、前記電源は、前記誘電体膜において、前記反強誘電相から前記強誘電相へと相転移させる電圧を所定時間前記熱検知素子に印加するように構成され、前記緩和電流量は、前記電源による電圧印加停止後、前記誘電体膜における前記強誘電相から前記反強誘電相への相転移に伴う前記自発分極の変化により流れる電流量であることが好ましい。

これによれば、簡易な構成で赤外線センサーの上記電流量の温度依存性に基づいた熱検知を実現できる。

40

また、前記誘電体膜は、前記緩和電流量を算出する際に前記自発分極が徐々に変化するように構成されることが好ましい。

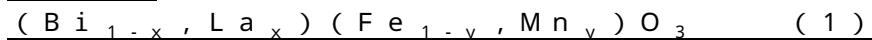
これによれば、自発分極によって流れる電流の速度を低下させることができ、電流量を精度よく算出できるようになる。

また、前記誘電体膜は(111)面に優先配向していることが好ましい。これによれば、相転移を引き起こすのに必要な電圧の消費量を抑えることができるようになる。

また、本発明の他の態様は、第1電極、誘電体膜、及び第2電極がこの順に積層された熱検知素子であって、前記誘電体膜は、反強誘電性を示し、かつ所定の測定環境で自発分極を有し、かつペロブスカイト構造であって、以下の組成式(1)または(2)に示す構

50

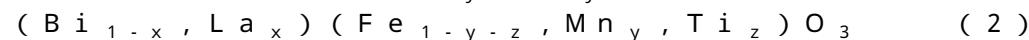
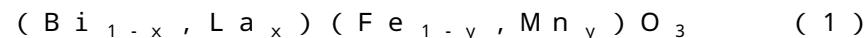
成を満たすことを特徴とする熱検知素子にある。



(式(1)～(2)中、x、y及びzは、いずれも0より大きく1より小さい値)

かかる態様では、反強誘電性を示し、かつ所定の測定環境において自発分極を有する誘電体膜を用い、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

また、本発明の他の態様は、第1電極と、第2電極と、前記第1電極及び前記第2電極の間に設けられた所定の環境で自発分極を示す誘電体膜と、を有し、前記誘電体膜はペロブスカイト構造であって、以下の組成式(1)または(2)に示す構成を満たす熱検知素子を用いた熱検知方法であって、前記誘電体膜に電圧を印加する工程と、前記誘電体膜への電圧印加を停止する工程と、前記電圧印加を停止した後に、前記誘電体膜の自発分極によって流れる電流量を算出し、前記電流量の温度依存性に基づいて熱を検知する工程と、を有することを特徴とする熱検知素子を用いた熱検知方法にある。
10



(式(1)～(2)中、x、y及びzは、いずれも0より大きく1より小さい値)

かかる態様では、所定の環境において自発分極を有する誘電体膜を用い、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

また、前記誘電体膜は、安定状態である反強誘電相と準安定状態である強誘電相との間で相転移する性質を有し、前記電圧を印加する工程は、前記誘電体膜において前記反強誘電相から前記強誘電相へと相転移させる電圧を前記熱検知素子に印加し、前記熱を検知する工程は、前記電圧印加停止後、前記誘電体膜における前記強誘電相から前記反強誘電相への相転移に伴う前記自発分極の変化により流れる緩和電流量を算出し、前記緩和電流量の温度依存性に基づいて熱を検知することが好ましい。これによれば、電圧印加停止後、誘電体膜における強誘電相から反強誘電相への相転移に伴う自発分極の変化により流れる緩和電流量から感度よく熱を検知することができる。
20

また、別の態様は、第1電極、所定の環境で自発分極を示す誘電体膜、及び第2電極がこの順に積層された熱検知素子と、前記誘電体膜での前記自発分極の変化により流れる緩和電流量を算出する部分と、前記緩和電流量の温度依存性に基づいて熱を検知する部分と、を備えることを特徴とする赤外線センサーにある。
30

かかる態様では所定の環境において自発分極を有する誘電体膜を用い、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

【0008】

また、前記赤外線センサーは、さらに電源を備え、前記誘電体膜は、安定状態である反強誘電相と準安定状態である強誘電相との間で相転移する性質を有し、前記電源は、前記誘電体膜において、前記反強誘電相から前記強誘電相へと相転移させる電圧を所定時間前記熱検知素子に印加するように構成され、前記緩和電流量は、前記電源による電圧印加停止後、前記誘電体膜における前記強誘電相から前記反強誘電相への相転移に伴う前記自発分極の変化により流れる電流量であることが好ましい。

これによれば、簡易な構成で赤外線センサーの上記電流量の温度依存性に基づいた熱検知を実現できる。
40

また、前記誘電体膜は、前記緩和電流を算出する際に前記自発分極が徐々に変化するように構成されることが好ましい。

これによれば、自発分極によって流れる電流の速度を低下させることができ、電流量を精度よく算出できるようになる。

【0009】

また、前記誘電体膜は(111)面に優先配向していることが好ましい。これによれば、相転移を引き起こすのに必要な電圧の消費量を抑えることができるようになる。

【0011】

また、本発明の他の態様は、第1電極、誘電体膜、及び第2電極がこの順に積層された
50

熱検知素子であって、前記誘電体膜は、反強誘電性を示し、かつ所定の測定環境で自発分極を有することを特徴とする熱検知素子にある。

かかる態様では、反強誘電性を示し、かつ所定の測定環境において自発分極を有する誘電体膜を用い、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

【0012】

また、本発明の他の態様は、第1電極と、第2電極と、前記第1電極及び前記第2電極の間に設けられた所定の環境で自発分極を示す誘電体膜と、を有する熱検知素子を用いた熱検知方法であって、前記誘電体膜に電圧を印加する工程と、前記誘電体膜への電圧印加を停止する工程と、前記電圧印加を停止した後に、前記誘電体膜の自発分極によって流れる電流量を算出し、前記電流量の温度依存性に基づいて熱を検知する工程と、を有することを特徴とする熱検知素子を用いた熱検知方法にある。10

かかる態様では、所定の環境において自発分極を有する誘電体膜を用い、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

また、前記誘電体膜は、安定状態である反強誘電相と準安定状態である強誘電相との間で相転移する性質を有し、前記電圧を印加する工程は、前記誘電体膜において前記反強誘電相から前記強誘電相へと相転移させる電圧を前記熱検知素子に印加し、前記熱を検知する工程は、前記電圧印加停止後、前記誘電体膜における前記強誘電相から前記反強誘電相への相転移に伴う前記自発分極の変化により流れる緩和電流量を算出し、前記緩和電流量の温度依存性に基づいて熱を検知することが好ましい。これによれば、電圧印加停止後、誘電体膜における強誘電相から反強誘電相への相転移に伴う自発分極の変化により流れる緩和電流量から感度よく熱を検知することができる。20

【0013】

また、前記熱を検出する工程は、算出される前記電流量を基準値と比較して得た差分を用いて、熱を検知することが好ましい。これによれば、得られた差分の温度依存性に基づいて、熱検知素子の熱検知を行うことができる。

【0014】

また、前記基準値は、赤外線を遮断した状態で前記熱検知素子により生じる電流量、又は赤外線に基づく抵抗変化を生じない参照用の熱検知素子により生じる電流量であることが好ましい。これによれば、電流量同士の差分を求めることができ、測定毎に生じる誤差による影響を小さくできるため、赤外線センサーの感度を向上させることができる。なお、前記差分を得る方法は、回路構成によりキャンセルする方法、取得データを演算処理で差し引く方法、等がある。30

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施形態に係る赤外線センサーの概略構成を示す図である。

【図2】本発明の実施形態に係る赤外線センサーの概略構成を示す図である。

【図3】所定の測定環境での誘電体膜のエネルギー状態図を説明する模式図である。

【図4】実施例1の測定結果を示すタイミングチャート図である。

【図5】実施例1～6のP-E曲線を示す図である。

【図6】実施例について緩和電流の量の時間依存性を示す図である。40

【図7】実施例2～6について電流-時間曲線を示す図である。

【図8】実施例2～4について電荷量及び温度の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図1から図8に基づいて、本発明の実施形態について詳細に説明する。係る実施形態は、本発明の一態様を示すものであり、この発明を限定するものではなく、本発明の範囲内で任意に変更することが可能である。尚、図1から図8の構成部材で同一の部材には同一符号を付してあり、適宜説明が省略されている。

【0017】

(1) 概略構成

図1(a)～(b)は、本発明の実施形態に係る赤外線センサーの概略構成を示す図である。

図1(a)に示す赤外線センサー1は、熱検知素子10と、電源20と、電荷検出手段21とを具備している。図示は省略されているが、これらをパッケージする窓材やキャップ等の構成は公知のものを用いて構わない。

【0018】

熱検知素子10は、第1電極11と、反強誘電性を示す誘電体膜12と、第2電極13とをこの順で具備している。このうち第1電極11が電源20に接続され、第2電極13が電荷検出手段21に接続されている。

10

【0019】

熱検知素子10は、赤外線の熱エネルギーや電圧信号によって温度変化を生じ、電気的性質を変化させ、電流信号を出力する性質を有している。よって、赤外線センサー1では、赤外線の熱エネルギー等が電流信号として検出され、これに基づいて赤外線の受光が検出される。

【0020】

誘電体膜12は、所定電圧が印加されると、反強誘電体相AFから強誘電体相Fに相転移(AF→F)する性質を有している。所定電圧は、例えば相転移(AF→F)に最低限必要な相転移電圧V_F以上の電圧を有する矩形パルスである。これによれば、印加電圧が相転移電圧V_Fを上回り、相転移(AF→F)が確実に引き起こされるようになる。ただし、上記所定電圧はこのような矩形パルスに制限されない。

20

【0021】

一方、誘電体膜12では、矩形パルスに応じて、相転移が可逆的に引き起こされる。すなわち、誘電体膜12は、矩形パルスの印加停止によって、強誘電体相Fから反強誘電体相AFに相転移(F→AF)する。

【0022】

この相転移(F→FA)に伴い、熱検知素子10から電流(以下、緩和電流と称する。)が生じる。緩和電流の総量は相転移(AF→F)で誘起された電荷量に依存しており、緩和電流が流れる時間は温度に依存している。このため、一定時間に流れる緩和電流量は温度依存性を有しており、電荷検出手段21で算出される。すなわち、本発明の実施形態の赤外線センサー1は、緩和電流量の温度依存性に基づいて、熱検知素子10の熱を検知する機能を有している。

30

【0023】

このような機能を有する赤外線センサーは、図1(a)の構成に制限されず、電源20と電荷検出手段21とが各々グランド22, 23に接続された図1(b)に示す赤外線センサー2の構成であってもよい。また、電圧を分圧する抵抗14が誘電体膜12等に並列的に設けられて熱検知素子が構成されてもよく、本発明の要旨を変更しない限りにおいて、電源、熱検知素子、及び電荷検出手段が並列的に接続されてもよい。

【0024】

さらに、本発明の実施形態に係る赤外線センサーは、図2(a)～(b)に示すように、電荷検出手段として積分回路24が構成されていてもよい。

40

【0025】

例えば、図2(a)に示す赤外線センサー3は、電圧を印加する入力電源25と、熱検知素子10と、電荷検出手段としての積分回路24と、積分回路24の信号を検出する検出装置26とを備えて構成されている。

【0026】

積分回路24は、オペアンプ27を具備している。オペアンプ27は、+入力端子27a、-入力端子27b及び出力端子27cを有している。+入力端子27aがグランド28に接続され、-入力端子27bが第2電極13に接続され、出力端子27cが検出装置26に接続されている。-入力端子27b及び出力端子27cの間には、オペアンプ27

50

に並列してコンデンサー 29 が設けられており、オペアンプ 27 から出力される電荷が蓄えられる。尚、図示するように、コンデンサー 30 を介して + 入力端子を接地させてもよい。

【 0 0 2 7 】

このような積分回路 24 を具備する赤外線センサー 3 によれば、熱検知素子 10 から流れる電流を、コンデンサー 29 及びオペアンプ 27 によって電圧信号に変換すると共に増幅し、増幅した電圧を検出装置 26 により検出することができる。

【 0 0 2 8 】

図 2 (b) に示す赤外線センサー 4 の構成は、図 2 (a) の構成に加えて、参考用の熱検知素子、すなわち参考素子 31 を具備したものである。参考素子 31 は、例えば熱検知素子 10 と同一の熱検知素子を用い、赤外線の入射面に遮蔽板を設けて構成することができる。参考素子 31 では、上記の第 1 電極 11、誘電体膜 12 及び第 2 電極 13 と、抵抗 14 とを並列して設けられ、それぞれの一方がグランド 32 に接続され、それぞれの他方が熱検知素子 10 に接続されている。すなわち、図 2 (b) では、参考素子 31 及び熱検知素子 10 が直列に接続され、その間の共通の接続線を介してオペアンプ 27 の - 入力端子 27b に接続されている。

【 0 0 2 9 】

参考素子 31 を具備する赤外線センサー 4 の機能は以下の通りである。すなわち、赤外線センサーの設置環境や経時劣化等によって、熱検知素子 10 からの電流に誤差が生じる場合であっても、そのような誤差は、例えば熱検知素子 10 と同一の素子を用いて構成された参考素子 31 からの電流にも等しく生じ得る。よって、両素子で等しく生じた電流の誤差を積分中に相殺でき、出力電圧に誤差が生じることを防止できる。これにより、抵抗値の変化を正確に検出でき、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

【 0 0 3 0 】

尚、本発明の実施形態において、緩和電流量を算出する部分と、緩和電流量を用いて熱検知を行う部分とは電荷検出手段が担うが、これらの部分を別体として構成してもよい。

【 0 0 3 1 】

(2) 热検知素子

熱検知素子 10 は、上記のとおり、第 1 電極 11 と、誘電体膜 12 と、第 2 電極 13 とをこの順で具備している。

【 0 0 3 2 】

このうち誘電体膜 12 は、反強誘電性を示し、かつ所定の測定環境で自発分極を有している。図 3 に、所定の測定環境における誘電体膜 12 のエネルギー状態図の模式図を示す。図に示すように、誘電体膜 12 は、所定の測定環境において、準安定状態である強誘電体相 F と、安定状態である反強誘電体相 AF とを有している。

【 0 0 3 3 】

矩形パルスの印加によって、安定状態から準安定状態に相転移 (AF → F) が生じ、矩形パルスの印加停止によって、準安定状態から安定状態に相転移 (F → AF) が生じる。このとき、相転移 (F → AF) の速度が活性化エネルギー E_a によって規制され、矩形パルスの印加停止後も相転移 (F → AF) が継続し、準安定状態として強誘電体相 F が存在するようになり、自発分極を有することとなる。

【 0 0 3 4 】

本発明の実施形態は、相転移 (A → AF) の速度に温度依存性があることに注目し、この相転移 (A → AF) の速度に相關する値として緩和電流量を見出して、この緩和電流量に基づき熱検知素子 10 の熱を検知するものである。

【 0 0 3 5 】

活性化エネルギー E_a の大きさは、誘電体膜の構成によって調節可能である。よって、誘電体膜 12 は、所定の測定環境で自発分極が徐々に変化する活性化エネルギー E_a となるように構成されることが好ましい。これによれば、矩形パルスの印加停止後に強誘電体相 F が準安定状態として存在する時間が長くなり、緩和電流の速度を低下させ、緩和電流

10

20

30

40

50

量を精度よく算出できる。

【0036】

特に、誘電体膜12は、0Vかつ室温付近で自発分極が徐々に変化する活性化ケルギー-E_aとなるように構成されることが好ましい。これによれば、赤外線センサーの主たる設置温度環境において、緩和電流量に基づく熱検知を実施でき、利用性を向上させることができる。尚、室温付近は260~320Kである。

【0037】

以上のように、本発明の実施形態では、誘電体膜の構成を調節し、比較的幅広い温度環境に対応した好感度な赤外線センサーを実現できる。

【0038】

また、誘電体膜12は(111)面に優先配向していることが好ましい。これによれば、分極方位の変化に有効な実行電圧の割合を大きくし、相転移を引き起こすのに必要な電圧の消費を抑えることができるようになる。BLFM等の反強誘電性は、ABO₃構造の単位格子に対して4倍周期の超格子構造に起因し、単位格子の電荷中心のズレは、a軸及びb軸からねじれた方位に存在する。このため、印加した電圧による電界と単位格子との電荷中心の角度が大きい場合、例えば(100)面の場合、分極方位の変化に有効な実行電圧が小さくなり、相転移に必要な電圧が大きくなつて、好ましくない。

【0039】

また、誘電体膜12の厚さは、50~600nmが好ましく、150~400nmがより好ましい。この理由は、誘電体膜の厚さが上記範囲より小さいと、赤外線を吸収することが困難になりやすく、誘電体膜の厚さが上記範囲より大きいと、熱容量が大きくなり赤外線センサーの感度及び応答速度に影響が出てしまい好ましくないためである。

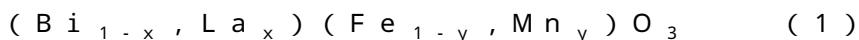
【0040】

尚、熱検知素子10の第1電極11及び第2電極13は、導電性を有する材料を用いることができ、具体的にはPt、Ti、Cr、Al、Au、Cu等を用いることができる。このような第1電極11及び第2電極13は、層状又は薄膜状である。これらの形状、材料、厚さ等は、本発明の要旨を変更しない限りにおいて変更することができる。

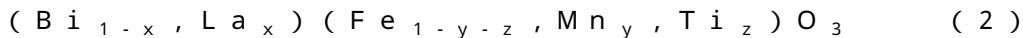
【0041】

以上説明した誘電体膜12としては、例えば以下の組成式(1)~(2)に示す構成が挙げられる。

[式1]



[式2]



【0042】

上記式(1)~(2)に示す誘電体膜は、ペロブスカイト構造を有するABO₃型構造の複合酸化物として構成される。Aサイトは酸素が12配位しており、また、Bサイトは酸素が6配位して8面体(オクタヘドロン)をつくっている。

【0043】

例えば、上記式(1)に示す誘電体膜は、Bi、La、Fe及びMnを含み、鉄酸ビスマス(BiFeO₃)と、鉄酸ランタン(LaFeO₃)と、マンガン酸ビスマス(BiMnO₃)とを含む複合酸化物として表される。

【0044】

また、上記式(2)に示す誘電体膜は、Bi、La、Fe、Mn及びTiを含み、上記式(2)のFeの一部をTiに置換した複合酸化物である。

【0045】

式(1)~(2)中、x、y及びzは、いずれも0より大きく1より小さい値をとりうる。これらの値は、誘電体膜を形成するときの原料の仕込み量が表現されていてもよく、形成後の誘電体膜の組成が表現されていてもよい。また、誘電体膜は、上記構成に制限されず、本発明の要旨を変更しない限りにおいて、他の化合物や金属を含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

また、それぞれの複合酸化物は、各種の分析において、Bi、La、Fe、Mn、Ti及びO₂以外の元素が検出できない場合、痕跡量が認められる場合、及び欠損・過剰により化学量論の組成からずれる場合を含むものである。

【0046】

2. 热検知方法

次に、以上説明した熱検知素子10を用いた熱検知方法について説明する。

図4は、本発明の実施形態に係る熱検知方法を示すタイミングチャートであり、後述する実施例1の測定結果でもある。縦軸は電流の大きさを示し、横軸は時間を示している。

【0047】

まず、時間0msの時点で矩形パルスPの印加が開始される。そして、時間0ms～0.5msの期間で電圧値が0Vから20Vまで上昇する(S1)。この期間では、反強誘電体相AFから強誘電体相Fへの相転移(AF→F)が引き起こされ、これに基づく電流が流れる。

【0048】

次いで、時間0.5ms～1.5msの期間は、一定電圧で保たれる(S2)。

【0049】

そして、時間1.5msの時点で矩形パルスPの印加が停止される。時間1.5msの時点以降も、準安定状態として強誘電体相Fが存在して自発分極を有し、破線領域Nで示す緩和電流が流れる。時間1.5ms～2.0msの期間で電圧が20Vから0Vまで低下し(S3)、電圧が0となった後も、緩和電流が流れようになる。

【0050】

本発明の実施形態では、緩和電流を積分して緩和電流量を算出し、これを熱検知用の測定値として所定の基準値と比較する。

【0051】

基準値は、赤外線を遮断した状態で前記熱検知素子により生じる電流量、又は赤外線により抵抗変化を生じない参照用の熱検知素子により生じる電流量であることが好ましい。これによれば、電流量同士を比較して得た差分を用いて熱検知を行うことができるため、測定毎に固有のオフセット誤差や段階的な誤差等が生じる場合であっても、その誤差による影響を小さくできる。ただし、基準値として所定の固定値を用いることもでき、この場合、制御負荷を低下させることができる。

【0052】

尚、赤外線の透過及び遮断は、液晶の配向性を制御して光の透過・非透過を切り替える液晶パネルや、赤外線の経路となる窓部を開閉する、モーターで駆動するシャッター等の装置を用いることができる。

【0053】

また、熱検知用の測定値を得るための、緩和電流の積分条件について説明する。

【0054】

緩和電流の積分の始点は、熱検知素子10での電圧が0Vとなった時点(図4に示す2msの時点)であることが好ましい。これによれば、熱検知用の測定値に含まれる緩和電流の割合を多くでき、温度依存性が高められ、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

【0055】

尚、緩和電流の積分の始点は、熱検知素子10での電圧が0Vとなった時点(図4に示す2msの時点)よりも後の時点(例えば2.1msの時点)でもよい。これによれば、電源回路の信号遅延等による誤差がある場合、それを回避することができる。

【0056】

尚、熱検知用の測定値に緩和電流が含まれればよいため、熱検知素子の電圧が0Vとなる前の時点、例えば、矩形パルスの印加停止時点(図4に示す1.5msの時点)を始点とすることも可能ではある。

【0057】

10

20

30

40

50

また、緩和電流の積分時間は、0 ms より長く、30 ms より短いことが好ましい。これによれば、例えば1秒間に30単位受信する受信装置における、1単位当たりの受信時間(33 ms)より積分時間を短くすることができる。積分時間が過度に長くなることを抑制する観点から、この積分時間は2 ms ~ 20 ms がより好ましく、4 ms ~ 15 ms がより好ましい。

【0058】

但し、1秒間あたりの受信単位が30単位よりも少なくても良い場合は、上記積分時間よりも長い積分時間とすることができます。

【0059】

また、緩和電流の積分の終点は、緩和電流の速度が所定値以下となる時点であることが好ましい。これによれば、すでに得られた熱検知用の測定値に対し、実質的に熱検知の結果に影響を及ぼさない緩和電流の検出を切り上げて、熱検知処理を早めることができるとともに、演算負荷も低下させることができます。

10

【0060】

尚、熱検知用の測定値として、緩和電流を積分した緩和電流量の例を説明したが、これに制限されず、緩和電流を積分した緩和電流量と相関が取れるならば、緩和電流の速度や緩和電流の密度を熱検知用の測定値としても構わない。

【実施例】

【0061】

以下、実施例を示すが、本発明は以下の例により限定されるものではない。

20

<溶液作製(実施例1)>

まず、酢酸ビスマス、酢酸ランタン、酢酸鉄、及び酢酸マンガンを物質量比75:25:97:3で混合し、プロピオン酸を加えた後、ホットプレート上にて140 °Cで1時間加熱攪拌した後、プロピオン酸で0.3 mol L⁻¹に調整することで実施例1に係るBLFM前駆体溶液(溶液1)を作製した。

【0062】

<溶液作製(実施例2~6)>

実施例1の原料にチタニウムテトライソプロポキシドを加え、酢酸ビスマス、酢酸ランタン、酢酸鉄、酢酸マンガン、及びチタニウムテトライソプロポキシドをそれぞれ物質量比80:20:96:3:1、77.5:22.5:96:3:1、75:25:96:3:1、72.5:27.5:96:3:1、70:30:96:3:1とした以外は、前述のBLFM前駆動体溶液と同様の工程にて、実施例2~6に係るBLFMT前駆体溶液(溶液2~6)を作製した。

30

【0063】

<第1電極、反強誘電体膜、及び第2電極作製(実施例1)>

まず、単結晶シリコン基板の表面に、熱酸化により二酸化シリコン膜を形成した。次に、二酸化シリコン膜上に、DCマグнетロンスパッタ法により、膜厚50 nm の窒化チタンアルミニウム膜と、膜厚100 nm のイリジウム膜と、膜厚30 nm の酸化イリジウム膜と、膜厚150 nm の白金膜とを、順次積層することで、第1電極を作製した。

40

【0064】

この第1電極上に、前述の溶液1をスピンドルコート法にて1500 rpmで塗布した。次にホットプレート上で2分間180 °C 加熱した後に3分間350 °C で加熱した。この塗布~加熱工程を4回繰り返した後に、RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置を使用し、窒素下、5分間650 °C で加熱した。この一連の工程を2回繰り返すことで、反強誘電体膜を作製した。

【0065】

作製した反強誘電体膜上に、メタルスルーマスクを使用し、スパッタ法にて膜厚100 nm のPt電極パターンを形成した。次に、RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置を使用し、窒素下、5分間650 °C で焼付け処理を行うことで、第2電極を作製した。以上の工程により、実施例1に係る熱検知素子を作製した。

50

【0066】

<第1電極、反強誘電体膜、及び第2電極作製(実施例2～6)>

スピニコート法に使用した溶液を、前述の溶液2～6にそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様の工程にて、実施例2～6に係る熱検知素子を作製した。

【0067】

<走査型電子顕微鏡観察>

実施例1～6に係る熱検知素子の膜厚を、破断面の走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。その結果、実施例1～6に係る熱検知素子の膜厚は、357～389 nmの範囲内の値であった。具体的な測定結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

	組成	膜厚 [nm]	自発分極量 [μCcm^{-2}]	緩和電流係数 [nC cm $^{-2}$ K $^{-1}$]
実施例1	BLFM (75/25/97/3)	357	49	-545
実施例2	BLFMT (80/20/96/3/1)	377	57	-8
実施例3	BLFMT (77.5/22.5/96/3/1)	381	54	-45
実施例4	BLFMT (75/25/96/3/1)	385	45	-469
実施例5	BLFMT (72.5/27.5/96/3/1)	385	26	61
実施例6	BLFMT (70/30/96/3/1)	389	10	-17

10

20

【0069】

<X線回折測定>

実施例1～6に係る熱検知素子の構造及び配向を、Bruker製『D8 Discov er』を用い測定した。線源はCuK α 、検出器はGADDS(2次元検出器)を使用した。その結果、いずれも(111)面に優先配向しているABO₃構造であり、異相等は観測されなかった。

【0070】

<P-Eloop測定>

30

実施例1～6に係る熱検知素子について、東陽テクニカ社製「FCE-1A」を用い、 $=500\mu\text{m}$ の電極パターンを使用し、室温で周波数1kHzの三角波を印加して、分極量P(μCcm^{-2})と電界E(V)の関係(P-Eloop)を求めた。図5に、各自的P-Eloopを示す。

【0071】

図5に示すように、実施例2～3に係る熱検知素子には、強誘電体のヒステリシスが観測された。また、実施例1及び4～6に係る熱検知素子には、反強誘電体のダブルヒステリシスが観測された。尚、実施例2～3に係る熱検知素子では、物質量比La/(Bi+La)が比較的大きい22.5%であるにも関わらず、強誘電体のヒステリシスを示した。これは、基板構成の違いによる残留応力の違い、前駆体溶液の違いによる残留応力の違い、配向方向の違い等に起因していると考えられる。

40

【0072】

<矩形パルスに対する電流-時間曲線評価>

実施例1に係る熱検知素子について、アゲザクト社製『TFA2000HS』を使用し、30及び50で、20Vの矩形パルスを印加したときの電流-時間曲線を求めた。測定結果を図4に示す。

【0073】

図4に示すように、30と比較して、50での測定結果では、より早く相転移(F-AF)が終了することが確認された。よって、相転移(F-AF)に必要な時間は、熱エネルギーに依存することが分かった。

50

【0074】

また、図6では、矩形パルスの印加終了時からの時間が横軸で示され、電荷量が縦軸で表されている。図6に示すように、30と50で、最終的に流れる電荷量は同じであるものの、その時間は差があることが確認された。よって、矩形パルスの印加終了後から流れた電荷量は、時間依存性を有していることが分かった。また、この測定条件下においては、矩形パルスの印加終了時から $10\text{ }\mu\text{s e c}$ 付近において、30と50とで、流れた電荷量に対する時間依存性が最も異なる領域が存在することが確認された。

【0075】

図6の結果から、矩形パルスの印加終了後から 10 m s の間に流れた電荷量は、30で $-24\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ 、50で $-35\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ （正負は電圧印加方向を基準）であった。¹⁰すなわち、温度に対する感度は $-545\text{ nC cm}^{-2}\text{ K}^{-1}$ であった。

【0076】

尚、従来技術として、焦電気係数が $30\text{ nC cm}^{-2}\text{ K}^{-1}$ であって、1あたりに発生する電荷量が 0.12 pC である赤外線センサーと比較すると、図6に示す実施例の赤外線センサーは、10倍以上の温度係数の向上が見られた。

【0077】

図7(a)～(e)に、実施例2～6に係る熱検知素子について、矩形パルスに対する電流・時間曲線を示す。図7に示すように、実施例2～3及び6は、電場ゼロにおける電流挙動が30と50でほぼ一致することが分かった。これは温度依存性が小さいことを示している。一方、実施例4に係る熱検知素子は、実施例1に係る熱検知素子と同様の挙動を示すことが分かった。²⁰

【0078】

図8は、実施例2～4に係る熱検知素子について、電荷量と温度との関係を示す図である。実施例2及び3は、温度による電荷量の傾きが比較的小さく、すなわち、温度依存性が小さいことを示している。これに対し、実施例4に係る熱検知素子は、温度による電荷量の傾きが比較的大きく、温度依存性が大きいことを示している。このことから、実施例2～4のなかでも、特に実施例4に係る熱検知素子が、感度向上の点で優れていることが分かった。

【0079】

また、実施例1及び4の違いは組成におけるT_iの有無のみであるため、この結果から緩和電流は、T_iの有無によらず、流れることが明らかとなった。³⁰

【0080】

一方、実施例5の熱検知素子は、矩形パルスの印加終了直後に30の方が50よりも緩和電流が多く流れ、その後ほぼ同じレベルとなっている。これは、実施例5では相転移(F→A→F)は速やかに進行するものの、降電工程(図4に示す時間 $1.5\text{ m s} \sim 2.0\text{ m s}$ の期間)を経て電圧が0になるまでに終了するほど早くないため、相転移(F→A→F)速度が遅い30の緩和電流が、矩形パルスの印加停止後も観測されるからである。

【0081】

上記の結果からもとめた緩和電流係数は、表1に示したとおりである。表1に示すように、高い自発分極量を示し、且つダブルヒステリシスを示すサンプルにおいて、高い緩和電流係数を示すことが明らかとなった。⁴⁰

【0082】**(他の実施形態)**

本発明の実施形態に係る熱検知素子は良好な焦電特性を示すことから、温度検出器、生体検出器、赤外線検出器、テラヘルツ検出器、熱電気変換器等にも用いることができる。

【産業上の利用可能性】**【0083】**

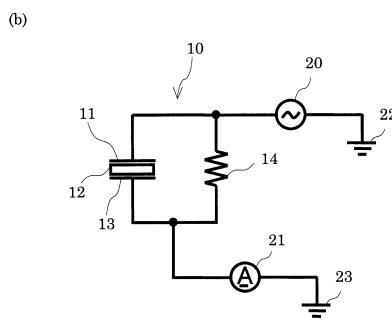
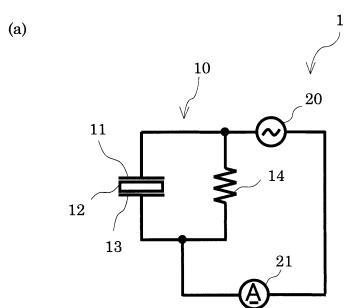
本発明は、赤外線センサー、熱検知素子及びそれを用いた熱検知方法の産業分野で利用することができる。また、鉛を含有しない誘電材料を用いて熱検知素子を構成でき、環境への負荷を低減することもできる。⁵⁰

【符号の説明】

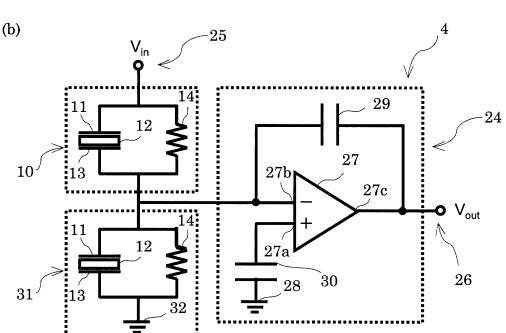
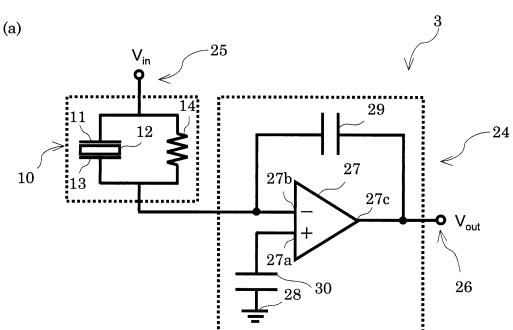
【0084】

1, 2, 3, 4 赤外線センサー、10 热検知素子、11 第1電極、12
 誘電体膜、13 第2電極、14 抵抗、20 電源、21 電荷検出手段、
 22, 23, 28, 32 グランド、24 積分回路、25 入力電源、26 検
 出装置、27 オペアンプ、27a + 入力端子、27b - 入力端子、27c
 出力端子、29, 30 コンデンサー、31 参照素子

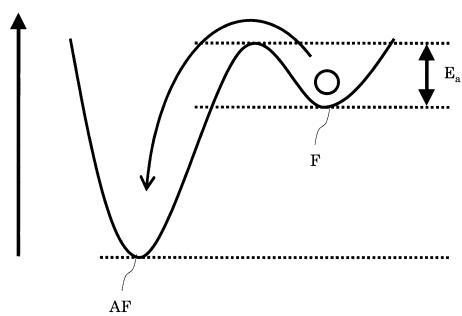
【図1】



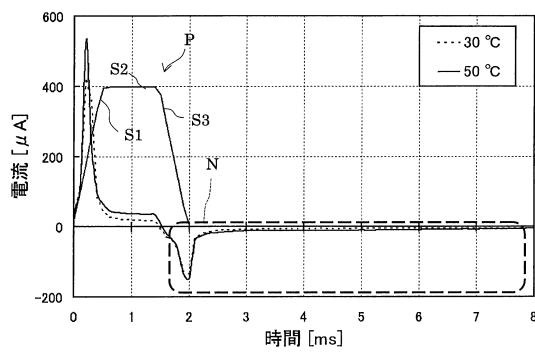
【図2】



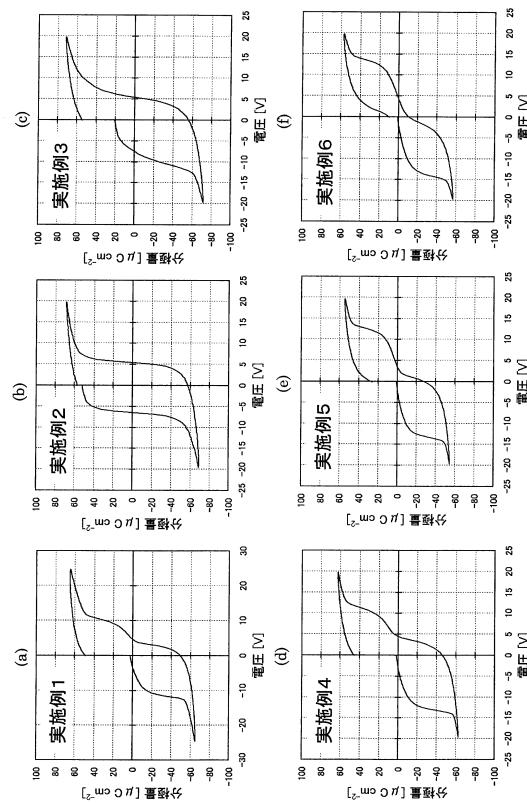
【図3】



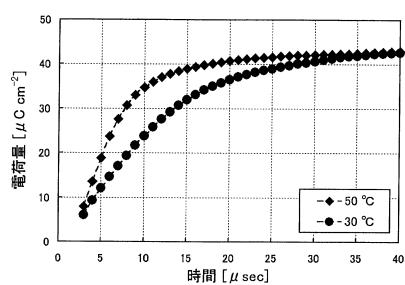
【図4】



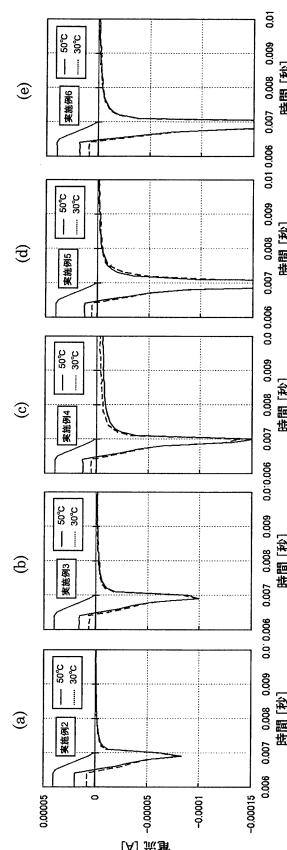
【図5】



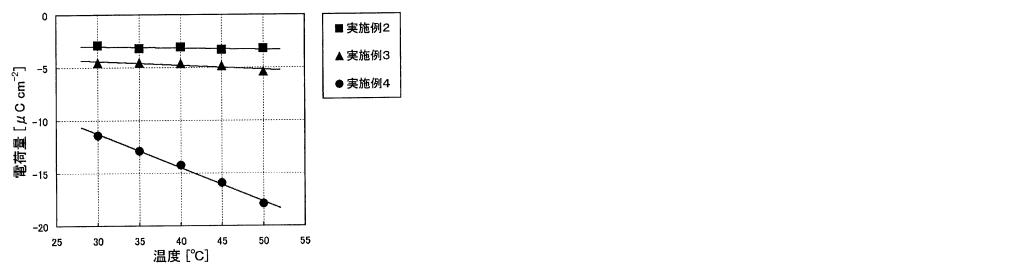
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

審査官 蔵田 真彦

(56)参考文献 実公昭49-023898 (JP, Y1)

米国特許出願公開第2011/0182321 (US, A1)

特開2000-019013 (JP, A)

特開平04-357888 (JP, A)

特開昭60-131703 (JP, A)

特開平9-237921 (JP, A)

特開昭51-12700 (JP, A)

特開平7-106658 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01J 1/00 - 1/60、5/00 - 5/62

H01L 27/16、35/00 - 37/04

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)