

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3828443号  
(P3828443)

(45) 発行日 平成18年10月4日(2006.10.4)

(24) 登録日 平成18年7月14日(2006.7.14)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 J 1/42 (2006.01)	GO 1 J 1/42 B
GO 1 J 1/02 (2006.01)	GO 1 J 1/02 C
GO 1 J 1/44 (2006.01)	GO 1 J 1/44 N
GO 1 J 5/20 (2006.01)	GO 1 J 5/20
GO 1 J 5/48 (2006.01)	GO 1 J 5/48 A
請求項の数 7 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2002-81795 (P2002-81795)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成14年3月22日(2002.3.22)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2003-279409 (P2003-279409A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成15年10月2日(2003.10.2)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成14年3月22日(2002.3.22)		弁理士 鈴江 武彦
(出願人による申告)「国の委託研究の成果に係る特許出願(平成13年度文部科学省「科学技術総合研究」調査研究題目「原子層積層による超伝導特性制御に関する研究」)産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの」		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100068814
			弁理士 坪井 淳
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 赤外線撮像装置及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

行方向に形成された複数の選択線と、列方向に形成された複数の読み出し線と、前記複数の選択線と複数の読み出し線との各交差部に対応して設けられた複数の画素部と、を備えた赤外線撮像装置であって、

前記各画素部は、基板上にバッファ層を介して形成され金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物からなるボロメータ薄膜と、前記選択線によって選択され前記ボロメータ薄膜で生じた信号を前記読み出し線に読み出すスイッチング素子と、前記ボロメータ薄膜と前記スイッチング素子との間に介在し一端が前記ボロメータ薄膜の上面に接続された金属配線と、を有し、

前記化合物は、 $RNiO_{3-d}$  (ただし、RはPr、Nd、Sm、Eu及びBiの中から選択された1以上の元素、dは酸素のストイキオメトリからのずれを表す値、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ ) であり、

前記バッファ層は、前記ボロメータ薄膜の下地層を含み、該下地層は前記ボロメータ薄膜に直接接するLaAlO<sub>3</sub>膜のみからなる

ことを特徴とする赤外線撮像装置。

## 【請求項2】

行方向に形成された複数の選択線と、列方向に形成された複数の読み出し線と、前記複数の選択線と複数の読み出し線との各交差部に対応して設けられた複数の画素部と、を備えた赤外線撮像装置であって、

前記各画素部は、基板上にバッファ層を介して形成され金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物からなるボロメータ薄膜と、前記選択線によって選択され前記ボロメータ薄膜で生じた信号を前記読み出し線に読み出すスイッチング素子と、前記ボロメータ薄膜と前記スイッチング素子との間に介在し一端が前記ボロメータ薄膜の上面に接続された金属配線と、を有し、

前記化合物は、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{4-d}$  (ただし、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.05$ ) 又は  $\text{Ca}_{2-x'}\text{RuO}_{4-d'}$  (ただし、 $d'$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値、 $-0.1 \leq d' \leq 0.2$ 、 $0 < x' < 0.32$ ) であり、

前記バッファ層は、前記ボロメータ薄膜の下地層を含み、該下地層は前記ボロメータ薄膜に直接接する  $\text{LaAlO}_3$  膜のみからなる

10

ことを特徴とする赤外線撮像装置。

### 【請求項3】

前記基板は、 $\text{Si}(100)$  基板で形成され、

前記バッファ層は、 $\text{SrTiO}_3(100)$  配向膜、 $\text{CeO}_2(100)$  配向膜又は  $\text{RE}_2\text{O}_3(100)$  配向膜 (ただし、 $\text{RE}$  は3価の希土類元素又は  $\text{Y}$ ) からなる第1のバッファ層と、第1のバッファ層上に形成された前記  $\text{LaAlO}_3$  膜からなる第2のバッファ層とを備えた

ことを特徴とする請求項1又は2に記載の赤外線撮像装置。

### 【請求項4】

20

前記複数の画素部のなかの少なくとも一つの画素部は赤外線を検知しない無感度画素部であり、

前記無感度画素部に含まれるボロメータ薄膜の抵抗変化に基づいて、前記選択線から前記スイッチング素子に供給する選択パルスの幅を変更する手段をさらに備えた

ことを特徴とする請求項1又は2に記載の赤外線撮像装置。

### 【請求項5】

基板上にバッファ層を形成する工程と、

前記バッファ層上に、金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物からなるボロメータ薄膜を形成する工程と、

前記ボロメータ薄膜を形成した後、前記ボロメータ薄膜から検出信号を読み出すスイッチング素子と、前記ボロメータ薄膜と前記スイッチング素子とを接続する金属配線とを形成する工程と、

30

を備え、

前記化合物は、 $\text{RNiO}_{3-d}$  (ただし、 $\text{R}$  は  $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$  及び  $\text{Bi}$  の中から選択された1以上の元素、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ ) であり、

前記バッファ層は、前記ボロメータ薄膜の下地層を含み、該下地層は前記ボロメータ薄膜に直接接する  $\text{LaAlO}_3$  膜のみからなる

ことを特徴とする赤外線撮像装置の製造方法。

### 【請求項6】

40

基板上にバッファ層を形成する工程と、

前記バッファ層上に、金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物からなるボロメータ薄膜を形成する工程と、

前記ボロメータ薄膜を形成した後、前記ボロメータ薄膜から検出信号を読み出すスイッチング素子と、前記ボロメータ薄膜と前記スイッチング素子とを接続する金属配線とを形成する工程と、

を備え、

前記化合物は、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{4-d}$  (ただし、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.05$ ) 又は  $\text{Ca}_{2-x'}\text{RuO}_{4-d'}$  (ただし、 $d'$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値、 $-0.1 \leq d' \leq 0.2$ 、 $0 < x' < 0.32$ ) であり、

50

$x' < 0.32$ ) であり、

前記バッファ層は、前記ボロメータ薄膜の下地層を含み、該下地層は前記ボロメータ薄膜に直接接するLaAlO<sub>3</sub>膜のみからなる

ことを特徴とする赤外線撮像装置の製造方法。

【請求項7】

前記基板の前記ボロメータ薄膜が形成された領域下の部分を、前記バッファ層をエッチングストップ層としてエッチングして空洞化する工程をさらに備えた

ことを特徴とする請求項5又は6に記載の赤外線撮像装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線撮像装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

赤外線撮像装置として、トランジスタや配線等からなる回路が形成された半導体基板上にボロメータ薄膜を形成したものが提案されている。すなわち、ボロメータ薄膜の抵抗が温度によって変化することを利用して画素毎に赤外線を検出し、検出した信号をトランジスタを介して読み出すものである。このような構成を備えた従来の赤外線撮像装置では、まず半導体基板上にトランジスタとアルミニウムなどの金属配線とからなる回路部を形成し、その後でボロメータ薄膜を形成している。

20

【0003】

しかしながら、上述した赤外線撮像装置では、ボロメータ薄膜形成時のプロセス温度を450 程度以下、望ましくは400 程度以下にしなければならない。この温度以上であると、先に形成したアルミニウムなどの金属配線が劣化してしまうからである。また、例えば800 程度以上の高温で熱処理を行うとトランジスタ特性の劣化も生じる。従来より用いられているバナジウム酸化物薄膜等は比較的低温で成膜できるため問題ないが、高温成膜が必要な材料をボロメータ薄膜に用いた場合には金属配線やトランジスタ等の劣化が生じてしまう。したがって、従来の赤外線撮像装置では、ボロメータ薄膜に用いる材料が限定されてしまうことになる。

【0004】

30

また、従来はボロメータ薄膜の下層側に金属配線等が形成されているため、ボロメータ薄膜の下地には配線段差やコンタクトホールに起因する凹凸が存在する。そのため、段差やコンタクトホールの部分でボロメータ薄膜に結晶の乱れや粒界が生じ、これがノイズや特性劣化の要因となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このように、従来の赤外線撮像装置では、ボロメータ薄膜を比較的低温で形成しなければならいためボロメータ薄膜の材料が限定されてしまうといった問題や、ボロメータ薄膜の下地に存在する凹凸によってノイズや特性劣化が生じるという問題があり、高性能の赤外線撮像装置を得ることが困難であった。

40

【0006】

本発明は、上述したような従来の課題を解決し、高性能化を達成することが可能な赤外線撮像装置及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る赤外線撮像装置は、行方向に形成された複数の選択線と、列方向に形成された複数の読み出し線と、前記複数の選択線と複数の読み出し線との各交差部に対応して設けられた複数の画素部と、を備えた赤外線撮像装置であって、前記各画素部は、基板上にバッファ層を介して形成され金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物からなるボロメータ薄膜と、前記選択線によって選択され前記ボロメータ薄膜で生じた信号を前記読

50

み出し線に読み出すスイッチング素子と、前記ボロメータ薄膜と前記スイッチング素子との間に介在し一端が前記ボロメータ薄膜の上面に接続された金属配線と、を有することを特徴とする。

#### 【0008】

金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物からなるボロメータ薄膜において良好な特性を得るには、ボロメータ薄膜をエピタキシャル成長させて良好な結晶性を持たせることが重要であるが、下地に段差等に起因する凹凸があると結晶の乱れや粒界が生じて結晶性が損なわれてしまう。本発明によれば、ボロメータ薄膜とスイッチング素子との間に介在する金属配線が、ボロメータ薄膜の上面でボロメータ薄膜に接続されている。すなわち、ボロメータ薄膜の下層側には金属配線の段差等に起因する凹凸がなく、平坦なバッファ層上にボロメータ薄膜が形成されているため、結晶性に優れたボロメータ薄膜によって良好な特性を得ることができる。

10

#### 【0009】

本発明に係る赤外線撮像装置の製造方法は、基板上にバッファ層を形成する工程と、前記バッファ層上に、金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物からなるボロメータ薄膜を形成する工程と、前記ボロメータ薄膜を形成した後、前記ボロメータ薄膜から検出信号を読み出すスイッチング素子と、前記ボロメータ薄膜と前記スイッチング素子とを接続する金属配線とを形成する工程と、を備えたことを特徴とする。

#### 【0010】

本発明によれば、ボロメータ薄膜を形成した後にスイッチング素子及び金属配線が形成される。そのため、ボロメータ薄膜を高温で成膜しても、スイッチング素子や金属配線はそのような高温に晒されないですむ。したがって、高温成膜が必要な材料もボロメータ薄膜として選択することができ、特性に優れた材料をボロメータ薄膜として用いることができる。

20

#### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

まず、本発明の実施形態の一般的事項について説明する。

#### 【0012】

ボロメータの性能は一般的に、TCR (Temperature Coefficient of Resistance) で表される。TCRは、温度Tにおけるボロメータの抵抗をRとして、

30

$$TCR = (1/R) (dR/dT)$$

として表されるが、従来よりも高感度な赤外線検出を行うためには、 $|TCR| > 3\% / K$  (望ましくは $|TCR| > 4\% / K$ ) 程度にすることが望ましい。また、コストダウンと高解像度化のためには、画素ピッチを従来よりも小さくして、 $15\mu m$ 程度にすることが望ましい。同じTCR値のボロメータ材料を用いたまま画素ピッチを小さくすると、1画素に入射する熱エネルギーが小さくなる分、感度が低下して、NETD (Noise Equivalent Temperature Difference) 値 (NETD値は、画素ピッチの-2乗に比例する) が増大する。一方、高感度赤外線カメラとして種々の応用に使うには、NETD値が $60 \sim 100 mK$ であることが望ましい。画素ピッチが $15\mu m$ で、NETD値 =  $60 \sim 100 mK$ を得ることは、従来のバナジウム酸化物ボロメータでは難しく、ボロメータ感度がさらに2倍以上高いことが必要である。また、ボロメータ抵抗を測定する際のパルスバイアス電流によってボロメータの温度が室温以上に上がるため (自己加熱)、 $300 \sim 350 K$ の温度域において、 $|TCR| > 3\% / K$ を実現することが望ましい。

40

#### 【0013】

上述したような特性を有するボロメータ材料として、本実施形態では、金属相と絶縁体相との間で相転移を起こす化合物結晶薄膜を用い、特に以下の2種類の化合物結晶薄膜を用いた。

#### 【0014】

(1)  $RNiO_{3-d}$  (ただし、RはPr、Nd、Sm、Eu及びBiの中から選択された1以上の元素、dは酸素のストイキオメトリからのずれを表す値であり通常は $-0.1$  d

50

0.2程度)。代表的には、 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-d}$  (ただし、“A”はNd又はBi、 $0 < x < 0.5$ 、 $0.9 < y < 1.1$ ) があげられる。

【0015】

(2)  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{4-d}$  (ただし、dは酸素のストイキオメトリからのずれを表す値であり通常は-0.1  $\leq$  d  $\leq$  0.2程度、 $0 < x < 0.5$ ) 又は、 $\text{Ca}_{2-x}\text{RuO}_{4-d}$  (ただし、dは酸素のストイキオメトリからのずれを表す値であり通常は-0.1  $\leq$  d  $\leq$  0.2程度、 $0 < x < 0.32$ )。

【0016】

これらのポロメータ材料では、金属-絶縁体相転移に伴うTCR値は、高感度な赤外線撮像素子を得られる程度に十分大きい。さらに、作製条件と組成を最適化し、非冷却赤外線撮像素子に適した $T_{MI} = 320 \sim 410$  Kにて、金属-絶縁体相転移を起こさせることができる。ここで、 $T_{MI}$ は金属-絶縁体相転移温度であり、TCRの符号が変化する温度で定義した。

【0017】

$\text{SmNiO}_3$  のバルク試料が、 $T_{MI} = 403$  Kで金属-絶縁体相転移を起こすことと、Smの一部をNdで置換すると $T_{MI}$ が下がることは、「J. B. Torrance et al., Phys. Rev. B, 45, p. 8209 (1992)」に記載されている。本願発明者は、 $\text{RNiO}_{3-d}$ 系の薄膜では初めて、室温以上で金属-絶縁体相転移を発現させることに成功し、赤外線撮像素子に適用することを可能とした。

【0018】

ペロブスカイト構造を持つ $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-d}$ を用いて実験をした結果、室温以上で $|TCR| > 3\% / K$ を得るには、以下の条件が必要であることがわかった。結果として、室温以上で $6\% / K$ を超える $|TCR|$ 値を得ることができた。

【0019】

(1) ペロブスカイト構造のAサイトとBサイトの組成比のずれに関して、 $0.9 < y$ が必要である。

【0020】

(2) 成長温度として、 $550$  以上が必要である。

【0021】

(3) 分子線エピタキシー法を用い、 $\text{O}_3$  ガスを酸化ガスとして用いる場合、 $\text{O}_3$  分子フラックスがNiフラックスの30倍以上であることが必要である。

【0022】

(4) 下地層が $\text{SrTiO}_3$  や $\text{NdGaO}_3$  では金属-絶縁体相転移が得られ難く、 $\text{LaAlO}_3$  下地層上では金属-絶縁体相転移が得られやすい。

【0023】

(5)  $\text{SmNi}_y\text{O}_{3-d}$  薄膜は、 $T_{MI} = 400 \sim 410$  Kと転移温度が比較的高い。 $T_{MI}$ を少し下げた方が素子保持温度を室温に近付けることができ、使いやすくコストが下がる。 $T_{MI}$ を下げるには、Smの一部をBiで置換する( $A = \text{Bi}$ とする)ことが有効であることがわかった。その置換量xは、 $0 < x < 0.09$ が適当である。Biで置換することは、BiやBi酸化物の融点が低いため、プロセス温度を下げられる利点がある。

【0024】

また、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  のバルク試料が、 $T_{MI} = 357$  Kで金属-絶縁体相転移を起こすことは、「C. S. Alexander et al., Phys. Rev. B, 60, p. 8422 (1999)」に記載されている。また、この材料のCaをLaまたはSrで一部置換することにより $T_{MI}$ と抵抗率が下がることが、「G. Cao, et al., Phys. Rev. B, 61, p. 5053 (2000)」に記載されている。本願発明者は、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  系の薄膜では初めて、室温以上で金属-絶縁体相転移を発現させることに成功し、赤外線撮像素子に適用することを可能とした。

【0025】

層状ペロブスカイト構造を持つ $\text{Ca}_{2-x}\text{RuO}_{4-d}$ において実験した結果、金属-絶縁体相転移を得るには、以下の条件が必要であることがわかった。

10

20

30

40

50

## 【0026】

(1) 下地層が  $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{NdGaO}_3$  では金属 - 絶縁体相転移が得られ難く、 $\text{LaAlO}_3$  下地層上では金属 - 絶縁体相転移が得られやすい。

## 【0027】

(2) まず非晶質膜を形成した後に、熱処理によって所望の結晶構造を得ることが必要である。

## 【0028】

(3) 所望の結晶構造を得る熱処理は、 $990 \sim 1050$  の温度範囲で、不活性ガスと  $0.05\%$  以上  $1\%$  未満の酸素ガスとの混合雰囲気中で熱処理することが必要である。

## 【0029】

(4) 上述の熱処理の前に、 $700 \sim 800$ 、酸素ガス雰囲気中で  $10$  時間以上の熱処理をすることが望ましい。

## 【0030】

(5)  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、転移温度が  $T_M = 357\text{K}$  と比較的高い。 $T_M$  を少し下げた方が素子保持温度を室温に近付けることができ、使いやすくコストが下がる。 $T_M$  を下げるには、 $\text{Ca}$  の一部を欠損させることが有効であることがわかった。その欠損量  $x$  は、 $0 < x < 0.32$  が適当である。 $\text{Ca}$  を欠損させることで  $T_M$  を下げることは、新たな元素  $\text{Sr}$  を導入せずに  $T_M$  を調節できるという利点がある。

## 【0031】

上述した2種類のボロメータ材料において、所望の結晶構造を得て金属 - 絶縁体相転移を得るには、 $450$  以上の高温プロセスが必要であり、従来の赤外線撮像素子の製造方法では作製することができなかった。本実施形態では、半導体基板上にトランジスタや金属配線からなる  $\text{ROIC}$  (Read Out Integrated Circuit) を形成する前にボロメータ薄膜を形成する製造方法を採用し、これらの材料が持つ高い性能を利用できるようになった。

## 【0032】

また、上述した2種類の材料において、金属 - 絶縁体相転移を得るには、下地層の選択が重要である。そこで、半導体基板 ( $\text{Si}$  基板) 上にまずバッファ層を形成し、その後にはボロメータ薄膜を形成することが望ましい。また、バッファ層を以下のように2層構造とすることが望ましい。

## 【0033】

第1層目には、シリコン基板上にエピタキシャル成長した酸化物薄膜を用いることが望ましい。結晶構造は、ペロブスカイト型、螢石型或いは  $\text{C}$  型希土類構造であることが望ましい。また、第2層目のバッファ層とある程度格子整合していることが望ましく、その格子不整合は  $\pm 10\%$  以内が望ましい。例えば、第1層目のバッファ層として、 $\text{Si}(100)$  基板上にエピタキシャル成長した、 $\text{SrTiO}_3(100)$  配向膜、 $\text{CeO}_2(100)$  配向膜、 $\text{RE}_2\text{O}_3(100)$  配向膜 (ただし、 $\text{RE}$  は3価の希土類元素又は  $\text{Y}$ ) 等があげられる。

## 【0034】

第2層目のバッファ層は、第1層目のバッファ層上にエピタキシャル成長した酸化物薄膜を用いることが望ましい。結晶構造は、ペロブスカイト類縁のものであることが望ましい。また、ボロメータ薄膜と格子整合がよいことが望ましく、その格子不整合は  $\pm 2.5\%$  以内が望ましい。例えば、 $\text{LaAlO}_3$  膜があげられる。また、厚さは、第1層目のバッファ層の格子定数の影響を受けずに本来の格子定数が得られる程度に厚いことが望ましく、 $50\text{nm}$  以上 (より望ましくは  $100\text{nm}$  以上) であることが望ましい。

## 【0035】

本実施形態では、 $\text{Si}(100)$  基板上のバッファ層として、まず  $\text{SrTiO}_3(100)$  配向膜をエピタキシャル成長し、次に  $\text{LaAlO}_3(100)$  配向膜をエピタキシャル成長する。 $\text{Si}(100)$  基板上に  $\text{SrTiO}_3$  を直接エピタキシャル成長する技術は、例えば、「R. A. Mckee et al., Phys. Rev. Lett. 81, p. 3014 (1998)」に記載されている。 $\text{SrTiO}_3(100)$  配向膜は、 $\text{Si}$  上にペロブスカイト酸化物をエピタキシャ

10

20

30

40

50

ル成長させるためのシード層として機能する。そのため、厚さは3単位胞以上あればよく、典型的には2 nmである。 $\text{LaAlO}_3(100)$ 配向膜は、ボロメータ薄膜との格子不整合が適当な値になるように、表面の格子定数がバルクに近い値まで緩和している必要がある。このような観点から、 $\text{LaAlO}_3(100)$ 配向膜の厚さは50 nm以上が望ましく、典型的には100 nmである。

#### 【0036】

赤外線撮像素子の信号読み出しにおいては、パルス電流をボロメータ薄膜に流して抵抗を測定するが、ボロメータ薄膜の保持温度を $T_s$ として、読み出し電流による自己加熱温度 $dT_s$ が3~70 Kに及ぶ(典型的には10~20 K)。これに対して、入射赤外線による温度上昇 $dT_R$ はmKのオーダーである。金属-絶縁体相転移においては、後述する図11に例示するように、TCRが温度依存性を持っており、TCRの絶対値が大きくなる温度範囲が狭い。したがって、高感度の動作を行うためには、TCRの絶対値が極大(最大)となる温度 $T_p$ が、 $T_s$ から $T_s + dT_s$ の間に入っていることが必要であり、さらには $T_s$ から $T_s + dT_s$ の中点程度、或いは $T_p$ が $T_s$ よりも $T_s + dT_s$ に若干近い方が望ましい。そのため、このような条件を満たすように、読み出し電流パルス幅の調整を、素子毎或いは素子内の行毎に行うことが望ましい。素子内に入射赤外線を感じない画素(無感度画素)を設け、無感度画素内のボロメータの抵抗変化を検出し、その検出パルスに基づいて通常画素における読み出しパルス幅を決定することにより、常にTCRの絶対値が極大となる温度 $T_p$ 付近で検出動作を行うことができ、高感度の撮像素子を実現することができる。

#### 【0037】

赤外線撮像素子において高感度の検出を行うためには、パルス電流は10~100  $\mu\text{A}$ 、検出パルスによって発生する電圧は1~10 Vが望ましい。従って、1画素のボロメータ薄膜の抵抗値は10~100 k $\Omega$ が望ましい。一方、後述する図11に示すように、 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-d}$ の抵抗率は、 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$  cm程度である。ボロメータ薄膜の厚さは30~200 nmの範囲が適当であるが、典型的には50 nmである。以上の値から、ボロメータ薄膜の長さ/幅の比が10~1000となるよう、後述する図3に示すように、ボロメータ薄膜をメアンダ(meander)形状に加工することが望ましい。後述する例では、長さ/幅=47程度である。また、図17に示した $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{4-d}$ の例では、抵抗率は $4 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$  cm程度である。ボロメータ薄膜の厚さは30~200 nmの範囲が適当であるが、典型的には80 nmである。以上の値から、ボロメータの長さ/幅の比が8~200になるよう、ボロメータ薄膜をメアンダ形状に加工することが望ましい。

#### 【0038】

以下、本発明の具体的な実施形態を図面を参照して説明する。

#### 【0039】

図1は、本実施形態に係る非冷却の赤外線撮像素子の等価回路を示したものであり、各画素部はボロメータ薄膜を用いた検出部(感熱部)41とMISトランジスタ(スイッチング素子)42とを有している。行方向に配列した各トランジスタ42のゲートには共通の選択線43が接続され、列方向に配列した各トランジスタ42のドレインには共通の読み出し線44が接続されている。

#### 【0040】

図2は、赤外線撮像素子の画素部の断面構成を示したものである。

#### 【0041】

図2に示した例では、支持基板となるシリコン基板(半導体基板)11上に絶縁層12を介してシリコン層(半導体層)13が形成された、いわゆるSOI基板を用いている。シリコン層(半導体層)13上には絶縁層であるパツファ層14を介してボロメータ薄膜15が形成されている。ボロメータ薄膜15には、すでに述べた材料、すなわち $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-d}$ 、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{4-d}$ 或いは $\text{Ca}_{2-x}\text{RuO}_{4-d}$ が用いられる。パツファ層14には、 $\text{SrTiO}_3$ と $\text{LaAlO}_3$ の積層膜を用いる。

10

20

30

40

50

## 【0042】

ボロメータ薄膜15の下方には、シリコン基板11の一部を除去した空洞16が形成されている。これは、ボロメータ薄膜15を熱的に分離するためである。シリコン層13には、MISTランジスタ部(MISTランジスタ形成領域)17が設けられている。ボロメータ薄膜15の一端には金属配線(例えばA1配線)18が接続されており、この金属配線18によりボロメータ薄膜15とMISTランジスタ17部のソースとが接続されている。ボロメータ薄膜15の他端は、金属配線18を介して接地されている。

## 【0043】

図2に示すように、金属配線18はボロメータ薄膜15の上面でコンタクトするように形成されている。すなわち、ボロメータ薄膜15は金属配線を形成する前に形成される。そのため、ボロメータ薄膜は、従来のように金属配線の段差等の上に形成されることはなく、バッファ層14の平坦面上に形成される。したがって、段差等に起因してボロメータ薄膜に結晶の乱れや粒界等が生じることがなく、ノイズの発生や特性の劣化を防止することができる。

10

## 【0044】

図3は、図2に示したような基本構造を有する赤外線撮像素子について、その画素部の平面構成を示したものである。

## 【0045】

図3において、21はSOI基板、22は空洞パターン、23はメアング形状のボロメータ薄膜パターン、24はMISTランジスタ部(MISTランジスタ形成領域)、25~28は各種配線を示している。配線26はボロメータ薄膜23の一端とMISTランジスタ24のソースとを接続するもの、配線25はボロメータ薄膜23の他端を接地するためのもの、配線27は選択線に対応しMISTランジスタ24のゲートに接続されたもの、配線28は読み出し線に対応しMISTランジスタ24のドレインに接続されたものである。

20

## 【0046】

なお、1画素の大きさは、例えば $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ 程度である。チップ面積を小さくした方がコストダウンにつながることに、高分解能・多画素の需要が増えていることから、1画素の大きさは $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ 程度が望ましい。検出する赤外線の波長が $8 \sim 14\mu\text{m}$ 程度であるため、回折限界の点から画素ピッチを $10\mu\text{m}$ 以下にすることは意味が無い。また、画素数は、例えば $320 \times 240$ であり、高分解能を要求される用途では $640 \times 480$ である。

30

## 【0047】

また、図3に示すようにボロメータ薄膜の部分(検出部)とランジスタ部とを隣り合わせて形成すると、画素面積に対する検出部の面積の割合(開口率)が小さくなる。図3の例では開口率は25%程度である。開口率が低下すると感度は低下する。これを補うためには、画素毎に基板の上方に傘構造の赤外線吸収部を形成することが有効である。これについては、例えば特許第3040356号に記載されている。この技術を用いれば開口率を90%以上(100%近く)まで上げられ、高感度の赤外線撮像素子が得られる。

## 【0048】

図4は、図2に示した赤外線撮像素子の製造方法を示したものである。

40

## 【0049】

まず、図4(a)に示すように、シリコン基板11、絶縁膜12及びシリコン層13からなるSOI基板上に、バッファ層14( $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ の積層膜)をエピタキシャル成長させる。続いて、バッファ層14上にボロメータ薄膜15( $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-d}$ 、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{4-d}$ 或いは $\text{Ca}_{2-x}\text{RuO}_{4-d}$ を用いる)をすでに述べたような高温プロセスによって形成する。

## 【0050】

次に、図4(b)に示すように、ボロメータ薄膜15及びバッファ層14を必要な形状に加工する。その後、シリコン層13にランジスタ部17を形成し、さらに金属配線(例

50



えばA1配線)18を形成する。この金属配線18により、ボロメータ薄膜15とトランジスタ部17とが接続される。

【0051】

次に、図4(c)に示すように、異方性エッチングによりシリコン基板11の一部を除去し、ボロメータ薄膜15のパターンを内包するパターンからなる空洞16を形成する。このとき絶縁層12がエッチングのストッパーとして働く。

【0052】

本実施形態では、すでに述べたようにボロメータ薄膜15を高温プロセスで形成するが、このボロメータ薄膜15はトランジスタ部17及び金属配線18よりも前に形成される。そのため、トランジスタ部17及び金属配線18は、ボロメータ薄膜15を形成する際の高温に晒されない。したがって、従来のように金属配線が劣化したりトランジスタ特性が劣化したりすることなく、性能に優れた赤外線撮像装置を作製することができる。

【0053】

図5は、本発明の実施形態に係る赤外線撮像素子の他の構成例を示したものである。基本的にはすでに説明したものと同様であるが、本例ではSOI基板の代わりに通常のバルクSi基板10を用いている。また、本例では、バッファ層14を空洞16を異方性エッチングによって形成する際のエッチングストッパーとして用いている。異方性エッチングには、Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxide等をエッチャントとしたウェットエッチングを用いる。バッファ層14をエッチングストッパーとして用いる場合、中空構造を支えるために厚いバッファ層が必要である。そのため、バッファ層14の厚さは、0.5μm程度以上、典型的には0.8μm程度とする。

【0054】

このように、図4に示した例では、バッファ層14をエッチングストッパーとして用いるため、SOI基板よりも安価な通常のバルクSi基板を用いることができ、製造コストを低減することができる。

【0055】

図6は、本発明の実施形態に係る赤外線撮像素子のさらに他の構成例を示したものである。基本的にはすでに説明したものと同様であるが、本例でもSOI基板の代わりに通常のバルクSi基板10を用いている。また、本例では、シリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)等を用いたエッチングストップ層19を設け、このエッチングストップ層19とバッファ層14をエッチングのストッパーとして用い、等方性エッチングによって空洞16を形成している。等方性エッチングは、エッチングガスにXeF<sub>2</sub>等を用いたドライエッチングによって行う。

【0056】

また、SON(Silicon on Nothing)を用いる方法もある。SON基板を作製する方法は、「水島一郎、他、応用物理 2000年10月号 p. 1187」に記載されている。バルクSi基板にトレンチを形成し、水素雰囲気中1100℃程度で熱処理することにより、Si基板内部に板状の空隙(Empty Space in Silicon, ESSと略記)を形成することができる。これを利用して中空構造(空洞)を形成することも可能である。

【0057】

次に、本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の駆動方法の一例について、図7～図9を用いて説明する。図7は駆動回路等の周辺回路を含んだ赤外線撮像装置の構成例を示した図、図8は図7に示した回路の各部の信号波形を示した図、図9は赤外線撮像装置の駆動原理を示した図である。なお、図8の横軸は時間経過を、縦軸は各部の電圧を示している。

【0058】

まず、読み出しパルス幅の最適化について、図9を用いて説明する。すなわち、赤外線照射による温度変化に起因してボロメータ薄膜の抵抗が変化するが、その抵抗変化に基づく検出信号を読み出す際の、読み出しパルス幅の最適化について説明する。なお、パルス幅は、典型的には10～100μ秒程度である。

## 【0059】

図9(a)はボロメータ薄膜に流す読み出し電流を、図9(b)は読み出し電流によって生じるボロメータ薄膜の電圧変化を、図9(c)は読み出し電流によって生じるボロメータ薄膜の温度変化を模式的に示した図である。

## 【0060】

ボロメータ薄膜に電流を流すと、自己加熱によってボロメータ薄膜の温度(c)は徐々に上昇する。 $TCR < 0$ のボロメータ薄膜を用いると、ボロメータ薄膜両端間の電圧(b)は温度上昇とともにしだいに低下する。図9(c)の点線は、画素部に赤外線が連続的に入射してボロメータ薄膜の温度が上昇した場合を模式的に示している。赤外線による温度上昇分が $dT_{IR}$ である。ボロメータ薄膜の初期温度(保持温度)を $T_s$ とし、読み出し電流パルスによる自己加熱に起因する温度上昇分を $dT_s$ とする。金属-絶縁体相転移においては、例えば後述する図11に示すように、 $TCR$ が温度依存性を持っている。そのため、 $TCR$ の絶対値が極大となる温度 $T_p$ が $T_s$ から $T_s + dT_s$ の間の最適な位置になるよう、読み出し電流パルス幅を最適化することが望ましい。保持温度 $T_s$ は、読み出し電流の大きさとパルス幅、感熱部(検出部)の熱時定数、さらには外気温によっても変化する。また、 $TCR$ の極大温度 $T_p$ は、素子間において或いは素子内での位置に依存してばらつく場合がある。従って、素子毎或いは素子内の行毎に、読み出し電流パルス幅の調整を行うことが望ましい。以下、その具体的方法について説明する。

10

## 【0061】

図7において、ボロメータ薄膜を用いた検出部41及びMISトランジスタ42を含んだ画素部、選択線43及び読み出し線44の基本的構成についてはすでに説明した通りであるが、本例では所定列に設けられた複数の画素部を無感度画素列(無感度画素群)45としている。この無感度画素列は、当該列に配置された検出部41に赤外線が入射しないように例えば金属反射板を設けることで、得ることができる。

20

## 【0062】

トランジスタ42は、行選択回路51の出力bとコンパレータ52の出力aとの論理積(AND)cを出力するアンドゲート53によって線順次に選択される。また、コンパレータ52の出力はアンドゲート54にも接続されている。各読み出し線44の入力部には電流源55が接続され、出力部にはトランジスタ56が接続されている。トランジスタ56の出力はトランジスタ57及びキャパシタ58さらにはトランジスタ59に接続されている。トランジスタ59は列選択回路60からの制御信号によって順次選択される。

30

## 【0063】

以下、図8に示したタイミングチャートを参照して、図7の回路動作を説明する。

## 【0064】

まず、各トランジスタ57にリセット信号 $V_{res}$ を印加する。これにより、各キャパシタ58には、オン状態となった各トランジスタ57を介して電源電圧 $V_d$ が充電される。無感度画素列に対応するキャパシタ57の端子電圧 $V_{ob}$ はコンパレータ52のプラス端子に供給されているため、コンパレータ52の出力aはハイレベルになる。コンパレータ52のマイナス端子には基準電圧 $V_c$ が供給されている。この基準電圧 $V_c$ は、アンドゲート53から出力される読み出しパルスcのパルス幅が最適化されるように、素子毎に予め決められている。

40

## 【0065】

リセット信号 $V_{res}$ を供給してから一定時間経過した後、行選択回路51から選択信号bがアンドゲート53に供給され、またアンドゲート54には選択信号 $V_g$ が供給される。アンドゲート53からはコンパレータ52の出力aと選択信号bとのアンド信号(読み出しパルス)cが出力され、対応する行の各トランジスタ42がオン状態となる。また、アンドゲート54からはコンパレータ52の出力aと信号 $V_g$ とのアンド信号が出力され、各トランジスタ56がオン状態となる。これにより、ボロメータ薄膜(検出部41)には電流源55からトランジスタ42を介して電流が供給され、ボロメータ薄膜の一方の端子には電圧が生じ、その端子電圧はトランジスタ42及び56を介してキャパシタ58に供

50

給される。このとき、各検出部 4 1 への赤外線の入射量に応じて、ボロメータ薄膜の端子電圧は変動する。ボロメータ薄膜の温度は自己加熱によってしだいに上昇するが、本例ではボロメータ薄膜の TCR が負であるため、ボロメータ薄膜の端子電圧は温度上昇とともにしだいに低下する。そのため、無感度画素列に対応するトランジスタ 5 7 の出力電圧  $V_{ob}$  も時間とともにしだいに低下する。

#### 【0066】

電圧  $V_{ob}$  が基準電圧  $V_c$  に等しくなると、コンパレータ 5 2 の出力 a はハイレベルからロウレベルに移行する。これにより、アンドゲート 5 3 及び 5 4 の出力もハイレベルからロウレベルに移行するため、トランジスタ 4 2 及び 5 6 はオフ状態となり、検出部 4 1 からの信号読み出しが終了する。このようにして、各キャパシタ 5 8 には各検出部 4 1 からの電圧信号に応じた電圧、すなわち各検出部 4 1 への赤外線の入射量に応じた電圧が充電される。

10

#### 【0067】

選択信号 b 及び  $V_g$  がロウレベルになった後、キャパシタ 5 8 に充電されている電圧の外部への読み出しが開始される。すなわち、列選択回路 6 0 からまず選択信号 e が対応するトランジスタ 5 9 に供給され、選択されたトランジスタ 5 9 を介して対応するキャパシタ 5 8 の充電電圧が読み出される。続いて、列選択回路 6 0 から選択信号 f が対応するトランジスタ 5 9 に供給され、選択されたトランジスタ 5 9 を介して対応するキャパシタ 5 8 の充電電圧が読み出される。以下同様にして、1 行分の各キャパシタ電圧が順次読み出される。

20

#### 【0068】

1 行分のキャパシタ電圧の読み出しが終了すると、リセット信号  $V_{res}$  が各トランジスタ 5 7 に印加され、上述した動作と同様にして、次の行に対する信号検出 / 読み出し動作が行われる。以後、同様にして、順次各行の信号検出 / 読み出し動作が実行される。

#### 【0069】

このように、本実施形態では、ボロメータ薄膜の特性のばらつき等により TCR の絶対値が最大（極大）となる温度が素子間或いは行間でばらつく場合でも、素子毎にコンパレータ 5 2 の基準電圧  $V_c$  を設定して読み出しパルス幅を最適化することで、ボロメータ薄膜の TCR の絶対値が最大（極大）となる温度近傍で赤外線検出動作を行うことができる。したがって、TCR の絶対値が大きくなる温度範囲が狭いボロメータ薄膜材料を用いても、確実に高精度の赤外線検出を行うことができる。

30

#### 【0070】

以下、本実施形態の具体的な実施例を説明する。

#### 【0071】

##### （実施例 1）

$Sm_{1-x}A_xNi_yO_{3-d}$  薄膜を分子線エピタキシー（MBE）法によって作製した場合の例を説明する。

#### 【0072】

図 10 は、分子線エピタキシー装置の構成を模式的に示した図である。

#### 【0073】

40

図 10 に示すように、真空容器 8 1 はクライオポンプによって排気される。真空容器 8 1 内には基板ホルダ 8 2 が設けられており、この基板ホルダ 8 2 に基板 8 3 が設置される。また、この基板ホルダ 8 2 は、ヒーター 8 4 によって加熱される。

#### 【0074】

基板 8 3 に対向するように複数のクヌーセンセル 8 5 が設けられており、各クヌーセンセル 8 5 の開口部にはセルシャッター 8 6 が設けられている。各クヌーセンセル 8 5 には、以下の実施例において成膜される薄膜の構成元素である、La、Al、Sm、Ni、Bi 及び Nd が充填されている。また、酸化物薄膜を得るために必要な酸化反応を起こすために、オゾン発生器 8 7 で発生させた純オゾンガス（ $O_3$  ガス）をノズル 8 8 から噴出して基板 8 3 に供給するようになっている。 $Sm_{1-x}A_xNi_yO_{3-d}$  薄膜を製造するためには

50

$\text{Ni}^{3+}$ を作る必要があり、強い酸化条件が必要である。本実施例では、非常に酸化力の強い純オゾンガスを用いたことにより、 $\text{Ni}^{3+}$ を作ることに成功した。また、本実施例では、実験に用いた成膜中の基板温度は500～750である。成膜後200まで冷却する過程においても、オゾンガスを供給し続け、十分に酸化を行った。

#### 【0075】

まず、 $\text{SmNi}_y\text{O}_{3-d}$  単一相薄膜が得られる成膜条件を探した。X線回折の結果、基板温度500では所望の結晶構造ができず非晶質であった。基板温度550～750にてエピタキシャル成長した場合には、 $\text{SmNi}_y\text{O}_{3-d}$  単一相薄膜が形成されていることが確認された。この基板温度範囲において、 $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板(100)面を用いた場合には、金属-絶縁体相転移が生じ、その結果大きな $|\text{TCR}|$ 値が得られた。

10

#### 【0076】

図11は、典型的な試料について、その抵抗率の温度依存性(a)とTCRの温度依存性(b)を示したものである。なお、図11(a)の縦軸は、抵抗率の常用対数をとったものである。この試料では、約410Kで金属-絶縁体相転移が起きている。TCRの絶対値は、最大6%/Kを越え、高い値が得られている。この値は従来のバナジウム酸化物の2倍以上である。

#### 【0077】

図12は、 $\text{LaAlO}_3$  基板を用いた場合のTCR値の基板温度依存性を示したものである。基板温度550～750にて $|\text{TCR}|$ が3%/Kを越えることがわかった。ここでは、金属-絶縁体相転移近傍で最も絶対値が大きかった温度でのTCR値を示している。

20

#### 【0078】

次に、成膜中の基板に供給するオゾンガス量に対する依存性を調べた。図13は、 $\text{LaAlO}_3$  基板を用いた場合のTCR値の、 $\text{O}_3$  分子フラックス/ $\text{Ni}$ フラックスに対する依存性を示したものである。 $\text{O}_3$  分子フラックスが $\text{Ni}$ フラックスの30倍以上である時に $|\text{TCR}|$ が3%/Kを越えることがわかった。この時の基板上での $\text{O}_3$  分子フラックスは、 $1.7 \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。酸化の方法としては、本例で用いたオゾンガスの他に、高周波放電や電子サイクロトロン共鳴によって酸素プラズマを発生し、この酸素プラズマによって酸化を行う方法などもある。この場合は、活性酸素フラックスが $\text{Ni}$ フラックスの30倍以上である時に高い $|\text{TCR}|$ が得られる。

30

#### 【0079】

なお、基板に $\text{SrTiO}_3$  や $\text{NdGaO}_3$  を用いた場合は、金属-絶縁体相転移は得られず、 $|\text{TCR}|$ は小さかった。これらの基板上に下地層として $\text{LaAlO}_3$  膜をMBE法で100nm程度堆積した場合には、 $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板を用いた場合と同様に高い $|\text{TCR}|$ 値が得られた。

#### 【0080】

ペロブスカイト構造のAサイトとBサイトの組成比は本来は1であるが、薄膜を作製するとしばしばストイキオメトリの1からずれる。その影響を調べた。図14は、TCRの $\text{Ni}/\text{Sm}$ 組成比依存性を示したものである。 $\text{Ni}/\text{Sm}$ 組成比が0.9以下になると、 $|\text{TCR}|$ が低下してしまう。 $|\text{TCR}|$ が3%/Kを越えるには、 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-d}$  において $0.9 < y$ が必要であることがわかった。

40

#### 【0081】

$\text{Sm}$ の一部を $\text{Bi}$ で置換することの $T_{\text{MI}}$ に与える影響を調べた。実験の結果、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-d}$  において、 $\text{Bi}$ 置換量 $x$ に依存して $T_{\text{MI}}$ は、  

$$T_{\text{MI}}(\text{K}) = -1170x + 403$$

で近似的に表されることがわかった。非冷却センサーであるためには、 $T_{\text{MI}} > 300\text{K}$ である必要がある。そのためには、 $x$ は0.09未満である必要がある。素子を日常的に最も使いやすい温度 $T_s = 300\text{K}$ に保持して使うことを想定し、画素の自己加熱を考えると、 $320\text{K} < T_{\text{MI}} < 350\text{K}$ が望ましい。従って、 $0.045 < x < 0.071$ が望ましい。

50

## 【 0 0 8 2 】

なお、本実施例における分子線エピタキシー法ではクヌーセンセルを原料元素の供給源としているが、電子銃で加熱された坩堝等を分子線供給の手段として用いることも可能である。また、有機金属の分子線をクヌーセンセル若しくはガスソースノズルから供給する方法によっても、薄膜を成長させることができる。また、本実施例では、薄膜を分子線エピタキシー法によって製造したが、スパッタ法やレーザーアブレーション法、化学気相成長法（CVD法）などによっても製造することができる。特に、有機金属CVD法は、量産に適していることから望ましい。

## 【 0 0 8 3 】

（実施例2）

$\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  薄膜を、RFスパッタリング法により作製した場合の例を以下に示す。

## 【 0 0 8 4 】

直径4インチの $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ 焼結体ターゲットを用い、RFパワーを60Wとした。スパッタガスは、 $\text{Ar } 90\% + \text{O}_2 \text{ } 10\%$ の混合ガスであり、流量は33 sccm、全圧は1 Paとした。また、基板温度は室温とした。

## 【 0 0 8 5 】

基板には、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板（100）面、 $\text{NdGaO}_3$  単結晶基板（001）面、 $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板（100）面の3種を用いた。その結果、 $\text{LaAlO}_3$  基板を用い、かつ成膜後に975 以上の温度でアニールした場合にのみ、所望の $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型結晶構造を持つ $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ が得られた。

## 【 0 0 8 6 】

図15は、X線回折の $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ （002）ピーク強度の熱処理温度依存性を示したものである。990 以上1050 以下の温度で熱処理すると、結晶性の良い $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  が得られることがわかった。1050 以上の温度で熱処理すると、不純物相として $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  が混じる。990 未満の温度で熱処理すると、不純物相の $\text{CaRuO}_3$  の量が大きくなっていく。990 以上1050 以下の温度で熱処理した場合に、金属-絶縁体相転移が得られた。なお、図15は、窒素ガス99.5%と酸素ガス0.5%の混合ガス中で熱処理した場合である。

## 【 0 0 8 7 】

図16は、X線回折の $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ （002）ピーク強度の熱処理時酸素分圧に対する依存性を示したものである。酸素濃度が0.05~1%の場合に、結晶性の良い $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  が得られた。抵抗の温度依存性を測定した結果、酸素濃度が0.05%と0.5%の場合は金属-絶縁体相転移が得られたが、酸素濃度が1%の場合は金属-絶縁体相転移が得られなかった。従って、酸素濃度は0.05%以上1%未満が適当である。なお、図16は、熱処理温度を1010 とした場合である。

## 【 0 0 8 8 】

図17は、典型的な試料の抵抗率の温度依存性（a）とTCRの温度依存性（b）を示したものである。なお、図17（a）の縦軸は、抵抗率の常用対数をとったものである。この試料では、約248 Kで金属-絶縁体相転移が起きている。この試料は、所望の結晶構造を得るための熱処理を、0.5%酸素濃度雰囲気中、1010 で、30分間行ったものである。この試料を化学分析した結果、 $\text{Ca}/\text{Ru}$ 原子比が1.392であった。 $\text{Ca}$ が欠乏しているために $T_{MI}$ が低くなった。

## 【 0 0 8 9 】

また、 $T_{MI}$ を下げるためには、 $\text{Ca}$ の一部を欠損させることが有効であることを初めて見出した。 $\text{Ca}_{2-x}\text{RuO}_{4-d}$ において、 $x$ に依存して $T_{MI}$ は、以下の式

$$T_{MI}(\text{K}) = -179x + 357$$

で近似的に表されることがわかった。非冷却センサーであるためには、 $T_{MI} > 300 \text{ K}$ である必要がある。そのためには、欠損量 $x$ は0.32未満である必要がある。素子を日常的に最も使いやすい温度 $T_s = 300 \text{ K}$ に保持して使うことを想定し、画素の自己加熱を考えると、 $320 \text{ K} < T_{MI} < 350 \text{ K}$ が望ましい。従って、 $0.04 < x < 0.21$ が望

10

20

30

40

50

ましい。

#### 【0090】

所望の結晶構造を得るための熱処理を行う以前のプロセス及び試料状態が、不純物相の  $\text{CaRuO}_3$  の量を減らして特性を向上するために重要である。結晶性の良い  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  を得て金属 - 絶縁体相転移を生じさせるためには、スパッタ成膜した直後は非晶質であることが望ましく、そのためにスパッタ成膜時に基板は加熱せずに室温に置くことが望ましい。基板加熱してスパッタ成膜すると、最終的に不純物相の  $\text{CaRuO}_3$  の量が大きくなって特性が悪い。また、スパッタ成膜後に低温アニールをすると、不純物相の  $\text{CaRuO}_3$  の量が少なくなり、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の結晶性が良くなり、はっきりとした金属 - 絶縁体相転移を得ることができる。この低温アニールは、700 ~ 800 において、100 %酸素ガス雰囲気中で、10時間以上行うことが望ましい。アニール時間が3時間程度と短い場合には効果がほとんど無く、アニール時間が24時間程度の場合には十分な効果が得られる。

10

#### 【0091】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが可能である。さらに、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示された構成要件を適宜組み合わせることによって種々の発明が抽出され得る。例えば、開示された構成要件からいくつかの構成要件が削除されても、所定の効果が得られるものであれば発明として抽出され得る。

20

#### 【0092】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、特性に優れたボロメータ薄膜を得ることができ、赤外線撮像装置の高性能化をはかることが可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の等価回路を示した図。

【図2】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の画素部の断面構成を示した図。

【図3】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の画素部の平面構成を示した図。

【図4】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の製造方法を示した図。

【図5】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の変形例について画素部の断面構成を示した図。

30

【図6】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の変形例について画素部の断面構成を示した図。

【図7】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置全体の回路構成を示した図。

【図8】図7に示した回路の各部の信号波形を示した図。

【図9】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の駆動原理について示した図。

【図10】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置の製造に用いる分子線エピタキシー装置の構成を模式的に示した図。

【図11】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置のボロメータ薄膜について、抵抗率の温度依存性及びTCRの温度依存性を示した図。

40

【図12】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置のボロメータ薄膜について、 $\text{LaAlO}_3$  基板を用いた場合のTCRの基板温度依存性を示した図。

【図13】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置のボロメータ薄膜について、TCRの  $\text{O}_3$  / Ni 供給比依存性を示した図。

【図14】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置のボロメータ薄膜について、TCRの Ni / Sm 組成比依存性を示した図。

【図15】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置のボロメータ薄膜について、XRD強度のアニール温度依存性を示した図。

【図16】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置のボロメータ薄膜について、XRD強度の酸素分圧依存性を示した図。

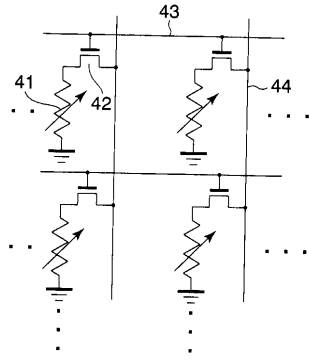
50

【図１７】本発明の実施形態に係る赤外線撮像装置のボロメータ薄膜について、抵抗率の温度依存性及びＴＣＲの温度依存性を示した図。

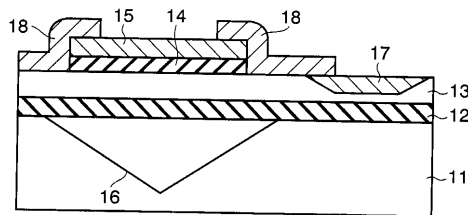
【符号の説明】

１０、１１	シリコン基板	
１２	絶縁層	
１３	シリコン層	
１４	バッファ層	
１５	ボロメータ薄膜	
１６	空洞	
１７、２４	ＭＩＳトランジスタ部	10
１８	金属配線	
１９	エッチングストップ層	
２１	ＳＯＩ基板	
２２	空洞パターン	
２３	ボロメータ薄膜パターン	
２５、２６、２７、２８	配線	
４１	検出部	
４２	ＭＩＳトランジスタ	
４３	選択線	
４４	読み出し線	20
４５	無感度画素列	
５１	行選択回路	
５２	コンパレータ	
５３、５４	アンドゲート	
５５	電流源	
５６、５７、５９	トランジスタ	
５８	キャパシタ	
６０	列選択回路	
８１	真空容器	
８２	基板ホルダ	30
８３	基板	
８４	ヒーター	
８５	クヌーセンセル	
８６	セルシャッター	
８７	オゾン発生器	
８８	ノズル	

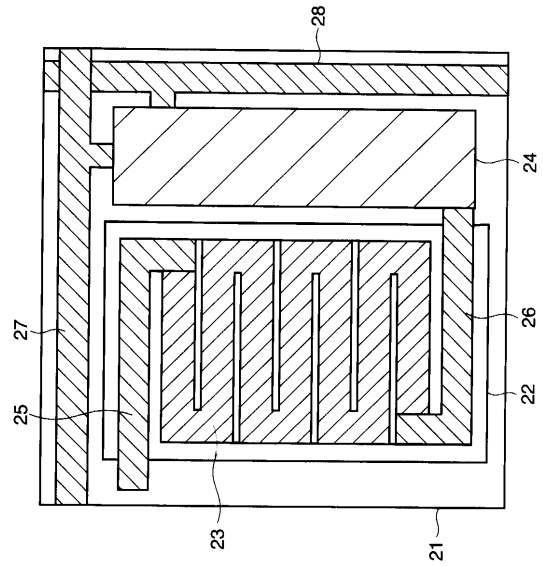
【図 1】



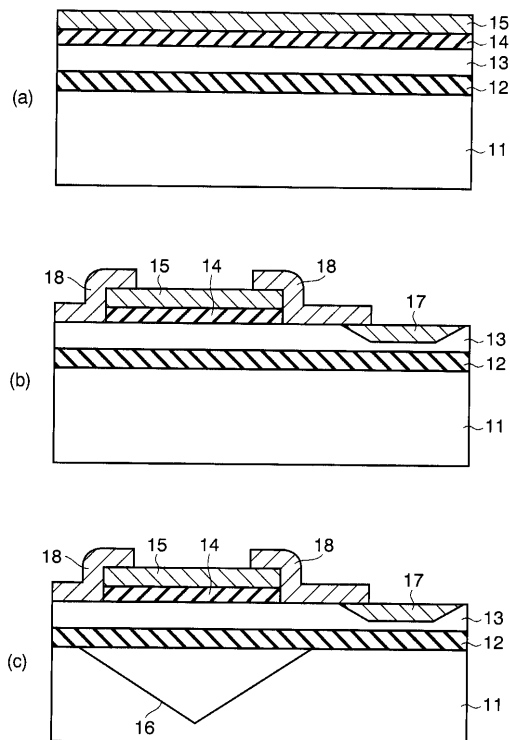
【図 2】



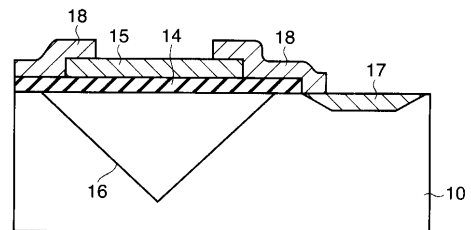
【図 3】



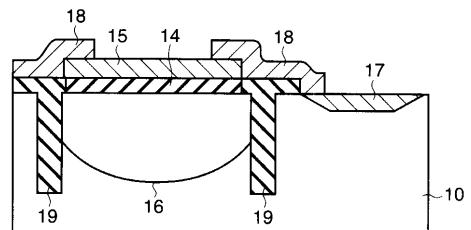
【図 4】



【図 5】

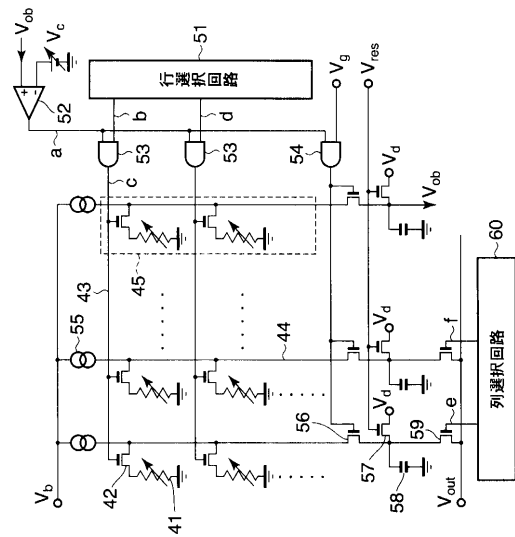


【図 6】

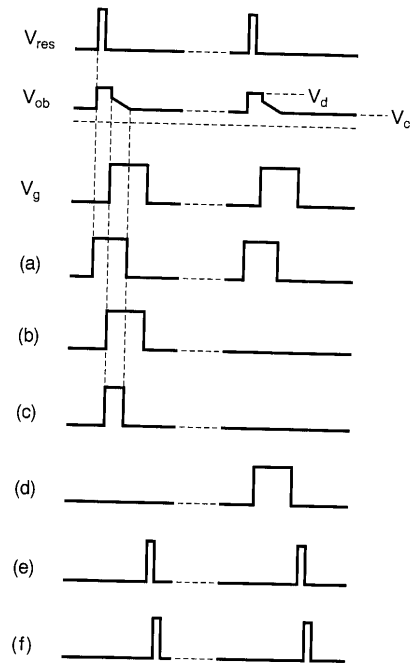




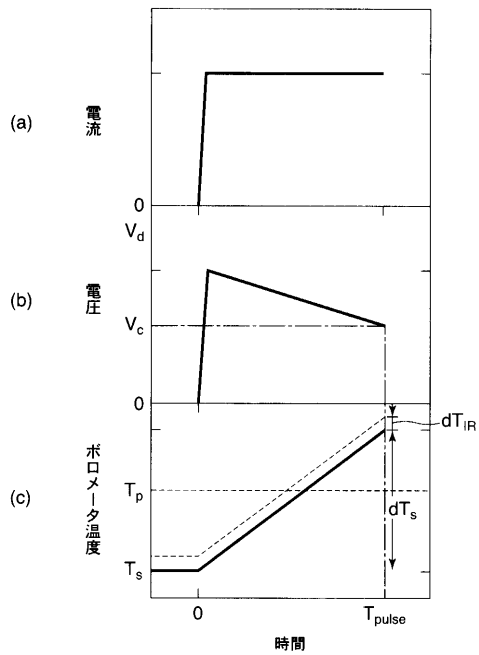
【図 7】



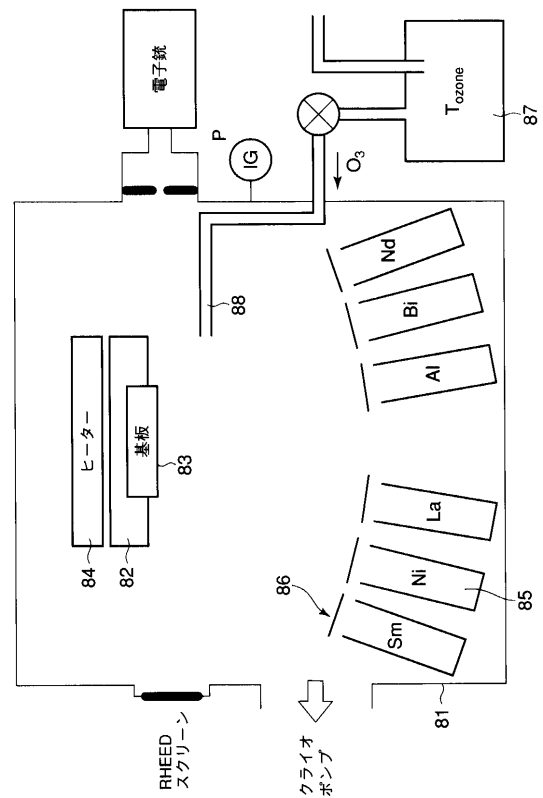
【図 8】



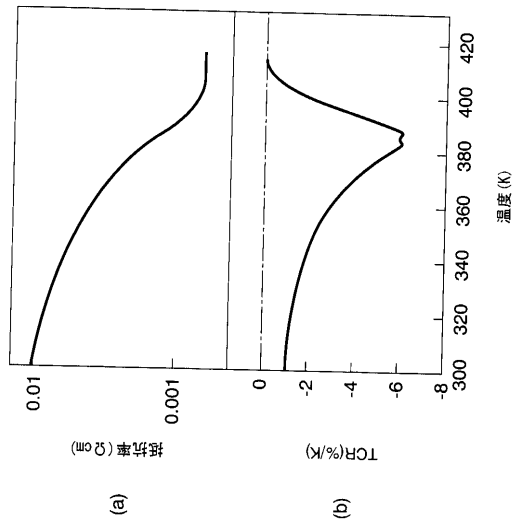
【図 9】



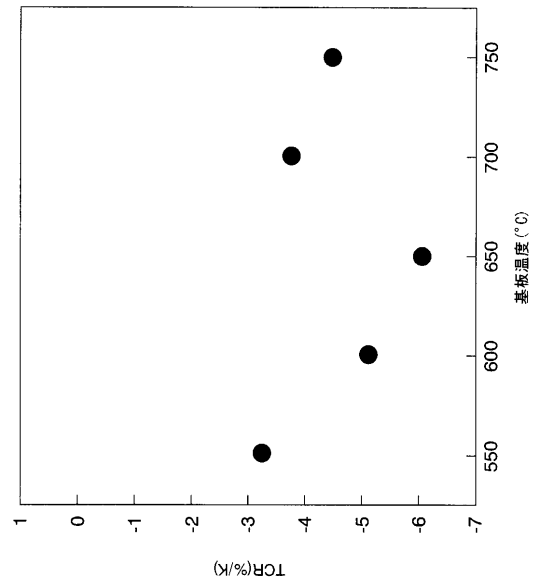
【図 10】



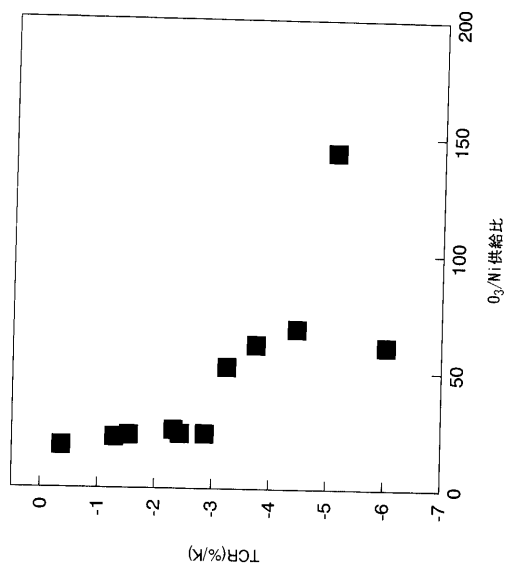
【図 1 1】



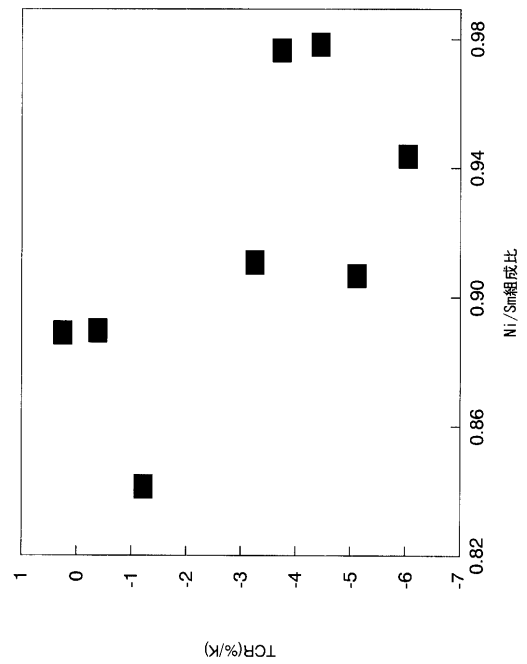
【図 1 2】



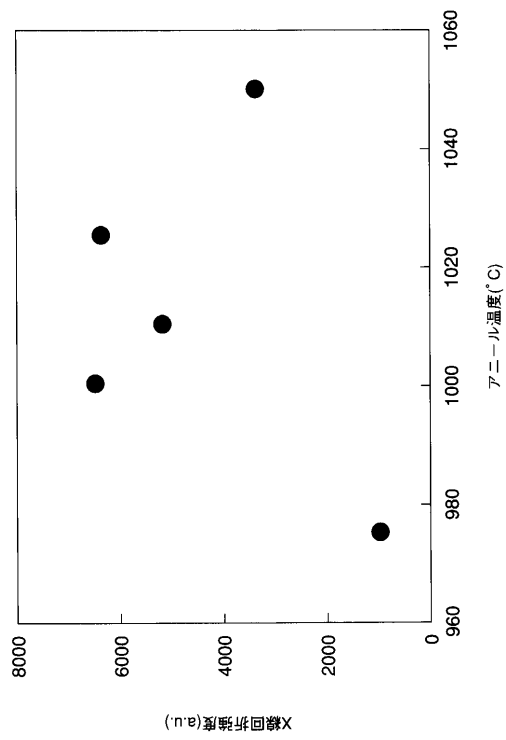
【図 1 3】



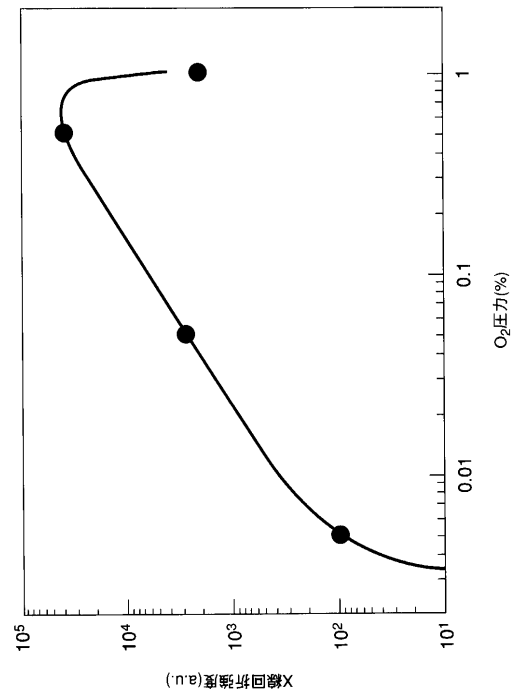
【図 1 4】



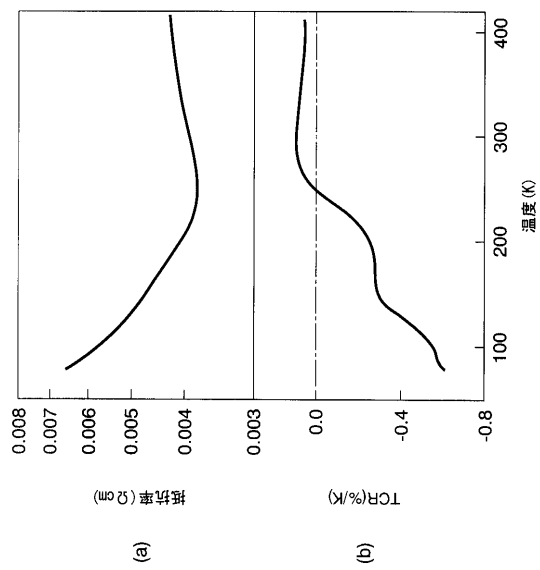
【図 15】



【図 16】



【図 17】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<b>H 0 1 L 27/14 (2006.01)</b>		H 0 1 L 27/14	K
<b>H 0 1 L 37/00 (2006.01)</b>		H 0 1 L 37/00	
<b>H 0 4 N 5/33 (2006.01)</b>		H 0 4 N 5/33	
<b>H 0 4 N 5/335 (2006.01)</b>		H 0 4 N 5/335	U

(74)代理人 100070437  
弁理士 河井 将次

(72)発明者 池川 純夫  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中山 浩平  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 舟木 英之  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 飯田 義典  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 重中 圭太郎  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

審査官 平田 佳規

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 4 6 1 8 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 5 5 7 3 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 6 8 0 6 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 1 1 3 9 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 9 7 7 6 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 2 9 9 7 0 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 8 3 2 3 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 9 5 5 2 2 ( J P , A )  
米国特許第 5 9 0 0 7 9 9 ( U S , A )  
Physical Review B , 2 0 0 0 年 2 月 1 5 日 , Vol.61 No.8 , R5053 ~ 5057

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G01J 1/02  
G01J 1/42- 1/46  
G01J 5/02  
G01J 5/20- 5/26  
G01J 5/48  
G01K 7/22- 7/24  
H01C 7/02- 7/22  
H01L 27/14  
H01L 31/00- 31/02  
H01L 31/08  
H01L 37/00  
H04N 5/30- 5/335