

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-187193

(P2014-187193A)

(43) 公開日 平成26年10月2日(2014.10.2)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H O 1 L	37/00	(2006.01)	H O 1 L	37/00		2 G 0 6 5
G O 1 J	1/02	(2006.01)	G O 1 J	1/02	Y	2 G 0 6 6
G O 1 J	5/34	(2006.01)	G O 1 J	5/34	A	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-61117 (P2013-61117)
 (22) 出願日 平成25年3月22日 (2013. 3. 22)

(71) 出願人 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (74) 代理人 100128532
 弁理士 村中 克年
 (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

最終頁に続く

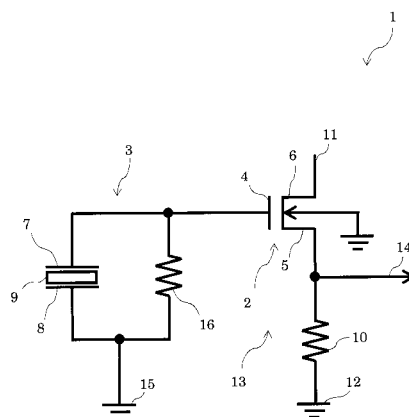
(54) 【発明の名称】 赤外線センサー及び熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 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及び熱電変換素子を提供する。

【解決手段】 第1電極7と、第2電極8と、第1電極7及び第2電極8の間に設けられ、温度の変化によって表面電荷を生じる焦電膜9と、を有する熱電変換素子3を備え、焦電膜9は、Bi、La、Fe及びMnを含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物である。また、熱電変換素子3はトランジスタ2に接続されており、熱電変換素子3で生じた表面電荷に基づいてトランジスタ2が検出信号を出力することが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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、温度の変化によって表面電荷を生じる焦電膜と、を有する熱電変換素子を備え、

前記焦電膜は、Bi、La、Fe 及び Mn を含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物であることを特徴とする赤外線センサー。

【請求項 2】

前記熱電変換素子はトランジスタに接続されており、

前記熱電変換素子で生じた表面電荷に基づいて前記トランジスタが検出信号を出力することを特徴とする請求項 1 に記載の赤外線センサー。

10

【請求項 3】

前記トランジスタが電界効果トランジスタであって、

前記第 1 電極及び前記第 2 電極の少なくとも一方が、前記電界効果トランジスタのゲートに接続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】

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、温度の変化によって表面電荷を生じる焦電膜と、を備え、

前記焦電膜は、Bi、La、Fe 及び Mn を含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物であることを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、赤外線センサー及び熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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いる。例えば、熱型の一つである焦電型の赤外線センサーは、人感センサー等で普及しており、人体から輻射される波長 $10\ \mu\text{m}$ 付近の赤外線を検出することで、人体の存在や温度の情報を非接触で取得できる。このような焦電型の赤外線センサーは、熱電変換素子（以下、焦電素子と称することがある）を具備する。

30

【0003】

焦電素子は、赤外線の熱エネルギーを吸収して温度変化を生じ、この温度変化に応じた電荷を誘起する性質を有している。焦電素子を構成する材料として、例えば組成式 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ で表されるチタン酸ジルコン酸鉛（以下、PZT と略記する）が比較的大きな焦電係数が得られることが知られている。

【0004】

しかしながら、近年、高感度化や高応答性等の観点から、赤外線センサーにおける焦電材料の画素の大きさが非常に小さくなり、バルクからの製造が困難となる。そこで、スピコート法により製造した PZT を焦電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）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 に記載されるような薄膜化した PZT を用いた場合、赤外線センサーの良好な感度を実現することが困難であるという問題があった。

50

【0007】

本発明は上記状況に鑑みてなされたもので、薄膜化しても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及び熱電変換素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決する本発明の態様は、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、温度の変化によって表面電荷を生じる焦電膜と、を有する熱電変換素子を備え、前記焦電膜は、Bi、La、Fe及びMnを含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物であることを特徴とする赤外線センサーにある。

かかる態様では、Bi、La、Fe及びMnを含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物からなる焦電膜は、焦電係数が大きく、かつ比誘電率が小さいので、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

【0009】

また、前記熱電変換素子はトランジスタに接続されており、前記熱電変換素子で生じた表面電荷に基づいて前記トランジスタが検出信号を出力することが好ましい。これによれば、トランジスタを介して温度変化を検出することができる。

【0010】

また、前記トランジスタが電界効果トランジスタであって、前記第1電極及び前記第2電極の少なくとも一方が、前記電界効果トランジスタのゲートに接続されることが好ましい。これによれば、熱電変換素子で生じた表面電荷を検出信号として出力する回路を容易に構成することができる。

【0011】

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、温度の変化によって表面電荷を生じる焦電膜と、を備え、前記焦電膜は、Bi、La、Fe及びMnを含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物であることを特徴とする熱電変換素子にある。

かかる態様では、Bi、La、Fe及びMnを含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物からなる焦電膜は、焦電係数が大きく、かつ比誘電率が小さいので、赤外線センサーの感度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【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】典型的な強誘電体キャパシタにおけるP-E曲線を示す図である。

【図3】本発明の実施形態に係る熱電変換素子を用いたセンサーデバイスの構成図である。

【図4】本発明の実施形態に係る熱電変換素子を用いたセンサーデバイスの構成図である。

【図5】本発明の実施例に係る熱電変換素子を説明するためのP-E曲線を示す図である。

【図6】焦電係数の測定方法を説明するための図である。

【図7】焦電係数の測定方法を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図1から図7に基づいて、本発明の実施形態について詳細に説明する。かかる実施形態は、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7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。

【0014】

図1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。

図に示すように、赤外線センサー1は、トランジスタ2と、熱電変換素子（焦電素子）

10

20

30

40

50

3とを備えている。尚、図1で省略されているが、これらをパッケージする窓材やキャップ等の構成は制限されず、公知のものを用いることができる。

【0015】

トランジスタ2には焦電素子3が電氣的に接続されている。そして、トランジスタ2が、焦電素子3によって生じた信号に基づいて、検出信号、本実施形態では電流信号を出力するように構成されている。出力される電流信号は、焦電係数及び比誘電率の両方が寄与するものである。よって、このような構成にすることにより、焦電係数及び比誘電率に基づいて、赤外線センサーの感度を向上させることができるようになる。

【0016】

トランジスタ2は、本実施形態では電界効果トランジスタ(FET)であり、具体的には、ゲート4、ソース5及びドレイン6を有する3端子のn型FETが用いられている。

一方、焦電素子3は、第1電極7と、第2電極8と、これらの間に挟まれた焦電膜9とを具備する。

【0017】

ここで、トランジスタ2のゲート4には、焦電素子3の第1電極7に接続され、トランジスタ2のソース5には、抵抗10の一端が接続され、トランジスタ2のドレイン6には、高電位側電源ノード11が接続されている。なお、抵抗10の他端は、低電位側電源ノード(グランド)12に接続されている。

【0018】

また、図1において、トランジスタ2及び抵抗10が、高電位側電源ノード11と低電位側電源ノード(グランド)12との間に直列に設けられている。つまり、トランジスタ2及び抵抗10により、ソースフォロワ回路13が構成されている。ソースフォロワ回路13は、所定のインピーダンス変換を行うものであり、ゲート4に印加される電圧電流に変換する回路である。そして、ソースフォロワ回路13において変換された電流信号は、出力ノード14から出力される。

【0019】

焦電素子3は、赤外線の熱エネルギーを吸収して温度変化を生じ、この温度変化に応じた表面電荷を誘起させ、これに基づく焦電流を発生させる素子である。

【0020】

第1電極7及び第2電極8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、Ir、Ti、Cr、Al、Au、Cu、LaNiO₃(LNO)、SrRuO₃(SRO)等を用いることができる。このような第1電極7及び第2電極8は、層状又は薄膜状である。尚、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。

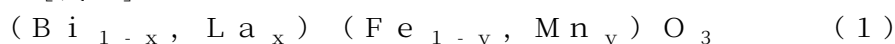
【0021】

ここで、本発明の実施形態において、第1電極7及び第2電極8の間には、温度の変化によって表面電荷を誘起させる焦電膜9が設けられている。そして、この焦電膜9は、Bi、La、Fe及びMnを含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物である。このような複合酸化物は、鉛を含まないものであって、鉄酸マンガニウム酸ビスランタンと称され、組成式(Bi, La)(Fe, Mn)O₃(以下、BLFMと略記することがある)で表される。尚、ここで言う複合酸化物は、各種の分析において、Bi、La、Fe、Mn及びO₂酸素以外の元素が検出できない場合、上記元素以外の元素が5%以下添加されている場合、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。

【0022】

具体的に、焦電膜9は、例えば下記の式(1)で表されるABO₃型の複合酸化物である。

[式1]



【0023】

10

20

30

40

50

B L F Mを上記式(1)で表記した場合、 x および y は、いずれも0より大きく1より小さい値をとる。これらの値は、焦電膜9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、また、形成後の焦電膜9の組成が表現されていてもよい。

【0024】

A B O₃型構造、すなわち、ペロブスカイト構造では、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。そして、AサイトにB i及びL aが、BサイトにF e及びM nが位置している。

【0025】

ここで、焦電係数及び比誘電率と、赤外線センサーの感度との関係について説明する。

まず、図2を用いて、典型的な強誘電体キャパシタ(強誘電体を2つの電極で挟んだ素子)の、温度 $T_0 \rightarrow T_1$ ($T_1 > T_0$)としたときのP-Eヒステリシスを説明する。図2は、分極量Pを縦軸とし、電界Eを横軸としたグラフであり、実線が T_0 、破線が T_1 に対応する。

【0026】

図に示すように、典型的な強誘電体では、温度の上昇、即ち $T_0 \rightarrow T_1$ において自発分極量Pは減少する。加えて、この現象は可逆的であるため、温度の低下、即ち $T_1 \rightarrow T_0$ においてPは増加する。強誘電体は必然的に焦電性を持つため、図1に示す赤外線センサー1の焦電膜9においても、温度の上昇、即ち $T_0 \rightarrow T_1$ において、自発分極量が減少することになる。

【0027】

温度 T_0 における分極量を P_0 、温度 T_1 ($T_1 > T_0$)における分極量を P_1 としたとき、 T_0 から T_1 に時間 t で上昇($T_1 - T_0 = \Delta T$)したとすると、分極量は $P_1 - P_0 = \Delta P$ 変化することになる。この時、焦電素子において、 $\Delta Q = \Delta P \times A$ の表面電荷の変化が起こる。これは、キャパシタの放電と同じく扱うことが出来るため、焦電素子及びトランジスタの間で $I = \Delta Q / t$ の焦電流として検出される。電化の変化量 ΔQ は、広い温度範囲で温度差 ΔT に比例するから、この焦電流を $I = (\Delta Q / \Delta T) \times (\Delta T / t)$ と書き直すことができ、焦電係数 p は $(\Delta Q / \Delta T)$ と表される。

【0028】

温度差 ΔT により生じた電荷の変化量 ΔQ が生じると、 $C = Q / V$ の関係であることから、電位差 ΔV が生じるとみなすことができる。図1では、焦電素子3がトランジスタ2のゲート4に接続されており、温度差 ΔT により生じた電位差 ΔV によって、ソース5/ドレイン6間にチャンネルが形成され、ドレイン電流が流れる。このドレイン電流はゲート電圧、即ち電位差 ΔV に相関するため、ドレイン電流を検出することで温度差 ΔT を検出することができる。

【0029】

静電容量は $C = \epsilon A / d$ で定義されることから、温度 $T_0 \rightarrow T_1$ の上昇により生じる電位差 ΔV は、下記の式(2)のように表される。

[式2]

$$\Delta V = \Delta Q / C = p \times \Delta T \times d / (\epsilon \times A) \quad (2)$$

(式(2)中、 ϵ は比誘電率であり、 d は電極間の距離であり、 A は電極面積である。)

【0030】

この電位差 ΔV は、赤外線センサーの感度に関係しており、赤外線の受光によって生じる電位差 ΔV が大きいほど、赤外線センサーの感度が高くなる。式(2)から、赤外線の受光によって生じる電位差 ΔV を大きくするには、焦電係数 p を大きくし、比誘電率 ϵ を小さくする必要があることが分かる。

【0031】

後述する実施例で示すとおり、本発明の実施形態に係る赤外線センサー1では、B i、L a、F e及びM nを含むペロブスカイト構造を有する複合酸化物により、焦電係数が大きく、かつ、比誘電率が小さい焦電膜を実現することができ、これにより、赤外線センサーの感度を向上させることができた。

【0032】

このような焦電膜9は、例えばスピンコート法により製造が可能である。よって、例えば高感度化、高応答性の観点から薄膜を形成することができる。

【0033】

さらに、薄膜化によって電極間の距離dが小さくなることに起因した静電容量の増加の影響を、小さい比誘電率で緩和させることができる。従って、比較的大きい電位差 ΔV を維持しながら、薄膜化を実現することができる。よって、上記に加え、赤外線センサーの感度を高い水準としつつ、複数の焦電素子を配置したセンサーデバイスを製造することも可能になる。

【0034】

このような焦電膜9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、焦電膜の厚さが上記範囲より小さいと、良好な強誘電性及び焦電性を示す膜を形成することが困難であり、焦電膜の厚さが大きすぎると、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。

【0035】

このような焦電膜9は、例えば金属錯体を溶媒に溶解・分散した溶液を塗布乾燥し、さらに高温で焼成することで金属酸化物からなる焦電材料を得る、CSD (Chemical Solution Deposition) 法を用いて形成できる。尚、焦電膜の製造方法は、CSD法に限定されず、例えば、ゾルーゲル法や、レーザーアブレーション法、スパッタリング法、パルス・レーザー・デポジション法 (PLD法)、CVD法、エアロゾル・デポジション法などを用いてもよい。

【0036】

例えば、第1電極7上に、金属錯体、具体的には、Bi、La、Fe及びMnを含有する金属錯体を、目的とする組成比になる割合で含むゾルやCSD溶液 (前駆体溶液) をスピンコート法などを用いて、塗布して前駆体膜を形成する (塗布工程)。

【0037】

塗布する前駆体溶液は、Bi、La、Fe及びMnをそれぞれ含む金属錯体を、各金属が所望のmol比となるように混合し、該混合物をカルボン酸などの有機溶媒を用いて溶解または分散させたものである。Bi、La、Fe及びMnをそれぞれ含む金属錯体としては、例えば、金属アルコキシド、有機酸塩、 β ジケトン錯体を用いることができる。Biを含む金属錯体としては、例えば酢酸ビスマス、プロピオン酸ビスマス、及び2-エチルヘキサン酸ビスマスが挙げられる。Laを含む金属錯体としては、酢酸ランタン、プロピオン酸ランタン、及び2-エチルヘキサン酸ランタンが挙げられる。Feを含む金属錯体としては、例えば酢酸鉄、プロピオン酸鉄、及び2-エチルヘキサン酸鉄が挙げられる。Mnを含む金属錯体としては、例えば酢酸マンガン、プロピオン酸マンガン、及び2-エチルヘキサン酸マンガンが挙げられる。

【0038】

次いで、この前駆体膜を所定温度に加熱して一定時間乾燥させる (乾燥工程)。次に、乾燥した前駆体膜を所定温度に加熱して一定時間保持することによって脱脂する (脱脂工程)。なお、ここで言う脱脂とは、前駆体膜に含まれる有機成分を、例えば、 NO_2 、 CO_2 、 H_2O 等として離脱させることである。

【0039】

次に、前駆体膜を所定温度、例えば600～750℃程度に加熱して一定時間保持することによって結晶化させ、焦電膜を形成する (焼成工程)。なお、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程で用いられる加熱装置としては、赤外線ランプの照射により加熱するRTA (Rapid Thermal Annealing) 装置やホットプレート等が挙げられる。

【0040】

なお、上述した塗布工程、乾燥工程及び脱脂工程や、塗布工程、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程を所望の膜厚等に応じて複数回繰り返すことにより、複数層の焦電膜を形成し

10

20

30

40

50

てもよい。

【0041】

焦電膜9を形成した後は、例えば、Pt等の金属からなる第2電極8を焦電膜9上に積層し、焦電素子3が構成される。

【0042】

ここで、焦電素子3は、第1電極7がトランジスタ2のゲート4に接続され、第2電極8がグランド15に接続され、さらに、焦電素子3と並列に抵抗16が接続されている。

この焦電素子3は、環境温度が変化すると、焦電膜9の焦電効果により、第1電極7に電荷が生じることになる。

【0043】

ここで、以上説明した赤外線センサー1の機能を説明する。

まず、環境温度が変化すると、焦電膜9の焦電効果により、第1電極7に電荷が生じ、電荷がトランジスタ2のゲート4に流れ、ゲート4に電圧が印加される。ゲート4に電圧が印加されると、このゲート電圧の大きさに応じてソース5及びドレイン6間にチャンネルが形成され、これに応じて相応のドレイン電流が流れる。すなわち、ソースフォロワ回路13により、ゲート4に印加された電圧が電流信号に変換され、電流信号は、出力ノード14から出力される。

これにより、環境温度の変化が電流信号として検出され、赤外線センサーとして機能する。

【0044】

尚、トランジスタ2は、電界効果トランジスタ(FET)に限定されず、各種トランジスタを用いることができる。また、各種トランジスタによって構成される回路は、第1電極に発生する電荷を電圧又は電圧の大きさとして出力するものであれば限定されず、積分回路や他の接地回路等であってもよい。

【0045】

次に、図3及び図4を用いて、焦電素子3を用いたセンサーデバイスについて説明する。図3及び図4は、センサーデバイス20の構成例を示している。なお、センサーデバイスは図3及び図4の構成に限定されず、その構成要素の一部を省略、他の構成要素に置換、他の構成要素を追加する等の種々の変形実施が可能である。

【0046】

図3に示すように、センサーデバイス20は、センサーアレイ21と、行選択回路(行ドライバー)22と、読み出し回路23とを備えている。また、センサーデバイス20は、A/D変換部24及び制御回路25を含むことができる。このセンサーデバイス20を用いることで、例えばナイトビジョン機器などに用いられる赤外線カメラなどを実現できる。

【0047】

センサーアレイ21には、複数のセンサーセルが配列(配置)される。また複数の行線(ワード線、走査線)と複数の列線(データ線)が設けられる。尚、列線の本数が1本であってもよい。例えば行線が1本である場合には、図3(a)において行線に沿った方向(横方向)に複数のセンサーセルが配列される。一方、列線が1本である場合には、列線に沿った方向(縦方向)に複数のセンサーセルが配列される。

【0048】

センサーアレイ21の各センサーセルは、各行線と各列線の交差位置に対応する場所に配置(形成)される。例えば図3(b)のセンサーセルSは、行線WL1と列線DL1の交差位置に対応する場所に配置されている。他のセンサーセルも同様である。図3においては図示が省略されているが、このセンサーセルSに、上記の焦電素子が設けられている。

【0049】

行選択回路22は、1又は複数の行線に接続される。そして各行線の選択動作を行う。例えば図3(b)のようなQVGA(320×240画素)のセンサーアレイ21を例に

10

20

30

40

50

とれば、行線WL0、WL1、WL2・・・WL239を順次選択（走査）する動作を行う。すなわち、これらの行線を選択する信号（ワード選択信号）をセンサーアレイ21に出力する。

【0050】

読み出し回路23は、複数の列線に接続される。そして各列線の読み出し動作を行う。QVGA（320×240ピクセル）のセンサーアレイを例にとれば、列線DL0、DL1、DL2・・・DL319からの検出信号を読み出す動作を行う。例えば読み出し回路23には、図示は省略するが、複数の列線の各列線に対応して各増幅回路が設けられる。そして、各増幅回路は、対応する列線の信号の増幅処理を行う。

【0051】

A/D変換部24は、読み出し回路23において取得された検出電圧をデジタルデータにA/D変換する処理を行う。そしてA/D変換後のデジタルデータDOU Tを出力する。具体的には、A/D変換部24には、複数の列線の各列線に対応して各A/D変換器が設けられる。そして、各A/D変換器は、対応する列線において読み出し回路23により取得された検出電圧のA/D変換処理を行う。尚、複数の列線に対応して1つのA/D変換器を設け、この1つのA/D変換器を用いて、複数の列線の検出電圧を時分割にA/D変換してもよい。また読み出し回路23の増幅回路を設けないで、各列線の信号を直接にA/D変換部24の各A/D変換器に入力するようにしてもよい。

【0052】

制御回路25は、各種の制御信号を生成して、行選択回路22、読み出し回路23、A/D変換部24に出力する。例えば、各回路のタイミングを制御する信号などを生成して出力する。

【0053】

図4に、センサーデバイス20の詳細な構成例を示す。

各々のセンサーセルSは、図1を用いて説明したソースフォロワ回路26と、ソースフォロワ回路26及び低電位側電源ノード27の間に直列に設けられる第1～第n（nは2以上の整数）の焦電素子PY1～PYnと、ソースフォロワ回路26の出力ノードに接続される読み出し用トランジスタ（FET）28とを備えている。そして、読み出し用トランジスタ28のソースがソースフォロワ回路26の出力ノードに接続され、ドレインが列線DL0、DL1、DL2・・・DL319に接続されており、また、ゲートは、行線WL0、WL1、WL2・・・WL239に接続されている。

【0054】

各センサーセルからの検出信号の読み出しは以下のように行われる。例えば行線WL0が選択される場合には、行線WL0にゲートが接続される読み出し用トランジスタ28のゲートに電圧が印加され、ソース、ドレイン間にチャンネルが形成されてオン状態になる。そして行線WL0に対応する1又は複数のセンサーセルが、それぞれ対応する列線DL（DL0～DL319）に電氣的に接続される。この時、行線WL0以外の行線WL（WL1～WL239）は非選択である。

【0055】

このようにして、行線WL0に対応する1又は複数のセンサーセルからの検出信号が列（カラム）毎に読み出される。その後、他の行線WL（WL1～WL239）が順次選択され、上記と同様にして各センサーセルから検出信号が読み出される。

【0056】

このようなセンサーデバイス20では、第1～第nの焦電素子PY1～PYnにつき、分極方向が同じ方向に設定することが好ましい。分極方向が同一のn個の焦電素子を直列に接続することで、1個の焦電素子から得られる検出信号のn倍の電圧レベルの検出信号を得ることができる。その結果、センサーデバイス20の検出感度を高めることができるから、例えば高感度の赤外線カメラ等を実現することが可能になる。

【実施例】

【0057】

10

20

30

40

50

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。

[実施例]

<溶液作製>

B L F M前駆体溶液を下記の手順で作製した。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もl比85:15:97:3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℃で1時間加熱攪拌した後、プロピオン酸で0.3mol L⁻¹に調整することでB L F M前駆体溶液を作製した。

【0058】

<第1電極、焦電(B L F M)膜、及び第2電極作製>

6 inchシリコン基板の表面に熱酸化により膜厚1170 nmの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スパッタ法によりジルコニウム膜を作製し、熱酸化することで膜厚400 nmの酸化ジルコニウム膜を形成した。次に、スパッタ法にて40 nmのチタン膜を作製し、その上にスパッタ法にて130 nmの白金を作製することで、第1電極を形成した。

【0059】

形成した第1電極上に、B L F M前駆体溶液をスピコート法にて1500 rpmで塗布した。次にホットプレート上で2分間180℃加熱した後に3分間350℃で加熱した。この塗布～加熱工程を4回繰り返した後に、R T Aを使用し、窒素下、5分間650℃で加熱した。この一連の工程を2回繰り返すことで、B L F M膜を作製した。

【0060】

作製したB L F M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P t電極パターンを形成した。次に、R T Aを使用し、窒素下、5分間650℃で焼付け処理を行うことで、第2電極を作製した。

【0061】

[比較例]

P Z T前駆体溶液を下記の手順で作製した。まず、酢酸鉛、ジルコニウムアセチルアセトナート、チタニウムテトライソプロポキシドをもl比118:52:48で混合し、ブチルセロソルブ及びポリエチレングリコールを加えた後、オイルバス中にて60℃で1時間加熱攪拌することで、P Z T前駆体溶液を作製した。

【0062】

次に、実施例と同様の方法で作製した1170 nmの二酸化シリコン膜、400 nmの酸化ジルコニウム膜、40 nmのチタン膜、及び130 nmの白金上に20 nmのイリジウム、及び4 nmのチタンを作製することで第1電極を形成した。

【0063】

形成した第1電極上に、P Z T前駆体溶液をスピコート方にて1200 rpmで塗布した。次にホットプレート上で5分間100℃加熱した後に5分間160℃加熱し、その後5分間390℃で加熱した。この塗布～加熱工程を3回繰り返した後に、R T Aを使用し、酸素下、5分間750℃で加熱した。この一連の工程を4回繰り返すことで、P Z T膜を作製した。

【0064】

<走査型電子顕微鏡観察>

実施例、及び比較例の膜厚を破断面の走査電子顕微鏡(S E M)により観察した。その結果、実施例に係るB L F M膜の厚さは357 nmであり、比較例に係るP Z T膜の厚さは、1280 nmであった。

【0065】

<P-E曲線測定>

実施例について、東陽テクニカ社製「F C E-1 A」を用い、 $\phi = 500 \mu\text{m}$ の電極パターンを使用し、室温で周波数1 kHzの三角波を印加して、分極量P ($\mu\text{C cm}^{-2}$)と電界E (kV cm^{-1})の関係(P-E曲線)を求めた。その結果、図5に示すP-E曲線が得られた。図5に示すように、実施例に係るB L F Mは、強誘電体に典型的なヒス

10

20

30

40

50

テリシスを示した。強誘電体は必然的に焦電性を持つため、この結果より、B L F Mは焦電体であることが明らかとなった。

【0066】

＜比誘電率測定＞

実施例及び比較例の静電容量をヒューレットパッカード社製「4294A」を用い測定した。その結果、実施例の静電容量から比誘電率は $\epsilon_r = 163$ であり、比較例の静電容量から比誘電率は $\epsilon_r = 1600$ であった。このことから、実施例のB L F M膜の比誘電率は、比較例のP Z T膜の比誘電率の約 $1/10$ であることが明らかとなった。

【0067】

＜焦電係数評価＞

まず、0～20V、1kHzの三角波（ユニポーラ）を100回印加することで、分極処理を行った。次に、図6に示す構成の装置を用い、40～60℃の範囲で温度を変えながら1秒ごとに電流値を測定した。尚、図6に示す構成の装置は以下の通りである。すなわち、焦電素子3の第1電極7は、電流計を介してグラウンドに接続されている。第2電極8は、19.1MΩの抵抗、100mVの電源を介して、グラウンドに接続されている。また、焦電素子3と並列して、抵抗が設けられている。本測定では素子のシリコン膜厚が焦電体の膜厚に比べ厚いため、熱に対する応答速度はシリコンの熱容量が支配的であり、焦電体の膜厚の影響は無視することが出来る。

【0068】

このような装置で得られた電流－時間曲線を図7に示す。図に示すように、60℃から40℃に温度を下げると、焦電流由来のシグナルが観測され、その後40℃のときの電流量である約25pAに落ち着いた。その後40℃から60℃に温度を上げると、上記焦電流と逆の焦電流が観測され、60℃のときの電流量である60pAで一定となった。加えて、繰り返したときの可逆性も観測された。その後、1パルスのヒステリシス測定を行い、焦電流測定後も分極が保持されていることを確認した。

【0069】

前述したように、焦電流ピークを時間で除した値が焦電係数となる。一方、伝導度は本来アレニウス則に従うが、40～60℃と温度範囲が比較的狭い範囲では、伝導度は温度に対して線形とみなすことができる。よって、図7から実施例の焦電係数を算出すると $p = 28 \text{ nC cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ となった。一方、比較例の焦電係数を算出すると $p = 28 \text{ nC cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ となった。このことから、B L F Mは、一般的なP Z Tと遜色ない焦電係数を示すことが明らかとなった。

【0070】

以上の結果から、B L F MはP Z Tと同程度の焦電係数を示し、かつ比誘電率はP Z Tの $1/10$ であることが分かった。よって、焦電材料としてのB L F M膜は、P Z T膜の10倍の感度を示すことが明らかとなった。

【0071】

（他の実施形態）

本発明の実施形態に係る熱電変換素子は、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】

【0072】

本発明は、赤外線センサー及び熱電変換素子の産業分野で利用することができる。また、鉛を含有しない焦電材料を用いて熱電変換素子を構成でき、環境への負荷を低減することもできる。加えて、熱により電気を発生させることから、熱発電素子としても利用することができる。

【符号の説明】

【0073】

1 赤外線センサー、 2 トランジスタ（FET）、 3 焦電素子、 4 ゲート

10

20

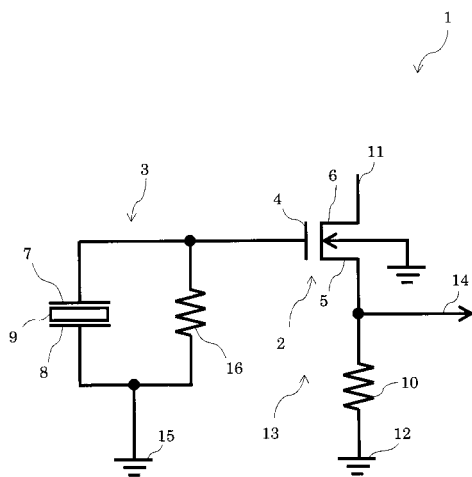
30

40

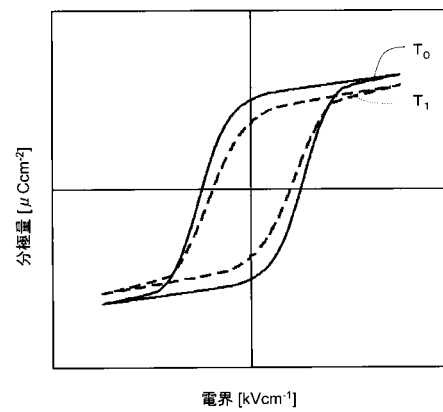
50

、 5 ソース、 6 ドレイン、 7 第1電極、 8 第2電極、 9 焦電膜、
 10 抵抗、 11 高電位側電源ノード、 12 低電位側電源ノード（グラウンド）、
 13 ソースフォロワ回路、 14 出力ノード、 15 グラウンド、 16 抵抗、
 20 センサーデバイス、 21 センサーアレイ、 22 行選択回路（行ドライバー）、
 23 読み出し回路、 24 A/D変換部、 25 制御回路、 26 ソース
 フォロワ回路、 27 低電位側電源ノード、 28 読み出し用トランジスタ

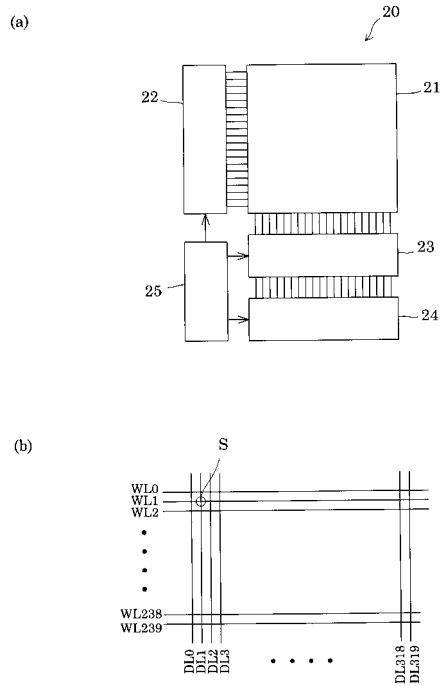
【図1】



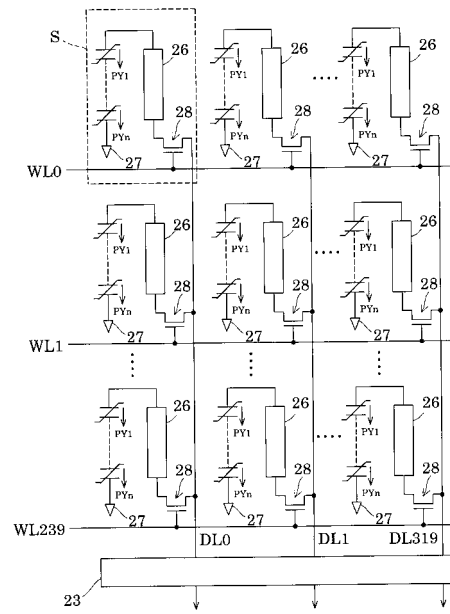
【図2】



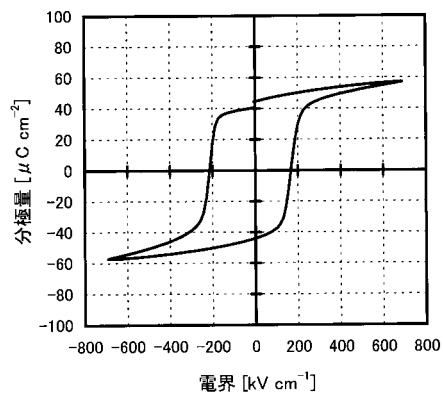
【図 3】



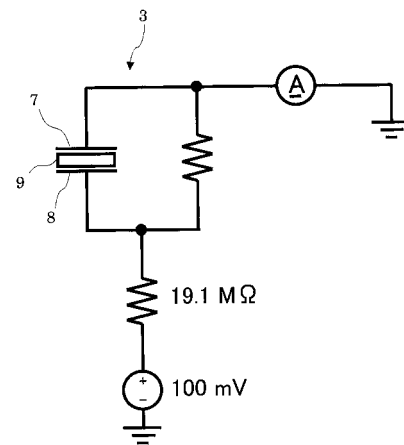
【図 4】



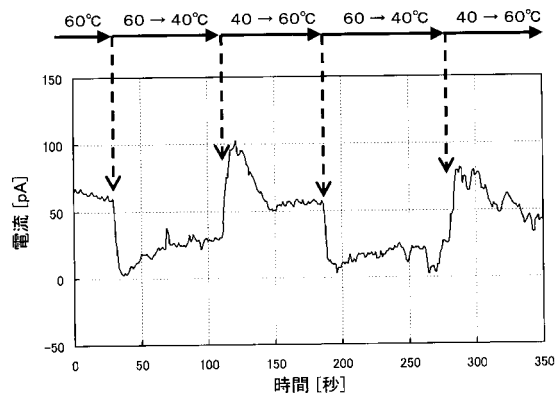
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 2G065 AB02 AB03 BA13 DA20

2G066 AC13 BA02 BA55 CA08