



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104075810 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201410105432.9

(22)申请日 2014.03.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104075810 A

(43)申请公布日 2014.10.01

(30)优先权数据  
2013-062664 2013.03.25 JP

(73)专利权人 精工爱普生株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 米村贵幸 野田贵史 土屋泰

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 金世煜 苗莖

(51)Int.Cl.

G01J 5/10(2006.01)

(56)对比文件

US 2005161604 A1,2005.07.28,

CN 101670691 A,2010.03.17,

CN 1990418 A,2007.07.04,

CN 1121999 A,1996.05.08,

US 6211520 B1,2001.04.03,

董显林.铁电陶瓷在铁电-反铁电相变附近存在可逆热释电响应.《中国基础科学》.2010,第12卷(第3期),

审查员 秦岳飞

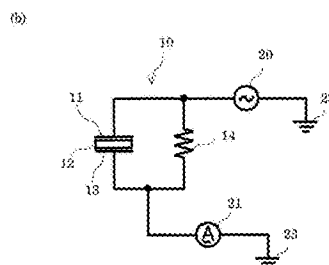
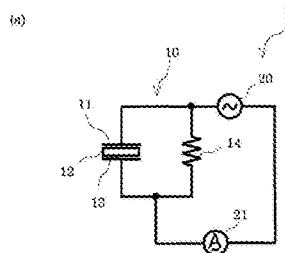
权利要求书2页 说明书8页 附图7页

(54)发明名称

红外线传感器、热检测元件及使用了它的热检测方法

(57)摘要

本发明提供能够提高红外线传感器的灵敏度的红外线传感器、热检测元件及使用它的热检测方法。上述红外线传感器具备依次层叠有第1电极11、电介质膜12和第2电极13的热检测元件10以及电荷检测机构21,电介质膜12显示反铁电性,且在规定的测定环境下具有自发极化,电荷检测机构21算出因自发极化的变化而流通的松弛电流量,基于松弛电流量的温度依赖性,检测热检测元件10的热。

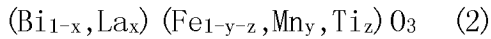
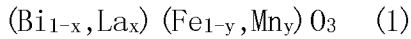


1. 一种红外线传感器,其特征在于,具备依次层叠有第1电极、电介质膜和第2电极的热检测元件以及电荷检测机构,

所述电介质膜显示反铁电性,且在规定的测定环境下具有自发极化,

所述电荷检测机构算出因所述自发极化的变化而流通的电流流量,基于所述电流流量的温度依赖性,检测所述热检测元件的热,

所述电介质膜为钙钛矿结构,且满足以下的组成式(1)~(2)所示的构成,



式(1)~(2)中,x、y及z均为大于0且小于1的值。

2. 根据权利要求1所述的红外线传感器,其特征在于,进一步具备电源,

所述电介质膜具有在稳定状态的反铁电相与准稳定状态的铁电相之间进行相变的性质,

所述电源按照在所述电介质膜中将由所述反铁电相向所述铁电相进行相变的电压施加于所述热检测元件的方式而构成,

所述电源的电压施加停止后,所述电荷检测机构算出因与所述电介质膜中的由所述铁电相向所述反铁电相进行相变相伴的所述自发极化的变化而流通的松弛电流流量,基于所述松弛电流流量的温度依赖性检测所述热检测元件的热。

3. 根据权利要求2所述的红外线传感器,其特征在于,所述第1电极和所述第2电极中的一方与所述电源连接,所述第1电极和所述第2电极中的另一方与所述电荷检测机构连接。

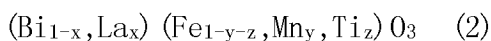
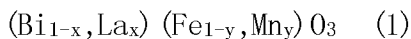
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的红外线传感器,其特征在于,所述电介质膜以在所述规定的测定环境下所述自发极化缓慢变化的方式构成。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的红外线传感器,其特征在于,所述电介质膜在(111)面优先取向。

6. 一种热检测元件,其特征在于,依次层叠有第1电极、电介质膜和第2电极,

所述电介质膜显示反铁电性,且在规定的测定环境下具有自发极化,

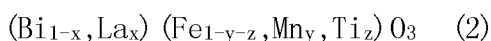
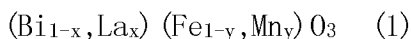
所述电介质膜为钙钛矿结构,且满足以下的组成式(1)~(2)所示的构成,



式(1)~(2)中,x、y及z均为大于0且小于1的值。

7. 一种使用了热检测元件的热检测方法,其特征在于,设置在第1电极和第2电极之间的电介质膜显示反铁电性,且在规定的测定环境下具有自发极化,

所述电介质膜为钙钛矿结构,且满足以下的组成式(1)~(2)所示的构成,



式(1)~(2)中,x、y及z均为大于0且小于1的值;

所述热检测方法具有如下工序:

对所述电介质膜施加使所述自发极化产生的电压的工序,和

算出因所述自发极化而流通的电流流量,基于所述电流流量的温度依赖性,检测所述热检测元件的热的工序。

8. 根据权利要求7所述的使用了热检测元件的热检测方法,其特征在于,所述电介质膜具有在稳定状态的反铁电相与准稳定状态的铁电相之间进行相变的性质,

所述施加电压的工序是在所述电介质膜中将由所述反铁电相向所述铁电相进行相变的电压施加于所述热检测元件,

在此之后,停止向所述热检测元件施加电压,

所述热检测元件的检测热的工序是所述施加电压停止后,算出因与所述电介质膜中的由所述铁电相向所述反铁电相进行相变相伴的所述自发极化的变化而流通的松弛电流量,基于所述松弛电流量的温度依赖性检测所述热检测元件的热。

9. 根据权利要求7或8所述的使用了热检测元件的热检测方法,其特征在于,利用将算出的所述电流量与基准值比较而得的差分来检测所述热检测元件的热。

10. 根据权利要求9所述的使用了热检测元件的热检测方法,其特征在于,所述基准值是在遮挡红外线的状态下由所述热检测元件产生的电流量、或者由不产生基于红外线的电阻变化的参照用热检测元件产生的电流量。

## 红外线传感器、热检测元件及使用了它的热检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及红外线传感器、热检测元件及使用了它的热检测方法。

### 背景技术

[0002] 红外线传感器基于其检测原理大致分为量子型和热型。其中，热型由于不需要用于应对噪声的冷却，所以备受注目，在人体感应传感器等中普及。这样的热型的红外线传感器具备吸收红外线的热能并产生温度变化而使电性质变化的热检测元件。

[0003] 近年来，从高灵敏度化、高响应性等观点考虑，希望热检测元件的一个像素的大小非常小，期望电介质材料的薄膜化。因此，提出了以利用旋涂法制造的PZT为电介质材料的热释电传感器(参照专利文献1)。专利文献

[0004] 专利文献1：日本特表2003-530538号公报

### 发明内容

[0005] 然而，专利文献1中记载的红外线传感器还不能说是灵敏度充分的，从而寻求一种灵敏度更良好的红外线传感器。

[0006] 本发明是鉴于上述状况而作出的，其目的在于提供能够提高红外线传感器的灵敏度的红外线传感器、热检测元件及使用了它的热检测方法。

[0007] 解决上述课题的本发明的方式涉及一种红外线传感器，其特征在于，具备依次层叠有第1电极、电介质膜和第2电极的热检测元件以及电荷检测机构，上述电介质膜显示反铁电性，且在规定的测定环境下具有自发极化，上述电荷检测机构算出在上述自发极化变化的过程中流通的电流流量，基于上述电流流量的温度依赖性，检测上述热检测元件的热。

[0008] 在上述方式中，使用显示反铁电性、且在规定的测定环境下具有自发极化的电介质膜，能够提高红外线传感器的灵敏度。

[0009] 另外，优选上述电介质膜以在上述规定的测定环境下上述自发极化缓慢变化的方式构成。

[0010] 由此，能够降低因自发极化而流通的电流的速度，可精度良好地算出电流流量。

[0011] 另外，优选上述电介质膜在(111)面优先取向。由此，能够抑制引起相变所需的电压的消耗量。

[0012] 另外，优选上述第1电极和上述第2电极中的一方与电源连接，上述第1电极和上述第2电极中的另一方与上述电荷检测机构连接。

[0013] 由此，能够以简明的构成实现基于上述电流流量的温度依赖性的热检测。

[0014] 另外，本发明的另一个方式涉及一种热检测元件，其特征在于，是依次层叠有第1电极、电介质膜和第2电极的热检测元件，上述电介质膜显示反铁电性，且在规定的测定环境下具有自发极化。

[0015] 在上述方式中，使用显示反铁电性、且在规定的测定环境下具有自发极化的电介质膜，能够提高红外线传感器的灵敏度。

[0016] 另外,本发明的另一个方式涉及一种使用了热检测元件的热检测方法,其特征在于,是使用了设置在第1电极和第2电极之间的电介质膜显示反铁电性、且在规定的测定环境下具有自发极化的热检测元件的热检测方法,具有对上述电介质膜施加使上述自发极化产生的电压的工序、和算出因上述自发极化而流通的电流,基于上述电流的温度依赖性,检测上述热检测元件的热。

[0017] 在上述方式中,使用显示反铁电性、且在规定的测定环境下具有自发极化的电介质膜,能够提高红外线传感器的灵敏度。

[0018] 另外,优选使用将算出的上述电流与基准值比较而得的差分来检测上述热检测元件的热。由此,可以基于所得到的差分的温度依赖性,进行热检测元件的热检测。

[0019] 另外,优选上述基准值是在遮挡红外线的状态下由上述热检测元件产生的电流、或者由不产生基于红外线的电阻变化的参照用热检测元件产生的电流。由此,能够求出电流之间的差分,能够减小每次测定产生的误差所带来的影响,因此能够提高红外线传感器的灵敏度。应予说明,得到上述差分的方法有利用电路构成来抵消的方法、通过运算处理来减去取得的数据的方法等。

## 附图说明

[0020] 图1是表示本发明的实施方式涉及的红外线传感器的简要构成的图。

[0021] 图2是表示本发明的实施方式涉及的红外线传感器的简要构成的图。

[0022] 图3是对规定测定环境下的电介质膜的能量状态图进行说明的示意图。

[0023] 图4是表示实施例1的测定结果的时间图。

[0024] 图5是表示实施例1~6的P-E曲线的图。

[0025] 图6是对于实施例表示松弛电流的量的时间依赖性的图。

[0026] 图7是对于实施例2~6表示电流-时间曲线的图。

[0027] 图8是对于实施例2~4表示电荷量和温度的关系的图。

## 具体实施方式

[0028] 以下,基于图1~图8,对本发明的实施方式详细进行说明。所述实施方式是本发明的一个方式,并不限定该发明,可以在本发明的范围内任意变更。应予说明,对图1~图8的构成部件中相同的部件标记相同符号,适当地省略了说明。

[0029] 1. 红外线传感器

[0030] (1) 简要构成

[0031] 图1(a)~(b)是表示本发明的实施方式涉及的红外线传感器的简要构成的图。

[0032] 图1(a)所示的红外线传感器1具备热检测元件10、电源20和电荷检测机构21。虽省略了图示,但封装它们的窗材、罩等的构成可以使用公知的构成。

[0033] 热检测元件10依次具备第1电极11、显示反铁电性的电介质膜12和第2电极13。其中,第1电极11与电源20连接,第2电极13与电荷检测机构21连接。

[0034] 热检测元件10具有根据红外线的热能、电压信号产生温度变化,使电性质变化,输出电流信号的性质。由此,在红外线传感器1中,红外线的热能等作为电流信号而被检测,基于这点来检测接收的红外光。

[0035] 电介质膜12具有若被施加规定电压,则从反铁电相AF向铁电相F进行相变(AF→F)的性质。规定电压是具有例如相变(AF→F)所需的最低限度的相变电压 $V_F$ 以上的电压的矩形脉冲。由此,施加电压大于相变电压 $V_F$ ,会可靠地引起相变(AF→F)。但是,上述规定电压并不限于这样的矩形脉冲。

[0036] 另一方面,在电介质膜12中,根据矩形脉冲,可逆地引起相变。即,通过停止施加矩形脉冲,电介质膜12从铁电相F向反铁电相AF进行相变(F→AF)。

[0037] 随着该相变(F→AF),由热检测元件10产生电流(以下称为松弛电流)。松弛电流的总量依赖于由相变(AF→F)引起的电荷量,松弛电流流通的时间依赖于温度。因此,一定时间内流通的松弛电流量具有温度依赖性,由电荷检测机构21算出。即,本发明的实施方式的红外线传感器1具有基于松弛电流量的温度依赖性来检测热检测元件10的热功能。

[0038] 具有这样的功能的红外线传感器不限于图1(a)的构成,也可以是电源20与电荷检测机构21分别与接地22、23连接的图1(b)所示的红外线传感器2的构成。另外,将电压分压的电阻14可以被并列设在电介质膜12等来构成热检测元件,在不变更本发明的主旨的范围内,可以并列连接电源、热检测元件以及电荷检测机构。

[0039] 此外,就构成本发明的实施方式涉及的红外线传感器而言,如图2(a)~(b)所示,积分电路24可以被构成为电荷检测机构。

[0040] 例如,图2(a)所示的红外线传感器3具备施加电压的输入电源25、热检测元件10、作为电荷检测机构的积分电路24和检测积分电路24的信号检测装置26而构成。

[0041] 积分电路24具备运算放大器27。运算放大器27具有+输入端子27a、-输入端子27b以及输出端子27c。+输入端子27a与接地28连接,-输入端子27b与第2电极13连接,输出端子27c与检测装置26连接。在-输入端子27b和输出端子27c之间,与运算放大器27并列地设置电容器29,储存从运算放大器27输出的电荷。应予说明,如图所示,可介由电容器30使+输入端子接地。

[0042] 根据具备这样的积分电路24的红外线传感器3,能够利用电容器29和运算放大器27将从热检测元件10流出的电流转换成电压信号并放大,利用检测装置26检测放大的电压。

[0043] 图2(b)所示的红外线传感器4的构成除图2(a)的构成之外,还具备参照用热检测元件,即参照元件31。参照元件31可以使用与例如热检测元件10相同的热检测元件,在红外线的入射面设置遮挡板而构成。在参照元件31中,将上述第1电极11、电介质膜12以及第2电极13与电阻14并列设置,它们的一方与接地32连接,它们的另一方与热检测元件10连接。即,在图2(b)中,参照元件31和热检测元件10以串联的方式连接,介由其间的共用的连接线与运算放大器27的-输入端子27b连接。

[0044] 具备参照元件31的红外线传感器4的功能如下。即,即使在因红外线传感器的设置环境、经时劣化等而导致热检测元件10的电流中产生误差的情况下,这样的误差也能够来自使用与例如热检测元件10相同的元件而构成的参照元件31的电流中同等产生。因此,能够将两元件中同等产生的电流的误差在积分中相抵消,能够防止输出电压中产生误差。由此,能够正确地检测电阻值的变化,能够提高红外线传感器的灵敏度。

[0045] 应予说明,在本发明的实施方式中,电荷检测机构承担算出松弛电流量的部分和使用松弛电流量进行热检测的部分,但这些部分也可以独立构成。

[0046] (2)热检测元件

[0047] 热检测元件10如上所述,依次具备第1电极11、电介质膜12和第2电极13。

[0048] 其中,电介质膜12显示反铁电性,且在规定的测定环境下具有自发极化。在图3中,示出在规定的测定环境下的电介质膜12的能量状态图的示意图。如图所示,电介质膜12在规定的测定环境下,具有作为亚稳态的铁电相F和作为稳定状态的反铁电相AF。

[0049] 通过矩形脉冲的施加,从稳定状态向亚稳态发生相变(AF→F),通过停止矩形脉冲的施加,从亚稳态向稳定状态发生相变(F→AF)。此时,相变(F→AF)的速度受活化能 $E_a$ 限制,矩形脉冲的施加停止后相变(F→AF)仍继续,铁电相F作为亚稳态存在,具有自发极化。

[0050] 本发明的实施方式着眼于相变(F→AF)的速度有温度依赖性,找出松弛电流量作为与该相变(F→AF)的速度相关的值,基于该松弛电流量来检测热检测元件10的热。

[0051] 活化能 $E_a$ 的大小可根据电介质膜的构成来调节。由此,优选电介质膜12以成为在规定的测定环境下自发极化缓慢变化的活化能 $E_a$ 的方式构成。由此,在矩形脉冲的施加停止后铁电相F以亚稳态的形式存在的时间变长,能够降低松弛电流的速度,精度良好地算出松弛电流量。

[0052] 特别优选电介质膜12以成为在0V且室温附近自发极化缓慢变化的活化能 $E_a$ 的方式构成。由此,在红外线传感器的主要设置温度环境下,可基于松弛电流量实施热检测,能够提高利用性。应予说明,室温附近是260~320K。

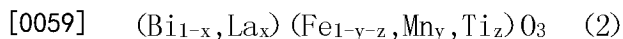
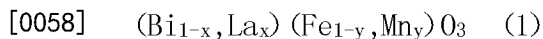
[0053] 如上所述,在本发明的实施方式中,调节电介质膜的构成,能够实现与较广泛的温度环境对应的好灵敏度的红外线传感器。

[0054] 另外,优选电介质膜12在(111)面优先取向。由此,能够使对极化方位的变化有效的执行电压的比例增大,能够抑制引起相变所需的电压的消耗。BLFM等的反铁电性由相对于 $ABO_3$ 结构的晶胞为4倍周期的超晶格结构引起,晶胞的电荷中心的偏离是存在于从a轴和b轴扭转的方位的。因此,由施加的电压产生的电场和晶胞的电荷中心的角度大时,例如(100)面的情况下,对极化方位的变化有效的执行电压变小,相变所需的电压变大,所以不优选。

[0055] 另外,电介质膜12的厚度优选50~600nm,更优选150~400nm。其理由是如果电介质膜的厚度小于上述范围,则容易变得难以吸收红外线,如果电介质膜的厚度大于上述范围,则热容量变大而会对红外线传感器的灵敏度和对应速度产生影响,从而不优选。

[0056] 应予说明,热检测元件10的第1电极11和第2电极13可以使用具有导电性的材料,具体而言可以使用Pt、Ti、Cr、Al、Au、Cu等。这样的第1电极11和第2电极13为层状或薄膜状。这些形状、材料、厚度等可以在不变更本发明的主旨的范围内变更。

[0057] 作为以上说明的电介质膜12,例如可举出以下的组成式(1)~(2)所示的构成。



[0060] 上述式(1)~(2)所示的电介质膜被构成为具有钙钛矿结构的 $ABO_3$ 型结构的复合氧化物。A位配位了12个氧,另外,B位配位了6个氧而形成八面体(octahedron)。

[0061] 例如,上述式(1)所示的电介质膜含有Bi、La、Fe和Mn,被表示为含有铁酸铋( $BiFeO_3$ )、铁酸镧( $LaFeO_3$ )和锰酸铋( $BiMnO_3$ )的复合氧化物。

[0062] 另外,上述式(2)所示的电介质膜含有Bi、La、Fe、Mn以及Ti,是将上述式(2)的Fe的

一部分置换成Ti的复合氧化物。

[0063] 式(1)~(2)中,x、y和z均可取大于0且小于1的值。这些值可以表现形成电介质膜时的原料的投入量,也可以表现形成后的电介质膜的组成。另外,电介质膜不限于上述构成,可以在不变更本发明的主旨的范围内,含有其它化合物、金属。另外,在各种分析中,各复合氧化物包括无法检测Bi、La、Fe、Mn、Ti和O<sub>2</sub>以外的元素的情况、确认痕量的情况以及因不足·过量而从化学计量的组成偏离的情况。

[0064] 2.热检测方法

[0065] 接下来,对使用了上说明的热检测元件10的热检测方法进行说明。

[0066] 图4是表示本发明的实施方式涉及的热检测方法的时间图,也是后述实施例1的测定结果。纵轴表示电流的大小,横轴表示时间。

[0067] 首先,在时间0ms的时刻开始施加矩形脉冲P。然后,在时间0ms~0.5ms的期间,电压值从0V上升到20V(S1)。在该期间,引起从反铁电相AF向铁电相F的相变(AF→F),基于此,电流流通。

[0068] 接着,时间0.5ms~1.5ms的期间在一定电压下保持(S2)。

[0069] 然后,在时间1.5ms的时刻停止矩形脉冲P的施加。在时间1.5ms的时刻以后,铁电相F仍以亚稳态的形式存在而具有自发极化,由虚线区域N表示的松弛电流流通。在时间1.5ms~2.0ms的期间,电压从20V下降到0V(S3),电压变成0后,松弛电流仍流通。

[0070] 在本发明的实施方式中,将松弛电流积分而算出松弛电流量,将其作为热检测用的测定值来与规定的基准值比较。

[0071] 基准值优选为在遮挡红外线的状态下由上述热检测元件产生的电流量或者由不因红外线影响而产生电阻变化的参照用热检测元件产生的电流量。由此,能够使用比较电流量之间而得的差分进行热检测,因此即便在每次测定都产生固有的偏移误差、阶段性误差等的情况下,也能够减小由该误差所带来的影响。但是,也可以使用规定的固定值作为基准值,此时,能够降低控制负荷。

[0072] 应予说明,红外线的透过和遮挡可以使用控制液晶的取向性而切换光的透过·非透过的液晶面板、开关作为红外线的路径的窗部由马达驱动的快门等装置。

[0073] 另外,对用于得到热检测用的测定值的松弛电流的积分条件进行说明。

[0074] 松弛电流的积分的起点优选为热检测元件10中的电压为0V的时刻(图4所示的2ms的时刻)。由此,能够增大热检测用的测定值所含的松弛电流的比例,提高温度依赖性,提高红外线传感器的灵敏度。

[0075] 应予说明,松弛电流的积分的起点可以为热检测元件10中的电压为0V的时刻(图4所示的2ms的时刻)以后的时刻(例如2.1ms的时刻)。由此,当有由电源电路的信号延迟等引起的误差时,可以避免该误差。

[0076] 应予说明,由于热检测用的测定值中可以包含松弛电流,所以也可以将热检测元件的电压成为0V之前的时刻,例如矩形脉冲的施加停止时刻(图4所示的1.5ms的时刻)作为起点。

[0077] 另外,松弛电流的积分时间优选比0ms长且比30ms短。由此,能够与例如1秒钟内接收30个单位的接收装置中的每1个单位的接收时间(33ms)相比缩短积分时间。从抑制积分时间过度变长的观点考虑,该积分时间更优选为2ms~20ms,进一步优选为4ms~15ms。



[0078] 其中,每1秒钟的接收单位可以少于30单位时,能够成为比上述积分时间更长的积分时间。

[0079] 另外,松弛电流的积分的终点优选为松弛电流的速度为规定值以下的时刻。由此,能够结束相对于已经得到的热检测用的测定值,实质上对热检测的结果不产生影响的松弛电流的检测而加快热检测处理,并且还降低运算负荷。

[0080] 应予说明,作为热检测用的测定值,对将松弛电流积分而得的松弛电流量的例子进行了说明,但不限于此,只要与将松弛电流积而得的松弛电流量取得相关,也可以将松弛电流的速度、松弛电流的密度作为热检测用的测定值。

[0081] 实施例

[0082] 以下,示出实施例,但本发明不限于以下的例子。

[0083] <溶液制作(实施例1)>

[0084] 首先,将乙酸铋、乙酸镧、乙酸铁以及乙酸锰以物质量比75:25:97:3混合,加入丙酸后,在热板上在140℃时加热搅拌1小时后,用丙酸调整成 $0.3\text{molL}^{-1}$ ,从而制作实施例1的BLFM前体溶液(溶液1)。

[0085] <溶液制作(实施例2~6)>

[0086] 向实施例1的原料中加入钛酸四异丙酯(Titaniumtetraisopropoxide),使乙酸铋、乙酸镧、乙酸铁、乙酸锰、以及钛酸四异丙酯分别为物质量比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,除此之外,用与上述BLFM前体溶液同样的工序,制作实施例2~6的BLFMT前体溶液(溶液2~6)。

[0087] <第1电极、反铁电膜以及第2电极制作(实施例1)>

[0088] 首先,通过热氧化在单晶硅基板的表面形成二氧化硅膜。接着,利用DC磁控溅射法,在二氧化硅膜上依次层叠膜厚为50nm的氮化铝钛膜、膜厚为100nm的铱膜、膜厚为30nm的氧化铱膜以及膜厚为150nm的铂膜,由此制作第1电极。

[0089] 用旋涂法以1500rpm在该第1电极上涂布上述溶液1。接着在热板上在180℃加热2分钟后,在350℃加热3分钟。重复4次该涂布~加热工序后,使用RTA(Rapid Thermal Annealing,快速热退火)装置,在氮气下,在650℃加热5分钟。重复2次该一系列的工序,由此制作反铁电膜。

[0090] 使用金属透过掩模(metal through mask),通过溅射法在制作的反铁电膜上形成膜厚为100nm的Pt电极图案。接下来,使用RTA(快速热退火)装置,在氮气下,在650℃进行5分钟烧结处理,制作第2电极。通过以上的工序制作实施例1的热检测元件。

[0091] <第1电极、反铁电膜以及第2电极制作(实施例2~6)>

[0092] 将旋涂法中使用的溶液分别变更为上述溶液2~6,除此之外,用与实施例1同样的工序,制作实施例2~6的热检测元件。

[0093] <扫描式电子显微镜观察>

[0094] 利用断裂面的扫描电子显微镜(SEM)观察实施例1~6涉及的热检测元件的膜厚。其结果,实施例1~6涉及的热检测元件的膜厚为357~389nm的范围内的值。将具体的测定结果示于表1。

[0095] 表1

[0096]

|      | 组成                       | 膜厚<br>[nm] | 自发极化量<br>[ $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ] | 松弛电流系数<br>[ $\text{nC cm}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] |
|------|--------------------------|------------|-----------------------------------|---|
| 实施例1 | BLFM (75/25/97/3)        | 357        | 49                                | -545  |
| 实施例2 | BLFNT (80/20/96/3/1)     | 377        | 57                                | -8  |
| 实施例3 | BLFNT (77.5/22.5/96/3/1) | 381        | 54                                | -45   |
| 实施例4 | BLFNT (75/25/96/3/1)     | 385        | 45                                | -469  |
| 实施例5 | BLFNT (72.5/27.5/96/3/1) | 385        | 26                                | 61  |
| 实施例6 | BLFNT (70/30/96/3/1)     | 389        | 10                                | -17   |

[0097] &lt;X射线衍射测定&gt;

[0098] 使用Bruker制造的“D8Discover”测定实施例1~6涉及的热检测元件的结构和取向。射线源使用CuK $\alpha$ ，检测器使用GADDS(二维检测器)。其结果，均为在(111)面优先取向的ABO<sub>3</sub>结构，观测不到异相等。

[0099] &lt;P-Eloop测定&gt;

[0100] 采用TOYO Toyo Technica公司制造的“FCE-1A”，且使用 $\phi = 500\mu\text{m}$ 的电极图案，在室温下对实施例1~6涉及的热检测元件施加频率1kHz的三角波，求出极化量P( $\mu\text{Ccm}^{-2}$ )与电场E(V)的关系(P-Eloop)。在图5中示出各P-Eloop。

[0101] 如图5所示，在实施例2~3涉及的热检测元件中观测到铁电体的磁滞。另外，在实施例1和4~6涉及的热检测元件中观测到反铁电体的双磁滞。应予说明，在实施例2~3涉及的热检测元件中，无论物质量比La/(Bi+La)是否为较大的22.5%，均显示铁电体的磁滞。认为这是由基板构成不同所致的残留应力不同、前体溶液不同所致的残留应力不同、取向方向不同等引起的。

[0102] &lt;针对于矩形脉冲的电流-时间曲线评价&gt;

[0103] 求出使用aixACCT公司制“TFA2000HS”，在30°C和50°C时，对实施例1涉及的热检测元件施加20V的矩形脉冲时的电流-时间曲线。将测定结果示于图4。

[0104] 如图4所示，确认了与30°C比较，在50°C的测定结果中，相变(F→AF)更早结束。由此，可知相变(F→AF)所需的时间依赖于热能。

[0105] 另外，在图6中，从矩形脉冲的施加结束时开始的时间由横轴表示，电荷量由纵轴表示。如图6所示，确认了在30°C和50°C时，最终流通的电荷量相同，但其时间存在差。由此，可知从矩形脉冲的施加结束后流通的电荷量具有时间依赖性。另外，确认了在该测定条件下，从矩形脉冲的施加结束时开始在10 $\mu\text{sec}$ 附近，存在相对于在30°C和50°C时流通的电荷量的时间依赖性最不同的区域。

[0106] 由图6的结果可知，从矩形脉冲的施加结束后到10ms之间流通的电荷量在30°C时为-24 $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ，在50°C时为-35 $\mu\text{Ccm}^{-2}$ (正负以电压施加方向为基准)。即，相对于温度的灵敏度为-545 $\text{nCcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 。

[0107] 应予说明，若与作为以往技术的热电系数为30 $\text{nCcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 且每1°C产生的电荷量为0.12pC的红外线传感器比较，图6所示的实施例的红外线传感器呈现10倍以上的温度系数的提高。

[0108] 在图7(a)~(e)中，关于实施例2~6涉及的热检测元件，示出针对于矩形脉冲的电

流一时间曲线。如图7所示,可知实施例2~3和6中电场为零时的电流行为在30℃和50℃时几乎一致。这表示温度依赖性小。另一方面,可知实施例4涉及的热检测元件与实施例1涉及的热检测元件显示同样的行为。

[0109] 图8关于实施例2~4涉及的热检测元件,是表示电荷量和温度的关系的图。就实施例2和3涉及的热检测元件而言,基于温度的电荷量的倾斜率较小,即,表示温度依赖性小。与此相对,就实施例4涉及的热检测元件而言,基于温度的电荷量的倾斜率较大,表示温度依赖性大。由该点可知,在实施例2~4中,实施例4涉及的热检测元件在提高灵敏度这方面特别优异。

[0110] 另外,实施例1和4的不同仅在于组成中的Ti的有无,因此由该结果可知,无论有无Ti,松弛电流均流通。

[0111] 另一方面,实施例5的热检测元件在矩形脉冲的施加结束之后与50℃相比30℃时的松弛电流流通更多,其后成为几乎相同的水平。这是由于虽然在实施例5中相变(F→AF)快速进行,但是并没有快到在经过降电工序(图4所示的时间1.5ms~2.0ms的期间)而使电压变成0之前结束,因此相变(F→AF)速度慢的30℃的松弛电流在停止施加矩形脉冲后还被观测到。

[0112] 由上述结果归纳的松弛电流系数如表1所示。如表1所示,可知在显示高的自发极化量且显示双磁滞的样品中,显示高的松弛电流系数。

[0113] (其它实施方式)

[0114] 本发明的实施方式涉及的热检测元件显示良好的热电特性,因此也可以用于温度检测器、生物体检测器、红外线检测器、太赫兹检测器、热电转换器等。

[0115] 产业上的可利用性

[0116] 本发明可以在红外线传感器、热检测元件及使用了它的热检测方法的产业领域中利用。另外,可以使用不含铅的电介质材料来构成热检测元件,还能够减少对环境的负荷。

[0117] 符号说明

[0118] 1、2、3、4红外线传感器,10热检测元件,11第1电极,12电介质膜,13第2电极,14电阻,20电源,21电荷检测机构,22、23、28、32接地,24积分电路,25输入电源,26检测装置,27运算放大器,27a+输入端子,27b-输入端子,27c输出端子,29、30电容器,31参照元件。

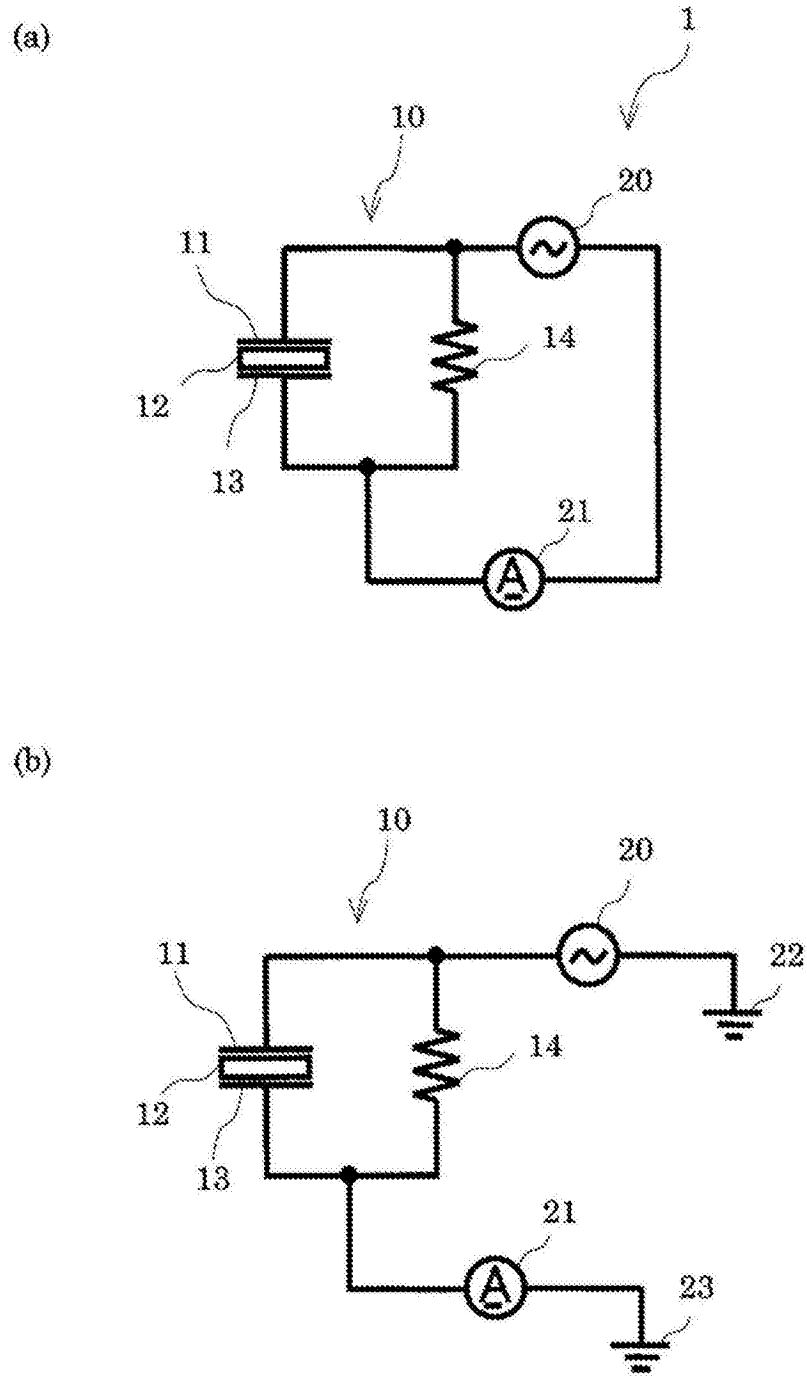


图1

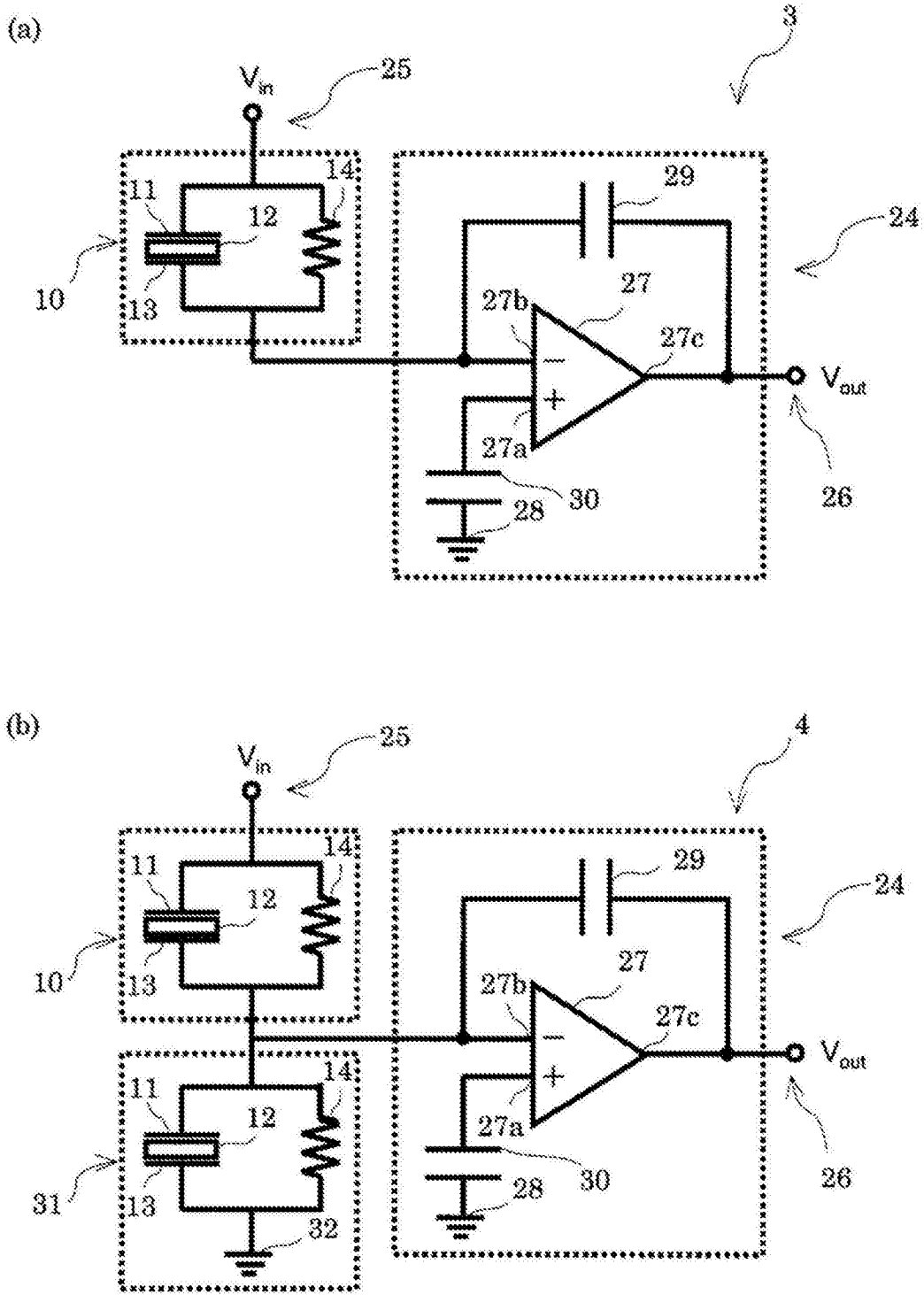


图2

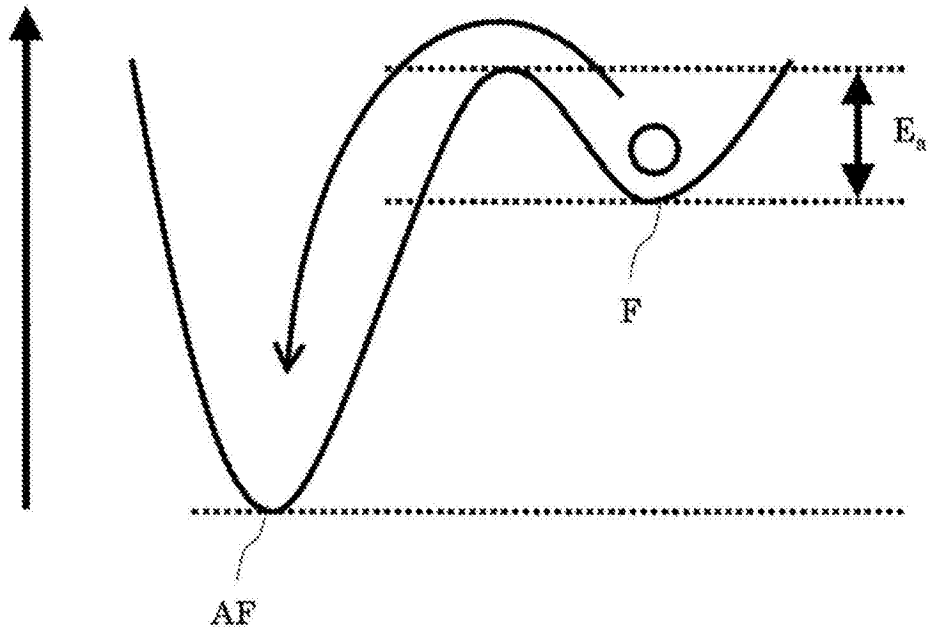


图3

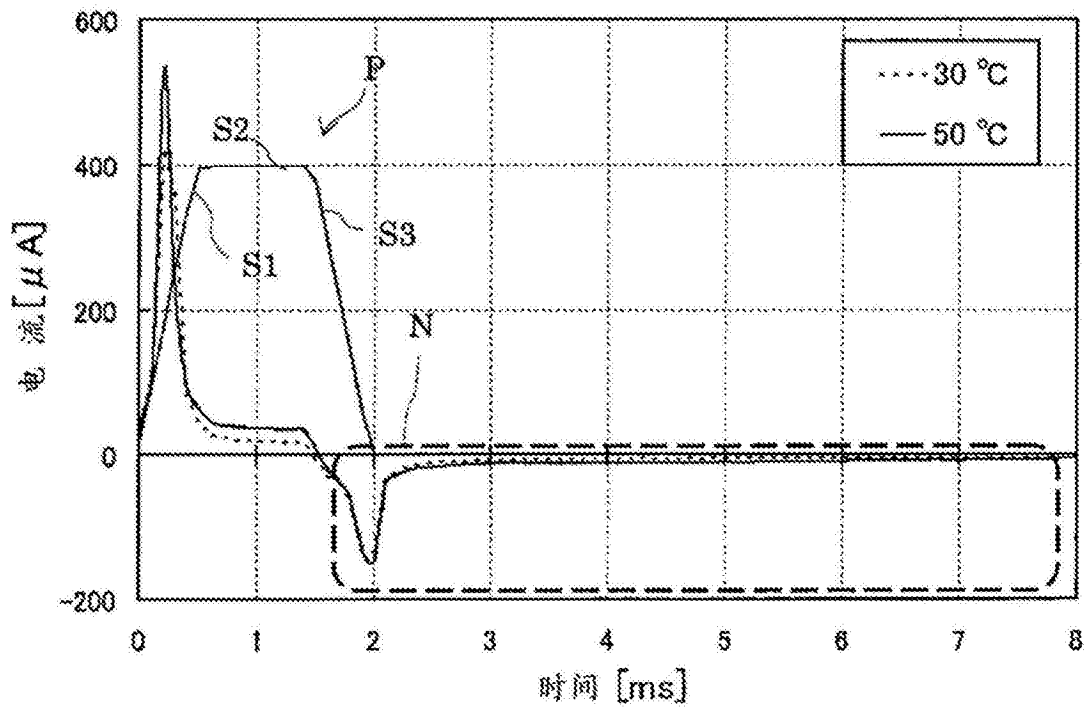


图4

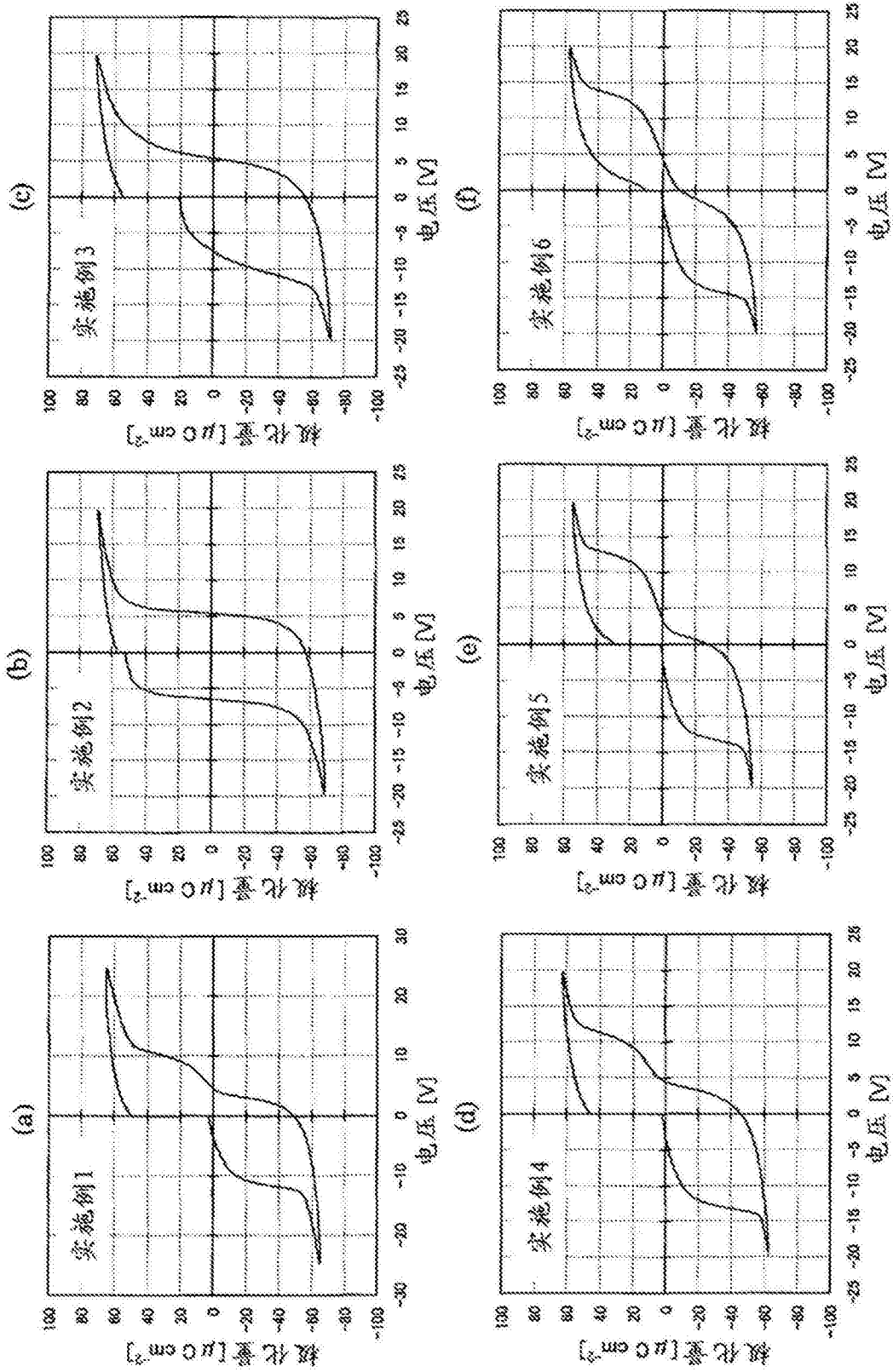


图5

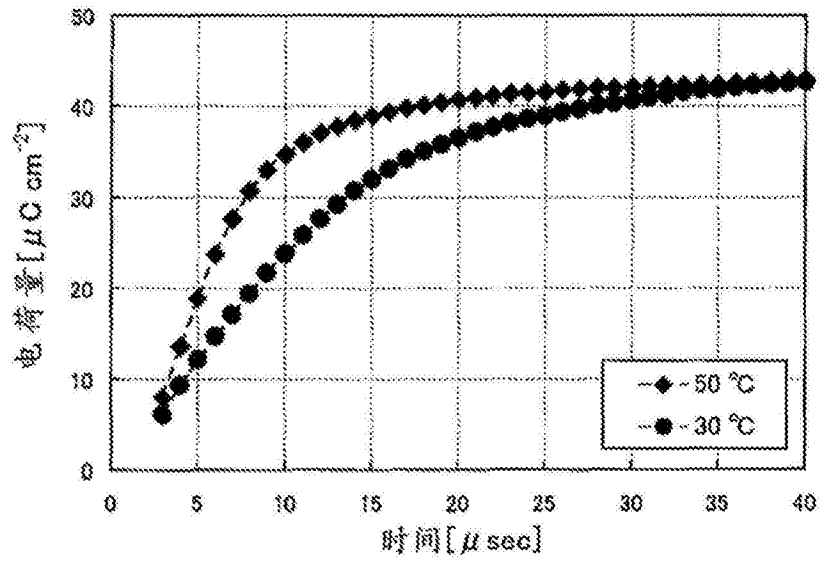


图6



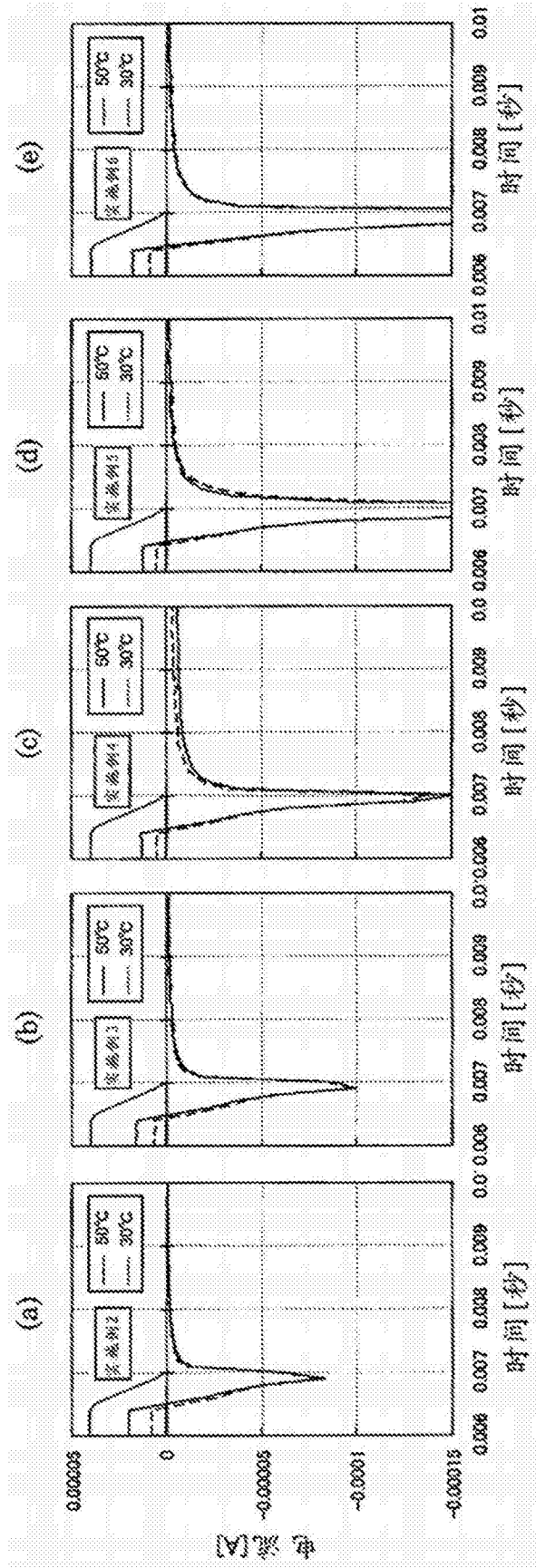


图7

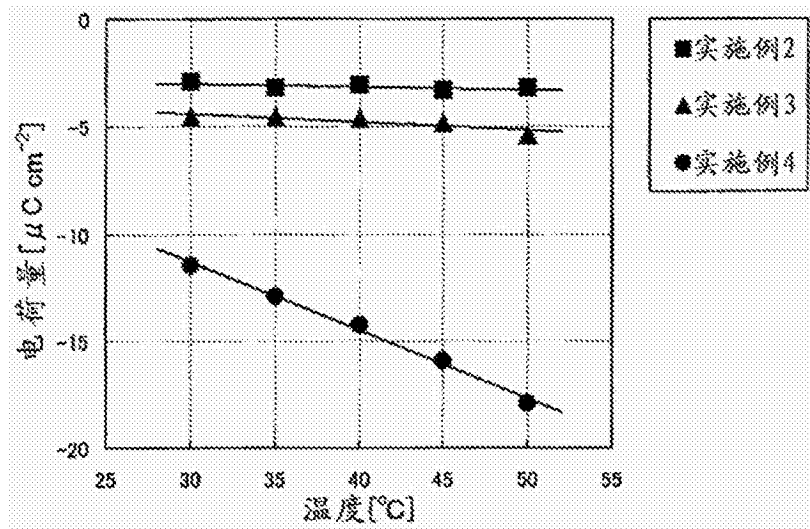


图8