## 誘電ボロメータ型赤外線センサの開発

# Development of Infrared Sensor of Dielectric Bolometer Mode

村上 修一*	宮本	哲雄**	野村	哲男***
Shuichi Murakami	Tetsuo Miyamoto		Tetsuo Nomura	
井上 幸二*	野田	実****	奥山	雅則****
Kouji Inoue	Minoru Noda		Masanori Okuyama	

(2002年7月9日 受理)

Ba(Ti,Sn)O<sub>3</sub> (BTS) ferroelectric thin film was newly prepared by metal organic decomposition method for application in our proposed infrared sensor of dielectric bolometer mode. The sensor has merits of: 1) room temperature operation, 2) low power dissipation, and 3) chopper-less construction. Highly (110) oriented perovskite BTS thin film was successfully crystallized; it demonstrated a high temperature coefficient of dielectric constant of 2.7 %/K ( at 20 °C). The infrared sensor with BTS thin film exhibits thermal responsivity  $R_{\nu}$  and specific detectivity  $D^*$  to be 150 V/W and  $3.5 \times 10^8$  cmHz<sup>1/2</sup>/W, respectively. Therefore, BTS thin film clearly demonstrated its potential as a candidate material for infrared sensor.

キーワード:赤外線,熱型赤外線センサ,誘電ボロメータ型,MEMS,強誘電体薄膜,Ba(Ti,Sn)O3

1. はじめに

赤外線センサは物体から放射される赤外線エネルギ ーを検知するので、昼夜の区別なく物体の存在や温度 の情報を非接触で得ることができる.この特徴から家 電製品,防犯・防災,自動車など様々な分野で活用さ れている.赤外線センサは量子型と熱型に大別され, 高感度・高解像度を実現させた赤外線イメージセンサ として,1980年代から狭バンドギャップ半導体や PtSi

- \* 材料技術部 電子デバイスグループ
- \*\* 平成 13 年度客員研究員,現日本電子株式会社
- \*\*\* 立命館大学大学院
- \*\*\*\* 大阪大学大学院

ショットキバリアを用いた量子型赤外線センサが主流 の地位を占めてきた.しかしながら,冷却機を必要と するため大型で高価格,消費電力が高くなる等の欠点 がある.一方,熱型赤外線センサでは感度は量子型赤 外線センサよりやや劣るものの,冷却が不要であり, 価格,消費電力,寿命,メンテナンスの面で優位性を 有していることから最近大きな注目を集めている.熱 型赤外線センサは赤外線吸収による受光部の温度上昇 を電気信号に変換するが,その方式は焦電型<sup>0</sup>,サー モパイル型<sup>0</sup>,抵抗ポロメータ型<sup>0</sup>,誘電ポロメータ型 <sup>0</sup>など多岐に渡っている.

これまでに筆者らは,熱型赤外線センサの中でもと りわけ,低消費電力,構造の簡便さ(チョッパなど機 械的可動部を必要としない)を特長とし,かつ今後さ らなる高感度化が期待できる誘電ボロメータ型に注目 し、センサ材料として(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>(BST)強誘電体薄膜 を用いた赤外線イメージセンサの試作を行ってきた. 主な成果として、(1)赤外線検知用強誘電体薄膜の開 発<sup>50</sup>、(2)赤外線検知部の MEMS 加工技術による熱絶 縁構造の作製<sup>60</sup>、(3)センサ部と信号読み出し用 MOSFET 回路の一体化作製<sup>70</sup>、(4)赤外線イメージセン サを実現するための画像信号処理システムの開発<sup>809</sup> に関して得た知見を既に報告している.

今回,誘電ボロメータ型赤外線センサのセンサ材料 として,Ba(Ti,Sn)0<sub>3</sub>(BTS)強誘電体薄膜を新規に開発 し,赤外線応答特性を調べたところ,今まで以上の高 感度性を示すことが分かった.本論文では,誘電ボロ メータ型赤外線センサの構造とプロセスを概観した上 で,BTS 強誘電体薄膜の最適な成膜法,試作した赤外 線単素子センサの特性について得られた知見を報告す る.

### 2. 誘電ボロメータ型赤外線センサの原理と 試作プロセス

#### (1) 赤外線検知原理

誘電ボロメータ型赤外線センサは,赤外線吸収によ る赤外線検知部の温度変化をセンサ材料の誘電率変化 として捉え、電気信号として検出する. 図1に単画素 赤外線検出回路を示す.容量 - 容量直列分割回路とな っており,赤外線検知用キャパシタ(容量)と参照用キ ャパシタに振幅が等しく互いに位相を反転させた1対 の正弦波電圧を印加する.赤外線未照射時に赤外線検 知用キャパシタと参照用キャパシタの電気容量が等し くなるように作製すると,赤外線照射時に赤外線検知 用キャパシタの容量変化が生じ出力電圧が得られる. 同出力電圧はソースフォロワ回路により低インピーダ ンス化される.上記より,誘電ボロメータ型赤外線セ ンサではわずかな温度変化に対しセンサ材料の誘電率 が大きく変化することが感度向上のための重要なポイ ントであることが分かる.なお、本研究では赤外線検 知用キャパシタと参照用キャパシタの誘電特性と多画 素化した際のフレームレートの関係から駆動用正弦波 電圧の振幅と周波数はそれぞれ3 V, 1 kHz とした. (2) センサ試作プロセス

筆者らは今までに BST 強誘電体薄膜を用いた赤外線 センサアレイ(現時点で最大16×16)とセンサ出力読 み出し用 MOSFET を同一チップ上に作製している.強誘 電体薄膜による MOSFET 作製プロセスラインの汚染を 防ぐため, MOSFET を作製し,その後センサ部を作製し







図2 赤外線検知部と信号読み出し用 FET の断面図 Cross sectional view of an infrared sensor

た. 試作プロセスは次の順序で行う.

(a) 信号処理回路の作製

Si 基板上に, 熱酸化膜, CVD 法による窒化シリコン 膜, 酸化膜(Si0<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si0<sub>2</sub>)を成膜した後, 画素走査用 スイッチング FET とソースフォロワ用 FET をセンサ部 と同一基板上に作製する. 一般に集積回路を作製する 際, Si0<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si0<sub>2</sub> を成膜することはないが, 後述す るように赤外線検知部を熱絶縁構造とするために必要 となる.

(b) 異方性エッチング

赤外線検知用キャパシタ部を熱絶縁構造にするため, Si 基板の裏面から TMAH(水酸化テトラメチルアンモニ ウム)水溶液で異方性エッチングを施す.ただし,この 後のプロセス上のハンドリングを考慮して,赤外線検 知用キャパシタ下部の Si 層の厚みを 50 μm 程度残し ておく.

(c) センサ形成

RF マグネトロンスパッタリング法により Pt/Ti を成 膜し, リフトオフ法により下部電極・配線を形成する. 次にセンサ材料である強誘電体薄膜を成膜・パターニ ングし,その後,下部電極と同様に Pt/Ti を成膜しリ フトオフ法により,上部電極・配線を形成する. (d) RIE エッチング

赤外線検知用キャパシタ下部において異方性エッチ

ングで残しておいた Si 層を RIE エッチングにより除去 する.したがって、図2に示すように赤外線検知用キ ャパシタは Si0<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si0<sub>2</sub>の厚み1 µmの多層構造上 にあり、膜全体としてストレスが最も小さくなるよう に形成する.一方、参照用キャパシタは Si パルク上に あるため、赤外線検知用キャパシタは参照用キャパシ タと比較して熱容量が小さく熱絶縁構造となっている.

#### 3. センサ材料の開発

上述したように、誘電ボロメータ型赤外線センサで は赤外線検知用キャパシタが赤外線を受光した際のわ ずかな温度上昇に起因する電気容量の変化量を参照用 キャパシタの電気容量と比較して電気信号として出力 する。したがって、感度向上のためセンサ材料には高 い誘電率温度係数(Temperature Coefficient of Dielectric constant: TCD)が求められる。

我々はセンサ材料としてキュリー点が室温付近にあ り、誘電率の温度依存性が大きいことが期待できる BST 強誘電体薄膜に注目しセンサの試作・評価を行ってい る<sup>5)</sup>. BST 薄膜の成膜法として当初レーザーアプレーシ ョン法を採用した<sup>10)</sup>. レーザーアプレーション法は化 学量論組成のコントロールが容易,成膜温度の低減化 可能などの長所を有している一方,成膜面積が小さい ことや均一性に問題があった.そこで、赤外線センサ の多画素化に際し成膜法を Metal Organic Decomposition (MOD)法に変更した. MOD 法は成膜の大面積化にも対応 可能,均一性・再現性が良好および化学量論組成のコ ントロールが容易などの長所を有する. MOD 法により 成膜した BST 薄膜では TCD として 1.0 %/K (at 20 ℃) を得たが、人体検知レベル(約 0.5 mW/cm<sup>3</sup>)には至らず、 感度不足は否めなかった.

そこで今回,より高い TCD を有する新規のセンサ材 料として Ba (Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)0<sub>3</sub> 強誘電体薄膜に注目した.この 薄膜はペロプスカイト型構造をもち,0.10<x<0.20 に おいて菱面体晶系(強誘電相)から立方晶系(常誘電 相)へ相転移するキュリー点が室温付近にあり,キュ リー点近傍で TCD が大きいことが期待できる<sup>111</sup>.キュ リー点は BTS の組成を変化させることにより調整可能 であり,本研究ではキュリー点が 20 ℃近傍と予想さ れる Ba (Ti<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>)0<sub>3</sub> (BTS15)を成膜し,その特性を 評価した.

成膜時の乾燥処理・仮焼成温度は熱重量分析と示差 熱分析から決定した.示差熱分析では 97 ℃に吸熱ピ ーク,350 ℃と 370 ℃に発熱ピークが見られ,熱重量 分析では吸熱ピーク付近で 80 %以上の重量の減少が見 られた.これらの結果は 97 ℃で溶媒が蒸発し,350 ℃, 370 ℃で熱分解,結合反応が起きていることを示唆し ている.評価用基板は Pt/Ti/Si0,/Si 基板とした.成 膜条件の最適化を図り最終的に成膜プロセスを下記の ようにした.

- 評価用基板上に MOD 溶液を 1500 rpm, 20 sec
  でスピンコート
- ② 乾燥処理(250 ℃、10 min)
- ③ 仮焼成 (450 ℃、10 min)
- ④ ①~③を5回繰り返す毎に(5層毎に)
  ミッドアニール(800 ℃、10 min)

⑤ 20 層堆積後,本焼成(800 ℃、30 min) 当初,スピンコートは大気中で行っていたが,MOD 溶 液が大気中の水分により分解されるため,BTS15 薄膜 表面に斑点模様ができ,さらに表面段差が100 nm 程度 もあり,センサへの応用は困難な状態であった。そこ で,スピンコートを N<sub>2</sub>雰囲気で行ったところ,均一で クラックのない BTS15 薄膜(20 層、厚み 500 nm)が得 られた。



図3 BTS15 薄膜の XRD パターン XRD pattern of BTS15 film on Pt/Ti/SiO,/Si.



図4 BTS15 薄膜の P-E ヒステリシス特性 P-E hysteresis loop of BTS15 film on Pt/Ti/Si0,/Si.

図3に XRD パターンを示す. 同図より, BaOx などの ピークは見られず, 鋭い BTS のペロブスカイト(110) 配向が優先的に出現していることが分かる. したがっ



図5 BTS15薄膜の電気容量(比誘電率)の温度依存性 Temperature dependence of capacitance (relative dielectric constant) of BTS15 film.

て,800 ℃の本焼成で十分に BTS15 薄膜がペロブスカ イト型構造に結晶化できていることが確認できた.な お,Scherrer の式<sup>120</sup>からグレインサイズが40 nm 程度 と算出でき,SEM による BTS15 薄膜の表面観察結果と ほぼ一致した.

図4に、ソーヤ・タワー法<sup>13)</sup>により測定した分極(P)-電界(E)ヒステリシス特性を示す.若干のヒステリシス を示しており、残留分極 Pr と抗電界 Ec は、それぞれ 1.1 μC/cm<sup>2</sup>、24 kV/cm と決定した.

さらに、LCR メータと恒温槽を用いて BTS15 薄膜の 電気容量の温度依存性を測定し、比誘電率の温度依存 性、TCD を評価した.図5に、BTS15 薄膜の電気容量(お よび、これから算出した比誘電率)の温度依存性を示 す.20 ℃から温度が上昇するに伴い、電気容量(比誘 電率)が単調減少することが分かった.強誘電体のバ ルクセラミックスではキュリー点近傍で誘電異常が起 こり、誘電率の温度変化が大きくなることが知られて いるが、薄膜化した場合キュリー点を決定するのは困 難な場合があり、今回も不可能であった.

図5に示した比誘電率の温度依存性からTCDを評価 したところ,温度範囲20~50℃においてTCDは2.7 ~0.8 %/Kとなった.誘電ボロメータ型赤外線センサ は基本的には室温(20℃付近)使用なので,2.7 %/Kと いう高いTCDで動作可能であり,今までのBST 薄膜を センサ材料にした誘電ボロメータ型赤外線センサより も高い感度が期待できる.

なお,今回の BTS15 薄膜のグレインサイズは XRD パ ターンと SEM による表面観察結果から 40 nm 程度と算 出したが,BTS バルクセラミックスのグレインサイズ が 4~6 μm 程度であることから,同薄膜のグレインサ イズはまだまだ小さく,グレインサイズ効果によりバ ルクセラミックスと比較して強誘電特性を示しにくい ことが考えられる<sup>14)</sup>.したがって,グレインサイズを



図 6 BTS15 薄膜を用いた赤外線単素子センサ Photograph of a fabricated IR detector with BTS15 film capacitor.



図7 赤外線センサ出力信号処理系 Experimental setup for measuring output voltage of IR sensors.

より大きくするよう成膜方法の最適化をすれば,今後 さらに高い TCD が得られると考えられる.

#### 4. 赤外線応答特性

前述したように、今までに BST 薄膜を用いて誘電ボ ロメータ型赤外線センサアレイの試作を行っているが、 今回はより高い感度が期待できる BTS15 薄膜に注目し MOD 法による成膜の最適化を行い、赤外線単素子セン サを試作した.本節では、試作した赤外線単素子セン サの赤外線応答特性の評価方法・結果について述べる. (1) 応答特性評価方法

BTS15 薄膜を用いて試作した誘電ボロメータ型赤外 線単素子センサを図6に示す.従来のBST 薄膜では上 部電極としてPt/Tiを用いていたが,BTS15 薄膜では 密着性が悪くパターニングが困難であったためRFマ グネトロンスパッタリング法により成膜したAI電極 を用いた.赤外線検知用キャパシタと参照用キャパシ タの面積は200×200 μm<sup>2</sup>とした.

赤外線センサの赤外線応答特性評価では、赤外線源 として黒体炉を用い、その温度を制御することで赤外 線の入射パワーを調整した.黒体炉から22 cm離して



図8 BTS15 薄膜を用いた赤外線単素子センサの 出力電圧の黒体炉温度依存性

Output voltage of a fabricated IR detector as a function of temperature of blackbody radiator.

Ge レンズ(bandwidth: 3~5  $\mu$ m, focal length: 21 mm, aperture: f/l. 2)を設置し、シールドボックス内に固 定した赤外線センサに焦点を合わせた.

図?に赤外線センサ出力信号処理系を示す.ファン クションジェネレータを用いて,振幅3V,オフセッ ト1.5V,周波数1kHzの位相を反転させた正弦波電 圧を,赤外線検知用キャパシタと参照用キャパシタに それぞれ印加する.理想的には両キャパシタの電気容 量が等しければ赤外線未照射時に出力電圧は生じない が,実際には電気容量や抵抗成分等が微小ながらも異 なり若干のオフセット出力電圧が発生するため,検知 用キャパシタに印加する電圧の振幅と位相を微調整し 赤外線未照射時の出力が最小になるようにする.出力 電圧はJFETを使ったソースフォロワ回路により低イ ンピーダンス化され,ロックインアンプで1kHzのパ ンドパスフィルタを介して増幅された後,オシロスコ ープで観測される.

オシロスコープで観測される出力波形は強誘電体薄 膜の歪み等に起因すると考えられる2 kHz の髙調波が 支配的であるため、オシロスコープに内蔵されている 高速フーリエ変換(FFT)機能により1 kHz の出力成分を 抽出し数値化する.

(2) 評価結果

図8に、BTS15 薄膜を用いた誘電ボロメータ型赤外 線単素子センサの出力電圧の黒体炉温度依存性を示す. 同図より、黒体炉温度の昇温時と降温時の出力電圧が ほぼ一致し、安定した赤外線応答特性が得られること が分かる.また、黒体炉温度が50~60 ℃の時にも出 力信号が確認できることより、人体検知レベルに近づ いたことが実証できた.

センサ性能評価指数である電圧感度 Rvは150 V/W,

また測定系の雑音電圧 Vn が約 100 nV であることから 比検出能 D'は 3.5×10<sup>8</sup> cmHz<sup>1/2</sup>/W とそれぞれ算出され た.これらの値は焦電センサ,抵抗ボロメータ型セン サで現在までに報告されている値に近くなっている.

なお、試作センサの赤外線検知部の表面が AI 上部電 極であり光沢をもっているため、照射された赤外線は わずかしか吸収されていない.したがって、TCD とし て3 %/K 弱を示す BTS15 薄膜の本来の性能を生かしき れていないと考えられる.以上より、赤外線吸収膜の 採用、さらにグレインサイズ効果を考慮した BTS 薄膜 の改良により、今後のさらなる髙感度化が期待できる.

#### 5.まとめ

筆者らは誘電ボロメータ型赤外線センサに注目し、 (1)センサ材料としての高い TCD を示す強誘電体薄膜、(2) MEMS 技術を利用したセンサ構造、およびセンサ部と信号処理用 MOSFET の一体化したチップの作製プロセス、(3)赤外線センサを多画素化する際に必要なシステムについて主に研究開発を行ってきた。

今まではセンサ材料として BST 強誘電体薄膜を採用 していたが感度不足は否めなかった.今回は BTS 強誘 電体薄膜という新規材料を見出し,成膜法として MOD 法を採用し最適化を行った結果,2.7 %/K (at 20 ℃) の高い TCD を得ることができた.同薄膜を用いた赤外 線単素子センサを試作し,応答特性を調べたところ, 電圧感度 Rvは150 V/W、比検出能 D<sup>\*</sup>は3.5×10<sup>8</sup> cmHz<sup>1/2</sup>/W となり,人体検知レベルに近づいたことが確認できた. 今後,赤外線吸収膜の採用,センサ材料の改良により, 飛躍的な高感度化が実現できる可能性がある.

#### 参考文献

- R. Takayama, S. Fujii, A. Tomozawa, T. Deguchi and T. Hino, Sensors and Actuators, A21, 508 (1990)
- I. H. Choi and K. D. Wise, IEEE Trans. Electron. Devices, ED-33, 72 (1986)
- A. Tanaka, S. Matsumoto, N. Tsukamoto, S. Ito, T. Endoh, A. Nakazato, Y. Kumazawa, M. Hijikawa, H. Gotoh, T. Tanaka and N. Teranishi, Transducers'95 Eurosensors IX, 632 (1995)
- M. A. Todd, P. A. Manning, P. P. Donohue, A. G. Brown and R. Watton, Proc. SPIE, 4130, 128 (2000)
- 5) H. Zhu, M. Noda, T. Mukaigawa, H. Xu, K. Hashimoto

and M. Okuyama, T. IEE Japan, 120-E, 12, 554 (2000)

- M. Noda, R. Kubo, H. Tanaka, T. Mukaigawa, K. Hashimoto and M. Okuyama, Sensors and Actuators A, 77, 39 (1999)
- H. Xu, K. Hashimoto, T. Mukaigawa, H. Zhu, R. Kubo, T. Usuki, H, Kishihara, M. Noda, Y. Suzuki and M.Okuyama, Proc. SPIE, 4130, 140 (2000)
- M. Noda, K. Inoue, M. Ogura, H. Xu, S. Murakami, H. Kishihara and M. Okuyama, Transducers'01, 564 (2001)
- 9) 村上修一, 宮本哲雄, 井上幸二, 野村哲男, 小倉 盛生, 岸原弘之, 野田実, 奥山雅則, 電気学会 E 準部門総合研究会、MSS-01-19 (2001)

- H. Xu, H. Zhu, K. Hashimoto, T. Kiyomoto, T. Mukaigawa, R. Kubo, Y. Yoshino, M. Noda, Y. Suzuki and M. Okuyama, Vacuum, 59, 628 (2000)
- M. Tsukada, M. Mukaida and S. Miyazawa, Jpn. J. Appl. Phys., 35, 4908 (1996)
- 12) 例えば, H. P. Klug et al., X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials (NEW YORK), JOHN WILEY & SONS, INC, 491 (1954)
- 13) 例えば、犬石嘉雄、中島達二、川辺和夫、家田正 之、誘電体現象論、154-156、電気学会(1998)
- 14) K. K. Deb, Mat. Res. Soc. Proc., 360, 127 (1995)