

微小熱流計測のための極薄 HfO₂ 薄膜焦電センサの開発

国立研究開発法人産業技術総合研究所エレクトロニクス・製造領域 研究員 宇佐美 潤

1. はじめに

IT 化の進展に伴い、コンピュータからの廃熱は処理性能や電力消費の両面において大きな課題となっている。これらの課題に対応するためには、熱の正確な計測・評価がますます重要になっている。そのため、高速かつ高感度に熱を検出できるセンサの開発が求められている。

温度を測定には、プラチナ(Pt)抵抗体などの温度で電気抵抗が変化する素子が用いられることが一般的である。しかし、電気抵抗を測定するために印加する電流によって発生するジュール熱が、微小な温度変化や熱流の測定の妨げとなる。そこで、本研究では強誘電体薄膜の焦電効果に着目した。

焦電効果とは、誘電体の温度が変化した際に分極が変化する現象であり、キャパシタ構造として回路に接続することで、焦電効果による表面電荷の変化を焦電流 (I_p) として測定することができる。焦電流の大きさは焦電係数 (Π)、キャパシタ電極面積 (A)、温度の時間変化 (dT/dt) に比例し、

$$I_p = \Pi A \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq.(1)}$$

で与えられる。焦電素子を微細化して空間分解能を高める応用を考えると、面積を小さくしても焦電係数や温度変化を大きくすることで、センサの感度を向上させることができる。特に、薄膜の面直方向の熱緩和時間は厚さの 2 乗に比例するため、膜を薄くすることで感度と応答速度を向上させることが可能である。

焦電係数の測定には、間接法、パルス法、交流法などがある。間接法は、焦電係数を残留分極の温度依存性から求める方法であるが、薄膜では基

板との熱膨張差による圧電効果といった二次的な効果を見逃さず、正確な評価が難しい。次にパルス手法とはパルスの温度を変化させてその時の焦電流を測定するものであるが、測定感度を十分に大きくするためにはレーザーによる高速な温度上昇などを利用する必要があり、実験的な障壁が高い。また、トラップされた電荷が温度変化によって流れる、熱刺激流と焦電流を区別することができない。一方、サイン波的に試料温度 ($\Delta T = \Delta T \sin \omega t$) を変化させ交流手法では、試料温度変化に追従する熱刺激流に対して、焦電流

$$I_p \propto dT/dt = \Delta T \omega \cos \omega t \quad \text{Eq.(2)}$$

が時間微分のため位相差 $\pi/2$ 生じ、これらを区別することができる。

焦電センサに薄膜を使用することが有効であるものの、薄膜は基板に比べて熱容量が小さいためにその温度を測定することは容易でなく、焦電係数の正確な評価は容易ではない。基板と薄膜が十分緩和するような条件では、温度変化が緩慢なため焦電流は小さくなり、計測が難しい。このジレンマを解決するために、本研究では、強誘電体薄膜上に微細加工で局所加熱ヒーター兼温度計を作製し、基板全体を温めることなく焦電流を効率よく測定した(先行研究^[1]を参考にした)。

本研究では極薄 10 nm 厚でも強誘電性を示すことが最近報告された HfO₂ の応用を見据えた研究であったが、HfO₂ 薄膜では本測定デバイス作製時に面積が大きいことによるリークが発生してしまい、デバイスサイズを小さくするように改良中である。

一方、テスト測定を行った Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (以下 PZT) 薄膜において、新しい観点での焦電係数

向上に関する知見を得ることができたので、詳細を報告する。

2. 交流法による焦電流の直接測定

ここでは、焦電係数測定のための先行研究がある PZT 薄膜を使用した。

2.1. 基板温度変化による焦電流測定

まずは、温調プローブシステムを用いて、基板を含めた試料温度を 0.01 Hz で変化させ、電極から発生する焦電流を測定した (Fig.1)。この温度変調に対して、位相が $\pi/2$ だけずれた焦電流が観測された。焦電係数は $-120 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ であった。

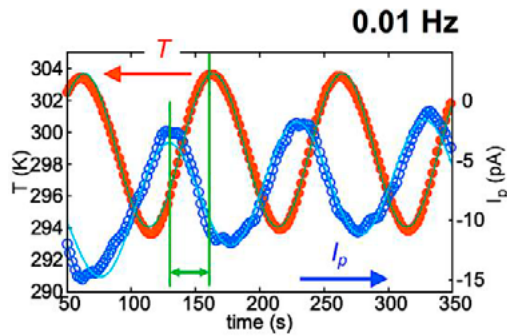


Fig. 1 基板を 0.01 Hz で温度変化させ、焦電流を測定した時の時間変化。

2.2. 3ω 法による焦電流測定

次に、微細加工により PZT 薄膜キャパシタ (Ti/Pt/PZT/Pt/Ti) 上に絶縁 SiO_2 膜を介して、ヒーター兼温度計として利用する Pt/Ti 薄膜を成膜し、リフトオフによりパターン形成した (Fig.2)。

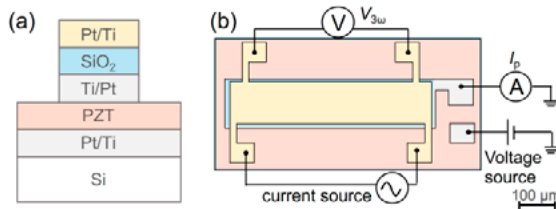


Fig. 2 3ω 法による焦電流測定試料の(a)断面概要図と(b)上からみた測定のイメージ図。

ヒーター部 (電気抵抗 $R = R_0$) に交流電流 $I = I_0 \sin(\omega t)$ を印加した。Fig. 3 に示すように周波数を増加させることで、焦電流は大きくなり、基板も含めた 0.01 Hz 温調では pA オーダーだった信号が、100 nA オーダーまで増大した。

以下では、温度変調と焦電流の関係について述べる。まず、ヒーター部に電流を印加することでジュール発熱

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= RI^2 = R_0 I_0^2 \sin^2(\omega t) \\ &= \frac{R_0 I_0^2}{2} \{1 - \cos(2\omega t)\} \end{aligned} \quad \text{Eq.(3)}$$

が発生する。それに伴い PZT 薄膜は温度が周波数 2ω で変調され、その成分 ΔT は係数 Z 、位相差 φ を用いて

$$\Delta T = -\frac{R_0 I_0^2 Z}{2} \cos(2\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.(4)}$$

で記述できる。それに伴い、ヒーター部の電気抵抗も 2ω で変調され、その成分 ΔR は温度係数 α を用いて、 $\Delta R = R_0 \alpha \Delta T$ と書ける。ここで、ヒーター部には周波数 ω の電流を印加しており、 $\Delta V = \Delta RI$ の変調電圧がロックインアンプで測定可能である。特に、 2ω と ω の合成による 3ω の成分 $V_{3\omega}$ は

$$V_{3\omega} = -\frac{R_0^2 I_0^3 Z \alpha}{4} \sin(3\omega t + \varphi + \pi) \quad \text{Eq.(5)}$$

で得られる。

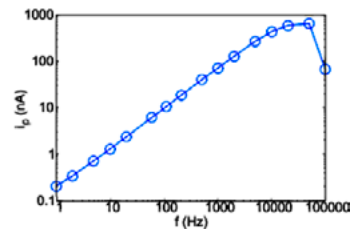


Fig. 3 3ω 法での焦電流の印加電流の周波数依存性。

また、焦電流もキャパシタンス電極間をロックインアンプで測定することで、

$$I_p = \Pi A \omega R_0 I_0^2 Z \sin(2\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.(6)}$$

を得ることができる。

ここで、 $V_{3\omega}$ を測定することで温度変調がわかるので、Eq.(5)、(6)より焦電係数を求めることができる。また、位相の情報から、熱刺激流と区別することができる。本手法で得られた焦電係数は、基板温度変化による焦電流測定で得られた値と一致した。

3. 非対称な焦電流

3ω 法による焦電流測定の利点として、(A)位相情報から熱刺激流などのノイズを除去できること、(B)周波数を上げることで焦電流の信号強度が増加し、S/N比を改善できることが挙げられる。これらの特性を利用した測定として、焦電流の電圧依存性、ヒステリシスカーブの測定がある。

従来、バルク材料や基板の拘束を受けない膜材料において、焦電係数は残留分極に比例するものと理解されていた。一方、基板に拘束された強誘電体薄膜では、分極が反転しない「非反転分極」に起因する焦電効果が観測されている^[2]。一般的な分極ヒステリシスカーブ測定では、分極反転に伴う電荷移動のみを測定するため、そのような非反転分極の影響は検出できない。これに対して、本研究では、分極量に相当する焦電流を直接検出するため、電圧依存性、ヒステリシスカーブには非反転分極の影響も反映する。

Fig. 4は、膜厚 $1 \mu\text{m}$ のモルフォトロピック相境界組成 (Zr:Ti = 48:52) の PZT 薄膜^[3]に対して、上および下向きに DC 電圧印加時間を段階的に増加させた時の分極および焦電ヒステリシスカーブを示している。

初期段階 (1 s 印加) では、焦電ヒステリシス

カーブは下向き分極状態が強く、基板に拘束される薄膜では非反転分極が存在することが示唆された。さらに電圧印加時間の増加に伴い、焦電ヒステリシスカーブは電圧印加方向に依存して非対称に拡大し、DC 電場によって非反転分極が增強されていることが確認された。

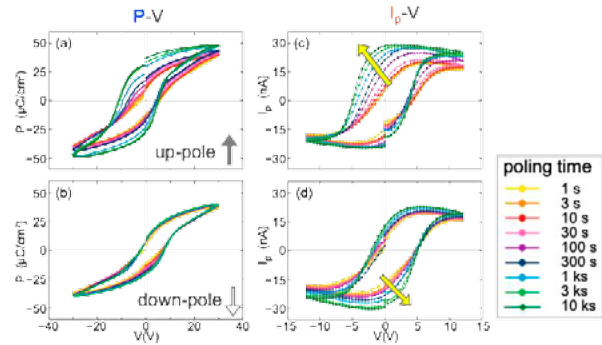


Fig. 4 面直上、下向きに DC 電圧印加時間を増やしながら分極処理を行った時の分極および焦電ヒステリシスカーブ。

ここで、0 V での上向き (+)、下向き (-) の焦電流 $I_{p,r\pm}$ は、反転分極 (s) と非反転分極 (ns) の寄与、 $I_{p,r,s}$ 、 $I_{p,r,ns}$ の和として表すことができる：

$$I_{p,r\pm} = I_{p,r,s} + I_{p,r,ns} \quad \text{Eq.(7)}$$

この関係を用いて、各電圧印加時間での反転、非反転分極の寄与をプロットしたのが Fig. 5 である。反転分極の寄与に加え、非反転分極の寄与も印加電圧時間の増加に伴い増加した。これらの結果は以下の重要な示唆を与える。

- 1) これまで焦電係数はその分極方向依存性は着目されていなかったが、基板上的の薄膜など反転対称性が破れている試料では、上下方向での非対称性が無視できない。
- 2) 一般的な分極測定では非反転分極の影響は検出できないため、焦電流の直接測定が分極状態の有効な検出手法となる。

- 3) 焦電センサなどでは分極反転を伴わない動作が一般的であり、一方向の特性を最大化する設計が望まれる。DC 電圧印加などを使い材料を準備することが有用である。
- 4) 非反転分極は反転分極と同程度の寄与を持つ可能性があり、今後の材料開発として、積極的に非反転分極を利用するような設計が有効である。

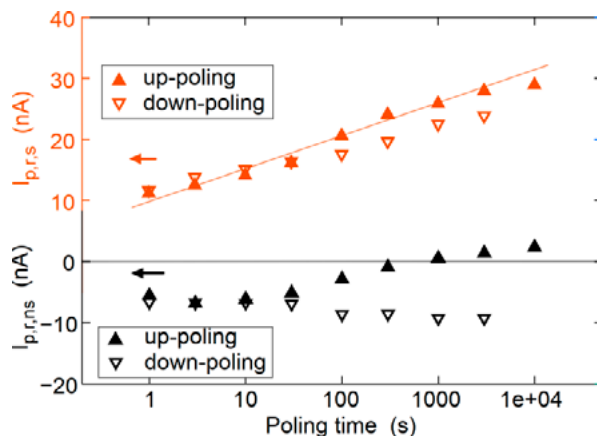


Fig. 5 上下向きの DC 電圧印加時間に対する反転、非反転分極による焦電流への寄与。

4. 結論

本研究では、3 ω 法を用いた薄膜試料への局所加熱による高精度な焦電係数の直接測定手法を確立した。PZT 薄膜を用いた実験において、従来の基板全体を加熱する低周波温調法と比較して、数桁大きな焦電電流の検出に成功した。

さらに、この手法を応用して焦電ヒステリシスカーブを測定し、これまで見過ごされていた分極方向に依存した焦電係数の存在を明らかにした。特に、非反転分極の寄与が焦電応答に大きく影響することが示され、これは強誘電体薄膜の設計や最適化に新たな指針を与える。本成果は、焦電材料の物性理解を深めるとともに、分極制御による焦電特性の高性能化に寄与し、今後の材料開発や熱センサへの応用展開に貢献するものである。

5. 参考文献

- [1] S. Pandya *et al.*, “Direct Measurement of Pyroelectric and Electrocaloric Effects in Thin Films,” *Phys. Rev. Appl.* **7**, 034025 (2017).
- [2] S. W. Smith *et al.*, “Thickness scaling of pyroelectric response in thin ferroelectric $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ films,” *Appl. Phys. Lett.* **113**, 182904 (2018).
- [3] T. Kobayashi *et al.*, “Effect of multi-coating process on the orientation and microstructure of lead zirconate titanate (PZT) thin films derived by chemical solution deposition,” *Thin Solid Films* **489**, 74 (2005).

6. 本研究に関わる成果発表

6.1. 論文発表

- ・ J. Usami, Y. Okamoto, H. Inoue, N. Makimoto, T. Kobayashi, H. Yamada, “Directional enhancement of pyroelectricity in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Films by DC poling,” *Applied Physics Letters* **126**(9), 092902 (2025).

6.2. 学会発表

- ・ 宇佐美 潤, 山田 浩之, “薄膜強誘電体の焦電効果の直接測定”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本, 2023 年 9 月.
- ・ 宇佐美 潤, 岡本 有貴, 井上 悠, 小林 健, 山田 浩之, “分極処理による強誘電体薄膜の焦電と電気熱量効果への効果”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2024 年 9 月.
- ・ Jun Usami, Yuki Okamoto, Hisashi Inoue, Takeshi Kobayashi, Hiroyuki Yamada, “Pyroelectric Effect Enhancement by Poling in PZT Thin Films”, *FerroSchool2024*, Ljubljana, 2024 年 11 月.
- ・ Jun Usami, Yuki Okamoto, Hisashi Inoue,

Takeshi Kobayashi, Hiroyuki Yamada, “Poling Effect on Pyroelectric Effect in Ferroelectric Thin Films”, 2024 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, 2024 年 12 月.

7. 謝辞

本研究は、島津科学技術振興財団による助成金の支援を受けて実施されました。学位取得後かつ新しい研究分野での挑戦でしたが、ご支援により論文出版まで至ることができ大変感謝申し上げます。