

# ZnO 半導体の基礎的物性

Electrical Properties of ZnO Semiconductor

安達 芳夫\*・生駒 俊明\*・仁田山 晃寛\*

Yoshio ADACHI, Toshiaki IKOMA and Akihiro NITAYAMA

## 1. はじめに

省資源技術の重要性は1974年に始まった石油危機以来、世の中で強く意識され始めた。その経緯を考えると省資源のもつ狭い意味は、石油の節約であり、効率利用でありかつその代替品の開発であるといえよう。しかしより一般的には、省資源技術という時、すでに利用されている資源のより効果の利用を図る技術であり、また未利用で地球上に豊富にある資源を新たに利用する技術を指すと考えられる。

エレクトロニクスの過去四分の一世紀の発展を見るとトランジスタの発明により実現した半導体デバイス・集積回路の出現と、それによって初めて可能となった大型電子計算機の利用が最も大きな技術革新といえる。トランジスタの発明は、電子管の機能をわずか数100ミクロン角のシリコン片の中で実現させたが、今日では数ミリメートル角のシリコン片中に $10^4$ 箇のトランジスタが作りつけられ、数年前に1つの部屋を占拠していた電子計算機が、現在では卓上型に変身している。これらの電子機器の寿命は従来に比し飛躍的に増加し、小型高信頼化、長寿命化の点で電子機器の固体化は、資源の有効利用に貢献してきた。

一方電力機器も高性能磁性材料や絶縁材料の開発によって小形化が進行し、また電力の送配電にも超高圧化が進み、より少ない資源の消費でより効率的なエネルギーの分配を可能ならしめている。これらの技術は経済が大きく発展している時期にあっては、省資源技術というよりもむしろ知識・技術集約産業の発展を通じて経済生活を豊かにする技術としてとらえられてきたが、一定の経済発展の枠組の中では、資源の効率利用という形で省資源に寄与する重要な技術となる。特に電力系統・機器の高信頼・長寿命化は、それ自身の性能の向上と同時に、避雷器やサージアブソーバのような保護機器の高性能化が必要となる。従来避雷器には、SiCを用いた非線型素子(特性要素)と空隙(ギャップ)を直列接続したものが用いられてきたが、1968年にZnOを主成分とする新し

い非線型素子(バリスタ)が発明され<sup>1)</sup>この分野では、40年間に亘って使用されてきたSiCを駆逐し、新しい高性能の避雷器が実用化されつつある。

ZnOバリスタは、サージアブソーバとして理想的な電流-電圧特性をもつため、ギャップが不要となり、またエネルギー吸収能力が従来のSiCに比して約4倍も大きいいため素子寸法を小さくでき、避雷器全体として大幅に小形化することができる。その1例を表1に示す<sup>2)</sup>重量にして従来の1/2~1/3の小形化が達成されている。また制限電圧は、素子の厚みを変化させることによって任意に変変であり、また積み重ねによっても自由に制御できる特長を有しているため、低電圧から高電圧のものが製作可能である。

ZnOバリスタは、電子機器の保護回路としても利用され得る。特に通信のデジタル化や電子交換が普及するに従い集積回路が電氣的環境の悪い場所に使用されることが予測され、これら集積回路を外部誘導雷から防護する必要が生じてくる。この目的にもZnOの非線型素子は有効に利用されると考えられる。

このようにZnOバリスタは、実用化が進んでいるにも拘らず基礎的物性が不明である。例えば非線型を示す電気伝導機構の説明も未だ十分でなく、また応答速度等についてもその限界が明らかにされていない。本研究ではZnOバリスタの電気伝導機構を明らかにし、名添加物がどのような働きをもっているか、また、その応答速度がどこまで速くなりうるかを調べて、さらにZnOバ

表1 ZnOバリスタ応用によって小形化した避雷器の1例(碍子形)

定格電圧 (kV)	寸 法		重量(kg)
	新 形	従来形	新 従来
98	200φ×1080H	310φ×1600H	75 150
196	315φ×2360H	370φ×3600H	250 620
266	315φ×3040H	370φ×5000H	310 810

(三谷：昭53年電気四学会連大1-65(1978)より)

\*東京大学生産技術研究所 第3部

リスタの広い応用を図ろうとするものである。

2. 製法と微細構造

ZnOバリスタの製造方法を図1に示す。ZnOにBi, Cr, Sb, Mn, Co等を添加物として加え、混合、造粒して焼成し、さらに7~800℃でガラス拡散させた後、両面に銀ペイントを塗布して7~800℃で焼付け、電極をとる。電気伝導特性は、添加物の成分比、焼成温度によって異なり、製品としては最も非線形性の大きい成分比、焼成温度を選んでいる。焼成温度は通常1250~1350℃で、成分比は、製造場所によって若干異なる。

表面をHClでエッチングし走査型顕微鏡で撮った写真を図2に示す。ZnO単結晶粒の周辺にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の薄い層(粒界面層)が存在し、ZnO結晶粒を均一に覆っている構造をもっている。また部分的にスピネル構造をもつ粒子が存在し、オーージュ分光等の測定によってZn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>であることが判明している。<sup>3)</sup> ZnO粒の大きさは焼成の条件によって異なるが、数ミクロン前後である。

各相領域に含まれる不純物は、やはりオーージュ分光測定によって調べられており、ZnO中にはCo, Mnが含まれ、スピネル相中にはCo, Mn, Cr等が含まれている。<sup>3)</sup> 電気伝導特性は、ZnO単結晶が、50Å以下の極めて薄い粒界面層を介して繋がっている構造に起因している。

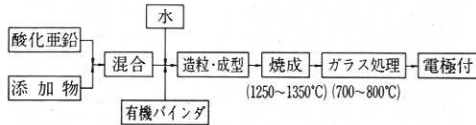


図1 製造方法

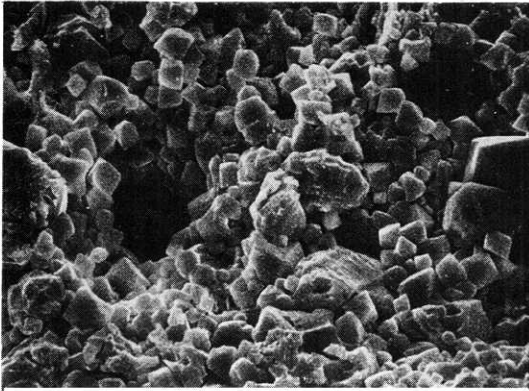


図2 表面をHClでエッチングしたZnOバリスタの走査型電顕写真

3. 直 流 特 性

ZnOバリスタの直流で測った電流-電圧特性の1例を図3に示す。強い非線形性を示す。現象論的に電流-電圧特性は、

$$I = \left( \frac{V}{C} \right)^\alpha \tag{1}$$

と表される。Iは電流、Vは電圧、C, αは素子に固有の定数である。バリスタとしてはI=1 mAになる電圧をバリスタ電圧と呼んで、一つの特性量として扱っている。しかし電流は面積に比例し電圧は厚さに比例するから、材料の特性量としてバリスタ電圧を考えるのは、余り得策ではない。(1)の代りに

$$I = A J_0 \left( \frac{V}{E_0 \cdot d} \right)^\alpha \tag{1'}$$

を用い、J<sub>0</sub>とE<sub>0</sub>を材料に特有の量ととった方が一般的な議論が可能である。(1')でAは面積、dは厚さである。

電流-電圧特性を(1')を意識して対数プロットしたものが図4である。これからV>20V(E>400V/cm)で(1')が成り立ち、α=12.8が得られる。αの値は添加物の成分比、焼結温度により変化する。αが大きいほどバリスタ特性として優れているが、Inada<sup>3)</sup>によるとαが最大となるのは、ZnO(97%)添加物(3%)で、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:2:1:1:1の時である。また焼結温度は1250~1350℃の時αは最大となる。E<sub>0</sub>は結晶粒径、粒界面層の厚さに依存すると思われるが、詳細は不明である。

ステップ状に電圧を印加すると電流は初め大きく流れ

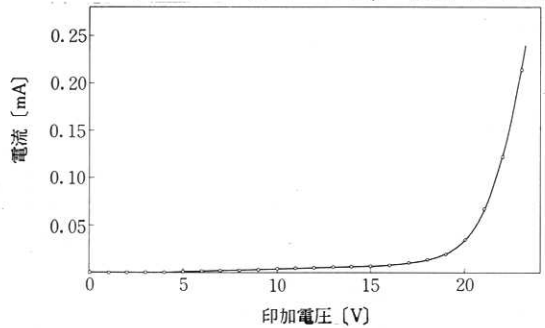


図3 直流電流-電圧特性

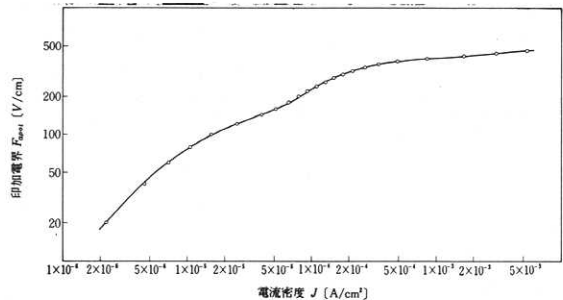


図4 直流電界電流特性

研究速報  
 ゆっくりと減少する。その1例を図5に示す。この電流減少の機構についても現在不明であるが、なんらかの分極が起こっているものと考えられる。

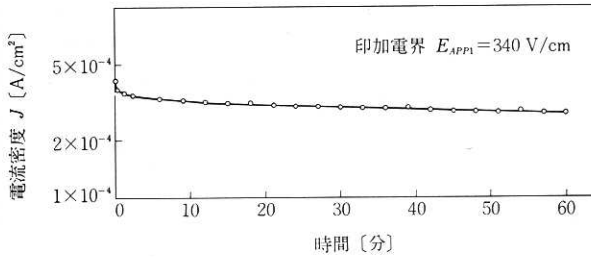


図5 ステップ状電圧印加時の電流減衰特性

バリスタ素子の容量を測定すると異常に大きい値を示すとともに印加電圧依存性を示す。その1例を図6に示す。V = 0でのCから求めた実効的比誘電率は816となり、ZnOの比誘電率に比べて極めて大きな値である。このこともまた分極が起こっていることを示唆している。さらに電圧の上昇とともにCが減少しているのは、半導体中の逆バイアスされた接合に類似の空間電荷領域が形成されているものと思われる。

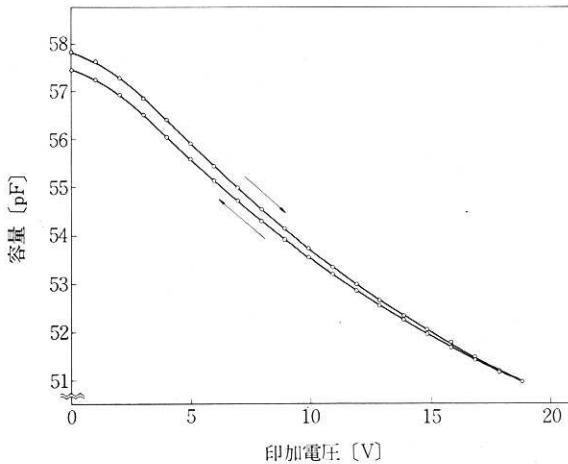


図6 容量の印加電圧依存性

4. パルス電圧応答特性

バリスタの応答特性が速いことは、急峻な立ち上がりをもつサージに対しても保護特性を有することになり、重要な条件となる。現在その応答特性については、3の実験結果の報告があるのみで明らかにされていない。そこで、図7に示すようなマイクロストリップ回路によってパルス電圧応答特性を調べた。バリスタは通常の大さきよりも小さく、2 mm × 2 mm角に切り出し、マイクロストリップ線路に寄生要素が小さくなるように直接マウントされている。

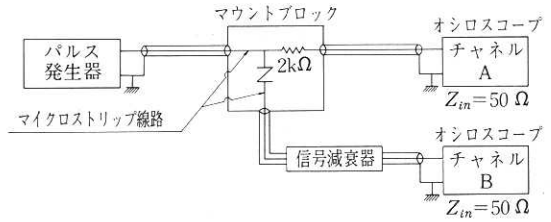
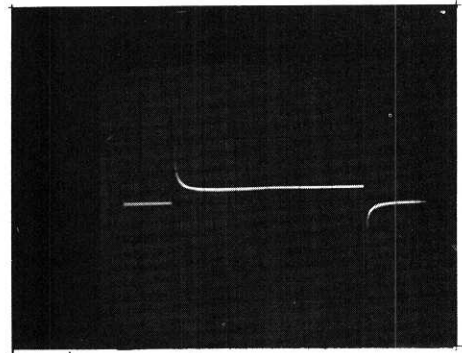
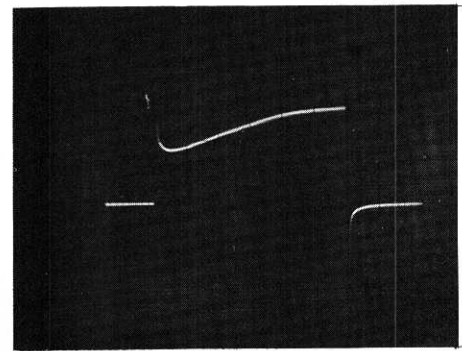


図7 パルス電圧応答測定回路。



a. V < 21 [V]



b. V ≥ 21 [V]

図8 パルス応答電流波形

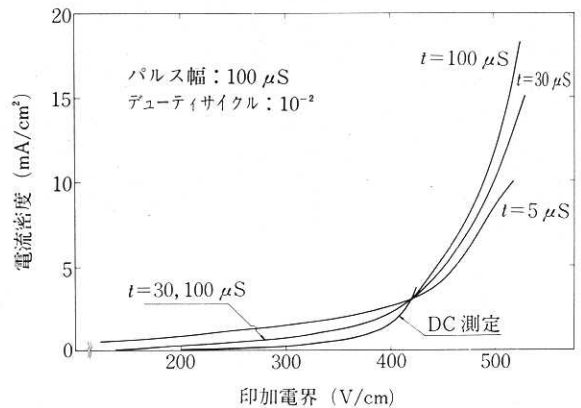


図9 パルス測定によるI-V特性

電圧・電流波形の例を図8に示す。電圧が小さい間は電流はパルス内で減少する。この減少電流は、RCの時定数(5.7nsと見積られる)よりも遅く、試料に固有の特性と考えられる。印加電圧が上昇すると、パルスの後縁で上昇する電流が観測される(図8b)。パルス印加後ある時刻でとった電流と電圧の関係を示すと図9のようになる。V < 21 Vではtが短いほど電流は大きい。V > 21 Vでこの傾向が逆転する。すなわち早い時点での電流-電圧特性のαは小さくなり、バリスタ特性としては悪くなる。したがって速い立ち上がりのサージ電圧を吸収する為には、この特性を改善する必要がある。

5. 電流伝導機構のモデル

上述の特性を説明するためにいくつかのモデルが提出されている。大別すると図10に示した3つになる。図はZnOと粒界層のサンドイッチ構造のエネルギーバンドモデルである。同図aでは、低電圧での高抵抗特性が、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒界層によって維持されると考えるのに対し、図b、cでは、逆バイアスされたZnO中の空乏層でもっていると考えている点が大きな違いである。電流が急激に立ち上がる領域では、(a)のモデルでは、比較的導電率

の高いZnOから粒界層の伝導帯へFowler-Nordheimトンネルによって電子が注入されると考えているのに対して、(c)のモデルでは粒界層中に捕獲されていたトラップから電界放出によってZnOの伝導帯へ電子が放出される機構を考えている。どのモデルが正しいかを判断することは、現状では難しいが、高抵抗特性をZnOの逆バイアス特性で説明しようとする(b)、(c)のモデルには、少々問題があると思われる。その理由は、粒界層が絶縁体であると考えながら、(b)のように導電帯がZnOより低くなることは考え難いし、また(c)のように絶縁物と半導体との接触にショットキー障壁を考えることも無理である。また不純物を多量に含む半導体の空間電荷領域は、もれ電流(より正確には生成-再結合電流)が大きくなるはずである。

(a)のモデルの欠点は、電位降下がすべて粒界層にあるとする点で、通常の半導体構造のように、粒界層と同時に逆方向バイアスされたZnO中にも電位降下を考えねばならない(同図d)。こう考えることによって、図6に示した容量-電圧特性も説明される。同図dのモデルでも多量の不純物がどのような働きをするか、またそれらが応答特性にどのような影響を及ぼしているかという点を今後解明し、バリスタ素子の限界を明らかにしてゆく必要がある。

6. おわりに

理想的なサージ吸収特性を有するZnOバリスタは、電力機器、送電システムに応用され始め、小型・高信頼性・長寿命化に大きく寄与しつつある。特に次代の系統電圧と目されている1000kV送電の経済性に大きく寄与することが期待されており、またZnOバリスタをタンク内に直列に積み上げることによってガス絶縁変電機を極めてコンパクトに構成できる等、電力界に静かな改革をもたらしている。しかしながら、その基礎的物性については、まだ殆んど解明されていない。本稿では当研究室で行っている基礎的な実験結果について述べた。今後はさらに各種不純物の特性に及ぼす影響、高速応答特性の解明を行ってゆく考えである。

本研究は特定研究「省資源のための新しい生産技術の開発に関する研究」の援助を受けて行われた。また試料の提供を受けた東京芝浦電気(株)の関係各位に感謝する。

(1979年1月17日受理)

参考文献

- 1) M. Matsuoka et al.: Proc. 1st Conf. Solid State Devices, Tokyo (1969)
- 2) 三谷: 昭53年電気四学会連合大会, 17. 1-65, (1978).
- 3) M Inada: Japan. J. appl. Rhys, 17, p.1 (1978).

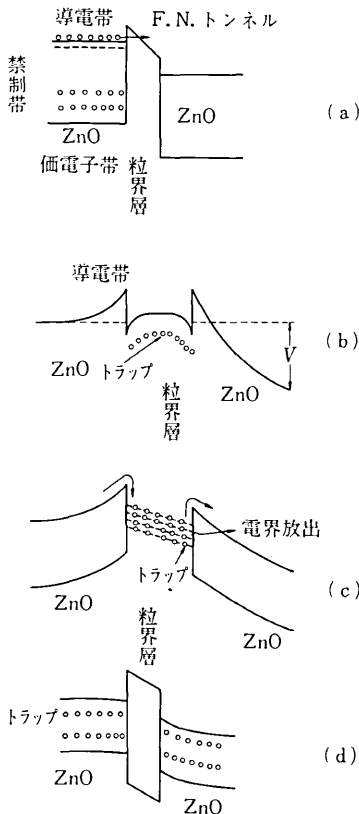


図10 伝導機構に対するモデル