

酸化亜鉛バリスタの基本特性と性能評価

Electric Characteristics of ZnO Varistors

安達 芳夫*・生駒 俊明*・仁田山 晃寛*

Yoshio ADACHI, Toshiaki IKOMA and Akihiro NITAYAMA

酸化亜鉛バリスタの高速応答化を図るために、基本特性を測り、また
応答特性から性能評価を行った。特に添加物等に着目して、トラップ
中心を、DLTS法を用いて測定し、その応答特性との相関を調べた。

1. はじめに

酸化亜鉛バリスタは、ZnO 粉末に微量の添加物 (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , CoO 等)を加え、 1300°C 程度の高温で焼結することによって得られる、強い非線形伝導を示すセラミック素子で、1968年に松岡等¹⁾によって発明された。以来、その電圧-電流特性における急峻な立上がりとし、すぐれたサージ吸収能力を生かして、避雷器・保護回路等に広く実用化されていて、機器全体の小型化、高信頼・長寿命化をもたらし、資源の効率利用という形で省資源に寄与している。電力機器では、サージアブソーバとしての理想的な電圧電流特性およびエネルギー吸収能力をもつため、機器の大幅な小型化が可能になり、従来の SiC およびエアギャップを用いた避雷器は、ほとんど全部 ZnO バリスタに置換されている。また電子機器内では、機器の半導体集積回路化に伴いサージに弱い半導体部品の保護回路用素子として利用されている。

しかし、極めて優秀な性能をもち実用化がこのような進んでいるにもかかわらず、基礎的物性に関しては、不明な点が多く残されている。ある一定電圧で急峻な電流の立上りを示す非線形な $I-V$ 特性を説明する電気伝導機構として、いくつかのモデルが提案されている。現在までに提案されたモデルを大別すると、伝導電流に対する電位障壁を、粒界層に求めるものと、ZnO 表面の空乏層に求めるものの二つがある。しかし、それらのモデルの妥当性については疑問の余地が残っている²⁾ また、省資源技術の一環として保護回路、避雷器へのさらに広い応用を図るために、スイッチング特性の高速化を図る必要がある。たとえば、電子交換システムの高信頼性化・長寿命化には、高速応答特性をもつバリスタの実現が不可欠なものとなる。しかし、応答速度の定量的な解析や、その限界を明らかにする報告は、いまだになされていない。本研究では、ZnO バリスタの応答特性を評価し、さらに、電気伝導機構を解明して、応答特性の改善のための基礎資料を得ることを目的としている。

2. パルス応答電流特性

ZnO バリスタのスイッチング特性が速いことは、急峻な立上がりをもつサージに対しても、回路保護の特性を有することになり、より広い応用が期待される。従来、パルス応答電流特性の実験の報告は、二、三あるが、皆、矩形の印加電圧を用いていないため、定量性に欠ける。そこで我々は、マイクロストリップ線路を用いて、素子自体も小さく切り出し、寄生容量の影響を最小限にへらして、純粋な矩形電圧パルスに対する測定を行った。

典型的な応答電流波形を図1に示す。測定の結果、電圧印加時の応答電流波形には次のような3つの異なった領域があることが判明した。

領域 I : $t=0\sim 30\text{ns}$. 容量成分の充電電流。

領域 II : $t=30\text{ns}\sim 5\mu\text{s}$. 数 μs の時定数の電流の減少。
印加電圧にあまり敏感でない。

領域 III : $t > 5\mu\text{s}$ $\left\{ \begin{array}{l} V_H < V_b : \text{ほとんどフラット。} \\ V_H > V_b : \text{数十}\sim\text{数百}\mu\text{s} \text{の時定} \\ \text{数の電流の増大。} \end{array} \right.$
ただし、 V_H : 印加電圧パルスの高さ
 V_b : break down 電圧

パルス電圧印加後の時刻 t でとった電流と電圧の関係を

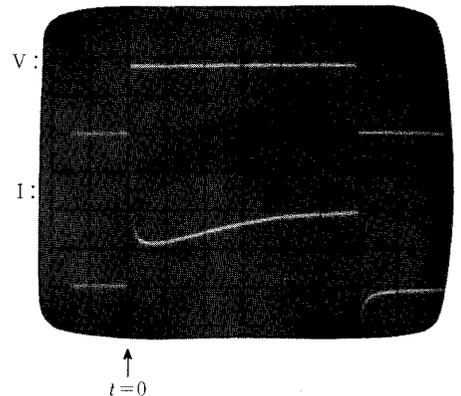


図1 印加矩形パルス電圧と応答電流波形の一例

横軸: t $5\mu\text{s}/\text{div}$ 電流: $8\text{mA}/\text{cm}^2/\text{div}$

* 東京大学生産技術研究所 第3部

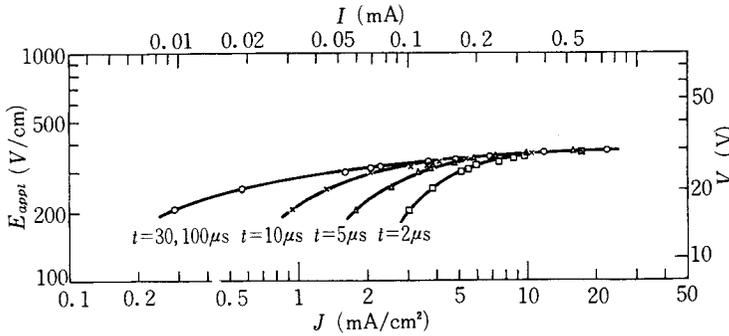


図2 パルス測定による電圧-電流特性

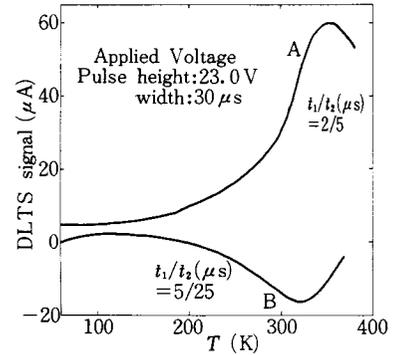


図3 パルス応答電流波形に対するDLTSスペクトルの一例

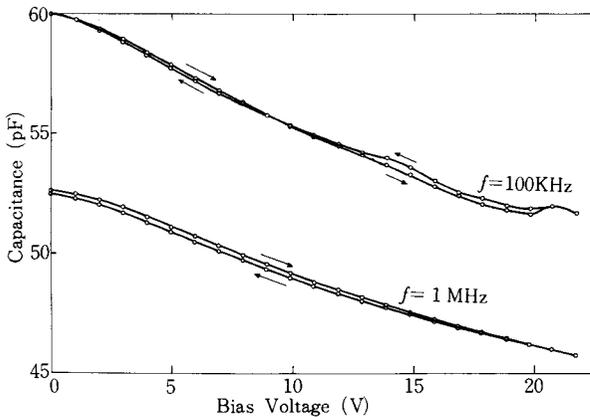


図4 容量のバイアス電圧依存性 ($f = 100 \text{ kHz}, 1 \text{ MHz}$)

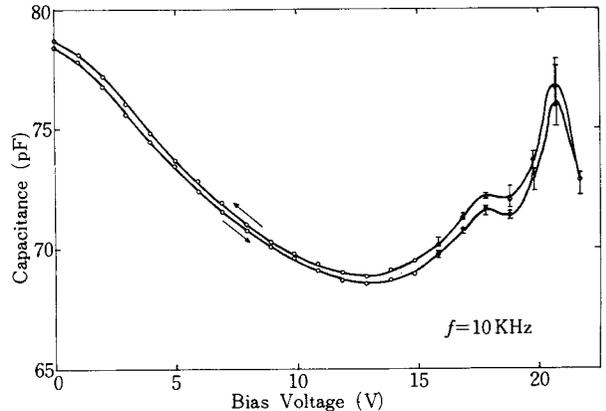


図5 容量のバイアス電圧依存性 ($f = 10 \text{ kHz}$)

示すと図2のようになる。 t が減少するに伴って、 $I-V$ 特性の非直線性が悪くなり、短パルスのサージに対してほど、バリスタのサージ吸収特性は悪くなる。したがって速い立上りのサージ電圧を吸収するためには、この特性を改善する必要がある。

図3は、高電圧印加時のパルス応答電流波形に対してDLTS³⁾を適用したときの典型的なDLTSスペクトル ($i(t_1) - i(t_2)$ の温度依存性) を示している。スペクトルA, Bにおいて、それぞれピークが出現した。これは、パルス応答電流の領域II, IIIにおいて、温度に対して変化する時定数をもつ現象が関与していることを示している。したがって、電流伝導機構に熱的活性化過程が存在する。

3. C-V 特性

素子の容量のバイアス電圧依存性 (C-V 特性) は、電気伝導機構を解明するための一つのアプローチとして有用で、この特性を説明できないモデルは除外されなければならない。

図4, 5に、周波数をパラメータにして、C-V 特性を示す。 $f = 1 \text{ MHz}$ において、Cはバイアス電圧の増加に

伴い単調に減少している。バイアス電圧を横軸にとって $1/C^2$ をプロットすると、よく直線にのる。このことは、接合に接している ZnO 中に、通常の半導体接合同様の空乏層が形成されていることを示している。ZnO粒のドナ密度 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、空乏層の長さは 100 nm のオーダーであることが、理想的微細構造を仮定して見積られる。 $f = 100 \text{ kHz}$ においては、全体としては $f = 1 \text{ MHz}$ の時と同様の傾向を示すが、 V_b が 13 V 以上の領域に小さなこぶがいくつか見えた。 $f = 10 \text{ kHz}$ においては、同様の領域でこぶが大きくなって、 V_b が 13 V より大きくなると、全体としては、 V_b の増加とともにCが増加していきさえるような特性になった。このC-V 特性の異常は、接合の界面準位や空乏層中の深い準位が原因していると考えている。すると、 $f = 1 \text{ MHz}$ では応答しなかったが、 $f = 10 \text{ kHz}, 100 \text{ kHz}$ では応答して容量成分に寄与する深い準位等が、高電圧印加時に存在することになり、したがって、これは、パルス応答電流の領域IIIの時定数と同じ $10 \sim 100 \mu\text{s}$ の応答を示す深い準位等が存在している可能性を示している。

ここで、従来、実行されていなかったSIS(Semiconductor-Insulator-Semiconductor)障壁モデルによる

C-V 解析を試みた。まず手始めに、界面準位等を考慮しない解析を、ZnO のドナー密度 N_D と粒界層の厚さ d_{ox} をパラメータにして、図6に示した。図中の破線は、実験結果 ($f=1\text{MHz}$) を示している。零バイアス電圧状態で ZnO 中に空乏層がひろがっていると、低バイアス電圧において、C が一定な領域が現れ、零バイアス電圧における ZnO の表面電位が大きければ大きいほど、その領域は拡大する。このような実測と解析の結果の差は、界面準位や空乏層中の深い準位の存在や、空乏層中のドナー密度の不均一などを考慮する必要があることを示唆している。

4. ZnO バリスタ中のトラップ中心

観測されたパルス応答電流の数 μs 以後の過渡応答の原因として、我々は、ZnO バリスタ中の界面準位や深い準位等がキャリアのトラップ中心としてはたらく、伝導電流に対する電位障壁を変化させる過程を考えている (cf, 図7)。そこで ZnO バリスタ中のトラップ中心の性質を調べるために、容量の過渡応答に DLTS 法を適用した³⁾

図8の挿入図に、印加したパルスバイアス電圧と、それに対応する高周波容量の過渡応答を示す。図8は、パルス応答特性の異なる2種類の素子A, Bに対しての、DLTS スペクトル ($C(t_1) - C(t_2) - T$) を示したものである。素子Aに対しては、1つの電子トラップ(A1)が、素子Bに対しては、2つの電子トラップ(B1, B2)が、

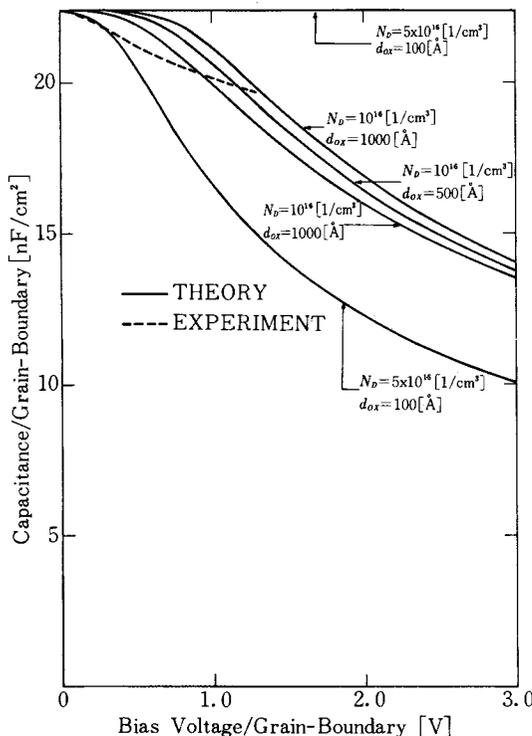


図6 SIS barrier model による C-V 特性の計算例

が検出された^{4), 5)} それぞれのトラップの特性パラメータを求めるために、従来のDLTSの解析に従って、サンプリングの位置 t_1, t_2 をかえて $T^2\tau - 1000/T$ プロットを行ったものが図9である。この直線の傾き等から求まる活性化エネルギー ΔE , 電子の捕獲断面積 σ_{∞} , トラップ濃度 N_T 等を表1に示す。次に、求まったパラメータから逆に図8のDLTS スペクトルを再現して、各パラメータの妥当性を調べてみる。図10は、素子Bに対する結果で、B1, B2ともに、実測と再現されたカーブはよく一致している。また、これは、トラップB1, B2とも、single level で、各接合間でかなり均一なトラップであることを示唆している。表1の右半分に、パルス応答電流の領域IIIの時定数 τ_{III} と、特性パラメータから求まる室温におけるトラップからの電子の放出時定数 $\tau_{T=300K}$ との比較を示してある。パルス応答電流とトラップの時定数の間に相関があり、電流のパルス応答が遅い素子Aは、速い応答の素子Bに比べ、応答時定数の遅い電子トラップを有していることがわかる。

次に、ZnO バリスタ中の電子トラップの成因を調べるため、添加物との相関を調べた。測定資料は、市販品のバリスタ、Coを除いた素子、Mnを除いた素子の三種

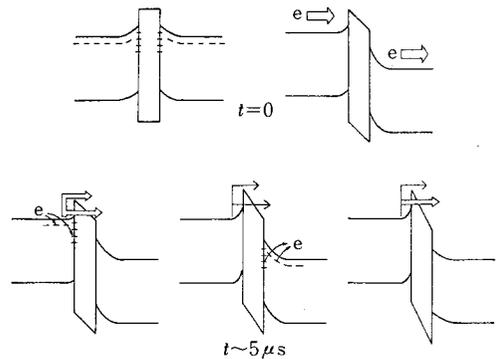


図7 トラップ中心を含む SIS barrier model による、パルス応答電流の説明の一例

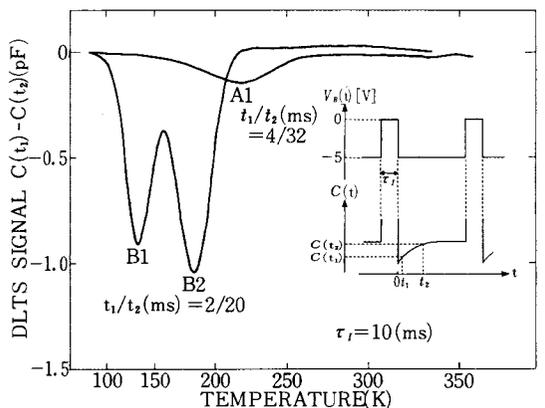


図8 パルス応答特性の異なる二種類の素子A, BのDLTS スペクトル

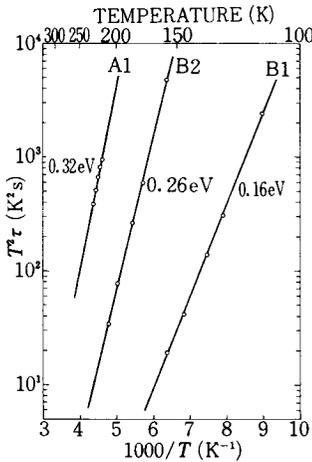


図9 電子トラップA1, B1 およびB2に対するアレニウスプロット

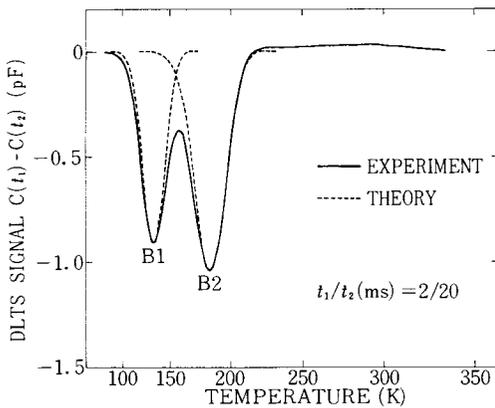


図10 電子トラップB1, B2に対するDLTSスペクトルの、実測と計算との比較

表1 素子A, Bの電子トラップの特性パラメータ

Trap peak	ΔE (eV)	σ_{∞} (cm ²)	N_T (cm ⁻³)	$\tau_{T=300K}$ (μ s)	N_D (cm ⁻³)	τ_{II} (μ s)
A1	0.32	8.0×10^{-18}	3.4×10^{14}	88	5.6×10^{16}	70
B1	0.16	6.8×10^{-17}	8.3×10^{15}	0.70	4.5×10^{17}	10
B2	0.26	3.4×10^{-17}	9.1×10^{15}	4.6	4.5×10^{17}	10

類を用いた。図11は、それぞれの素子に対してのDLTSスペクトルを示して、三種類の試料とも3つの電子トラップC1~C3が検出された。求めた特性パラメータを表2に示す。図11からもわかるように、Co, Mnのどちらか一方を完全に除いても、電子トラップC1, C2は完全に消滅しないことがわかる。また $\Delta E \sim 0.3$ eVのトラップA1, C2が、単結晶 ZnO 中で検出された酸素のvacancy がつくる deep donor ($\Delta E \sim 0.3$ eV)⁶⁾ と関連があるかどうか、現在検討中である。

5. おわりに

ZnO バリスタは、電力機器、電子機器において広く実

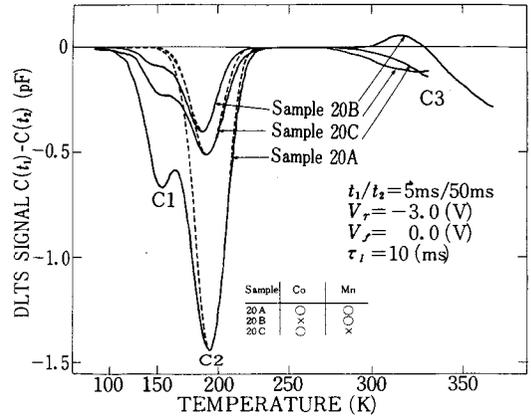


図11 添加物の異なる素子20A, 20Bおよび20CのDLTSスペクトル

表2 電子トラップC1, C2の特性パラメータ

Sample	ΔE (eV)	σ_{∞} ($\times 10^{-17}$ cm ²)	N_T ($\times 10^{15}$ cm ⁻³)
C1	20A	0.22	4.2
	20B	0.20	1.3
	20C	0.24	1.9
C2	20A	0.33	62
	20B	0.30	15
	20C	0.32	33

用化が進んでいるが、スイッチング特性の高速化を実現することは、広い応用分野を開拓することになり、省資源への寄与をさらに強めると予測される。そのような目的で、本稿においては、電流応答特性等の基本特性による性能評価と、それに関連した一連の測定、特に応答特性に関連していると予想されるトラップ中心(深い単位)に着目した測定を試みた。その結果、パルス応答電流特性の問題点を指摘し、また、バリスタ中のトラップ中心の存在と、その特性を示し、応答特性とトラップ中心の相関を報告した。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。(1981年3月11日受理)

参考文献

- 1) M. Matsuoka; Japan. J. appl. Phys. **10**, p. 736 (1971)
- 2) 安達ほか; 生産研究 **31**, p.196 (1979)
- 3) D. V. Lang; J. Appl. Phys. **45**, p. 3023 (1974)
- 4) N. Shohata et al.; Japan. J. appl. Phys. **19** p. 1793 (1980)
- 5) A. Nitayama et al.; Japan. J. appl. Phys. **19** p.L 743 (1980)
- 6) T. Mookherig; Phys. Status solidi (a) **13**, p. 293 (1972)