研究報告

ZnO-Bi₂O₃ 薄膜バリスタの電気特性

水谷 照吉*, 鈴置 保雄*
家田 正之**

Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃ Thin-Film Varistors

by

Teruyoshi MIZUTANI,[†] Yasuo SUZUOKI[†]
and Masayuki IEDA^{††}

A ZnO-Bi₂O₃ two-layer composite film formed by rf sputtering was studied as a model of a single grain boundary in a ZnO varistor. The current-voltage (I-V) characteristics, capacitance-voltage (C-V) characteristics and thermally stimulated currents (TSC) were measured. The ZnO-Bi₂O₃ two-layer films showed highly non-linear conduction. A negative charge and associated potential barrier at the ZnO-Bi₂O₃ interface controlled the conduction. The breakdown voltage was also affected by the thickness of the Bi₂O₃ layer. This and TSC experiments showed that space charge was responsible for the thickness dependence. This system can be used as a thin-film varistor and a humidity sensor because of its high non-linearity coefficient (60-100), and high sensitivity and fast response to humidity.

Key Words: Zinc Oxide, Bismuth Oxide, Varistor,
Thin-Film Composite, Sputtering,
Electrical Properties, Humidity Sensor

1. 緒 言

酸化亜鉛セラミックバリスタは高い非直線性電導を示し、非直線性指数 $\alpha (=d(\ln I)/(d \ln V))$, ただし I : 電流, V : 電圧) は通常20から50におよぶ¹⁾。このため、

これらは電力用の避雷器、電子機器の異常電圧保護回路に広く用いられている。しかしながら、これらの動作機構はまだ完全には理解されておらず、また、長期課電時に漏れ電流が増加する劣化現象に関しては不明な点が多い²⁾⁻⁶⁾。セラミックバリスタは酸化亜鉛に酸化ビスマスあるいは酸化プラセオジウムを主成分とする各種金属酸化物(酸化コバルト, 酸化マンガン, 酸化アンチモンなど)を添加し焼結したもので、酸化亜鉛結晶とそれを取り巻く粒界、粒間層からなっている。酸化亜鉛バリスタの諸特性は、これらの界面に起因すると指摘されており、動作・劣化機構を理解し特性を改善するためには、これら界面の特性を詳細に検討する必要がある。

平成元年8月31日受付

*名古屋大学工学部電気学科, 〒464-01 名古屋市千種区不老町

**愛知工業大学電気工学科, 〒470-03 豊田市八草町八千草

[†]Department of Electrical Engineering, School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 〒464-01 Japan.

^{††}Department of Electrical Engineering, Aichi Institute of Technology, Toyota 〒470-03 Japan.

しかしながら、実際のバリスタでは極めて多数の界面が直列・並列に複雑に接続しており、単一の界面の特性を検討することは容易ではない。我々は、高周波スパッタリングにより酸化亜鉛と酸化ビスマスの薄膜複合系を作製し、単一粒界のモデルとして性質を検討すると共に、このような系による薄膜バリスタの実現を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

薄膜作製には高周波スパッタリング法(13.56 MHz)を用いた。洗浄したガラス基板状に亜鉛電極(幅2 mm)を真空蒸着し、その上に酸化亜鉛ターゲット(99.999%)をアルゴンガス中でスパッタし(ガス圧 $P_Z = 34$ または 26 Pa, 入力電圧=1.5 kV, 基板温度 T_s = 室温), 薄膜を形成する。スパッタには日電アネルパ製 SPF-210を用いた。酸化亜鉛層の上に、酸化ビスマス(Bi₂O₃, 99.9%)をターゲットとして酸素ガス中でスパッタを行い(ガス圧 $P_B = 20$ または 26 Pa, 入力電圧=1.2 kV, T_s = 室温), 酸化ビスマス薄膜を形成する。この上に金電極(幅2 mm)を下部電極と直交方向に真空蒸着し、2層のサンドイッチ形試料を形成する。酸化亜鉛層の成膜速度は約4 nm/min, 酸化ビスマスの場合は約10 nm/minであった。

2.2 測定方法

2.2.1 電流-電圧特性

電流-電圧(I-V)特性は、試料に昇圧速度1.6 V/minのランプ電圧を印加して行った。また、以下に示す測定は特に断わらない限り全て真空中で行った。

2.2.2 容量-電圧特性

容量-電圧(C-V)特性は室温で試料に上記と同様のランプ電圧に交流電圧(1 mV, 100 kHz)を重畳させて印加し、マルチフリーケンシー LCR メータ YHP 4274 A を用いて測定した。

2.2.3 熱刺激電流

熱刺激電流(TSC)は絶縁体、半導体中の空間電荷の検出に広く用いられている手法で⁷⁾、以下の手順で測定した。真空中、20°Cで試料に上記のランプ電圧を印加する(ポーリング)。電圧がポーリング電圧 V_p に到達した時点で、昇圧をやめ、試料を液体窒素を用いて急冷する。この時、試料中に空間電荷が凍結される。試料温度が-130°Cに到達した後、試料を短絡する。

Fig. 1 RHEED pattern of ZnO layer.

その後、試料を6°C/minで加熱し、空間電荷分極が熱的に解放される際に流れる電流(TSC)を振動容量型微小電流計(アドバンテスト TR 84 M)で測定する。

3. 結果及び討論

3.1 構造

高速反射電子線回折(RHEED)により、ZnO 膜は

Fig. 2 SEM photograph of the fracture edge of ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimen.

Fig. 3 I-V characteristics of Bi_2O_3 single-layer and $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ two-layer specimens.

c 軸を基板面にはば垂直にした多結晶性の膜であることがわかる (Fig. 1)⁸⁾。一方、酸化ビスマスの薄膜については RHEED パターンがみられないことから、非晶質になっていると考えられる。

走査形電子顕微鏡 (SEM) による観測により、酸化亜鉛層と酸化ビスマス層の間の界面は滑らかに形成されていることがわかる (Fig. 2)⁸⁾。

3. 2 電流-電圧特性

Fig. 3 は $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 二層試料 ($P_z = 26 \text{ Pa}$, $P_B = 24 \text{ Pa}$) の I-V 特性を示す。ここで、 ZnO 層は n 形の半導体であるため⁹⁾、 ZnO 側に正 (負) 電圧を印加する場合を順 (逆) バイアスと呼ぶ。また、 ZnO 単層試料の導電率は 10 Scm^{-1} 程度と大きく、I-V 特性は、この図の中には現れない。逆バイアス、低電圧での電流が見かけ

上電圧に依存しないのは、電圧に依存しない容量性の電流 ($= \text{CdV}/\text{dt}$, C : 試料の容量) が伝導電流より大きく、伝導電流をマスクしているためである。従って、低逆バイアスでの伝導電流は更に小さいと考えられ、このことは直流ステップ電圧を用いた測定により確認されている。二層試料の電導は ZnO , Bi_2O_3 単層試料の単純な直列接続から予想される値より小さく、電導が $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 界面により支配されていることを示している。

逆バイアス下の I-V 特性は大きな非直線性を示し、非直線性指数は 60 から 100 におよぶ。この値は実用のセラミックバリスタの値と同等あるいはそれ以上である。一方、順バイアス下の I-V 特性も非直線性を示すが、その非直線性指数は小さい。また、電流値も逆バ

Fig. 4 Hysteresis of forward-bias V-I characteristics of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ two-layer specimen.

イアス時に比べ大きい。一般に、セラミックバリスタ中の粒界は順バイアスのかかった界面と逆バイアスのかかった界面の直列接続になっている。従って、上記の結果は実際のセラミックバリスタの動作は逆バイアス下の界面によって支配されていることを示している。

Fig. 4 は順バイアス下の I-V 特性の履歴効果を示している ($P_Z = 34\text{Pa}$, $P_B = 20\text{Pa}$)⁸⁾。図中の矢印の向きに印加電圧を増減したところ、一旦高い電圧を印加し高電流を流した後は、電流が増加する。この現象は、実用のセラミックバリスタの劣化による電流の増加と同様で、劣化現象に対応していると考えられる。

二層試料の順バイアス下の電導は温度と共に増加する熱活性型となる。一方、逆バイアス下では、低電圧部の電導は温度と共に増加するが、電流急増部の電導は温度に依存しない。このことは、順バイアスでは電位障壁を熱的に乗り越えての電導が支配的であるが、逆バイアスでの電流急増には電位障壁を通してのトンネルの寄与が大きいことを示唆している⁸⁾。

Fig. 5 は逆バイアス下で電流急増の起きる電圧 (動作電圧) の ZnO 層の抵抗率に対する依存性を示している。抵抗率の増加にともない動作電圧は上昇する。抵

Fig. 5 Breakdown voltage of ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimen vs. resistivity of ZnO layer.

抗率の大小はドナー密度の大小に対応しており、ドナー密度の減少にともなって ZnO 層内の空乏層の厚みは増加する。従って、この結果は空乏層の厚みの増加にともない動作電圧が上昇することを示しており、電位障壁を通しての電子のトンネルがバリスタ動作を支配していることを示している。

以上のように、ZnO-Bi₂O₃ 薄膜複合系は、セラミックバリスタと同様の性質を示し、バリスタの動作・劣化機構解明のための単一粒界のモデルとして興味深いだけでなく、低電圧用の薄膜バリスタとしても応用の可能性がある。このような薄膜バリスタは小型かつ低温で生成できるため、IC あるいは液晶表示部内に組み込むことも可能で、広範な応用が期待される。

3.3 容量-電圧特性

Fig. 6 は ZnO-Bi₂O₃ 二層試料 ($P_Z = 34\text{Pa}$, $P_B = 20\text{Pa}$) の C-V 特性を示す⁸⁾。図中の矢印は直流バイアスの変化の方向を示している。順バイアスの増加にともない、2 から 4V で容量が増加する。このことは、一般的に報告されているように ZnO 層が n 形の半導体であること⁹⁾、ZnO-Bi₂O₃ 界面に負の電荷が存在し電位障壁が存在していること、を示している。このように、C-V 特性からも、先に ZnO-Bi₂O₃ 二層試料の電導は界面の負電荷による電位障壁により支配されて

Fig. 6 C-V characteristics of ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimen.

Fig. 7 Dependence of I-V characteristics of ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimens on the thickness of Bi₂O₃ layer. 1:70nm, 2:100nm, 3:150nm, 4:300nm, 5:450nm.

いるとしたことが支持される。

一方、順バイアスが減少する時には、C-V 曲線は逆バイアス方向にシフトしヒステシスを示す。このことは、界面の負電荷が順バイアス印加により消滅することを示している。この負電荷の消滅による界面電位障壁の低下が、先に述べた I-V 特性の劣化に対応していると考えられる。

3. 4 電流-電圧特性の厚み依存性

Fig. 7 は ZnO-Bi₂O₃ 二層試料 ($P_Z = 26\text{Pa}$, $P_B = 24\text{Pa}$) の I-V 特性の Bi₂O₃ 層の厚みに対する依存性を示す。ここで、ZnO 層の厚さは一定で 500 nm である。図のように電流急増の電圧は Bi₂O₃ 層の厚みとともに増大する。このように、ZnO-Bi₂O₃ 二層膜の電導は界面だけでなく、Bi₂O₃ バルクの影響も受ける。

Fig. 8 は Bi₂O₃ 単層試料 ($P_B = 24\text{Pa}$) の I-V 特性

Fig. 8 Thickness dependence of I-V characteristics of Bi₂O₃ single-layer specimens. 1:75nm, 2:200nm, 3:350nm, 4:660nm, 5:680nm.

の厚み依存性である。単層試料の I-V 特性も厚み依存性を有し、空間電荷制限電導のようなバルク制限形電導の可能性を示している。Fig. 9 は同じデータを空間電荷制限電導のスケーリング則¹⁰⁾にもとづきプロットしたものである。図のように厚みによらずほぼ同一直線上にのり、Bi₂O₃ 層中の電導が空間電荷制限形であることを示唆している。このことは ZnO-Bi₂O₃ 二層膜においても Bi₂O₃ 層中に空間電荷が形成されていることを示唆している。

このような V-I 特性の厚み依存性は次のように説明される。逆バイアスが印加されると、電極から Bi₂O₃ 層中に電子が注入され、空間電荷を形成しながら移動する。Bi₂O₃ 層中および ZnO-Bi₂O₃ 界面に蓄積した空間電荷により、界面バリエーションが変化し、またバリエーションを通過する電子にかかる電界も変化する。この空間電荷の蓄積が厚み依存性を持つため、非直線 I-V 特性も厚み依存性を持つことになると考えられる。

Fig. 9 I/L vs. V/L^2 plot of I-V characteristics for Bi₂O₃ single-layer specimens. ■: 75nm, ▲: 200nm, ●: 210nm, □: 350nm, △: 660nm, ○: 680nm.

このように電流急増の電圧が Bi₂O₃ 層の厚さに依存することは、電流急増の電圧をコントロールすることができることを示しており、薄膜バリスタの実用化上きわめて有用な性質である。しかしながら、動作機構に空間電荷の蓄積が関与することは、バリスタの応答時間が遅くなる可能性も示唆しており、今後更に検討を要する。

3.5 熱刺激電流

前節で述べたように、ZnO-Bi₂O₃ 二層膜において空間電荷の蓄積が考えられる。そこで、熱刺激電流 (TSC) 測定により空間電荷の検出を試みた。

Figs. 10, 11は、それぞれ順バイアスおよび逆バイアスによりポーリングされた二層膜 ($P_Z = 26\text{Pa}$, $P_B = 24\text{Pa}$) の TSC を示す。順バイアスによりポーリング

Fig. 10 TSC spectrum from ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimen polarized with forward bias.

した場合には、TSCは脱分極方向に流れ、0°C付近にピークを示した後、80°C付近より増加する。一方、逆バイアスでポーリングした場合には、TSCは低温では脱分極方向に流れ、-40°C付近に肩を示す。更に60°C付近にピークを示した後、10°C付近で反転し、高温側では分極方向に流れる。ここで、ポーリング電圧は7および17Vで、それぞれ電流急増の前後にあたる。また、Bi₂O₃ 単層膜 ($P_B = 24\text{Pa}$) の TSC は、脱分極方向に流れ、50°C付近にピークを示した後、100°C付近から増加する (Fig. 12)。

逆バイアスによりポーリングされた試料の TSC の -40°C 付近の肩の大きさの変化は、Bi₂O₃ 層の厚さに依存し、このピークが Bi₂O₃ 層内にトラップされたキャリアによると考えられる。一方、60°C 付近のピークの値のポーリング電圧依存性は Bi₂O₃ 層の厚みに依存せず、このピークは ZnO-Bi₂O₃ 界面に蓄積された電荷によることが示唆される。

以上のことから、二層試料の TSC は次のように説明される。逆バイアスによるポーリング過程において、電子は陰極より Bi₂O₃ 層に注入され、Bi₂O₃ 層中に空

Fig. 11 TSC spectra from ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimen polarized with reverse biases.

間電荷が形成される。また電子の一部は ZnO-Bi₂O₃ 界面にも蓄積される。これらの電荷は試料が急冷される際に凍結される。試料の加熱にともない、Bi₂O₃ 層中の電子は -60°C 付近から解放されはじめ、陰極方向に流れる。これが脱分極方向の TSC となる。更に高温になると、ZnO-Bi₂O₃ 界面の電子が解放されはじめる。これらの電子は ZnO 層の空乏層中のイオン化したドナーサイトに近く、空乏層側へ流れる。これが分極方向の TSC となり、TSC の極性が反転する。一方、順バイアスによりポーリングされた場合には、ZnO-Bi₂O₃ 界面の電子の解放による TSC は脱分極方向となるため、極性の反転は起こらない。

以上のように、TSC の結果は Bi₂O₃ 層内および ZnO-Bi₂O₃ 界面に電荷が蓄積されることを示唆しており、3.3, 3.4 節での結論を支持している。

また、逆バイアスによりポーリングした試料の TSC に部分加熱法¹¹⁾を適用して活性化エネルギーを評価し

Fig. 12 TSC spectra from Bi₂O₃ single-layer specimen.

たところ、0°C 以下の領域では約 0.1 eV、50°C 以上では約 0.7 eV の値が得られた。これらの値は、他の測定方法により推定されているセラミックバリスタのトラップ深さ、0.17, 0.33 eV¹²⁾、0.6-0.7 eV¹³⁾とも近く、本二層薄膜においても同様なレベルが形成されていると考えられる。

3.6 湿度依存性

Fig. 13 は ZnO-Bi₂O₃ 二層試料 ($P_Z = 34\text{Pa}$, $P_B = 20\text{Pa}$) の順バイアス下の I-V 特性の湿度依存性を示している¹⁴⁾。図中の数字は相対湿度を表し、湿度は調湿液を用いることにより調節した。ZnO および Bi₂O₃ の単層膜の電導が顕著な湿度依存性を示さないにもかかわらず、二層試料の電導は湿度とともに、顕著に増加する。このことは、この依存性が ZnO-Bi₂O₃ 界面に起因することを示している。このように界面を導入することにより、単層膜に無い機能を持たせることができることは実用上興味深い。

Fig. 14 は同じ系の C-V 特性の湿度依存性を示す¹⁴⁾。図のように順バイアス増加時に容量の増加する電圧が相対湿度とともに低下する。このことは、湿度の増加

Fig. 13 Humidity dependence of conduction in ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimen.

にともなって ZnO-Bi₂O₃ 界面の負電荷の量が減少することを示している。この負電荷の減少にともなう電位障壁の低下が電導の増加をもたらすと考えられる。

同様な電導の湿度依存性は市販のセラミックバリスタでもみられるが、ここで用いた系は薄膜であるため応答が速い¹⁴⁾。このような応答の速さおよび敏感さのため、この系は湿度センサとしても有望であると考えられる。

4. 結 論

ZnO-Bi₂O₃ 二層薄膜を rf スパッタリングにより作製し、その電気特性を検討した。この系は電流の鋭い立ち上がり、劣化現象など実際のセラミックバリスタと同様の特性を示し、バリスタ中の単一粒界のモデルとして興味深い。

電導は ZnO-Bi₂O₃ 界面の電位障壁により支配され、逆バイアス下では、ZnO 層内の空乏層を通した電子のトンネルが鋭い電流急増の原因となっていると考えら

Fig. 14 Humidity dependence of C-V characteristics of ZnO-Bi₂O₃ two-layer specimen. Full curve, 0%; broken curve, 22%.

れる。また、劣化現象は順バイアス印加による ZnO-Bi₂O₃ 界面の負電荷の減少にともなう電位障壁の低下に対応していると考えられる。また、熱刺激電流測定により Bi₂O₃ 層内および ZnO-Bi₂O₃ 界面にそれぞれ 0.1 eV, 0.7 eV 程度の深さをもつレベルが観測され、空間電荷の蓄積などを通してバリスタ動作に影響を及ぼしている。

この系には薄膜バリスタ、湿度センサなどとしての応用が考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、種々の助言をいただいた豊橋科学技術大学吉田明教授に感謝致します。また、実験にご協力いただいた現 NTT 大木明、現三菱電機上嶋健紀、現日本電装小柳一敏、現東京電力中川学、本学大学院生木下茂、中嶋健の各氏に感謝致します。

References

- 1) 例えば Levinson, L. M. and Philipp, H. R.;

- "Ceramic Materials for Electronics," (ed. Buchanan, R.C.) P.375, Marcel Dekker (1986).
- 2) Philipp, H.R. and Levinson, L.M.; "Advances in Ceramics," (ed. M.F. Fan and A.H. Hauer) vol. 7, P.1, Columbus: The American Ceramics Society (1983).
- 3) Eda, K.; J. Appl. Phys., 49, 2964 (1978).
- 4) Mahan, G.D., Levinson, L.M. and Philipp, H. R.; J. Appl. Phys., 50, 2799 (1979).
- 5) Eda, K., Iga, A. and Matsuoka, M.; J. Appl. Phys., 51, 2678 (1980).
- 6) Hayashi, M., Haba, M., Hirano, S., Okamoto, M. and Watanabe, M.; J. Appl. Phys., 53, 5754 (1982).
- 7) 例えば van Turnhout, J.; "Electrets," (ed. Sessler, G.M.) P.81, Springer-Verlag (1980).
- 8) Suzuoki, Y., Ohki, A., Mizutani, T. and Ieda, M.; J. Phys. D : Appl. Phys., 20, 511 (1987).
- 9) Haufler, K.; Angew. Chem., 72, 730 (1960).
- 10) Lampert, M.A. and Mark, P.; "Current Injection in Solids," P.80, Academic Press (1970).
- 11) Creswell, R.A. and Perlman, M.M.; J. Appl. Phys., 41, 2365 (1970).
- 12) Cordaro, J.F., Shim, Y. and May, J.E.; J. Appl. Phys., 60, 4186 (1986).
- 13) Gambino, J.P., Kingery, W.D., Pike, G.E., Philipp, H.R. and Levinson, L.M.; J. Appl. Phys., 61, 2571 (1987).
- 14) Suzuoki, Y., Ohki, A., Mizutani, T. and Ieda, M.; J. Phys. D : Appl. Phys., 20, 518 (1987).