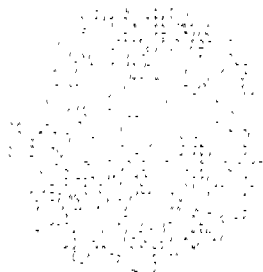


半導体 変換素子の 展望 (下)

The Prospect for Semiconductor Conversion Element



李根喆
本 협회 편수위원

(前承)

한편 SnO₂ 소자에 대하여 각종 증감제(增感劑)를 첨가함으로써 소자의 특성을 향상시키고 있다. 예를들면 0.5~2 wt%의 Pd를 첨가하면 피검 가스를 활성화하여 검지감도를 증대시키며 센서의 작동온도를 크게 저하시킬 수 있어 상온에서도 프로판의 검지가 가능해진다.

이외에도 ThO₂나 RbCl 등을 첨가하면 CO 감도를 증대시키며 Ag를 1.5wt% 첨가한 소자에 대해서는 수소에 대한 감도와 선택성이 매우 높다고 한다. 또한 Cu₂O, V₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, MoC₃, CaO, MgO, PbO 등의 산화물을 피복하여 특성의 변화를 시도하고 있다.

그리고 ZnO계 센서는 SnO₂계에 비하여 최적 동작온도가 약 100°C 정도 높지만 기타 특성에는 차이가 없다. 또한 Ga₂O₃와 Pt를 첨가한 소결형 소자는 부탄과 프로판의 검출감도가 증대되며 Pt 대신 Pd를 사용하면 H₂, CO의 감도가 증가한다고 한다.

최근에는 ZnO 위에 V-MO-Al₂O₃의 촉매층을 도포한 소자는 프레온가스 검지용으로 우수하며 또한 ZnO 소결체에 PdCl₂를 함침하여 저온에서 건조한 소자는 선택적으로 수소에 응답한다고 한다.

온도센서의 원리도 가스센서의 원리와 같으며 재료로서는 염화리튬, 탄소막, 세렌트륨, 다공질 산화알루미늄, 마그네타이트, 크로이드, 니켈 페라이트, 세라믹등이 사용되고 있으며 최근에는 마이크로파 습도센서가 나오고 있다.

이외에 반도체를 이용한 센서로서는 압력센서, 의용 및 생체측정, 공해측정, 환경자원탐사용, 교통분야, 패턴인식 및 연산, 신뢰성측정 및 가정기기용 등을 비롯해서 역학량, 감압, 터치, 경사각, 중량, 초음파, 바이오센서등을 들 수 있다.

2.2 熱電變換 素子

열에너지가 반도체에 미치는 영향은 빛의 경우와 같다. 다만 열의 경우에는 양자적(量子的)인 에너지가 아니고 원리적으로는 운동에너지이므로 파장에 대한 의존성은 없으며 에너지의 총량이 캐리어의 여기(勵起)에 충분하면 된다.

실제로 온도에 의한 저항변화를 이용한 것으로서 서어미스터(thermistor)가 있는데 이에 대한 기구

(機構)는 다음과 같다.

반도체의 고유농도 n_i 는 반도체의 온도 ($T^{\circ}K$)에 따라서 변화하는데 이론적인 결과에 의하면

$$n_i^2 = A_0 T^3 e^{-E_{G0}/kT}$$

으로 표시된다. 여기서 E_{G0} 는 반도체의 에너지 갭 (Energy Gap)을 표시하며 $0^{\circ}K$ 에 있는 반도체의 고유결합을 파괴하는데 필요한 에너지이다. k 는 볼츠만상수 (Boltzmann Constant)이고 A_0 는 T 와 관계 없는 상수이다.

상기식의 계산에 의하면 게르마늄과 실리콘의 도전율은 이들의 온도가 $1^{\circ}C$ 증가함에 따라 6%와 8%씩 증가한다. 이와같이 온도의 증가에 따라 반도체의 도전율이 크게 증가하기 때문에 어떤 회로에서는 소자로서 이용할 수가 없으나 다른 면에서는 이러한 현상이 큰 장점이 될 수 있는데 이것을 이용한 것이 서어미스터인 것이다.

서어미스터의 재료로서 NiO , Mn_2O_3 , CO_2O_3 등의 혼합물이 사용되며 실리콘과 게르마늄의 특성은 불순물의 밀도에 따라서 크게 변동하므로 서어미스터의 재료로서는 적당하지 않다. 용도는 온도측정, 마이크로파의 전력측정, 인체의 호흡수측정, 우주여행시 파일롯트의 체온측정 및 자동제어장치 등을 들 수 있다.

한편 반도체의 저항율이 온도에 따라 지수함수적으로 감소하는 현상과 금속의 저항율이 온도에 따라 일차함수적으로 증가하는 현상은 대조적이다. 또한 금속의 온도가 증가하면 금속내에서 이온의 열운동은 심하게 되어 자유전자의 평균 자유행정이 감소된다. 이 결과 전자의 이동도가 작아지고 도전율이 감소하는 현상으로 나타난다. 온도의 변화에 따른 저항의 변화율을 온도계수라고 하며 대부분의 금속의 온도계수는 $0.4\%/C$ 이다. 금속의 온도계수는 陽의 값이고 크지 않지만 서어미스터의 저항온도계수는 陰의 값이며 매우커서 전자회로에서 이것을 이용하면 $100^{\circ}C$ 까지 회로의 온도특성을 보상할 수 있다.

그런데 반도체에서 불순물의 밀도를 크게 높여주면 저항온도계수가 陽의 값으로 되어 금속과 비슷한 온도특성을 가지는데 이와같이 불순물의 밀도를 크게 해서 陽의 저항온도계수를 갖게한 반도체소자를 센시스터 (Sensistor)라고 부른다.

Texas Instrument社에서 만든 TG1/8은 $-50^{\circ}C$

와 $125^{\circ}C$ 사이에서 $+0.7\%/^{\circ}C$ 의 저항온도계수를 갖는 제품이라고 한다.

이외에 열전현상에 관한 연구는 1821년 T. J. Seebeck이 다른 두 종류의 금속을 접합시켜서 그 한 점을 가열하고 다른 접점을 냉각시켰을 때 그 안에 놓아둔 자침이 편향함을 발견한데 이어 1834년 J. C. A. Peltier가 두개의 다른 금속으로서 폐회로를 만들어 전류를 통하면 접합부에 흡열 또는 발열반응이 있음을 발견하였다.

한편 Kelvin은 1854년 고전열역학적으로 Peltier 효과와 Seebeck 효과 및 자기가 발견한 Thomson 효과간의 상호관계식을 구했고 1953년 M. Telkes는 ZbSb와 Bisb를 이용하여 3.35%의 발전효율을 얻었으며 1956년 Ioffe는 pbTe, pbSb가 특히 우수한 열전재료임을 발견하였다.

최근에는 보다 우수한 재료로서 n형에 pbTe, P형에 BiTe-sbTe가 개발되어 효율 10%인 발전기가 시작되었고 성능지수는 Te합금의 2/3정도이나 $1950^{\circ}F$ 에서도 동작이 가능한 Si-Ge 합금도 개발되었다.

이러한 재료의 발전으로 열전발전기, 열전냉각기 가스버너조절기, 직류전원장치, 음극부식, 무인소측후소, 충전기, 원자로 및 우주선등에 열전현상이 응용되고 있다.

특히 熱電發電器는 효율이 비교적 낮은 결점이 있으나 저온의 열원도 이용할 수 있고 가동부가 필요없으며 작은 모형도 제작할 수 있는 등 장점이 많으며 특히 지열, 태양열과 같은 자연에너지와 폐

〈표-4〉 각종물질의 열전능

물 질	온 도	α ($\mu V/deg$)	물 질	온 도	α ($\mu V/deg$)
CrSi ₂	실 온	200	CoSb ₃ (n형)	실 온	270
MnSi ₂	"	170	TiB ₂	"	-5.1
CoSi ₂	"	-90	YC	"	-34.6
ZnSb(P형)	"	180	CrN	"	-92.0
ZnSb(P형)	600°K	250	ReSi ₂	"	150
AsP	800°K	270	GeSi(P형)	"	130
AsP	1,100°K	130	GeSi(n형)	"	170
CdSb	실 온	200	GeSi(P형)	1,000°K	270
CoSb ₃ (P형)	"	250	GeSi(n형)	"	270

열을 이용할 수 있어서 우리나라와 같이 섬이 많은 나라에서는 적극 개발할 분야라고 생각된다.

여기서 열전발전소자에 관한 주요한 재료특성을 보면 다음과 같다.

◆ Pb(Te, Se) 계

600°C까지는 우수한 재료로서 NaCl형의 결정구조이지만 이온성결합이 아니고 공유결합이다. PbTe의 경우 Pb가 많으면 n형, Te가 많으면 P형이 되며 고온에서는 진성이 되는데 Seebeck계수는 감소하게 된다.

◆ Ge-Si 합금

기계적 강도가 크고 원료가 풍부하며 화학적으로 비교적 안정되어 있고 이 합금에 As와 B를 첨가하여 각각 n형과 P형을 쉽게 만들 수 있는 장점이 있으며 고온에서 사용할 수 있는 유망한 재료이다. 또한 고온 1143°K, 저온 304°K에서 7%의 발전효율이 보고되었다.

◆ Sb 합금

ZnSb는 오래 전부터 열전물질로 알려져 있고 특성도 비교적 좋으나 용점이 563°C로 낮으며 n형이 만들어 지지 않고 결정생성 과정에서 표정반응이 생겨 균일한 시료를 얻기 어려운 결점이 있다. CdSb, COSb도 특성은 좋으나 표정반응이 있다.

◆ MCC-50

미국에서 개발된 재료로서 1200°C에서 $\alpha=280\mu\text{V}/^\circ\text{K}$, $\rho=3.4\times 10^{-3}\Omega\text{cm}$, $k=0.02\sim 0.04\text{W}/\text{cm}^\circ\text{K}$, $Z=0.54\sim 1.0\times 10^{-3}/^\circ\text{K}$ 이다.

2.3 圧電変換素子

압전성(피에조)이란 1880년 Curie 형제가 발견한 것으로서 수정, Rochelle염 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ZnS, InSb, ZnO, Cds, BaTiO₃, PZT (PbTiO₃-PbZrO₃), PLZT (Pb, La) (Zr, Ti)O₃, 폴리弗化비닐리덴과 같은 고분자물질이나 세라믹 등의 결정에 응력을 인가하면 전기분극이 발생하고 역으로 결정체에 전압을 가하면 왜곡이 생기는 현상을 말하는데 이것을 피에조저항효과(Piezo Resistive Effect)라고 한다.

이에 대한 기구(機構)를 보면 응력으로서 결정격자간격이 변하기 때문에 금지대역폭(Forbidden Band)이 변동하고 동시에 격자와 캐리어와의 상호작용도 변하여 캐리어의 이동도에 영향을 미친 결과 저항변화를 초래하게 되는 것이다.

지금 저항R에 응력을 인가함으로써 ΔR 만큼 변화했다면 $\Delta R=(1+26+M)RX$ 가 성립하는데 여기서 σ 를 포아송비(Poisson Ratio), M은 차원을 갖지 않는 탄성비저항 그리고 X는 기계적인 왜곡을 나타낸다.

물론 피에조저항효과를 해석하기 위하여 같은 크기의 응력이라도 인가하는 방향에 따라서 그 저항변화가 다르기 때문에 텐서(Tensor)의 도입이 필요하나 여기서는 물체가 등방적이고 길이방향에 응력을 가한 탄성한계내에서 왜곡을 준 경우를 생각한다. 이 효과는 스트레인지이지나 압력계등에 응용되고 있다.

한편 최근 두각을 나타내고 있는 티탄산바륨(BaTiO₃)은 대부분의 반도체가 부정저항(負性抵抗) 온도 특성을 갖고 있는 반면에 β 의 저항온도특성을 갖고 있으며 란탄(La)과 같은 원소를 첨가하면 비저항(比抵抗) $10^1\sim 10^3\Omega\text{cm}$ 정도의 저항체가 된다.

또한 120°C와 150°C에서는 저항이 10,000배 이상으로 변하며 Curie점은 120°C인데 이 이하의 온도에서는 강유전성이 되어 자발분극을 갖는다고 한다

그리고 고온에서 저온쪽으로 이동함에 따라서 입방정, 정방정, 사방정, 능면체격자로 변하며 결정상에 따라서 유전성과 압전성이 변화한다. 응용에로서는 온도계, 화재경보기, 증폭기, 세라믹콘덴서 및 세라믹콤팩등을 들 수 있다.

티탄산지르코늄산(PbTiO₃-PbZrO₃)도 Perovskite 구조의 강유전체로서 티탄과 지르코늄의 조성으로 된 결정이며 온도에 따라서 3방정과 정방정으로 변화된다.

1955년에 버나드氏는 BaTiO₃가 온도에 따라서 유전성과 압전성이 변하는 것과 같이 PbZrO₃-PbTiO₃ 조성도 압전성과 유전성이 변화한다고 생각하여 조사한 결과 BaTiO₃계보다 큰 압전자기가 된다는 것을 판명하였다.

더우기 반투명의 폴리弗化비닐리덴필름에 전극을 부착한 특이한 형식의 피에조膜(PVDF)이 최근 개발되어 공업용, 군용, 의료용등의 정밀장치나 센서

등에 응용되고 있는데 특히 환자의 폐기능이나 신진대사에 관한 34종류의 정보를 의사에게 제공할 수 있으며 또한 잠수함의 선체에 부착한 대형 피에조막으로 만든 소우너안테나는 현재 사용되고 있는 것보다 감도가 좋으며 광범위하게 커버할 수 있다고 한다.

이 새로운 피에조膜은 美Penwalt社에서 제조한 상품명으로서 Kynar라고 命名 하였는데 이것은 경량이며 형상이나 치수도 자유로이 할 수 있고 파이프나 케이블등과 같이 복잡한 형상의 제품을 만들 수 있다고 한다.

그리고 플라스틱이나 열화비닐제품과 똑같이 약품등에 대한 저항력이 크고 고온에도 견딜 수 있으며 응답시간은 Nanosec, 반응주파수는 직류로부터 GHz 까지 광범위하다고 한다.

현재 사용되고 있는 세라믹재료는 강성이 매우 크고 전기에너지를 기계적인 진동으로 변환하는 경우에 이점이 있으나 대형이 곤란하고 복잡한 형상의 제조에 적합하지 않다고 한다.

그러나 피에조막은 유연하고 세라믹이나 기타 절정재료보다도 감도가 양호한데 온도의존성이나 경년변화특성은 장치설계시 중요한 파라메타가 된다. 성능열화는 동작온도에 비례하나 70°C까지의 동작에서는 초기열화후에는 매우 안정하며 변화하지 않으나 110°C에서 장시간 사용하면 초기치의 약 50%로 저하된다고 한다.

그런데 Kynar막은 기계적 충격과 인가전압에 대해서도 매우 안정하며 수백그램의 충격 또는 수천 볼트이상의 전압이 아니면 특성의 열화에는 영향이 없으며 1mm두께의 數MHz로부터 1μm의 박막으로서 GHz까지의 기초공진을 얻을 수 있다고 한다.

그리고 유연성이 세라믹에 비하여 약 10배 정도 크기 때문에 매우 얇은 막을 직접지지 구조물에 부착하여도 기계적 진동이 지지물에 확산되지 않으며 임피던스가 낮기 때문에 가스나 공기도 에너지를 전달하는데 효과적이라고 한다.

피에조막의 가격은 샘플로는 막의 두께에 따라서 1cm² 당 10~15센트정도이나 실용가격은 생산성이나 막의 두께 및 전극배치 상황등으로 결정되리라 예상하고 있다.

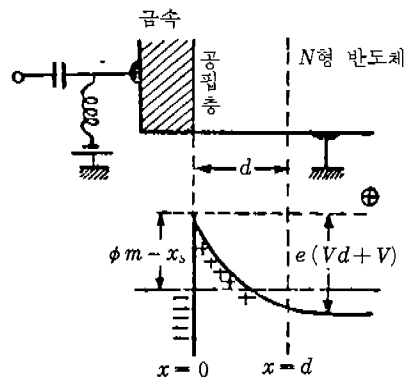
◆ 電氣音響트랜스듀서

압전효과외에 반도체의 P-N접합 또는 금속과 반도체와의 접합에 기계적인 응력을 가하면 정류 특성이 변화하는 특성이 있다. 가령 메사트랜 지스터 (Mesa Tr)에서는 P-N접합에 평행으로 압력을 가하면 특성이 변화하며 Esaki다이오드에서도 접합면에 압력을 가하면 확산 전류분이 크게 변화한다.

이와같이 접합에 역 직류전압을 인가하면 제면에 높은 저항 층이 생겨 전류가 흐르지 않으나 이때에 공진주파수의 고주파전압을 가하면 전압은 대부분 이 층에 걸려 압전효과로서 음파로 변환된다.

그림 3 과 같이 n형 반도체와 얇은 금속접합에서 역바이어스 때에 생기는 공핍층의 두께 d는

$$d = \left\{ \frac{2 \epsilon_0 \epsilon (Vd + V)}{ne} \right\}^{1/2}$$



〈그림-3〉 전기음향트랜스듀서의 메카니즘

로 나타낸다. 여기서 ε는 반도체의 비유전율, Vd는 확산전위, V는 인가전압, n은 이온화된 불순물 원자밀도이다. 엄밀하게 압전성을 고려하면 d에 전기-기계결합계수 k가 관제하나 k가 현저하게 크지 않는 한 일반적인 반도체의 d와 별로 차이는 없게 된다.

이와같은 공핍층을 트랜스듀서에 이용하면 층의 두께를 직류바이어스로서 제어할 수 있기 때문에 공진주파수를 변화시킬 수 있으며 두께도 매우 얇기 때문에 공진주파수를 변화시킬 수 있으며 두께도 대단히 얇기 때문에 초고주파에서도 사용할 수 있다. 이것을 공핍층형 (Depletion Layer Type)이라고 하고 n형 GaAs와 Au와의 정류접촉에 의한 것이 있다.

또한 도전율이 큰 압전반도체에 불순물을 첨가하

(46페이지로 계속)

(3) 실리콘 리본結晶 太陽電池

리본結晶 太陽電池는 현재 가격이 7.5\$/Wp인데 1995년까지는 2~3\$/Wp로 내려갈 가능성이 있으며 變換効率도 10%에서 14%로上昇한다. 단 이 가격들은 年間的 生産高가 10kW 정도의 대규모적인 生産라인이 完成되는 것이 條件이 된다. 따라서 이 生産라인의 完成이 지연되면 지연되는 만큼 그 가능성이 지연되게 된다.

(4) 캐스트法에 의한 太陽電池

현재 모듈生産高의 약 20%가 이 方法으로 生産되고 있으며 모듈價格은 7\$/Wp, 變換効率은 11%이다. 1990년까지는 이 값들이 약 3\$/Wp, 15%가 될 것으로 전망된다.

(5) 아몰파스太陽電池

현재 가장 정력적으로 연구개발이 추진되고 있는 것이 아몰파스太陽電池이다. 1995년까지 모듈効率이 10%, 모듈價格이 1.66~2.5\$/Wp가 될 것

으로 예상된다. 그 근거는 單結晶, 多結晶 太陽電池에 필요한 실리콘材料量의 1/50~1/100의 量으로 太陽電池가 제조된다는 것으로 현재 美國에서는 S-ERI(에너지省 산하의 太陽에너지研究所)와 연계를 취하면서 6社의 研究팀이 기술개발을 추진하고 있다.

P.메이콧들의 計算에 의하면 單結晶, 多結晶 실리콘太陽電池用的 실리콘材料의 가격이 60\$/kg 인 때 太陽電池의 그것은 159\$/Wp, 40\$/kg인 때 1\$/Wp가 된다. 또한 玻璃材는 0.07\$/Wp가 되며 모듈用 프레임은 20\$/Wp이 된다. 그 결과 最중적인 모듈價格은 1.8~2\$/Wp가 될 것으로 전망되고 있다.

Five PV technologies viable in 1995, with prices as low as \$1.66/Peak watt
Solar Energy Intelligence Report 1985年 12月 16日號 參考

(39 페이지에서 계속)

고 그 케리어를 보상시켜서 표면에 고저항층을 만들어 이것을 트랜스듀서에 이용하는 방법도 있는데 이것을 확산형(Diffusion Type)이라고 하며 CdS(n형)결정 표면에 Cu를 진공증착하고 진공가열로 Cu를 확산시켜서 만든다. 이와같이 트랜스듀서의 출현으로 초음파주파수가 마이크로파까지 넓혀져 물성의 연구수단으로 주목되고 있다.

· 3. 最近 開發 現況

1970년대 후반기부터 현재에 이르기 까지 다양한 반도체센서가 고안되어 실용화되고 있으나 아직 미해결의 문제점이 남아있는 센서도 있다.

한편 1957년에 SCR이라는 상품명으로 사이리스터가 생산된 이래 SSS, TRIAC, GTO, LASCR 등 여러 가지 소자가 생산되어 사용되었으며 현재 전력용 반도체로 구성된 Converter, Inverter, Chopper 등 전력전자의 성과는 철강, 전철 등 산업사회의 기간분야로부터 일상생활의 분야까지 널리 응용되고 있다.

최근에 LSI기술의 파급효과는 GTO(Gate Turn-off Thyristor), 전력용 금속산화물 반도체 전계효과 트랜지스터(Power MOS FET) 등의 새로운 소자들을 고성능화, 대용화와 모듈화로 추진하고 있으며 마이크로프로세서의 적용은 종래 문제시되었던 고도의 제어기능을 결정적으로 가능케 하였다.

예를들면 종래의 애널로그IC에 의한 게이팅 신호 처리에는 많은 부품이 소요되었고 이로 인하여 신뢰성과 고장발생시의 수리시간 등의 문제점이 많았으나 마이크로프로세서는 게이팅신호처리에 있어서 한개의 마이크로프로세서나 또는 주변의 I/O IC로 처리됨으로서 회로가 간단해졌으며 신뢰성은 물론 그 자체가 갖고 있는 논리판단 기능으로서 자체검사와 진단기능을 구비하게 되었다.

또한 광전자공학(Opto-Electronics)의 발달로서 계전분야에 사용되는 기계식릴레이를 전력용 반도체의 무접점릴레이로 대체하여 신뢰성을 크게 향상시키고 있으며 고압 대전류형의 광제어형SCR의 개발은 직류고압송전을 가능케 하는 새로운 계기를 마련하고 있다. *