Effect of SnO₂ Addition on Electrical Degradation Characteristics of ZnO Varistors

Masayuki Takada Student Member (Doshisha University)

Shinzo Yoshikado Member (Doshisha University, syoshika@mail.doshisha.ac.jp)

Keywords : ZnO varistors, electrical degradation, Sn-addition, grain boundary, triple point, spinel particles

The mechanism of the non-ohmic property of ZnO varistors has been explained using energy-band model of double Schottky barriers formed at grain boundaries of ZnO grains. Moreover, it is reported that one of the mechanism of the electrical degradation is due to the diffusion of oxygen ions through the grain boundary caused by application of bias voltage and then double Schottky barriers are distorted by the re-distribution of electrons and holes near the grain boundary⁽¹⁾⁽²⁾. It is known that ZnO varistors with containing of Sb₂O₃ obtained excellent properties, such as high varistor voltage, improvement of the uniformity of the grain size and improvement of the electrical degradation characteristics⁽²⁾. However, because Sb atom is harmful, ZnO varistors with excellent properties without addition of Sb₂O₃ is requested. Recently, it was reported that the samples added small amount of SnO₂ form the microstructure similar to the sample added Sb₂O₃⁽³⁾. It is expected that Sn-added varistor substitutes for Sb-added varistor. Effect of the addition of Sn on the electrical degradation has never been investigated. In this study, the electrical degradation characteristics of SnO₂-added ZnO varistors is compared with that of Sb₂O₃-added ones (containing Bi₂O₃, MnO₂ and Co₃O₄ as impurities) using field emission electron microscope (FE-SEM), energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), voltage-current (*V-I*) characteristics, and capacitance-voltage (*C-V*) characteristics.

The additives Bi₂O₃, MnO₂, Co₃O₄, SnO₂ or SbCl₃ were added to ZnO powder (99.9999% purity). Starting materials were Bi(0.5mol%)-Mn(0.5mol%)-Co(0.2mol%)-Sn(0~2.0mol%) or -Sb(0~0.5mol%) added ZnO. Wet mixtures of these starting materials using ethanol were pressed into a disk of 20mm diameter at 320MPa and sintered in the air at 1150°C for 3h.

Values of nonlinearity index α of *V-I* characteristics before electrical degradation for Bi-Mn-Co-SnO₂-added samples were approximately 50. Figure 1 shows the relationship between value of α after electrical degradation for 30min of SnO₂-added samples and the relative integral intensity of the diffraction peak of (004)

Fig. 1. Relationship between value of α after electrical degradation and relative integral intensity of (004) plane for SnO₂-added samples

Fig. 2. Relative integral intensity of spinel particles for SnO₂-added and Sb₂O₃-added samples

plane. Value of α after the electrical degradation showed local maximum at approximately 0.1mol% with the increase of amount of SnO₂ and then showed local minimum at approximately 0.5mol%-SnO₂ similar to the relative integral intensity of XRD diffraction peak for (004) plane at small amount of SnO₂. It is suggested that the diffusion of oxygen ions through the grain boundary is affected by the change of crystal orientation of ZnO grains at the grain boundary by addition of small amount of SnO₂. However, the characteristics of the relative integral intensity of (004) plane was different from that of value of α after electrical degradation over amount of 1.0mol%-SnO₂. Figure 2 shows relative integral intensity of the diffraction peak of spinel particles at $2\theta=29.2^\circ$ which have iso-structure with Zn₂SnO₄. The intensity of the diffraction peak increased rapidly at amount of 1.0mol%-SnO₂. It was observed that the number of spinel-type particles increase with increasing amount of SnO₂ at grain boundary and triple point of ZnO grain using element mapping of EDX. When the relative integral intensity of the diffraction peak of spinel particles increased with amount of SnO₂ over 1.0mol%, values of α electrical degradation was improved. Therefore, it is speculated that the electrical degradation characteristics is related the existence of spinel-type particles at grain boundary and triple point of ZnO grains. Varistor voltage increased with increasing amount of 0.1mol%-SnO₂ from approximately 68V/mm to approximately 120V/mm. It is found that the increase of the varistor voltage by addition of SnO₂ is due to the increase of the barrier height of Schottky barriers.

References

- (1) G. D. Mahan : *J. Appl. Phys.*, Vol.54, pp.3825-3832 (1983)
- (2) M. Takada, H. Yoshino, and S. Yoshikado : *IEEJ Trans. FM*, Vol.126, No.3, pp.105-112 (2006-3) (in Japanese)
- (3) S. Berink and N. Daneu : *J. Eu. Ceram. Soc.*, Vol.21, pp.1879-1882 (2001)

SnO₂ 添加の ZnO バリスタの課電劣化への影響

学生員 高田 雅之* 正員 吉門 進三*

Effect of SnO₂ Addition on Electrical Degradation Characteristics of ZnO Varistors

Masayuki Takada*, Student Member, Sinzo Yosikado*, Member

The effects of SnO₂ addition on the electrical degradation characteristics of Bi₂O₃-MnO₂-Co₃O₄-added ZnO varistors were investigated by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), voltage-current (V - I) characteristics, and capacitance-voltage (C - V) characteristics. The microstructure containing both twins of ZnO and Zn₂SnO₄-type spinel particles was observed at the grain boundary similar to Bi-Mn-Co-Sb₂O₃-added ZnO varistors. Spinel particles began to appear by the addition of SnO₂ over approximately 0.5mol%. Before electrical degradation, value of nonlinearity index α of V - I characteristic for Bi-Mn-Co-SnO₂-added samples was approximately 50 and varistor voltage was 120~140V/mm. Varistor voltage increased with increasing the amount of SnO₂. Value of α after the electrical degradation showed local maximum at approximately 0.1mol% with the increase of the amount of SnO₂ and then showed local minimum at approximately 0.5mol% similar to the relative integral intensity of XRD diffraction peak for (004) plane at small amount of SnO₂. It is suggested that the diffusion of oxygen ions through the grain boundary is affected by the change of crystal orientation of ZnO grains at the grain boundary by addition of small amount of SnO₂. It is found that the increase of the varistor voltage by addition of SnO₂ is due to the increase of the barrier height of Schottky barriers.

キーワード: ZnO バリスタ, 課電劣化, スズ添加, 粒界, 三重点, スピネル粒子

Keywords: ZnO varistors, electrical degradation, Sn-addition, grain boundary, triple point, spinel particles

1. 緒言

ZnO バリスタの非線形な電圧-電流 (V - I) 特性は粒界に形成される対称二重ショットキ障壁を基本モデルとして考えられている。この V - I 特性は、電圧を印加するごとに課電劣化を起し非線形性を失う⁽¹⁾。その原因の一つとして、電圧印加による電界により酸素イオンが粒界および粒界近傍の粒内を移動することで、粒界付近で電子・正孔が再分布し、また添加不純物原子の原子価および界面準位が変化し、そのため粒界の対称二重ショットキ障壁に歪みが生じるためと考えられている^{(2)~(9)}。また、粒界の Bi₂O₃ の結晶構造が δ 型になることで耐課電劣化特性が向上すると報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。しかし、バリスタには様々な不純物が添加されており、どの不純物がどのような機構で課電劣化を抑えているか詳しく調べられていない。

これまで Sb₂O₃ を添加することで特性の良いバリスタが得られる事が知られているが、Sb₂O₃ は毒性があるため Sb₂O₃ を使用しない特性の良いバリスタが求められている。Sb₂O₃ の添加効果はバリスタ電圧を高め、粒径のそろった粒

子を得られ、耐課電劣化特性を向上させる目的で用いられている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。近年の研究で、SnO₂ を添加したバリスタには Sb₂O₃ と似た微細構造を持つことが報告されており^{(14)~(16)}、バリスタ電圧も SnO₂ の添加量を変えることで約 300~1100V/mm のバリスタ電圧を有する試料が得られると報告されている⁽¹⁶⁾。このことから SnO₂ は Sb₂O₃ に変わる添加物として期待されている。しかし SnO₂ 添加の課電劣化へ及ぼす影響は詳しく調べられていない。本研究では、従来の SnO₂ の添加量の範囲に加えさらに微量の範囲で添加した ZnO バリスタを作製し、課電劣化特性への影響を調べた。また、SnO₂ 添加試料における、ZnO 粒子の粒径のバラツキの度合いについても評価を行った。電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、粉末 X 線回折 (XRD) により粒界と ZnO 粒子の形状、元素分析および結晶構造を調べた。 V - I 特性および容量-電圧 (C - V) 特性により電気特性を調べた。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料作製 ZnO バリスタ試料を、ZnO 粉末 (明電舎, 純度 99.999%), Bi₂O₃ (ナカライテスク, 純度 99.9%), MnO₂ (レアメタリック, 純度 99.99%), Co₃O₄ (ナカライテスク, 純度 99.99%), SnO₂ (添川理化学, 純度 99.99%), SbCl₃

* 同志社大学工学部
〒617-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3
Faculty of Engineering, Doshisha University.
1-3, Tatara Miyakodani, Kyotanabe 610-0321

(ナカライテスク、純度 99.8%) を用いて作製した。ZnO に Bi_2O_3 (0.5mol%) - MnO_2 (0.5mol%) - Co_3O_4 (0.2mol%) - SnO_2 (0~2.0 mol%) あるいは Sb_2O_3 (0~0.5mol%) mol% の合計が 100mol% となるように配合した。所定量の ZnO 粉末と添加不純物を、特性に大きな影響を及ぼす Al および Si の混入を減ずるため、ナイロン製のボールミル容器に入れ、24 時間エタノールによる湿式混合を行った。混合された粉末を乾燥後、直径 20mm の円板状に真空加圧成形 (320MPa) し、空気中において 600℃、5 時間で仮焼成し、メノウ乳鉢を用いて短時間で粉砕した。その粉末を再度直径 20mm の円板状に真空加圧成形 (320MPa) し、空気中において 1150℃、3 時間本焼成を行い、自然冷却した。なお昇温速度は 4℃/min とした。焼成した試料を厚さ 0.5mm まで研磨し、さらに試料表面を鏡面に仕上げ、大きさが $3 \times 3 \text{ mm}^2$ になるように切断した。これをトリクロロエチレン、アセトン、メタノール、純水の順に超音波洗浄し、 N_2 ガスブローで乾燥させた。次に、真空蒸着法を用いて両面に直径 2.38mm のアルミニウム電極を形成した。

〈2・2〉 V-I 特性および課電劣化 V-I 特性を、電圧印加による課電劣化を防ぐために、 $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ A}$ の電流範囲で定電流法 (KEITHLEY, 2410 型ソース・メータ) により測定した。なお V-I 特性の非線形指数 α の値を次の (1) 式を用いて算出した。

$$I = I_N \left(\frac{V}{V_{1\text{mA}}} \right)^\alpha \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 I_N は定数であり、 $V_{1\text{mA}}$ は電流を 1mA 流したときの電圧で降伏電圧を示す尺度とし、以後バリスタ電圧と呼ぶ。課電劣化前後の測定には同じ試料を用いた。試料の課電劣化は、空気中で直流電流 100 mA/cm^2 を、合計時間で 30 分間流して行った。課電劣化中、試料温度は空冷により +30℃ 以下に保持した。課電劣化前後の α の値を降伏領域である $0.1 \sim 1 \text{ mA/mm}^2$ の範囲の V-I 特性より求めた。

〈2・3〉 平均粒径の算出 HCl 水溶液に対して ZnO の結晶方位によってエッチング速度が異なる。そのため粒界の観察が容易になるように ZnO バリスタ表面を 0.1mass% HCl 水溶液で 30 秒間エッチングを行い、エッチング面を光学顕微鏡 (Nikon Eclipse Me600 および All-in-Focus) により観察した。160 個程度の各 ZnO 粒子の断面積を測定し、等面積の正方形の 1 辺の長さとして平均粒径を算出した。

〈2・4〉 XRD と EDX XRD には (Multiflex, Rigaku) を使用した。試料は鏡面研磨したものをを用い、研磨面 (加圧面) を試料台に平行にして測定を行った。EDX には (E-MAX, HORIBA) を使用し、加速電圧を 20kV、解像度を 512×384 、スキャン速度を 10ms デュエル/ピクセルとし測定を約 1600s 間行った。測定には十分に鏡面に仕上げた試料を用いた。

〈2・5〉 C-V 特性 ZnO バリスタの C-V 特性は (2) 式で表されることが知られている。これより粒界近傍の ZnO 粒

内のドナー濃度 N_D および粒界障壁の高さ ϕ_B を算出した⁽¹⁸⁾。

$$\left\{ \frac{1}{C(V)} - \frac{1}{2C_0} \right\}^2 = \frac{2}{q\epsilon N_D} (\phi_B + V) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 C_0 はゼロバイアス ($V=0\text{V}$) での容量である。ここで V は一つの粒界に印加されるバイアス電圧であり、電極間に印加する全バイアス電圧を電極間の粒界の平均数で割ることにより算出される。

3. 実験結果および考察

〈3・1〉 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 添加試料の課電劣化前後の α の値 Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を添加した試料の 30 分間の課電劣化を行う前後の α の値を示す。課電劣化前、 SnO_2 を添加した試料の α の平均値は約 50 であった。同様に Sb_2O_3 添加した試料でも α の平均値は約 50 であった。これよりどちらの不純物を添加しても高い非線形性が得られることが分かった。課電劣化後、 SnO_2 を 0.1mol% 添加することで α の値が未添加の試料の約 10 から約 14 となり大きくなった。さらに、約 0.5mol% の添加量付近で α の値は極小値を示した。さらに添加すると緩やかに増加した。同様に課電劣化後、 Sb_2O_3 を 0.01mol% 添加した試料で α の値は未添加の試料の約 10 から約 16 と大きくなった。しかし、さらに添加すると Sb_2O_3 の添加量が約 0.1mol% の添加量付近で α の値は極小値を示した後、 SnO_2 添加と比較

Fig. 1. Values of α for Bi-Mn-Co-SnO₂ (0-2.0mol%)-added samples before and after electrical degradation.

Fig. 2. Values of α for Bi-Mn-Co-Sb₂O₃ (0-0.5mol%)-added samples before and after electrical degradation.

(a) SnO_2 (1.0mol%) added sample (b) Sb_2O_3 (0.2mol%) added sample

Fig. 3. SEM images for SnO_2 -added and Sb_2O_3 -added ZnO varistors etched using HCl aqueous solution.

Table 1. Composition analysis of spinel particles, ZnO grain, and triple point for SnO_2 -added samples.

	Composition [mol%]		
	Spinel	ZnO grain	Triple point
Zn ($\text{K}\alpha$)	59.8	99.0	79.8
Bi ($\text{M}\alpha$)	-	-	18.9
Mn ($\text{K}\alpha$)	2.6	0.5	0.5
Co ($\text{K}\alpha$)	1.4	0.5	0.5
Sn ($\text{L}\alpha$)	36.2	-	0.3

Fig. 4. SEM image and elements mapping for Bi-Mn-Co- SnO_2 (1.0mol%) added sample.

して急激に増加した。このように、 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を極微量添加することで課電劣化は改善されるが、さらに添加すると、どちらの試料でも課電劣化が促進される添加量が存在することが分かった。

〈3・2〉 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 添加試料の構造 添加不純物の種類および添加量が課電劣化の程度に大きく関係していることが分かった。課電劣化の一つの要因として酸素イオンが粒界および粒界近傍の粒内を移動するためと報告されている⁽²⁾⁽⁴⁾。従って、酸素イオンの移動に影響を与えると考えられる粒界に析出している添加不純物の組成、ZnO 粒子の形状、結晶方位あるいは粒界の厚さ、あるいは形状が課電劣化に影響を与えると考えられる。そこで、次に不純物の添加による ZnO 粒子の形状の変化および添加不純物の分布を SEM および EDX を用いて明確にした。

Fig. 3 に SnO_2 を 1.0mol% あるいは Sb_2O_3 を 0.2mol% 添加した試料の表面の SEM 像を示す。試料表面を 0.1mass% HCl 水溶液でエッチングした。 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を添加した試料で、双晶構造を持つ ZnO 粒子が確認された。双晶には、3 つの ZnO 粒子が接する点いわゆる三重点および ZnO 粒子内に ZnO 粒子と HCl 水溶液に対してエッチングの速度が異なる偏析粒子が確認された。これらは、〈3・3〉節で詳しく述べるように、 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を主成分とするそれぞれ Zn_2SnO_4 型あるいは $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ 型のスピネル構造を有する粒子（以後スピネル粒子と呼ぶ）である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾。 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を添加した試料は類似した ZnO 粒子構造および粒界構造を持っていることが分かった。

Table 1 に Bi-Mn-Co- SnO_2 (1.0mol%) を添加した試料の SnO_2 を主成分とするスピネル粒子、ZnO 粒子、三重点の原

子数濃度を示す。Fig. 4 に EDX による添加不純物の試料内での元素マッピングを示す。Table 1 より、スピネル粒子には Zn, Sn を主成分として仕込み値より多くの Mn, Co などが存在することが分かった。また、ZnO 粒子内には EDX の検出限界の範囲において Mn, Co のみ存在し、Sn は ZnO 粒内に存在せず粒界にのみ存在している事が分かった。三重点には全ての種類の原子が存在しており、特に相対的に Bi が多く存在することが分かった。 Sb_2O_3 添加試料でも同様の傾向が見られた。 SnO_2 添加試料において全ての偏析粒子から Sn が検出され、偏析粒子の大部分はスピネル粒子であり、 Bi_2O_3 を主成分とする相に囲まれるように形成されていることが分かった。同様に Sb_2O_3 を添加した試料でも同様の結果が得られた。

〈3・3〉 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 添加試料の課電劣化特性

酸素イオンが粒界の Bi_2O_3 相を通る経路には Fig. 5 に示すように 2 通りあると考えられる。①粒界の Bi_2O_3 相内を通る。②粒界近傍の ZnO 粒子から粒界へ移動する。

まず、経路①について考察する。これまでの研究で、 Bi_2O_3 の結晶構造が α -型から δ -型に相転移する事と耐課電劣化特性が向上する事に相関性があることが報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。Fig. 6 に SnO_2 を 0~2.0mol% 添加した試料の Bi_2O_3 の XRD パターンを示す。 SnO_2 を約 0.5mol% 以上添加した試料で $2\theta = 29.2^\circ$ 付近に新たな回折ピークが確認された。新たに観測された回折ピークは JCPDS カードによりスピネル構造を有する Zn_2SnO_4 の回折ピークと一致した。元素マッピングの結果を考慮すると、これは三重点に存在するスピネル粒子によるものと考えられる。また、 SnO_2 を添加することで $2\theta = 25 \sim 29^\circ$ 付近の Bi_2O_3 の回折ピークより、その結晶構造

Fig. 5. Model of oxygen ion diffusion through grain boundary under electrical stress.

○: δ - Bi_2O_3 , ■: α - Bi_2O_3 , △: Zn_2SnO_4 -type spinel particle

Fig. 6. XRD patterns for Bi-Mn-Co- SnO_2 -added samples.

は α - Bi_2O_3 から δ -型へ相転移していることが分かった。同様に Sb_2O_3 を添加することで Bi_2O_3 の結晶構造が α - Bi_2O_3 から δ -型に相転移することが報告されている⁽¹²⁾。Fig. 1 および Fig. 2 より、 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を極微量添加すると耐課電劣化特性が向上した。これは Bi_2O_3 の結晶構造の変化により粒界を横切る酸素イオンの移動度が小さくなったためであると考えられる。しかし、前述のように SnO_2 あるいは Sb_2O_3 の添加により Bi_2O_3 の結晶構造が δ -型に相転移しているにも関わらず課電劣化が促進される不純物添加量が存在した。これより、課電劣化の程度、すなわち酸素イオンの移動度の大きさが関係するのは Bi_2O_3 の結晶構造のみでなくさらに他の要因があると考えられる。

次に、経路②について考察する。Fig. 7 および Fig. 8 にそれぞれ SnO_2 および Sb_2O_3 を添加した試料の30分間の課電劣化後の α の値と ZnO 粒子のXRDパターンの(004)面の積分面積強度の関係を示す。 SnO_2 を添加した試料において、 ZnO 粒子の(004)面の積分面積強度は SnO_2 を添加すると急激に増加し、さらに添加量が増加すると0.1mol%付近で極大値を示した後、約0.5mol%以下の SnO_2 添加試料では添加量に対する(004)面の積分面積強度の変化と課電劣化後の α の値の変化が極めて類似した変化を示した。一方、 Sb_2O_3 添加

Fig. 7. Relationship between values of α after electrical degradation and relative integral intensity of (004) plane for SnO_2 -added samples.

Fig. 8. Relationship between values of α after electrical degradation and relative integral intensity of (004) plane for Sb_2O_3 -added samples.

試料において、 SnO_2 添加試料と同様な傾向を示し、約0.12mol%以下の添加量で Sb_2O_3 の添加量に対する ZnO の(004)面の強度変化と課電劣化後の α の値の変化が類似した傾向を示した。これより、 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 の添加量が前述の微量の範囲で、課電劣化の程度と ZnO 粒子の結晶方位に間には密接な関係があることが分かった。詳細は現段階では明らかでは無いが、Fig. 5において、一つの ZnO 粒子の c 面と相対するもう一つの ZnO 粒子によって形成された粒界においては酸素イオンの移動度が小さくなることが推測される。

一方、 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 の添加量がそれぞれ約1.0mol%あるいは約0.2mol%以上では、その添加量に対する ZnO 粒子の方位の変化と課電劣化後の α の値の変化に大きな違いが見られた。Fig. 9に SnO_2 あるいは Sb_2O_3 の添加量に対するXRDパターンより見積もられた Zn_2SnO_4 型あるいは $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ 型のスピネル粒子の相対積分面積強度を示す。それぞれのスピネル粒子の回折ピーク強度は SnO_2 については約1.0mol%以上で、 Sb_2O_3 については0.2mol%以上の添加した試料で強度が添加量に比例して強くなった。Table 1より、添加された SnO_2 あるいは Sb_2O_3 は ZnO 粒内に固溶せず

Fig. 9. Relative integral intensity of spinel particles for SnO₂-added or Sb₂O₃-added samples.

粒界に析出することが分かる。添加量が微量の場合は Sn あるいは Sb は粒界に様に分布するが、添加量が増加するに従い余分な Sn あるいは Sb が Zn とスピネル粒子を形成し始めると考えられる。Fig. 7 および Fig. 8 に示した様にスピネル粒子が形成される不純物の添加量で課電劣化後の α の値が極小値より大きくなることから、スピネル粒子の存在と耐課電劣化特性に関係があることが示唆される。

以上より、SnO₂ あるいは Sb₂O₃ 添加試料の課電劣化へ与える要因は大まかに言えば 2 つあると考えられる。まず 1 つはスピネル粒子を形成しない SnO₂ あるいは Sb₂O₃ の極微量の添加量では、ZnO 粒子の結晶方位と課電劣化の間に強い相関がある。もう一つはそれ以上の SnO₂ あるいは Sb₂O₃ の添加量では粒界や三重点へのスピネル粒子の形成と課電劣化に相関がある。

〈3・4〉 SnO₂ あるいは Sb₂O₃ 添加した試料のバリスタ電圧 Fig. 10 に SnO₂ 添加および Sb₂O₃ 添加した試料のバリスタ電圧の値を示す。SnO₂ を添加した試料において、SnO₂ を約 0.1mol% 添加した試料のバリスタ電圧は未添加の試料と比較して約 68V/mm から約 120V/mm と 2 倍程度大きくなり、さらに添加量が増加してもほぼ一定値を示した。一方、Sb₂O₃ を添加した試料において、微量の Sb₂O₃ の添加でバリスタ電圧が急激に増加した、さらに Sb₂O₃ の添加量が増加するに従いバリスタ電圧は緩やかに増加した後、約 0.12mol% で極大値を示した後、減少した。SnO₂ の添加によっても従来の報告通りバリスタ電圧が高くなることが確認された⁽¹⁶⁾。

ところで、バリスタ電圧が高くなる要因は 2 つ考えられる。①ZnO 粒子の粒径が小さくなる。これにより同一の厚さの試料において電極間の粒界の数が増加する。②一粒界当たりのバリスタ電圧の値が増加する。即ち、粒界に形成されるショットキ障壁の高さが高くなる。

①について考察する。これまでの研究で Sb₂O₃ は粒成長を抑える働きがあり、結果的に Sb₂O₃ を添加すると ZnO 粒子の粒径が小さくなり、バリスタ電圧が高くなる事が報告さ

Fig. 10. Varistor voltages for SnO₂-added and Sb₂O₃-added ZnO varistors.

Fig. 11. Average grain sizes for SnO₂-added and Sb₂O₃-added ZnO varistors.

れている⁽²¹⁾。そこで、SnO₂ あるいは Sb₂O₃ を添加した時の ZnO 粒子の平均粒径と粒径の分布確率(粒度分布を全粒子で割った値)を調べた。Fig. 11 に SnO₂ あるいは Sb₂O₃ を添加した試料の ZnO 粒子の平均粒径を示す。また、Fig. 12 にそれぞれの不純物を添加した試料の粒径の分布確率を示す。SnO₂ 添加試料において、SnO₂ を約 0.1mol% 添加した場合の平均粒径は約 20μm となり、未添加の試料の約 23μm と比較してわずかに小さくなったが、さらに添加してもほぼ一定値を示した。一方、Sb₂O₃ 添加試料で、Sb₂O₃ を約 0.01mol% 添加すると平均粒径が未添加の試料の約 23μm から約 16μm と急激に小さくなり、さらに添加量が増加するに従い単調減少した後、約 12μm の一定値を示した。バリスタ電圧は粒径と逆比例の関係にあるため、Fig. 12 に示す粒径の分布確率を考慮したバリスタ電圧 V_c は(3)式で表されることが考えられる。

$$V_c = A \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i}{r_i} \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 A : 定数、 N : 粒子の数、 ρ_i : 粒径 r_i の粒子の分布

Fig. 12. Probability distribution of ZnO grain size.

Fig. 13. Relationship between varistor voltages and calculated values of V with eq.(3) for Bi-Mn-Co-SnO₂-added samples.

Fig. 14. Relationship between varistor voltage and calculated values of V with eq.(3) for Bi-Mn-Co-Sb₂O₃-added samples.

確率, r_i : 粒径。定数 A の値が一定と仮定した時, 例えば SnO₂ の添加量を変化させた試料の ρ_i と r_i を(3)式に代入して算出される V_c がバリスタ電圧と一致した場合, バリスタ電圧の増加は粒径の減少によるものであると考えられる。まず, 未添加の試料のバリスタ電圧と粒径の分布確率を(3)式に代入して定数 $A_{Sn=0}$ を求める。次に定数 $A_{Sn=0}$ の値を用いて, SnO₂ あるいは Sb₂O₃ の添加量が異なる試料の ρ_i の値と r_i の値を(3)式に代入して V_c の値を算出した。Fig. 13 および Fig. 14 に SnO₂ あるいは Sb₂O₃ 添加した試料の V_c の値とバリスタ電圧の測定値の関係を示す。SnO₂ 添加した試料の V_c の値はほぼ一定値の約 70V を示した。一方, バリスタ電圧は前述のように SnO₂ を約 0.1mol%の添加した試料において約 120V/mm と 2 倍程度増加し, さらに添加量が増加してもほぼ一定値を示し, SnO₂ 添加試料の添加量に対する V_c の値の変化はバリスタ電圧の変化と一致しなかった。これより, SnO₂ 添加した試料で, バリスタ電圧の増加は粒径の変化によるものではないと結論される。一方, Sb₂O₃ 添加した試料の V_c の値は未添加の場合の 68V から約 0.01mol%添加で約 130V と増加し, さらに Sb₂O₃ の添加量を多くするに従い緩やかに増加した。Sb₂O₃ 添加した試料で, 添加量に対して V_c の値はバリスタ電圧の値と一致はしなかったが, バリ

スタ電圧と同様の変化を示した。これは, Sb₂O₃ を添加した試料ではバリスタ電圧の向上は粒径が小さくなったことも一因であると考えられる。

次に, ②のバリスタ電圧と障壁の高さの関係について考察する。C-V 特性の測定により粒界近傍の ZnO 粒子内のドナー密度およびショットキ障壁の高さ ϕ_B を見積もる事ができる。Fig. 15 に SnO₂ 添加あるいは Sb₂O₃ 添加した試料の一粒界当たりのバリスタ電圧 (バリスタ電圧を粒界の数で割った値) と ϕ_B の値の関係を示す。SnO₂ 添加した試料において, どの SnO₂ の添加量でも一粒界当たりのバリスタ電圧の値は未添加の試料と比較して約 1.5 倍大きくなり約 2.5V の一定値を示した。一方, ϕ_B の値は未添加の試料と比較して約 0.1mol%の添加で約 0.6eV から約 0.8eV と高くなり, さらに添加量が増加すると約 1.0eV まで高くなり, 一粒界当たりのバリスタ電圧と似た変化を示した。一方, Sb₂O₃ 添加した試料で, どの Sb₂O₃ の添加量でも一粒界当たりのバリスタ電圧の値は約 1.9V であり, SnO₂ 添加試料と比較して小さくなった。一方, ϕ_B の値は添加量に対する増加量は小さく約 0.2mol%の添加で約 0.8eV と一定となった。また, SnO₂ の添加によりドナー密度は $3.4 \sim 3.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ とほぼ一定であるため, ϕ_B の値が大きくなる原因は粒界の不純物準位によるものと考えられるが, 目下研究の途上である。以上より,

Fig. 15. Relationship between varistor voltage per one grain boundary and value of ϕ_B for SnO_2 -added ZnO varistors.

Fig. 16. Relationship between varistor voltage per one grain boundary and value of ϕ_B for Sb_2O_3 -added ZnO varistors.

不純物添加に対して一粒界当たりのバリスタ電圧の値と ϕ_B の値は類似した変化を示すことから、一粒界当たりのバリスタ電圧は ϕ_B の値によって決定されることが確認された。以上より SnO_2 添加した試料では ϕ_B の値が高くなること、即ち一粒界当たりのバリスタ電圧が高くなることによりバリスタ電圧が高くなったと考えられる。

以上より、 SnO_2 添加によるバリスタ電圧の増加は、粒界に形成される障壁の高さが高くなるためであり、一方 Sb_2O_3 添加の場合は、 ZnO 粒子の粒径が小さくなるためと考えられ、不純物の種類によってバリスタ電圧の向上の要因が異なることが分かった。

〈3・5〉 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 添加した試料の粒径の分布確率 Fig. 12 に示した ZnO 粒子の粒径の分布確率を、ガウス関数でフィッティングすることにより粒径の分布確率の半値幅 (FWHM) を求めた。このようにして求めた半値幅をおおまかであるが、粒径のバラツキの度合いとした。Fig. 16 に示すように SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を添加した試料共にきれいな粒度分布が得られた。 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 の添加量が増加するに従い半値幅の値は減少し、 SnO_2 を約 1.0mol% 以上添加した試料、 Sb_2O_3 を約 0.08mol% 以上添加した試料でバラツキの度合いがほぼ一定となり、 Sb_2O_3 あるいは SnO_2 添加した試料共に粒径のそろった試料が得られた。前述のように SnO_2 あるいは Sb_2O_3 は粒界に析出し ZnO 粒子の粒成長を阻害すると考えられるが、粒界に析出するこれらの不

Fig. 17. Values of full width at half maximum (FWHM) calculated from ZnO grain size distribution for SnO_2 -added and Sb_2O_3 -added samples.

純物の量が不均一であると粒径のバラツキの度合いは大きくなると考えられる。 Sb_2O_3 添加の方が粒径のバラツキの度合いが小さくなったのは添加不純物の融点と関係していると考えられる。 Sb_2O_3 の融点は約 656°C であり、 SnO_2 は 1800°C で融解せず昇華すると言われている⁽²⁰⁾。そのため、焼成途中に Sb_2O_3 は液相になり粒界に均一に存在する。その結果、粒径のバラツキの度合いが小さくなったと考えられる。

4. 結論

Bi-Mn-Co 添加 ZnO パリスタにさらに SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を微量添加して作製したバリスタにおいて課電劣化特性などを調べた結果、以下の結論を得た。

(1) SnO_2 を添加した試料において、 Sb_2O_3 を添加した試料と同様に ZnO 粒子は双晶構造を持つことが確認された。また、 Zn_2SnO_4 型のスピネル構造を有する偏析粒子が確認された。 SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を添加した試料は類似した粒界構造を有していることが分かった。

(2) 微量の SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を添加した試料は共に課電劣化特性と ZnO 粒子の結晶方位に強い相関性があることが分かった。即ち、 ZnO 粒子の c 面によって形成された粒界において酸素イオンの移動度が小さくなる事が示唆された。また、 SnO_2 を約 1.0mol% 以上あるいは Sb_2O_3 を 0.1mol% 以上添加した試料において Bi_2O_3 の結晶構造の変化や ZnO 粒子の結晶方位の変化以外に、粒界に偏析する Zn_2SnO_4 型あるいは $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ 型のスピネル粒子が課電劣化を改善させる一つの要因になることが示唆された。

(3) SnO_2 あるいは Sb_2O_3 を添加した試料で、バリスタ電圧は未添加の試料と比較して 2 倍程度大きくなった。バリスタ電圧の増加の要因は、 SnO_2 添加試料の場合、粒界に形成される障壁の高さが高くなることであり、一方 Sb_2O_3 添加試料の場合、 ZnO 粒子の粒径が小さくなることでありと

謝 辞

本研究は同志社大学 RCAST および京都府地域結集型共同研究事業の支援のもとに行われた。また本学雨谷昭弘教授および MSA(株)の林正夫氏に研究の機会を与えて下さったことに謝意を表します。

(平成 18 年 6 月 19 日受付, 平成 19 年 3 月 28 日再受付)

文 献

- (1) K. Eda : "Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol.49, pp.2964-2972 (1978)
- (2) K. Eda, A. Iga, and M. Matuoka : "Degradation Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol.51, No.10, pp.2678-2684 (1980)
- (3) G. D. Mahan : "Intrinsic Defects in ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol.54, pp.3825-3832 (1983)
- (4) T. K. Gupta and W. G. Carlson : "A Grain Boundary Defect Model for Instability / stability of a ZnO Varistor", *J. Mater. Sci.*, Vol.20, pp.3487-3500 (1985)
- (5) T. Maeda and M. Takata : "Relationship between Degradation Phenomenon and Trap Centers in ZnO Varistor", *J. Jpn. Ceram. Soc.*, Vol.97, No.10, pp.1225-1227 (1989) (in Japanese)
前田孝雄・高田雅之 : 「ZnO バリスタの劣化現象とトラップ準位」, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 10, pp.1225-1227 (1989)
- (6) A. Tanigawa, M. Hirota, T. Sakaguchi, and S. Yoshikado : "Evaluation of the Degradation for ZnO Varistor with Various Additives", *T. IEE Japan*, Vol.118-A, No.2, pp.169-175 (1998-2) (in Japanese)
谷川 明・廣田真人・阪口武彦・山下嘉久・吉門進三 : 「種々の添加物を用いた ZnO バリスタの課電劣化の評価」, 電学論 A, **118**, 2, pp.169-175 (1998-2)
- (7) T. Ishikawa and S. Yoshikado : "The Effects of Additives on Electrical Degradation for ZnO Varistors", *T. IEE Japan*, Vol.121-A, No.6, pp.554-560 (2001-6) (in Japanese)
石川貴規・吉門進三 : 「ZnO バリスタの不純物の課電劣化への影響」, 電学論 A, **121**, 6, pp.554-560 (2001-6)
- (8) Y. Sato and S. Yoshikado : "The Effects of Al on Electrical Degradation of ZnO Varistors", *IEEE Trans. FM*, Vol.123, No.2, pp.140-145 (2003-2) (in Japanese)
里井陽平・吉門進三 : 「ZnO バリスタの Al 添加の課電劣化への影響」, 電学論 A, **123**, 2, pp.140-145 (2003-2)
- (9) Y. Sato, H. Hirai, H. Yoshino, and S. Yoshikado : "The Effects of Si Addition on Electrical Degradation of ZnO Varistors", *IEEE Trans. FM*, Vol.124, No.2, pp.189-195 (2004-2) (in Japanese)
里井陽平・平井秀樹・吉野浩行・吉門進三 : 「ZnO バリスタの Si 添加の課電劣化への影響」, 電学論 A, **124**, 2, pp.189-195 (2004-2)
- (10) Y. Sato, H. Hirai, H. Yoshino, and S. Yoshikado : "The Effect of Si Addition on Electrical Degradation of ZnO Varistors", *Key Engineering Materials*, Vol.269, pp.83-86 (2004)
- (11) M. Takada, H. Yoshino, J. Morioka, and S. Yoshikado : "The Effects of Both Mn and Co Addition on Electrical Degradation of ZnO Varistors", *IEEE Trans. FM*, Vol.125, No.6, pp.554-560 (2005-6) (in Japanese)
高田雅之・吉野浩行・森岡順也・吉門進三 : 「ZnO バリスタの Mn, Co 両添加による課電劣化への影響」, 電学論 A, **125**, 6, pp.554-560 (2005-6)
- (12) M. Takada, H. Yoshino, and S. Yoshikado : "Relation between Grain Boundary and Electrical Degradation of ZnO Varistors", *IEEE Trans. FM*, Vol.126, No.3, pp.105-112 (2006-3) (in Japanese)
高田雅之・吉野浩行・吉門進三 : 「ZnO バリスタの粒界と課電劣化の関係」, 電学論 A, **126**, 3, pp.105-112 (2006-3)
- (13) 伊賀篤志 : 「ZnO バリスタの開発動向」, マテリアルインテグレーション, Vol.12, No.12, pp.33-37 (1999)
- (14) A. Iga : "Mechanism of Low Temperature sintering (850-950°C) of ZnO Varistor", *J. Jpn Soc. Powder & Powder Metallurgy*, Vol.44, pp.1069-1074 (1997) (in Japanese)
伊賀篤志 : 「ZnO バリスタの低温焼結(850~950°C)のメカニズム」, 粉末および粉末冶金, **44**, pp.1069-1074 (1997)
- (15) A. Iga, M. Ito, and H. Okinaka : "Fault of ZnO Crystal in ZnO Varistor", *J. Jpn Soc. Powder & Powder Metallurgy*, Vol.41, pp.454-456 (1993) (in Japanese)
伊賀篤志・伊藤昌宏・沖中秀行 : 「ZnO バリスタにおける ZnO 結晶の欠陥構造」, 粉末および粉末冶金, **41**, pp.454-456 (1993)
- (16) S. Berink and N. Daneu : "Characteristics of SnO₂-based Varistor Ceramics", *J. Eu. Ceram. Soc.*, Vol.21, pp.1879-1882 (2001)
- (17) A. Anastasiou, M. H. J. Lee, C. Leach, and R. Freer : "Ceramic Varistors Based on ZnO-SnO₂", *J. Eu. Ceram. Soc.*, Vol.24, pp.1171-1175 (2004)
- (18) K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa : "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol.50, pp.4475-4476 (1980)
- (19) T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada, and K. Sato : "Effect of Antimony Oxide on the Characteristics of ZnO Varistors", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.70, No.4, pp.237-241 (1987)
- (20) 長倉三郎・井口洋夫 : 岩波 理化学辞典, 岩波書店 (1999)
- (21) M. Takada and S. Yoshikado : "Relation between Grain Boundary and Electrical degradation of ZnO Varistors", *Key Engineering Materials*, Vol.320, pp.117-120 (2006)

高 田 雅 之

(学生員) 1980 年 11 月 30 日生まれ。2006 年 4 月同志社大学大学院工学研究科電気工学専攻博士後期課程入学, 現在に至る。

吉 門 進 三

(正員) 1952 年 11 月 13 日生まれ。1978 年 3 月電気通信大学大学院電気通信学研究科修士課程修了。1982 年 4 月同志社大学工学部助手, 助教授を経て 1995 年教授, 現在に至る。主として, 電気電子材料工学に関する研究に従事。博士(工学)。日本物理学会, 応用物理学会, 電子情報通信学会会員。