ZnO セラミックスの直流前課電による電気的特性 の変化とこれに及ぼす試料の熱処理効果

正員 河村 英 昭 (名城大)

准員 山田 勝 久 (名城大)

正員 縄田 正 人 (名城大)

正員 家田 正 之 (愛知工大)

Effect of Heat Treatment on Degradation of Zinc Oxide Ceramics after DC Pre-stress

Hideaki Kawamura, Member, Katsuhisa Yamada, Associate, Masahito Nawata, Member
(Meijo University), Masayuki Ieda, Member (Aichi Institute of Technology)

Effects of heat treatment on degradation in the electrical properties of ZnO ceramics after DC pre-stress were investigated from the viewpoint of the time dependence of the leakage current under DC pre-stressing, the voltage-current (V - I) characteristics, and the thermally stimulate current (TSC) before and after the DC pre-stressing.

For none heat-treated sample, the leakage current increases with the increase of the DC pre-stressing time. In this sample, the degradation of the V - I characteristics observed and the new TSC peak observed at high temperature region after DC pre-stressing. The magnitude of this TSC peak is greater than that of the other TSC peaks. On the other hand, in the heat-treated sample at 600°C, the leakage current decreases with the increase of the DC pre-stressing time. The current in V - I characteristics decreases after the DC pre-stressing.

From these results, it is suggested that the effect of DC pre-stressing on the electrical properties for ZnO ceramics is changed remarkably by the heat treatment after sintered ZnO ceramics. These phenomena will be associated with the phase transition of the Bi_2O_3 -rich intergranular layer by heat treatment after sintered ZnO ceramics.

キーワード：ZnO セラミックス，熱処理，直流前課電，直流漏れ電流，電圧-電流特性，熱刺激電流

1. ま え が き

我が国における電力需要は都市部において急激に増大している反面，電力発生源はこの需要中心地から遠隔化し，偏在化の傾向にある。従って，これらを結ぶ電力系統は長大化し，雷などの自然現象の脅威にさらされる機会も多くなっている。一方，電気機器の電子化や生産設備の自動化に伴うコンピュータ制御が進むにつれて，電気の質の向上，高信頼化がより一層強く望まれている。このような背景のもとで，電子機器の

回路保護，サージ吸収，更には電源電圧の安定度を向上させることを目的としてバリスタが，また雷サージ，開閉サージの異常電圧を吸収し，電力機器を保護することを目的として避雷器が広く用いられている。

酸化亜鉛(ZnO)セラミックスは，その電気的に優れた性能を生かして，これらバリスタ，避雷器などの素子として多く使用されている。これらの素子は優れた非直線性の電圧-電流特性を示すことから，その避雷器の構造は，従来とは異なるギャップレス構造となっている。従って，避雷器用の ZnO 素子には，絶えず

表 1 試料の成分

Table 1. Amounts of additives in ZnO ceramics.

添加物	ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	SiO ₂
量(mol%)	95.5	0.7	1.2	0.7	0.5	0.5	0.5

系統電圧が印加された状態となっており、微弱ではあるが ZnO 素子の抵抗成分に対応した漏れ電流が流れ、それが熱暴走に至る要因とされている。このような電圧印加による ZnO 素子の劣化に関しては多くの研究報告がある⁽¹⁾⁽²⁾が、長時間課電による特性の変化と焼結後の試料の熱処理効果との相関性については明らかでない。

本論文は、このような ZnO セラミックス試料にあらかじめ直流電圧を印加し、このとき流れる漏れ電流の時間的变化とその後に測定した電圧-電流特性、熱刺激電流などの電気的特性に及ぼす直流前課電の影響と熱処理効果について調べたものであり、それらの結果を ZnO 素子の結晶構造とキャリアの振舞いから検討を加えている。

2. 試料の作成

酸化亜鉛セラミックス試料(以降、ZnO 試料という)としては、表 1 に示すように高純度の ZnO 成分に 6 種類の金属酸化物を微量添加して混合し、1,200°C の高温で焼結した試料(以降、基礎試料という)とこの基礎試料を再び任意の温度(熱処理温度: T_{H-T} = 450~900 °C)で加熱した熱処理試料の、2 種類を作成した。

以上の試料はディスク状(直径 33 mm)で、その表面は No. 0 番(57 μ m)のサンドペーパーから研磨を始め、最終的には γ -Al₂O₃(0.06 μ m)を用いて仕上げ、厚さを約 1 mm とした。その後、研磨した試料面に金を真空蒸着(直径 18 mm)し電極とした。

3. 実験方法

〈3・1〉 直流前課電による漏れ電流 基礎試料および熱処理試料をそれぞれ図 1 の回路図中に示した真空恒温槽内の電極間に配置し、スイッチ S を a 側に倒し、試料温度 T_{ps} = 90°C、印加電圧 V_{ps} = 200 V の条件で直流前課電を行った。そして、このとき流れる漏れ電流の時間的变化を測定した。

〈3・2〉 電圧-電流特性 直流前課電後、試料温度を室温に降温して以下の方法で電圧-電流特性を求めた。まず、試料温度を一定の状態として種々の大きさの電圧を印加し、この印加電圧の大きさに対する電流

図 1 測定装置の略図

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for the measurement.

図 2 直流前課電と TSC の測定手順

Fig. 2. DC pre-stressing and procedure for measuring TSC.

の変化、すなわち、電圧-電流特性を測定した。このとき流れる電流は、電圧印加後、大きな吸収成分が流れ、時間の経過と共に減少して一定値となる。従って、 V - I 特性の電流値としては、電圧を印加して 6 分後の値を用いている。次に、試料温度を変化して同様の実験を行った。

〈3・3〉 熱刺激電流の測定 直流前課電後、任意のバイアス条件のもとで熱刺激電流(以降、TSC と略記)の測定を行った。試料を任意の規定温度(以降、バイアス温度 T_b という)に保った後、高圧側電極に正極性の直流電圧(以降、バイアス電圧 V_b という)を規定の時間(以降、バイアス時間 t_b という)印加した。その後、 V_b 印加の状態を試料温度を T_b から -80°C まで冷却してスイッチ S を b 側に倒し、電極間を短絡して試料のエレクトレット化を行った。このとき振動容量形微小電流電位計には V_b 印加時とは逆向きの放電電流が流れる。この電流は時間と共に徐々に減少してほぼ一定となる。その後、電極間は短絡状態で試料を 4°C/min の一定昇温速度で加熱し、このとき流

れる電流, すなわち TSC を測定した。図 2 は以上に述べた測定手順の概要を示したものである。

4. 実験結果および検討

〈4・1〉 直流漏れ電流 図 3 は, 各試料の直流前課電(条件: $T_{ps}=90^{\circ}\text{C}$, $V_{ps}=200\text{V}$)により流れる電流の時間的变化を示した一例である。漏れ電流の大きさおよびその時間的变化は, 試料の熱処理の有無とその温度によって著しく異なっている。熱処理を施していない基礎試料では, 直流漏れ電流は直流電圧の印加時間が長くなるにつれて指数関数的に増加する傾向を示し, ついには熱暴走に至ることを示唆している。これに対して, 熱処理を施した試料では, 熱処理温度によってその傾向が異なっている。すなわち, 600°C で熱処理した試料の直流漏れ電流は, 電圧印加後 500 時

図 3 直流前課電による漏れ電流の変化
Fig. 3. Dependence of leakage currents on DC pre-stressing time.

図 4 E - J 特性に及ぼす直流前課電の影響
Fig. 4. Effect of DC pre-stress on E - J characteristics.

間を経ても $3 \times 10^{-5}\text{A}$ と基礎試料のそれより約 2 けた低い値を示し, 熱暴走に至る寿命は著しく改善されたことを示している。しかし, 900°C で熱処理した場合は, 電圧印加後 10 時間において, 既に基礎試料の漏れ電流より 2 けた程度大きな電流が流れ, 熱暴走に至る寿命は逆に小さくなり, 熱処理による固体構造の変化を示唆している。

〈4・2〉 電圧-電流特性に及ぼす直流前課電の影響

直流電圧の印加による ZnO 素子の漏れ電流は, 試料の熱処理によって著しく異なることが前節で明らかとなった。従って, 本節では ZnO 素子の基本的な電気特性, すなわち電圧-電流特性に及ぼす直流前課電の影響とこれに及ぼす試料の熱処理効果について調べた。すなわち, 基礎試料および熱処理試料($T_{H-T}=600^{\circ}\text{C}$)を対象に, 〈4・1〉節と同じ直流前課電条件($T_{ps}=90^{\circ}\text{C}$, $V_{ps}=200\text{V}$)で 500 時間前課電を行った。その後, これら両試料に対して, 試料温度 30°C のもとで電圧-電流特性を求めた。その結果を図 4 に示す。また, 直流前課電の影響を明らかにするために前課電なしの結果も図中に示している。

いずれの試料とも低電界領域における電流はオーム則を満足し, 比較的高電界になると電流はショットキー効果で支配され⁽³⁾, 非直線的な急増を示す特性となっている。この場合, 熱処理を施していない基礎試料のオーム則領域における電流値は, 前課電なし試料に比べて 2 けた以上も大きくなっている。これに対して熱処理を施した試料($T_{H-T}=600^{\circ}\text{C}$)の電流値は, 前課電の有無にかかわらずほぼ一定で, その影響は見ら

図 5 直流前課電後の E - J 特性の
ショットキープロット

Fig. 5. Schottky plot of non-heat treated sample after DC pre-stressing.

れなかった。

このように基礎試料では、直流前課電によって著しく電流値が増大することに着目し、試料温度をパラメータとして電圧-電流特性を測定した。すなわち、試料温度を 30°C から 130°C まで、各試料温度ごとに電圧を高電界領域まで印加し、電圧-電流特性 (○, △ など) を測定した。その後、引続き試料温度を 130°C から 30°C まで逆に低下させ、各温度ごとに電圧-電流特性 (●, ▲ など) を測定した。図 5 はこれらの結果をショットキープロット [$\log J - (E)^{1/2}$] したものである。この結果、試料温度を大きくする過程において、 E - J 特性は直流前課電の影響として、ショットキー効果による支配領域が高電界領域まで広がっていることが明らかとなった。

また、図 6 はこれらの基礎試料を対象に、 E - J 特性の低電界領域に対して、導電率 σ ($\sigma = J/E$) のアレニウスプロットを行った結果である。その直線の傾きから求まる活性化エネルギーは、直流前課電の有無と試料温度を増大していく場合と低下していく場合とで変化することが明らかになった。すなわち、活性化エネルギーは直流前課電なしの場合のほうが、前課電した場合より大きく、また直流前課電した場合でも、試料温度を高くする過程のほうが、低下していく過程のそれより小さくなっている。このことは、Zn 粒界面に形成されたショットキー障壁の高さが直流電圧を前課電することによって相対的に低くなり、更にその後の温度を低下させることによって元の状態に回復したことを示唆している。

一方、600°C で熱処理した試料のアレニウスプロットには、このような特性変化は見られず、基礎試料に

図 6 直流前課電後のアレニウスプロット
Fig. 6. Plots of $\log \sigma$ versus $1/T$ after DC pre-stress.

対するより若干活性化エネルギーの低下が見られる程度であり、直流前課電の影響をほとんど受けないことが明らかとなった。

〈4・3〉 熱刺激電流に及ぼす直流前課電の影響

基礎試料と熱処理試料 ($T_{H-T}=600^\circ\text{C}$) を対象に、直流前課電なしの場合と $T_{ps}=90^\circ\text{C}$, $V_{ps}=200\text{ V}$ の条件で前課電した場合について、試料のエレクトレット化を行った。すなわち、試料温度 $T_0=50^\circ\text{C}$ でバイアス電圧 $V_b=100\text{ V}$ を $t_b=30\text{ min}$ 印加した後、試料温度を約 -80°C まで急冷して凍結状態とした。そして、電極間を短絡 (図 1 でスイッチ S を b に投入) し、放電電流が一定となるのを確認してから 4°C/min の昇温速度で熱刺激電流 (TSC) を測定した。

図 7 (a), (b) は、それぞれ基礎試料および熱処理試料 ($T_{H-T}=600^\circ\text{C}$) について測定した結果で、直流前課電時間 t_{ps} をパラメータとした TSC の一例である。基礎試料 [(a) 図] においては、直流前課電なしの場合、特徴的な三つの TSC ピーク (P_1 , P_2 , P_3) が観

(a) 熱処理なし試料。

(b) 600°C で熱処理をした試料。

図 7 熱刺激電流の直流前課電時間依存性
Fig. 7. Dependence of TSC on DC pre-stressing times.

図 8 特性 TSC ピーク (P_4, P_4') の直流前課電時間による変化

Fig. 8. Dependence of characteristic TSC peaks (P_4, P_4') on DC pre-stressing time.

測された。そのピーク温度はそれぞれ 0, 30, 75°C 近傍である。前課電を行った場合は、 P_1, P_2, P_3 以外に高温側で新たな P_4 ピークが観測された。この場合、 P_1, P_2, P_3 の大きさは前課電時間 t_{ps} に関係なくほぼ一定である。しかし、 P_4 ピークの大きさは、前述の三つのピークより約 2 けた程度大きく、 t_{ps} によってピーク温度は高温側へ移行すると共にピークの大きさも増大する特徴を示した。

これに対し、熱処理試料 ($T_H - T = 600^\circ C$) においては、直流前課電なしの場合、基礎試料と同様に P_1, P_2 ピークの二つが観測されたが、 P_3 ピークは消失することが確認された。前課電を行うと P_1, P_2 ピークは同様に生ずるが、そのピークの大きさは t_{ps} に関係なくほぼ一定である。また、150°C 付近に P_4' ピークが観測され、その大きさはわずかながら大きくなり飽和する傾向を示した。この結果をもとに両試料を比較するとき、直流前課電なしの場合、熱処理によって P_3 ピークが消失し、前課電を行った場合は、それぞれの試料において特徴的な P_4 ピークおよび P_4' ピークが観測された。

従って、この P_4, P_4' ピークのそれぞれについて、 t_{ps} に対するピークの大きさとピーク温度を整理したのが図 8 (a), (b) である。この結果は、基礎試料と熱処理試料に対し、直流前課電により高温領域で生じた特徴的な TSC ピーク P_4, P_4' の特性がそれぞれ異なることなどから、 P_4, P_4' ピークの発生に寄与する

キャリア種がそれぞれ異質のものであることを示唆している。

〈4・4〉 直流前課電による ZnO セラミックスの特性変化に関する一考察 ZnO セラミックスは n 形半導体である ZnO 結晶粒が薄い粒界層で取囲まれた微細構造をしており、従ってそのエネルギーバンド構造としては、薄い粒界層を介した対称的な二重ショットキー障壁⁽³⁾が考えられる。このエネルギーバンド構造を用いて、直流前課電による ZnO セラミックスの電気的特性の変化とそれらに及ぼす試料の熱処理効果について考察を加えてみる。

ZnO セラミックスの電気的特性 (E - J 特性, TSC) は直流前課電によって著しく変化し、その程度は試料の熱処理によっても大きく影響されることが明らかになった。これらの電気的特性の変化は、熱処理に伴う ZnO セラミックスの構造変化に起因していることが考えられる。

熱処理を施していない試料では、ZnO 粒間に存在する絶縁体層の固相 (Bi_2O_3 相 (β および δ 形)) 中に Zn^{++} および Sb^{+++} などのイオンの存在が指摘されている⁽⁴⁾。これらのイオンは、高温状態で ZnO 試料に直流電圧の前課電によって ZnO 粒子との界面まで移動し、そこに蓄積される。この結果、正イオンの蓄積した ZnO 粒界において、ZnO 粒子の電子に対するポテンシャルエネルギーは高くなり、すなわち、ショットキー障壁の ZnO 粒子側から見た障壁高さはその分減少して、非対称となることが考えられる。その後の E - J 特性の測定においては、この非対称二重ショットキー障壁に直流前課電と同方向の電圧を印加することにより、正イオン蓄積層が生じた側の障壁高さは、更に外部電圧分だけ低下することになる。

すなわち、順バイアス方向のキャリアの移動は、正イオン蓄積層が生じた側の ZnO 粒子側から見た障壁高さに律則されることになる。このようなイオンの振舞いを考えると、直流漏れ電流の増加のほか、直流前課電後の電流の急増を定性的に説明することができる。更に、試料温度を直流前課電の条件温度 (90°C) 以上に高くして V - I 特性を測定するとき、その電流値は、先に得た試料温度の低い条件で測定した値より約 1 けた小さく、 V - I 特性に特異現象が生じる。この特異な現象も ZnO 粒子との界面に蓄積した Zn^{++} , Sb^{+++} イオンが、試料温度が高くなることによって解放され、ショットキー障壁高さが回復したと考えることにより定性的に理解できる。

以上のイオンの振舞いは、TSC の P_4 ピークの出現に対応しているものと考えられる。一方、

600°Cで熱処理を施した試料の直流前課電による電気的特性は、ZnO 粒子間に存在する絶縁層の β および δ - Bi_2O_3 相が熱処理によりイオンを含まない γ - Bi_2O_3 相に相変態すること⁽⁶⁾を考慮するとき、前者のそれらとは異なることが理解できる。すなわち、 Bi_2O_3 相中のイオンに起因するショットキー障壁高さの変遷は考えにくく、従って、 P_4 ピークは Bi_2O_3 相中などに存在するトラップに捕獲されたキャリアに起因することなどが考えられる。

以上の結果、ZnO セラミックスの電気的特性の直流電圧印加に対する長時間安定性が、試料の熱処理によって改善されることが示唆された。

5. む す び

ZnO セラミックスの電気的特性に及ぼす直流前課電の影響と、これに関連する試料の熱処理の効果について検討した。以上の結果を要約すると次のとおりである。

(1) 熱処理を施していない試料の直流前課電時に流れる直流漏れ電流は、電圧印加時間と共に増大するのに対し、600°Cで熱処理を施した試料の直流漏れ電流は、ほとんど変化を示さないか、あるいは逆に電圧印加時間と共に減少する傾向を示した。

(2) 直流前課電直後の V - I 特性は、熱処理を施していない試料では、直流前課電時間の増加と共に低下する。また、直流前課電条件(90°C)以上の温度にすることにより、電流値が1けた程度低下する V - I 特性の回復が観測された。このような現象は、ZnO 粒子間の絶縁層の固相(Bi_2O_3)中に存在するイオンが ZnO 粒子の界面まで移動し、蓄積されることによるショットキー障壁高さの低下とイオンの熱的解放に伴う障壁高さの回復より考察した。一方、600°Cで熱処理を施した試料の V - I 特性に及ぼす直流前課電の影響は、本実験の範囲においてはほとんど観察されず、直流電圧に対する長時間安定性を示唆している。

(3) 直流前課電後の熱刺激電流は、熱処理を施していない試料では、高温側に新たに P_4 ピークが観測された。この TSC ピークの大きさは、直流前課電時間と共に大きくなり、しかも他の TSC ピークの大きさに比べ約2けた大きい。また、この TSC ピークの現れる温度も直流前課電時間と共に高温側に移行する傾向を示した。この結果、 P_4 ピークは粒間絶縁層の固相(Bi_2O_3 相)中のイオンの振舞いに起因しているものとして考察を行った。一方、600°Cで熱処理を施した試料の TSC には、直流前課電に伴い約150°C付近に新たな P_4 ピークが観測された。このピークの大

きさは、前者の P_4 ピークに比べ2けた小さく、しかもピークの現れる温度も直流前課電時間に関係なく一定であり、トラップに捕獲されたキャリアに起因するものと考えた。

以上の結果、ZnO セラミックスの電気的特性に及ぼす直流前課電の影響は、試料の熱処理によって著しく変化し、特に600°Cで熱処理を施すことによって、直流電圧に対する長期安定性が得られることが示唆された。

最後に、試料の提供をいただいた日本高圧電気(株)の関係各位に心よりお礼申し上げます。本研究の一部は「財団法人中部電力基礎技術研究所」研究助成の援助によって行われたことを付記し、謝意を表します。

(平成2年12月25日受付)

文 献

- (1) 例えば、M. Hayashi, M. Haba, S. Hirano, M. Okamoto & M. Watanabe: "Degradation Mechanism of Zinc Oxide Varistors under DC Bias", *J. Appl. Phys.*, **53**, 5754 (1982).
- (2) W. Moldenhauer, K. H. Bather, W. Bruckner, D. Hinz & D. Buhling: "Degradation Phenomena of ZnO Varistors", *Phys. Stat. Sol. (a)*, **67**, 533 (1981).
- (3) 例えば、G. D. Mahan, Lionel M. Levinson & H. R. Philipp: "Theory of Conduction in ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.*, **50**, 2799 (1979).
- (4) M. Inada: "Effects of Heat-treatment on Crystal Phases, Microstructure and Electrical Properties of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", *Japan J. Appl. Phys.*, **19**, 1439 (1979).
- (5) A. Iga, M. Matsuoka & T. Masuyama: "Effect of Phase Transition of Intergranular Bi_2O_3 Layer in Nonohmic ZnO Ceramics.", *Japan J. Appl. Phys.*, **15**, 1161 (1976).

河 村 英 昭 (正員)

昭和17年10月22日生。40年3月名城大学工学部電気工学科卒業。同年4月同大学助手、48年同講師、59年同助教授、現在に至る。工学博士。主として、有機材料の電気的特性に関する研究に従事。48年電気学会論文賞受賞。静電気学会会員。

山 田 勝 久 (准員)

昭和40年9月28日生。平成3年3月名城大学大学院工学研究科修士課程電気電子工学専攻修了。平成3年4月日本ガイシ(株)入社、現在に至る。

縄 田 正 人 (正員)

昭和5年3月30日生。30年3月名城大学理工学部電気工学科卒業。同年4月同大学助手，42年同助教授，49年同教授，平成1年同教務部長，現在に至る。工学博士。電気絶縁工学(主として，誘電体の高電界電気伝導と絶縁破壊)に関する研究と教育に従事。この間，名古屋大学工学部に国内留学し，誘電体の絶縁物性に関する研究に従事。48年電気学会論文賞受賞。応用物理学会，電気設備学会，電気加工学会会員。

家 田 正 之 (正員)

大正14年10月8日生。昭和24年3月名古屋大学工学部電気工学科卒業。35年同大学助教授，41年同教授，61年同工学部長。平成元年

愛知工業大学電気工学科教授，現在に至る。工学博士。放電物理(主として，高電界の電気伝導と絶縁破壊)および誘電体工学，高電圧工学を総括した電気絶縁工学に関する研究と教育に従事。51年5月電気学会絶縁材料常置専門委員会委員長，同年6月同幹事，55年1月絶縁材料技術委員会委員長，60年5月電気学会副会長を歴任。現在，14期日本学術会議会員(63年7月)，CIGRE(SC-15)日本代表委員。この間，1年8箇月にわたりアメリカ・コーネル大学P. デバイ教授のもとで高電界下の誘電物性に関する研究に従事。45年，48年，52年，58年電気学会論文賞受賞，55年同電力賞受賞。電子通信学会，応用物理学会，高分子学会，IEEE，CIGRE 会員。