種々の添加物を用いたZnOバリスタの課電劣化の評価

非会員 谷川 明 (SHARP)
 非会員 廣田 真人 (鴻池組)
 非会員 阪口 武彦 (同志社大学)
 学生員 山下 嘉久 (同志社大学)
 正員 吉門 進三 (同志社大学)

Evaluation of the degradation of ZnO varistor with various additives

Akira TANIGAWA, Non-Member, Masato HIROTA, Non-Member, Takehiko SAKAGUCHI, Non-Member,
 Yoshihisa YAMASHITA, Student Member, Sinzo YOSHIKADO, Member (Doshisha University)

We have evaluated the electrical degradation of the Zinc oxide (ZnO) varistors added two kinds of additives by the V-I measurements and the improved ICTS method. Results of the V-I characteristics show that both the characteristics of varistors added Bi_2O_3 and CoO and those added Bi_2O_3 and MnO_2 were recovered by thermal annealing. This indicates that the distribution of O^{2-} ion changed by applying voltage was returned to the initial condition by thermal annealing. Results of the improved ICTS measurement show that the trap density for varistors added Bi_2O_3 and CoO decreased after degradation. Trap levels for varistors added Bi_2O_3 and MnO_2 became shallower after degradation. The result of simulation shows that varistors with narrow distribution of trap levels, deep trap levels and the low donor density have excellent nonlinear characteristic.

キーワード：ZnOバリスタ，課電劣化，界面準位，ICTS法，種々の添加物

1. はじめに

ZnOバリスタは、微量の添加物をZnO粉末に加えて焼結したセラミクスで、その電圧-電流(V-I)特性の鋭い非直線性に基づく優れたサージ吸収能力を有するので、電圧安定化や異常電圧吸収を目的として、幅広く用いられている。しかし、その適用上、各種の電氣的ストレスを受けるため特性が変化(劣化)し、性能が低下する。これを課電劣化といい、導電機構に関与するとされる粒界障壁に何らかの影響を及ぼしていると考えられている[1]。そこでこの要因を解明することで、より信頼性の高い素子を開発することができる。

従来、DLTS(Dep Level Transient Spectroscopy)法を用いて測定された深い準位が、ZnOバリスタの非直線性を決定する因子として重要であることが報告されている[2]。この準位の起源が何であるかはまだ明確ではない。一方、課電劣化の原因として、バイアス電圧印加に伴って、粒界に存在する酸素イオンが粒界層を通して伝導する事が関与するとされているが、まだ完全には解明されていない[3]。

本研究では、課電劣化のメカニズムの解明を目的とし、DLTS法よりも信号の精度、測定時間等の面で有効であるICTS(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy)法を用いて、得られた界面準位の情報を劣化前後で比較し課電劣化の要因について考察した。その際、添加物の効果を分離して評価するため、二種類の添加物(Bi_2O_3 と CoO 、 Bi_2O_3 と MnO)から作製したZnOバリスタを用いた。また、アニール処理によるV-I特性の変化からも比較検討を行った。

従来のICTS法の解析法では準位にエネルギー分布が見ら

れる場合、精度および複数の準位の分離等で問題がある。本研究では新しく解析法の改良を試み、容量-時間(C-t)特性から直接解析する方法を用いた。これにより、従来よりも精度よく準位を評価することが可能となった。

2. ZnOバリスタ

<2.1> 非直線特性 ZnOバリスタの典型的なV-I特性をFig.1に示す。この素子の特徴は、大きなサージ耐量を兼ね備えている点と領域(2)の高い非直線性である。この領域の電圧-電流特性は一般に次式によって近似される。

$$I = I_1 \left(\frac{V}{V_{1mA}} \right)^\alpha \quad (1)$$

ここで、 I_1 は定数、 α は非直線指数で1より大きな値であり、 α の値が大きいほどバリスタとしての性能が優れている。 V_{1mA} は電流1mAを流したときの電圧で降伏電圧を示す尺度とし、バリスタ電圧と呼ぶ。この非直線指数 α とバリスタ電圧 V_{1mA} がバリスタの性能を示す重要な目安となる。

<2.2> 微細構造 ZnOの単結晶やZnO粉末を焼結した多結晶ではV-I特性に非直線性は見られない。 Bi_2O_3 または Pr_6O_{11} を主成分とする添加物をZnOに加えて焼結することによって初めて非直線性が現れる。

Fig.2(a), (b)に今回使用した試料の研磨面のSEM像を示す。なお、粒界をはっきりと観察できるように30wt%のNaOH水溶液により約30分のアルカリエッチングを施している。このように微細構造はZnO結晶粒とそれを取り囲む粒界層によって成っている。しかし、現在では焼結体内部においての2粒子間での粒界層の存在は明確には認められて

図1 ZnOバリスタの電圧-電流特性
Fig.1 Schematic drawing of V-I characteristics for ZnO Varistor.

(a) ZnO:Bi₂O₃:CoO=99.0:0.5:0.5[mol%] (b) ZnO:Bi₂O₃:MnO₂=99.0:0.5:0.5[mol%]

図2 ZnOバリスタの微細構造
Fig.2 Microstructure of ZnO varistor.

おらず、Bi₂O₃またはPr₆O₁₁の粒間の析出層としての存在は疑わしいとされており、仮に存在するとしても、20Å以下であることが明らかにされている[4]。

<2.3> 導電機構 粒界層自体は非常に薄く高抵抗層は形成していないため、V-I特性の領域(1)の高抵抗状態の起源及び領域(2)の非直線性を説明するために、様々なエネルギーバンドモデルが提唱されたが、現在最も有力とされている導電機構は対称型二重ショットキー障壁をモデルとしたトンネル導電機構である[5]。

Fig.3は、粒界のエネルギーバンド構造である。このモデルでは、粒界に存在する負の電荷が粒界近傍で正にイオン化したドナーによって補償されている。その結果、この領域はポテンシャル変化のため、対称的な二重ショットキー障壁を形成することとなり、この空乏層による障壁が高抵抗層を形成することになる。同時に、界面準位に電子が捕獲される。なお、粒界に存在する負の電荷は酸素イオンによるものと考えられている[3]。

この基本構造の両端に電圧V(=V₁+V₂)を印加すると、バンド構造は同図の様に变化し、低電圧の場合にはショットキー障壁を熱励起により乗り越えて電子が流れるが、ある値以上の電圧になると、界面にトラップされていた電子はトンネル効果により障壁を通り抜けるようになる(Tunneling process)。このため電流が急激に増大し、大きな非直線性を示すようになると説明されている。

3. ICTS法

<3.1> 深い準位による電子の捕獲・放出 ショットキー接合にステップ状の逆バイアスを加えると、伸びた空乏層中の深い準位の大部分は電子の擬フェルミ準位より上にくることになり、深い準位はイオン化される。バイアス電圧除去後、深い準位にとらえられている電子の数は時定

図3 粒界のエネルギーバンド構造
Fig.3 Band structure in the grain boundary region.

数 τ で減少する。この電子の熱放出の時定数 τ は、放出割合 e_n の逆数で表され、捕獲・放出の速度方程式[6]より次のように表される。

$$\tau T^2 = \frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_C - E_T}{kT}\right), B = \frac{4\sqrt{6}\pi^2 k^2 m_e^* \sigma_n}{h^3 g} \quad (2)$$

ただし、 σ_n : 電子の捕獲断面積[m²], N_c : 伝導帯の有効状態密度[m⁻³], V_{th} : キャリアの熱速度[m/s], g : トラップ準位の縮退度, E_C : 伝導帯の下端[eV], E_T : トラップ準位[eV], m_e^* : 電子の有効質量[kg], T : 温度[K], k : ボルツマン定数[J/K], h : プランク定数[Js]であり、ZnOの場合、 $m_e^* = 0.27m_e$ (m_e は、電子の有効質量)となる。

従って、 τ の温度依存性をアレニウスプロットし、式(2)を用いれば、準位の活性化エネルギー $E_C - E_T$ と電子に対する捕獲断面積 σ_n が求められることになる。

ここで、トラップ準位の電荷の過渡変化は、捕らえられていた電子が放出される場合(放出過程)と、電子を捕獲する場合(捕獲過程)に分けられる。空乏層幅はその領域の空間電荷密度によって左右されるから、放出過程では電子放出の時定数で容量は増加し、捕獲過程では電子捕獲の時定数で容量は減少する[10]。このように、空乏層容量の過渡変化の時定数からトラップ準位の捕獲・放出の時定数を求めることができるので、温度を変化させながら、パルス電圧印加後の容量変化を測定すれば、 τ の温度依存性を求めることができることになる。

<3.2> ICTS法 上記の容量変化の測定法として、DLTS法やICTS法が一般的である。しかし、DLTS法ではある温度での時定数を求めるために温度スキャンを必要とするため、温度制御や測定時間の面で困難である。それに比べてICTS法の方が一定温度で測定するため信号の精度も良く、また、長時間にわたって測定すれば、詳細な波形解析により正確な準位の情報を取り出すことができる。

ところが、従来の解析方法では得られた容量-時間(C-t)特性の二乗の時間による1階微分と時間の積をその信号として使い、そのピークになる時間から時定数を、ピークの高さからトラップ濃度を求めていた[7]。これでは容量測定にノイズが含まれているとそれが増大されたり、準位にエネルギー分布がある場合、信号のピークに幅が生じ、解析の精度および複数の準位の分離等で問題がある。これは、分布している準位の捕獲放出が容量の過渡変化に寄与するた

図4 ICTS測定の測定系図
Fig.4 Block diagram for ICTS measurement.

め、指数的变化からのずれが生じるからである。従って、本研究においては、準位のエネルギー分布を考慮した式を用い、また、その式を得られたC-t曲線に直接フィッティングする事によって、解析の精度を改善した。

トラップ準位にエネルギー分布が存在する場合、前述した空乏層容量の過渡変化の時定数 τ は、単一ではなく分布を持つことになる。我々は、この時定数 τ の分布にWilliams-Wattsの拡張指数型関数[8]を用い、空乏層容量の過渡変化を次式で表す。

$$C(t) = C_0 \left\{ 1 - \sum_{i=1}^n \left[\Delta R_{2i-1} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{2i-1}} \right)^{\beta_{2i-1}} \right] - \Delta R_{2i} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{2i}} \right)^{\beta_{2i}} \right] \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

C_0 は定常状態($t \rightarrow \infty$)での空乏層容量であり、複数個存在している各準位の荷電状態の変化に対応する容量変化の割合を ΔR として、その総和をとっている。また、前述したような容量変化の現象を考え、総和内の第1項は電子の放出過程による空乏層容量の変化を、第2項は電子の捕獲過程による空乏層容量の変化を表している。その過渡変化の時定数が τ であり、 β ($0 < \beta < 1$)によってその分布を表している。この β が準位の分布も表しているが、その関係は後述する。

上式で表されるように、C-t特性を測定し、その波形解析を行うことにより半導体の中の深い準位の情報を取り出すことが可能となる。

4. 実験方法

<4.1> 試料の製作 本研究では、ZnOに2種類の添加物を用いて作製した試料を用意した。作製した試料は、

Bi_2O_3 , CoO を0.5mol%ずつ添加したもの(Sample A)

Bi_2O_3 , MnO_2 を0.5mol%ずつ添加したもの(Sample B)の2種類である。 Bi_2O_3 は、基本添加物であり、粒界に偏析し、ショットキー障壁の形成に関係しているものと考えられている。また、 CoO , MnO_2 は、非線形性を向上させる効果があるが、その原因については明らかにされていない。それぞれ、原料を乾式混合した後、700℃で1時間仮焼成し、粉碎後、直径18mmの円盤状に成形し、Sample Aは1150℃、Sample Bは1250℃で3時間本焼成した。得られた焼結体を厚さ0.5mmに研磨し、真空蒸着により片面に直径1mm、

裏面は全面にAl電極を付けた。

<4.2> ICTS測定 試料に単発パルス印加し、パルスが0Vになった時点から過渡容量計MI-401(三和無線測器)を用いてC-t特性(2MHz)の温度依存性を測定した。測定ブロック図をFig.4に示す。まず、パルスが0Vになった時点で過渡容量計のシンクロ端子から波形出力器33120A(YHP)のEXT TRIG端子に外部トリガが入力され、波形出力が開始される。次に、波形出力器のデジタル出力である(DG10,DG11)=(1,0)の時点でA/DコンバーターがC-t monitorのアナログデータを取り込み、デジタル値に換算し、PC-9801RAに保存するようになっている。

パルスの波高値は各試料でパルス印加時に劣化しない程度の電圧とし、Sample Aの場合は15V、Sample Bの場合は35Vとした。パルス幅はいずれの試料の場合も20msとした。測定温度は、30℃から160℃まで10℃間隔とした。ここで、容量の過渡変化が速い領域では放出過程が支配的であり、また容量の過渡変化の遅い領域では捕獲過程が支配的である。本研究では、測定時間の範囲を容量の過渡変化が速い領域にあわせて、放出過程が支配的な領域のみで解析を行った。また、各温度による過渡応答の速さによって、測定時間の範囲をその都度変えていった。

容量の過渡変化は、電子の放出過程のみに注目し、準位が複数存在すると考える場合、(3)式において前半部分の

$$C(t) = C_0 \left\{ 1 - \sum_i \Delta R_i \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^{\beta_i} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

のように示される。測定したC-t特性を式(4)を用いて直接カーブフィッティングし、各パラメータを求めた。

5. 実験結果および考察

<5.1> 課電およびアニールによるV-I特性の変化

Sample Aに50mAを20分課電する前後と課電後に空気中300℃で3時間アニールした後のV-I特性をFig.5(a)に示す。また、Sample Bの課電前後と課電後に同様にアニールした後のV-I特性を同図(b)に示す。

(a)では、課電による劣化が確認できるが、アニール後は、V-I特性がほぼ課電前に戻り、バリスタ特性が回復しているのがわかる。(b)においても同様のことがいえる。アニール処理はどのような種類のバリスタでも回復するわけではなく、また、温度によって異なる。製品として市販されているバリスタは上記の条件のアニールでは回復しなかった。

このように、Sample A、Bでは、課電によって劣化したバリスタ特性がアニールによって課電前の状態にまで回復している。これは、課電によって酸素イオンが粒界層を通して伝導し、その分布状態が変化した、アニールによってほぼ劣化前の状態に戻ったためと考えられる。

<5.2> 課電劣化による特性変化 ICTS法により測定したC-t特性の1例として、Sample Bの劣化前後のC-t特性

(a) ZnO : Bi₂O₃ : CoO = 99.0 : 0.5 : 0.5 [mol%]

(b) ZnO : Bi₂O₃ : MnO₂ = 99.0 : 0.5 : 0.5 [mol%]

図5 電圧-電流特性

Fig.5 Voltage-current characteristics.

をFig.6に示す。プロットが測定値、実線がフィッティングカーブである。Sample A, Bの劣化前後およびアニール処理後のC-t特性を式(4)において $n=2$ としてカーブフィッティングを行った。その結果得られた τ_1 の温度依存性をFig.7に示す。また、空間電荷密度の変化が空乏層容量の変化として現れるので、その容量の変化分はパルス印加による充放電したトラップ密度に比例する。そこで、劣化前後での ΔC の比較をFig.8に示す。ただし、ばらつきの小さい複数の単位による値で表した。

その結果、Sample Aの場合、Fig.8にみられるように、 ΔC すなわちトラップ密度は劣化前より劣化後の方が減少し、アニール後では、ほぼ劣化前の値に戻っていた。また、Fig.7より求めた界面準位の深さは、劣化前後とアニール後であり変化はみられなかった。

以上より、Sample Aでは、課電によってトラップ密度が減少し、これが劣化の要因になっていると考えられる。しかし、アニールすることにより、トラップ密度は増え、バリスタ特性は回復すると考えられる。

一方、Sample Bの場合、Fig.7より求めた界面準位の深さは、劣化前より劣化後の方が浅くなっており、アニール後では、ほぼ劣化前の値に戻っていた。また、Fig.8にみられるように、 ΔC は劣化前後とアニール後であり変化はみられなかった。

以上より、Sample Bでは課電によって、酸素イオンの移動に伴って電子・正孔が再分布し、粒界のショットキー障壁に歪みが生じたと考えられ、これが劣化の要因になっていると考えられる。しかし、アニール処理により歪みは除去され、バリスタ特性は回復すると考えられる。

Sample Bでは劣化前に各温度で0.9~1.0であった β の値

(a) Before degradation

(b) After degradation

図6 パルス電圧印加後の容量-時間特性

Fig.6 C-t characteristics of ZnO varistor after applying pulse voltage.

(a) ZnO : Bi₂O₃ : CoO = 99.0 : 0.5 : 0.5 [mol%]

(b) ZnO : Bi₂O₃ : MnO₂ = 99.0 : 0.5 : 0.5 [mol%]

図7 τT^2 の温度依存性

Fig.7 Temperature dependence of τT^2 .

が、劣化後0.8前後と全体的に小さくなっていた。 β は、 τ の分布を示す定数であり、式(3)より準位の分布も示すと考えられる。従って、劣化前と劣化後では、準位の分布状態が違うと考えられる。そこで、 β の値と準位の分布の関係を求めることを試みた。さらに、以上に述べたような劣化後の変化が、バリスタ特性にどのように影響するかについて考察した。

<5.3> β の値による準位の分布 Williams-Wattsのモデルによれば、 τ の分布を示す分布関数 $\rho(t)$ は、 β によって

(a) ZnO:Bi₂O₃:CoO = 99.0:0.5:0.5 [mol%] (b) ZnO:Bi₂O₃:MnO₂ = 99.0:0.5:0.5 [mol%]図8 ΔCの温度依存性
Fig.8 Temperature dependence of ICTS signal (ΔC). 図9 トラップ準位のエネルギー分布
Fig.9 Distribution of Trap density.

以下のように示される[9].

$$\rho(\tau) = \mu\tau^{-1} \left\{ -\frac{1}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \left(-\frac{1}{\mu} \right)^{\beta} \frac{\sin \pi \beta l}{\mu} \frac{\Gamma(l\beta + 1)}{\Gamma(l + 1)} \right\} \quad (5)$$

ただし、 $\mu = \tau/\tau_0$ であり、 τ_0 は、フィッティングによって求められる τ である。ここで、トラップ準位の深さ($E_c - E_t$)を $q\phi_T$ 、 $\tau = \tau_0$ のときの ϕ_T を ϕ_{T0} とすると式(2)より、

$$\phi_T - \phi_{T0} = \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{\tau}{\tau_0} \right\} \quad (6)$$

となる。また、式(2)より ϕ_T の分布を示す分布関数 $\rho'(\phi_T)$ は、

$$\rho'(\phi_T) = \rho(\tau) \frac{d\tau}{d\phi_T} = \rho(\tau) \tau \frac{q}{kT} \quad (7)$$

となる。式(5)、(6)、(7)より、 $\beta = 0.9, 0.8, 0.6, 0.4$ のときの $\rho'(\phi_T)$ と $\phi_T - \phi_{T0}$ の関係はFig.9のようになる。(ただし、 $T = 300[K]$ とした。)このグラフより、 β の値が低いほど、準位の分布が幅広いことがわかる。したがって、劣化後は準位の分布が全体的に広がったと考えられる。

図10 トラップ準位分布の電圧-電流特性への影響の計算結果
Fig.10 Simulation of the dependence of V_2 - J_T characteristics on (a) distribution of trap density, (b) Barrier height and (c) donor density.

<5.4> 準位の分布の変化および障壁の歪みによるバリスタ特性の変化 ZnOバリスタの非線形領域におけるトンネル電流密度 $J_T(\phi_B)$ はW.K.B.近似を用いて以下のように示される[4].

$$J_T(\phi_B) = K \exp \left\{ -\frac{\delta}{F} \right\} \quad (8)$$

ただし、 K は定数、 $q\phi_B$ は電圧が0のときの障壁の高さ、 F は空乏層の電界であり、

$$\delta = \frac{4}{3} \left(\frac{\sqrt{2m_e^*}}{q\hbar} \right) (q\phi_B)^{\frac{3}{2}}, F = \frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_S} (\phi_B + V_2) \quad (9)$$

となる。 V_2 は、プラス側の障壁にかかる電圧(Fig.3参照)である。ここで、 ϕ_T がFig.9に示したような分布をしている場合、これに伴って、障壁の高さ ϕ_B も分布していると考えられる。従って $\phi_B - \phi_{B0} = \phi_T - \phi_{T0}$ 、 $\rho'(\phi_B) = \rho'(\phi_T)$ であるとする。 $(\phi_{B0}$ は $\tau = \tau_0$ のときの ϕ_B 、 $\rho'(\phi_B)$ は ϕ_B の分布を示す分布関数)

ここで $J_T(\phi_B)$ はある障壁の高さ ϕ_B を持つ1粒界の電流密度であり、多数の粒界がそれぞれ異なった ϕ_B を持っておりその分布が $\rho'(\phi_B)$ で与えられているとき、トンネル電流密度の

1粒界あたりの平均値 J_T^* は、

$$J_T^* = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \rho'(\phi_B) J_T(\phi_B) d\phi_B}{\int_{-\infty}^{\infty} \rho'(\phi_B) d\phi_B} \quad (10)$$

となる。 $\beta=1$ のとき $\rho'(\phi_B)$ はデルタ関数 $\delta(\phi_B - \phi_{B0})$ で示されるものとし、この場合と、 $\beta=0.9, 0.8, 0.6, 0.4$ の場合の J_T^* と V_2^* (1粒界あたりの電圧)の関係を、Fig.9と式(8), (9), (10)より求めた結果を図Fig.10(a)に示す。ただし、 $\phi_{B0}=0.8$ [V]、 $N_D=1 \times 10^{24}$ [m⁻³]、 $K=1.602 \times 10^{-19} \times 10^{24}$ [A/m²]とした。同時に式(1)により求めた非直線指数 α もグラフ中に示す。このグラフより、 β がより1に近い(準位分布が小さい)方が α が大きくなっていることがわかる。すなわち、課電後、準位の分布が全体的に広がったことは α を小さくした要因といえる。よって、Sample Aにおける劣化後のトラップ密度の変化は、バリスタ特性を低下させた要因になっているといえる。このような課電後の変化は、酸素イオンの移動量が各粒界層間で不均一になったために起こったと考えられる。

次に、Sample Bでは課電によって障壁に歪みが生じたことを述べたので、この歪みがバリスタ特性に与える影響についても考察する。歪みによって障壁の高さが低下した場合、 ϕ_{B0} が低下すると考えられる。そこで、 $\beta=0.8$ として ϕ_{B0} を変化させたときの J_T^* と V_2^* の関係を先程と同様に求めた。その結果は、Fig.10(b)のようになり、 ϕ_{B0} が低いときの方が α が小さくなった。従って、Sample Bでは課電によって障壁に歪みが生じたことが、バリスタ特性を低下させた要因として考えられる。

また、 $\beta=0.8$ 、 $\phi_{B0}=0.8$ [V]として、ドナー濃度を変化させたときの J_T^* と V_2^* の関係をFig.10(c)に示す。このグラフより、ドナー濃度が小さいほど α が大きいことがわかり、Sample AとSample Bの特性(α 、 V_{1mA})を比較した場合の相違は、ドナー濃度の差も原因と考えられる。

なお、上記のトンネル電流の解析は、その電流密度や α の大きさが現実のものより小さく定量的ではない。しかし、その定性的な傾向を与えるものとしては十分に用いることができる。

6. 結論

2種の添加物によって作製したZnOバリスタの課電劣化前後での特性評価を行い、以下のような結果を得た。

(1)Bi₂O₃とCoOを添加して作製した試料、Bi₂O₃とMnO₂を添加して作製した試料はともに劣化したバリスタ特性がアニールによって回復した。これは課電によって酸素イオンが伝導しその分布が変化したが、アニールによって、ほぼ課電前の状態に戻ったためと考えられる。

(2)Bi₂O₃とCoOを添加して作製したバリスタでは、劣化後でトラップ密度が減少していることがわかった。このことが劣化の要因であると考えられる。しかし、アニールによって、トラップ濃度が劣化前程度に戻り、バリスタ特性が回復すると考えられる。

(3)Bi₂O₃とMnO₂を添加して作製したバリスタでは、劣化

後で界面準位の深さが浅くなったことがわかった。これは、課電によって酸素イオンの移動に伴い電子・正孔が再分布され、粒界のショットキー障壁に歪みが生じたためと考えられ、この歪みが劣化の要因と考えられる。しかし、アニールによって、この歪みが除去され、バリスタ特性が回復すると考えられる。

(4)シミュレーション結果から、準位の分布が小さく、界面準位の深さが深く、ドナー濃度が小さいほどバリスタ特性は良くなることがわかった。

また、Co、Mn以外の添加物(Ce、Nd、Smなど)でも、劣化後の変化は上記の二種類のどちらかに分類されると思われるが、今後の検討が待たれる。

謝辞 本研究を進めるにあたり、試料を提供くださった(株)明電舎の小林三佐夫氏、林正夫氏、ならびに始終貴重な御指摘をくださった本学元教授谷口一郎氏、本学兩谷昭弘教授に深く感謝いたします。

なお、本研究の一部は同志社大学ハイテクリサーチセンターのナノ構造ハイブリッドデバイス物性研究プロジェクトの支援のもとに遂行されました。

(平成9年5月23日受付、平成9年9月11日再受付)

文 献

- [1] K. Eda : "Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics", J. Appl. Phys. **49**, 2964 (1978)
- [2] 津田孝一、向江和郎 : 「キャパシタンス法による半導体粒界セラミックスの研究」, 表面科学 **13**, 205 (1992)
- [3] 向江和郎 : 「バリスター」, セラミックス **16**, 473 (1983)
- [4] H. Kanai, M. Imai, T. Takahashi : "A high-resolution transmission electron microscope study of a zinc oxide varistor", J. Mat. Sci. **20**, 3957 (1985)
- [5] K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa : "Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide-Co₃O₄ ceramics", J. J. Appl. Phys. **16**, 1361 (1977)
- [6] 生駒俊明、奥村次徳 : 「半導体中の深い不純物準位の性質と測定」, 電子通信学会誌 **64**, 195 (1981)
- [7] H. Okushi and Y. Tokuyama : "Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy for determination of deep Level parameters", J. J. Appl. Phys. **19**, L335 (1980)
- [8] G. Williams and C. Watts : "Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a symple empirical decay function", Trans. Faraday Soc. **66**, 80 (1970)
- [9] Elliot W. Montroll and John T. Bendler : "On levy (or stable) distribution and the Williams-Watts model of dielectric relaxation", J. Stat. Phys. **34**, 129 (1984)
- [10] C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier and A. F. Tasch, Jr. : "Thermal and optical emission and capture rates and cross sections of electrons and holes at imperfection centers in semiconductors from photo and dark junction current and capacitance experiments", Solid-State Electron. **13**, 759 (1970)

谷川 明

(非会員) 1972年11月10日生。1997年3月同志社大学大学院工学研究科博士前期課程修了。同年4月SHARP(株)入社。現在に至る。

廣田 真人

(非会員) 1974年11月9日生。1997年3月同志社大学工学部卒業。同年4月鴻池組入社。現在に至る。

阪口 武彦

(非会員) 1971年12月10日生。1991年3月同志社大学工学部入学。現在に至る。

山下 嘉久

(学生会員) 1974年4月26日生。1997年3月同志社大学工学部卒業。同年4月同大学大学院工学研究科博士前期課程入学。現在に至る。主として、ZnOパリスタの課電劣化に関する研究に従事。電子情報通信学会会員。

吉門 進三

(正員) 1952年11月13日生。1978年3月電気通信大学大学院電気通信学研究科修了。1982年同志社大学工学部助手。助教授を経て1993年同教授。現在に至る。博士(工学)。主として、電気電子材料工学に関する研究に従事。日本物理学会、応用物理学会、電子情報通信学会、日本結晶学会、固体イオニクス学会会員。