Pr 系 ZnO バリスターの粒成長と粒界相の生成に及ぼす 焼成温度と雰囲気の影響

志田雅人・全 晟鎔・脇谷尚樹・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Effect of the Sintering Temperature and Atmosphere on the Grain Growth and Grain Boundary Phase Formation of Pr-Doped ZnO Varistor

Masato SIDA, Seong-Yong CHUN, Naoki WAKIYA, Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

Effect of sintering temperature, atmosphere and concentration of Pr oxide on the grain growth and grain boundary formation of Pr-doped ZnO was investigated. Grain size of ZnO was maximized at composition of Pr 0.5 mol% and grain growth rate and weight loss rate of 0.5 mol% Pr-doped ZnO increased drastically above 1350°C, regardless of the sintering atmosphere. The morphology of grain boundary in samples fired above 1350°C was strongly affected by the sintering atmosphere. The grain growth rate was proportional to $1/n$ -th power of time, with $n=4.5$ between 1300°C and 1400°C and $n=2.2$ at 1500°C. An exothermic peak in DTA was observed at 1380°C, which indicated the formation of a liquid phase.

[Received July 3, 1995; Accepted October 3, 1995]

Key-words : ZnO, Praseodymium, Grain growth, Grain boundary, Varistor

1. 緒 言

ZnO バリスターの電流-電圧特性は焼成温度や雰囲気、添加物の濃度、ZnO の粒径などによって大きく左右される^{1)~7)}。ZnO への添加物は Bi_2O_3 と Pr 酸化物のいずれかである^{8),9)}。Pr₆O₁₁ 添加 ZnO では、添加した Pr₆O₁₁ が焼成中、Pr₂O₃ に還元され酸素を放出しその酸素が化学吸着して界面準位を形成すること^{9)~12)}や ZnO-Co₃O₄-Pr₆O₁₁ 系で液相の生成による微構造や電気特性に及ぼす影響について¹³⁾報告されている。しかし、Pr₆O₁₁ の融点は約 2000°C と高温であるため、バリスターの焼成温度で液相焼結をしているとは単純に考えにくく、焼結や粒成長の機構はまだ十分には明らかになっていない。本研究では Pr 系 ZnO バリスターにおいて、Pr の添加による粒成長を添加量、焼成温度や雰囲気との関係から詳細に調べ、粒界相の生成や Pr の液相生成を示唆するような知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

原料に ZnO (高純度化学研究所製, 純度 99.9%), Pr₆O₁₁ (高純度化学研究所製, 純度 99.9%) を用いた。試料の組成は、 $\text{ZnO} : \text{PrO}_{1.83} = (100-X) : X$ において $X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5$ 及び 20 となるように原料を秤量し、アルコールを用いたボールミルで湿式混合し、乾燥後、ナイロンメッシュに通して造粒した。なお ZnO 原料の平均粒径は約 7 μm であった。

2.2 試料の焼成

造粒した粉末を直径 10 mm の金型を用いて、1 t/cm² の圧力下で、厚さが 2~3 mm のペレットになるように成形

した。得られた成形体を N₂, air 及び O₂ 雰囲気中で 300°C/h の昇温速度で 1200~1500°C の各温度まで昇温し、0~50h 焼成した。

2.3 試料の評価

試料の相の同定及び格子定数の測定には粉末 X 線回折装置 (Philips 製, PW1700) を用いた。微構造観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-T200) を用い、平均粒径及び粒径分布を測定するのにリニアインターセプト法を用いた。焼成したペレットから粒界相だけを取り出すために、HF : HNO₃ : HCl : H₂O = 5 : 5 : 20 : 70 の体積比で作ったエッチング液にペレットを室温で 24h 浸して、ZnO だけ溶かし、残った粒界相を濾過して得る方法を用いた。分離した粒界相の観察には SEM 及び透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JEM-200CX) を用いた。また粒界相の組成を分析するため、TEM に装着しているエネルギー分散型 X 線分析装置 (Philips 製, EDAX PV9800) 及び ICP 発光分光分析装置 (セイコー電子工業製, SPS1500VR) を用いた。高温での液相生成の有無を調べるため、昇温速度 10°C/min で、N₂ ガスを流しながら、1500°C まで自作の示差熱分析装置を用いて DTA 測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 Pr 添加量と粒成長

図 1 に air 中 1350°C で 2h 焼成した後の Pr の添加量と平均粒径との関係を示す。Pr の添加量の増加とともに ZnO の粒成長が急速に促進され、Pr 添加量が 0.5 mol% の付近で粒径は最大値の約 20 μm となった。しかし、それ以上の添加では逆に粒成長は阻害された。特に Pr を 5

Fig. 1. Change of grain size with Pr concentration sintered in air.

mol%以上添加すると、ZnOの粒径は原料のそれとほとんど同じであった。そしてPrを20 mol%以上添加した試料では、焼結体の表面はかなり起伏が激しくなりZnO粒と粒界析出物との区別がつけにくくなり、平均粒径の測定ができなかった。これらの実験結果は、Bi系ZnOパルスターの場合におけるBi₂O₃を微量に添加するとZnOの粒成長が促進すること及び添加量が0.1~0.5 mol%以上では粒成長が止まるという報告¹⁴⁾と傾向が一致する。

3.2 粒成長

図2(a)及び(b)にPr 0.5 mol%添加した試料を2h焼成した際の粒成長速度と重量減少速度のアレニウスプロットをそれぞれ示す。粒成長速度と重量減少速度は各温度での2h焼成したときの焼成前後の重量及び粒径の差を焼成時

Fig. 2. Log (grain growth rate) and (b) log (weight loss rate) vs. reciprocal absolute temperature for 0.5 mol%Pr-doped ZnO.

間で割った値とした。したがって、ここではこの焼成時間内での見掛けの平均速度を示している。より精密に求めるには2hの間の重量及び粒径の変化をより細かく測定する必要があるが、今回は温度による変化の全体像を見るのが目的であったので平均値を用いた。

粒成長速度と重量減少速度のそれぞれのプロットの傾きは1350°Cを境に大きな変化が見られる。図2(a)より、1350°C以下での活性化エネルギーは従来報告されている純粋なZnOの活性化エネルギー¹⁵⁾とよく一致していることが分かる。ところが1350°Cを超えると、粒成長速度に雰囲気依存性が現れると同時に活性化エネルギーが減少することが分かった。このことから1350°Cと1400°Cの間で粒成長の機構が変化すると考えられる。

一方、図2(b)に示したように重量減少速度と温度の関係では1350°Cを超えると傾きが増加する。ここで重量変化速度すなわち自由蒸発の速度 J は以下の式で与えられる¹⁶⁾。

$$J = \frac{dm}{dt} = \frac{\alpha P_e}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1)$$

ここで、 α は適応係数、 P_e は平衡蒸気圧、 M は分子量である。また、 P_e は以下の式で与えられる¹⁷⁾。

$$P_e = A \exp \left[-\frac{\Delta H_s}{RT} \right] \quad (2)$$

ここで、 A は定数、 ΔH_s は昇華熱である。したがって(1),(2)式より

$$\ln J = \ln \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi MRT}} + \ln A - \frac{\Delta H_s}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

(3)式になり、 $\log J$ と $1/T$ がおおよそ直線関係になる。そしてその直線の傾きは ΔH_s に相当し、図2(b)の結果は、 $\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn} + 1/2\text{O}_2$ の解離反応¹⁸⁾に伴う分子量の減少、すなわち主たる蒸発する物質が変化したことや、蒸発の様子の変化を示唆している。

図3にN₂, air及びO₂各雰囲気中1300°Cで焼成したPr 0.5 mol%添加試料の表面と内部のSEM写真を示す。平均粒径は試料の表面と内部とも約9 μm前後で大きな差はなく、また焼成雰囲気によらないことが分かった。N₂雰囲気中で焼成した試料の表面上には白い粒状の付着物が見られるが、これは焼成中に飛散したZnOあるいはPr酸化物が冷却中に付着したものと思われる。

図4に各雰囲気中1400°Cで焼成したPr 0.5 mol%添加試料の表面と内部の試料のSEM写真を示す。試料の表面では雰囲気による粒径の変化が著しい。N₂, air, O₂の順に粒径が大きくなるとともに、N₂中焼成の試料の表面では明瞭な粒界相の析出が見られた。また粒界相は焼成雰囲気や試料の表面と内部によってその存在状態が異なることが分かった。すなわちN₂中焼成の試料の表面には多量の粒界相が析出しているが、O₂中焼成の試料の表面には粒界相が見られない。一方、O₂中焼成の試料の内部の微構造を見ると、表面とは対照的に三重点に粒界相が多く偏析していることが分かる。

図5は1400°Cで焼成したPr 0.5 mol%添加試料の内部

Fig. 3. SEM photographs of surface and inside of 0.5 mol% Pr-doped ZnO sintered at 1300°C in (a) N_2 , (b) air and (c) O_2 .

Fig. 4. SEM photographs of surface and inside of 0.5 mol% Pr-doped ZnO sintered at 1400°C in (a) N_2 , (b) air and (c) O_2 .

の三重点を拡大した写真である。内部の三重点の粒界相の量は表面とは逆に N_2 , air, O_2 の順に多く析出していることが分かる。この内部の粒界相を組成分析した結果, Pr だけが検出され, Pr の酸化物からなっていることが分かった。このような表面と内部での濃度差は焼成雰囲気により粒界相が移動することを示唆している。

Fig. 5. SEM photographs of grain boundary of 0.5 mol% Pr-doped ZnO sintered at 1400°C in (a) N_2 , (b) air and (c) O_2 .

図 6(a) は粒界相が顕著に見られた N_2 中 1500°C で焼成した試料を HNO_3 - HF - HCl - H_2O 系のエッチング液に浸して ZnO 粒のみを溶出させて作製したスケルトンと呼ばれる網目構造の SEM 写真である。従来, Pr 系 ZnO パリスターの二粒子間粒界には独立の粒界相の存在は確認しにくいと考えられていたが, Pr 系 ZnO パリスターでも Bi 系の場合¹⁹⁾と同様に粒界相が網目構造を形成していることが分かった。 N_2 及び O_2 中で焼成した試料のスケルトンを粉碎して得た粉末の電子線回折像を図 6(b), (c) にそれぞれ示す。 N_2 中で焼成した試料の粒界相の回折像から面間隙を計算してみると, Pr_2O_3 であった。 O_2 中で焼成した試料の粒界相には N_2 中で焼成の場合と同様に Pr_2O_3 が見られたが, また, 同一試料のその他の粉碎小片によっては Pr_6O_{11} も見られた。またスケルトンを EDS 及び ICP で分析した結果, N_2 , O_2 どちらの雰囲気でも Pr から構成されており, Zn は Pr 量に対し 1% 程度含まれていることが分かった。しかしながら, これは ZnO 粒との分離が難しく混入したからであると考えられる。

雰囲気による粒界相の存在状態の相違があることを図 3 で述べた。添加した原料 Pr_6O_{11} は高温での焼成中に Pr_2O_3 に解離, 還元されるため, 焼成後の試料中に存在する Pr は Pr_2O_3 であると考えられる。しかしながら O_2 中

Fig. 6. SEM photograph and electron diffraction images of grain boundary phase in specimens sintered in N_2 and O_2 , (a) isolated grain boundary phase, (b) Pr_2O_3 in N_2 , (c) Pr_2O_3 and Pr_6O_{11} in O_2 .

で焼成した試料中には Pr_2O_3 だけではなく Pr_6O_{11} も存在することが X 線回折や電子線回折像から確認された。これは O_2 の存在する雰囲気下では Pr_6O_{11} の高酸化状態と Pr_2O_3 の低酸化状態が共存していることを示している。今回の分析では両者の共存する試料中の場所は特定できなかった。

air 中 1300, 1400 及び 1500°C で焼成した試料の平均粒径と焼成時間との関係を図 7 に示す。一般にセラミックスの粒成長速度は平均粒径 G と時間 t の間には次のような関係が成立する。

$$G = G_0 t^{1/n} \quad (4)$$

図からいずれの温度も $\log G$ と $\log t$ は直線関係で、(4)式が成り立っている。 n について調べると、1300°C では 4.5, 1400°C では 4.5 及び 1500°C では 2.2 という値が得られたが、これは従来の純粋な ZnO の粒成長について 1200~1400°C の範囲で報告されている $n=4$ の値^{20)~22)}と一致している。一方、1500°C では n の値が半分以下となり、この温度の前後で粒成長の機構に大きな変化があることを示唆している。

Pr 0.5 mol% 試料の混合粉末を N_2 ガスを流しながら高温 DTA を用いて熱分析を行った結果を図 8 に示す。測定は 1500°C まで昇温後、10°C/min で 1200°C まで降温させて

Fig. 7. Change of grain size of 0.5 mol% Pr-doped ZnO with keeping time in the air.

Fig. 8. DTA curve of 0.5 mol% Pr-doped ZnO powder in air on cooling at a rate of 5°C/min.

行ったが、その結果、降温時に 1380°C 付近に極めて小さい発熱のピークが検出された。なお昇温時にも吸熱ピークが検出されることが考えられるが、そのピークは極めて微弱なため、今回の測定ではノイズに埋もれて検出されなかった。しかしながら図 8 に示した降温時の発熱ピークは同一試料を 3 回測定しても、3 回とも明確に確認され、再現性は十分であると考えられる。この原因として微量の液相の存在や何らかの相転移などが考えられる。ZnO 単味の場合にはこのようなピークが見えないことから粒界相の Pr 化合物に起因するものと考えられる。

4. 総括

Pr 系 ZnO バリスターにおいて、Pr 添加による粒成長の促進や粒界部に Pr が偏析することに基づいて、焼成温度、雰囲気、Pr の濃度、焼成時間などを変化させ、ZnO の粒成長や粒界相に及ぼす影響について調べた。その結果以下のことが明らかになった。

(1) ZnO の粒成長は Pr の添加量の増加とともに促進されたが、Pr の濃度 0.5 mol% 付近で粒径は最大値の約 20 μm となり、Pr を 0.5 mol% 以上添加すると逆に粒成長は阻害された。

(2) 焼成温度による粒成長速度や重量減少速度は1350°Cを境に大きな変化があり, 1350°Cを超えると粒成長の活性化エネルギーは減少, 重量減少速度は増加することが分かった.

(3) 平均粒径や粒界相の存在状態は雰囲気によらなかったが1350°C以上でN₂中焼成試料は表面に多量の粒界相が析出し, O₂中焼成試料は内部の三重点に多く偏析した. TEM及びEDSで観察されたこの粒界相はほとんどPrの酸化物であることが分かった.

(4) (4)式の粒成長速度式中の指数 n の値は1400°Cを超えると4.5から2.2に減少した. また, Pr 0.5 mol%添加ZnO試料のDTAは冷却中の1380°C付近で発熱ピークを示した. これらの結果から, 1350°C付近を境に粒界相であるPrの酸化物に大きな変化があると考えられ, その一因として液相の生成が示唆された.

謝 辞 本研究の実行に当たっては(株)富士電機総合研究所の向江和郎氏及び(株)TDK基礎研究所の淀川正忠氏に有益な討論を頂きました.

文 献

- 1) M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 736-46 (1971).
- 2) J. Wong and W. G. Morris, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 816-20 (1974).
- 3) L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639-46 (1986).
- 4) T. K. Gupta, "Tailoring Multiphase and Composite Ceramics", Plenum Press, NY (1986) pp. 493-507.
- 5) T. Asokan, G. N. K. Iyengar and G. R. Nagabhushana, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 643-50 (1987).
- 6) H. Cerva and W. Russwaurm, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 522-30 (1988).
- 7) B. Hoffman and V. Schwing, "Advances in Ceramics", Vol. 1, Ed. by L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc., OH (1981) p. 343.
- 8) P. M. Vipin, V. V. Sanjaynath and H. K. Varma, *Ceram. International*, **16**, 319-23 (1990).
- 9) K. Mukae, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1329-31 (1987).
- 10) K. Mukae and I. Nagasawa, "Advances in Ceramics, Vol. 1", Ed. by L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1981) pp. 331-42.
- 11) K. Tsuda and K. Mukae, セラミックス論文誌, **97**, 1211-18 (1989).
- 12) A. B. Alles and V. L. Burdick, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6883-90 (1991).
- 13) A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2098-102 (1993).
- 14) J. Wong, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4453-59 (1980).
- 15) S. K. Dutta and R. M. Spiggs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 61-62 (1970).
- 16) J. P. Hirth, "Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics", ASM, Metals Park, OH (1962).
- 17) R. A. Swalin, "固体の熱力学", コロナ社 (1963) p. 83.
- 18) イ・エス・クリコフ, "酸化物の熱力学", 日ソ通信社 (1987) p. 242.
- 19) E. Olsson, G. Dunlop and R. Oesterlund, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 65-71 (1993).
- 20) G. C. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 214-15 (1965).
- 21) T. K. Gupta and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 521-25 (1968).
- 22) T. K. Gupta and R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 525-28 (1968).