ZnO セラミックスの電気抵抗と焼結性に及ぼす Al_2O_3 , MgO , SiO_2 の添加効果

庄司守孝・田中 滋・白川晋吾*・山田誠一

(株)日立製作所日立研究所, 319-1292 日立市大みか町 7-1-1

*(株)日立製作所国分工場, 316-0035 日立市国分町 1-1-1

Effect of Al_2O_3 , MgO and SiO_2 Additives on Electrical Resistivity and Sintering Property of ZnO Ceramics

Moritaka SHOJI, Shigeru TANAKA, Shingo SHIRAKAWA* and Seiichi YAMADA

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1292

*Kokubu Works, Hitachi, Ltd., 1-1-1, Kokubu-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-0035

The effect of metal oxide additives; Al_2O_3 , MgO and SiO_2 to ZnO ceramics was investigated from the point of view of both the electrical resistivity and the sintering property. Doping of Al_2O_3 to ZnO ceramics with 5.0-20.0 mol% caused on increase of the electrical resistivity with increasing the concentration of Al_2O_3 , but also caused deterioration of density after sintering. Temperature coefficient of resistivity of ZnO ceramics doped with over 5.0 mol% MgO changed from a negative to a positive value. Sintering density of ZnO ceramics was improved by small doping of SiO_2 . ZnO ceramics including above 3 kinds of additives: Al_2O_3 , MgO and SiO_2 with suitable controlled concentration respectively, showed good electrical performance (resistivity, linearity, temperature coefficient) as a linear resistor. The microstructure of this ZnO ceramics were mainly formed by ZnO, Zn-Al-O complex oxides and pores.

[Received January 21, 1999; Accepted September 14, 1999]

Key-words : Zinc oxide, Sintered body, Resistivity, Resistor, Ceramics

1. 緒 言

酸化亜鉛 (ZnO) は負の温度特性を有する半導体であり, これに酸化ビスマス (Bi_2O_3), 酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11}) その他少量の酸化物を添加したセラミックスは, その電流電圧特性がオームの法則に従わない, いわゆる非線形抵抗体 (バリスタ) となる^{1,2)}. このバリスタ特性の発現には結晶粒界が密接に関係しており, 粒界バリアーの理論解析³⁾, 粒界組成の分光分析⁴⁾あるいは単一粒界の抵抗計測⁵⁾等さまざまな見地から研究されている. また, このバリスタ特性は実用面でも重要で, 大型, 小型のサージ吸収素子として広く応用されている⁶⁾. 一方, ZnO はガスセンサー, 透明導電膜や SAW デバイス (表面弾性波), また最近では熱電変換素子としての可能性が見いだされるなど組成制御により種々の特性を発現させ得る材料である.

他方, ZnO バリスタの適用分野の一つである送変電分野において, 最近の省エネ, 設置面積の縮小といった要請から, 送変電機器の小型化が求められている. そのため大規模な金属系抵抗体からセラミックスを利用することで機器のコンパクト化・高性能化を図る機運にあり, 高特性なセラミック抵抗体が要望されている. そこで著者らは ZnO の電気抵抗に着目してセラミック抵抗体⁷⁾としての機能を検討し, かつ ZnO を主成分とする抵抗体を開発することを目的とした.

前述した諸特性のうちガスセンサーに関しては, 少量の Al_2O_3 を添加した ZnO セラミックスに Li_2O をドーピングすると大きな抵抗率が得られ, かつ還元性ガス吸着による抵抗変化を求めることによって⁸⁾センサーとしての可能性を見いだしたものである. セラミック抵抗体としての機能はさまざまであるが, (1)抵抗率がある程度制御できること, (2)抵抗温度係数が小さいこと, (3)電流電圧特性が直線性を示すことをベースに検討を進めた. 従来, セラミック抵抗体には, 炭素系⁹⁾, 厚膜系等がある¹⁰⁾. 炭素系は酸化アルミニウム (Al_2O_3) に黒鉛を分散させたセラミックスで, 送変電機器用抵抗体として用い

られている. 一方, 厚膜系は, ガラスに酸化ルテニウム (RuO_2), ホウ化ランタン (LaB_6) 等の導電性粉体を分散させた焼成品で, 低電圧レベルで用いられている. ZnO セラミック抵抗体については, (1)の機能を達成できても, (2)や (3)の機能を同時に達成した報告例が少なく, 添加物が上記3種の機能に及ぼす影響や焼結性など不明な点が多い. 著者らは, 初めに ZnO に対する多種酸化物の添加効果を電気特性及び焼結性の両面から求めた. 本稿では, この中から導電性の ZnO に絶縁性の Al_2O_3 を添加して抵抗率を制御する手段をベースに, (2)及び (3)の機能を達成し, かつ良好な焼結性を得るために MgO , SiO_2 の添加効果を求め, 更にこれらの組み合わせ効果からセラミック抵抗体としての可能性について得られた結果について述べる.

2. 実験方法

2.1 試 料

使用する原料粉として, 平均粒径 $0.65\ \mu\text{m}$ の ZnO, $3.2\ \mu\text{m}$ の焼結アルミナ, 平均粒径 $0.40\ \mu\text{m}$, 純度 99.9% の高純度酸化マグネシウム及び平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の SiO_2 を選定した. これらの原料粉を用い ZnO を主成分として, Al_2O_3 , MgO , SiO_2 を 100 g 配合し, $170\ \text{cm}^3$ のイオン交換水に混ぜて遠心ボールミルで 12 h 湿式混合・粉碎した. これらのスラリーを恒温槽で乾燥後, PVA 水溶液を入れて手動で 10 min 混合し, 造粒粉を作製した. これらの造粒粉から 32 メッシュ ($500\ \mu\text{m}$) 全通した造粒粉のみをふるい分けた.

次に, これらの造粒粉を直径 30 mm の金型で成形した. この成形体を $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で大気中で焼成した. 各温度での保持時間は 2 h, 昇・降温速度は $133^\circ\text{C}/\text{h}$ にした. これらの焼結体の両面を研磨及び洗浄後アルミニウムを溶射し, 電極にした. このようにして, 直径 $24\sim 28\ \text{mm}$, 電極径 22 mm, 厚さ 2.5 mm の抵抗体試料を作製した.

2.2 測定法

試料の密度は焼成後の焼結体を用い大気中での乾燥重量及び減圧下で含水させた後の飽水重量を測定し、その値から算出した。焼結体の気孔量を表現するため、表示は ZnO と添加物が配合比率で単純混合した場合の密度に対する相対値（相対密度，％）とした。

抵抗温度特性は室温～200℃間の電気抵抗の変化から求めた。この電気抵抗は試料に0.3 A 通電したときの電圧から算出した。抵抗温度係数（TCR）は

$$\text{TCR} = (R_2 - R_1) / R_1 (T_2 - T_1) \quad (1)$$

R_1 : 室温での電気抵抗, R_2 : 200℃での電気抵抗,

T_1 : 室温, T_2 : 200℃

から算出した。

電流電圧特性の直線性は試料に微小電流を流したときの電気抵抗から高電流を流したときの電気抵抗の低下率で表した。この抵抗低下率（％）は

$$\text{抵抗低下率}(\%) = (R_{1.0} - R_{0.01}) / R_{0.01} \times 100 \quad (2)$$

$R_{0.01}$: 0.01 A 流したときの電気抵抗, $R_{1.0}$: 1.0 A 流したときの電気抵抗から算出した。1.0 A (0.26 A/cm²) での電流・電圧はカーブトレーサー（菊水電子製）を用いてパルス電流により測定した。

焼結体の微構造を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。SEM には日立製作所製 S800型を用いた。試料を鏡面研磨した面には電子線照射による帯電を防ぐ目的で Au-Pd を蒸着した。また、電子線照射によって発生する X 線のエネルギー分析（EDX）を行い、結晶粒中に存在する元素を同定した。一方、X 線回折法により焼結体の結晶相を求めた。特性 X 線には $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い 2θ : 25～60° 間の X 線回折パターンを求めた。加速電圧は40 kV、管電流は100 mA にした。X 線回折装置には理学電気製ガイガーフレックス RAD を用いた。

3. 結果と検討

3.1 2 元成分からなるセラミックスの電気特性

図 1 に Al_2O_3 添加量による抵抗率及び相対密度の変化を示す。実線は電気抵抗、点線は相対密度である。セラミックスの焼成温度を 3 通りに変えた。1350℃で焼成した場合の抵抗率は Al_2O_3 量に伴ってわずかに増加するだけであるが、1200～1300℃の場合には5.0 mol%以上で直線的に増大した。一方、相対密度は1350℃の場合には5.0～20.0 mol%範囲で全体に高いが、1200～1300℃の場合には Al_2O_3 量に伴って顕著に減少した。この相対密度の低下は、 ZnO セラミックスの焼結性が Al_2O_3 の添加によって抑えられる従来の報告に一致する⁸⁾。抵

Fig. 1. Effect of Al_2O_3 content on resistivity and relative density.

抗率と相対密度を対応させると、 Al_2O_3 20.0 mol%添加した場合、1350℃で焼成した試料の抵抗率0.35 Ω・m、かつ相対密度95.5%の緻密質であるのに対し、1200～1300℃で焼成すると抵抗率は1けたの増大し、かつ相対密度は63.6～78.0%まで減少した。

以上のように、 ZnO に Al_2O_3 を添加して1200～1300℃で焼成した場合には焼結性は大きく低下するが、抵抗率はけたのオーダーで増やすことが可能である。

図 2 に MgO 添加量による抵抗率及び相対密度の変化を示す。抵抗率は MgO 量とともにほぼ直線的に増加するが、5.0 mol%を超えると急激に増大した。1200, 1300℃及び1350℃の中で焼成温度が低いと抵抗率は顕著に増加した。 MgO 10.0 mol%添加、かつ1200℃で焼成した試料の抵抗率は70 Ω・mであった。一方、相対密度は MgO 量の増加に伴って減少した。しかし、その減少量は少なく上記の70 Ω・mを有する試料でも相対密度は79%あって、図 1 の Al_2O_3 の相対密度ほど減少しなかった。

以上のように、 ZnO に MgO を添加して1200～1350℃で焼成した場合には焼結性は Al_2O_3 ほど低下せず、かつ抵抗率を2けたのオーダーで増やせる。

図 3 に SiO_2 添加量による抵抗率及び相対密度の変化を示す。最大の添加効果を示す SiO_2 量が1.0 mol%以下であったため添加物が入っていない ZnO 焼結体の測定点を入れた。この焼成温度は1300℃とした。この抵抗率は SiO_2 0.5 mol%まで低下した後 SiO_2 量とともに増大した。一方、相対密度は0.5 mol%まで増大した後 SiO_2 量とともに徐々に減少した。しかし、 SiO_2 添加量全体に渡って相対密度は高く、5.0 mol%でも

Fig. 2. Effect of MgO content on resistivity and relative density.

Fig. 3. Effect of SiO_2 content on resistivity and relative density.

97.5%であり、緻密なセラミックスであった。特に、0.5 mol%の組成は、抵抗率が最小値を示し、かつ相対密度が98.5%の最高値を示して焼結性が最大であった。なお、1200°C及び1350°Cで焼成した場合には図中の1300°Cとの顕著な差はなかった。このように、 SiO_2 は抵抗率を増やさないが、焼結性を上げる。

図4にZnOに10.0 mol% Al_2O_3 ないし10.0 mol% MgO を添加したセラミックスの抵抗温度特性を示す。図にはZnO焼結体の抵抗温度特性も併記した。 Al_2O_3 を添加した試料の抵抗は室温から200°Cまで単調に減少した。この抵抗温度係数は $-2.2 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ で、ZnOの -2.5×10^{-3} と比べて大差がなかった。一方、 MgO を添加した試料の抵抗は室温から200°Cまで徐々に増加すると言う特異な挙動を示した。この抵抗温度係数は $+1.5 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ となって、ZnO焼結体の負から正に転化した。 SiO_2 を添加した試料の抵抗温度特性は Al_2O_3 と同様に単調に減少した。

図5にZnOに対する Al_2O_3 ないし MgO 添加量による電流増加時の抵抗低下率の変化を示す。 Al_2O_3 及び MgO 量が10.0 mol%までの抵抗低下率を求めた。抵抗低下率はZnOの3.6%に対して、 MgO を添加しても増減しなかったが、 Al_2O_3 を添加すると1.7%に低減した。このように、ZnOに Al_2O_3 を添加するとV-I特性の直線性が向上する。 SiO_2 添加の場合は MgO と同様に増減しなかった。

以上の結果から、(1)ZnOに Al_2O_3 を添加すると電気抵抗が増大し、かつV-I特性の直線性が向上するが、焼結性は大きく低下する、(2) MgO を添加すると抵抗温度係数が正になり、

Fig. 4. Temperature dependence of the resistivity of ZnO-based sintered bodies including Al_2O_3 or MgO .

Fig. 5. Effect of Al_2O_3 or MgO contents on lowering rate of resistivity.

かつ電気抵抗が顕著に増大する、(3)ZnOに SiO_2 を添加すると電気抵抗は増大せずに焼結性が増すことが分かった。

3.2 4元成分からなるセラミックスの電気特性

抵抗体としての3機能を同時に備えたセラミックスを達成するために3.1節の結果を踏まえて、4元組成を検討した。3機能として、(1)制御された抵抗率を有し、(2)抵抗温度係数が正で、(3)抵抗低下率が小さいことを目標にした。

最初に、ZnOに抵抗温度係数を正にするために MgO を5.0 mol%添加し、 Al_2O_3 添加量を変えた3元組成では、 Al_2O_3 量を増すに従い抵抗率はほぼ直線的に増大し、かつ焼成温度による抵抗率の違いは1けた有り、目標抵抗率を広範囲に設定できる。一方、5.0 mol% Al_2O_3 を添加し、 MgO 添加量を変えた3元組成では、 MgO 量を増すに従い抵抗率は添加量の最も多い20.0 mol%のときでも高抵抗率が得られないことが分かった。ZnOに Al_2O_3 及び MgO を複合添加した3元組成において、このほかの特性は3.1節で明らかになった個々の成分の効果が大きくは損なわれなかった。

上記3機能を有し、かつ焼結性が良好な4元成分からなるセラミックスを作製し、このセラミックスの焼成温度による特性の変化を求めた。この組成は上記2成分系、3成分系の検討結果を踏まえてZnO-10.0 Al_2O_3 -10.0 MgO -1.0 SiO_2 (mol%)にした。

図6に焼成温度による抵抗率及び相対密度の変化を示す。抵抗率は焼成温度を高くするに従い小さくなった。一方、相対密度は焼成温度を高くするに従い大きくなった。図7に抵抗温度係数及び抵抗低下率の変化を示す。抵抗温度係数は焼成温度を高くするに従い小さくなり、V-I特性の直線性が良くなった。

以上のように、抵抗温度係数と抵抗低下率はともに焼成温度を高くするに従い小さくなり、抵抗体として好ましい傾向を示す。

以上の結果から、ZnOを主成分として、少量の Al_2O_3 、 MgO 及び SiO_2 を添加した4元組成を、およそ1250~1300°Cで焼成することによって抵抗率が制御でき、かつ抵抗温度係数及びV-I特性の直線性が優れたセラミック抵抗体の可能性を見いだすことができた。

3.3 4元成分からなるセラミックスの微構造

図8にZnO-10.0 Al_2O_3 -10.0 MgO -1.0 SiO_2 (mol%)組成のSEM像を示す。上部の図はEDXによる点分析結果である。SEM像には大小の粒子と大きな気孔とが存在した。EDXに

Fig. 6. Resistivity and relative density of ZnO-based sintered body including 10 Al_2O_3 , 10 MgO and 1.0 SiO_2 (mol%) as a function of sintering temperature.

Fig. 7. Temperature coefficient of resistance (TCR) and lowering rate of resistivity of ZnO-based sintered body including 10 Al_2O_3 , 10 MgO and 1.0 SiO_2 (mol%) as a function of sintering temperature.

Fig. 8. SEM photograph of ZnO-based sintered body including 10 Al_2O_3 , 10 MgO and 1.0 SiO_2 (mol%) with the EDX analysis profiles.

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of ZnO-based sintered body including 10 Al_2O_3 , 10 MgO and 1.0 SiO_2 (mol%).

よれば, おおよそ大きい粒子は ZnO 結晶粒, 小さい粒子は ZnAl_2O_4 結晶粒であった. この試料の画像解析結果によれば最小結晶粒径は $0.2 \mu\text{m}$, 最大結晶粒径は $3.1 \mu\text{m}$, 平均結晶粒径は $1.0 \mu\text{m}$ であった. 更に, 点分析を含めて試料面を線及び面分析したが, Mg を主成分とする大きい粒子が稀に検出されるのみで, Si は全く検出されなかった. 図 9 に上記試料の X 線回折パターンを示す. 各回折線に対応する結晶名は記号で記した. 図から ZnO のほかに複合酸化物 ZnAl_2O_4 回折線が認められた. 他の 4 元組成についても調べたが, 結晶相としては ZnO 及び ZnAl_2O_4 の 2 種類からなるということに変わらなかった.

抵抗率が制御された ZnO- Al_2O_3 2 元組成の X 線回折パターンには ZnO 及び ZnAl_2O_4 結晶の回折線が観測された. 一方, ZnO-MgO 2 元組成では, MgO を多量に添加して ZnO と MgO との成分比が 2 : 1 の試料では ZnO と MgO 2 結晶の回折線が観測されたが, 正の抵抗温度係数を示す 10 : 1 の試料では ZnO の回折線のみで MgO の回折線は認められなかった. 得られた各回折線は 2 元成分の状態図の結晶相と一致した¹¹⁾. このように抵抗体の機能を効果的に発現する Al_2O_3 及び MgO を同時添加しても, また単独に添加しても結晶構造にきわだった違いはなかった.

3.4 結果の検討

今回検討した ZnO を主成分とするセラミックス抵抗体の電気抵抗は, 基本的には図 8 に見られるように ZnAl_2O_4 結晶粒が ZnO 結晶粒間に集積して抵抗を増大させたためと考えられる. 図 1 に示したように ZnO に 2~5 mol% Al_2O_3 を添加しても電気抵抗が増大しないのは ZnO 結晶中に微量の Al が固溶してドナー準位を形成し, セラミックスの導電性を増す作用があるためと考えられる¹²⁾.

図 4 に示したように ZnO に MgO を添加すると抵抗温度係数が正に転化し, 更に MgO を含む 4 元組成でも同様な現象を起す. 少量の MgO 添加試料の X 線回折結果では ZnO の回折ピークしか認められず, MgO が ZnO 結晶格子に置換していることによる ZnO の物性変化の可能性が考えられるが, 現時点でこのメカニズムは不明である. 図 3 に示したように ZnO に SiO_2 を添加すると抵抗が減少するのは焼結性の向上によって ZnAl_2O_4 結晶粒を介する ZnO 結晶粒同士の繋がりがよくなるためと考えられる.

以上の結果, ZnO を主成分とする ZnO- Al_2O_3 -MgO- SiO_2 4 元組成によって送変電機器分野にも適用できる可能性が高いセラミック抵抗体が得られた. 今後, 特性発現機構を種々検討したうえで, 抵抗体としての可能性を高めていく予定である.

4. 総括

ZnO を主成分とするセラミックスの抵抗体としての機能を調べるために少量の金属酸化物 (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) の添加効果を電気特性と焼結性の両面から検討し, 以下の結果を得た.

(1) ZnO に 5.0~20.0 mol% Al_2O_3 を添加すると電気抵抗及び直線性を増大できる.

(2) 5.0 mol% 以上の MgO を添加すると抵抗温度係数は負値から正值に転化する.

(3) 少量の SiO_2 を添加すると焼結密度が向上する.

(4) 主成分 ZnO に 5.0~15.0 mol% Al_2O_3 , 同量の MgO 及び 0.5~2.5 mol% SiO_2 を添加すると, 抵抗率が $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{m}$, 抵抗温度係数が $+2 \sim +5 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 抵抗低下率が 5~2% の直線抵抗体としての特性が得られる.

(5) 79.0ZnO-10.0 Al_2O_3 -10.0MgO-1.0 SiO_2 組成の微構造

は20%の体積率を有する多数の気孔が存在するが、ZnO 及び ZnAl₂O₄ 結晶粒を主体にして構成される。

謝 辞 本研究の遂行に当たって、有益なご指導・ご助言を頂いた株式会社日立製作所日立研究所・高橋 研博士ならびに元日立研究所・山崎武夫氏に感謝致します。

文 献

- 1) J. Wong, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4453-59 (1980).
- 2) K. Mukae, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1329-31 (1987).
- 3) P. L. Hower and T. K. Gupta, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4847-55 (1979).
- 4) S. Tanaka, C. Akita, N. Ohashi, J. Kawai, H. Haneda and J. Tanaka, *J. Solid State Chem.*, **105**, 36-43 (1993).
- 5) S. Tanaka, N. Ohashi and K. Takahashi, *Bunseki Kagaku*, **47**, 1021-26 (1998) [in Japanese].
- 6) N. Ichinose, T. Shiozaki, "Electro-Ceramics," Gihodo-Shuppan (1984) p. 171, 173. [in Japanese].
- 7) S. Shirakawa, S. Owada, N. Imura, K. Kurita, T. Yamazaki, K. Shindo and Y. Yamauchi, *IEEE Trans.*, **3**, 183-86 (1988).
- 8) Y. Takuma, M. Miyayama and H. Yanagida, *Chem. Lett.*, 345-48 (1982).
- 9) Y. Yoshida, N. Igarashi, Y. Yamano, JP 60-59721 (1985) [in Japanese].
- 10) G. E. Pike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.*, **48**, 5152-69 (1977).
- 11) E. M. Levin, C. R. Robins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists," Am. Ceram. Soc. (1969) p. 87, 119.
- 12) H. Yanagida, "Science of Ceramics," Gihodo-Shuppan (1982) p. 76, 167 [in Japanese].