研 究

放電プラズマ焼結法による ZnO-TiO₂-NiO 系セラミックスにおける顕著な PTCR 特性の出現鹿谷 昇^{☆1}, 前田 英司^{☆2}, 小松 将博^{☆2}, 渡辺 征夫^{☆3}^{☆1} 福岡工業大学工学部機能材料工学科, 〒811-0295 福岡市東区和白東 3-30-1.^{☆2} 産業技術総合研究所九州センター, 〒841-0052 鳥栖市宿町 807-1.^{☆3} 九州大学大学院システム情報電子デバイス専攻, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1.Appearance of remarkable PTCR characteristics of ZnO-TiO₂-NiO ceramics prepared by spark plasma sintering methodNoboru Shikatani^{☆1}, Eishi Maeda^{☆2}, Masahiro Komatsu^{☆2} and Yukio Watanabe^{☆3}^{☆1} Dept. of Functional Materials, Fac., Eng., Fukuoka Institute of Technology, 3-30-1 Wajirohigashi, Higashi-ku, Fukuoka 811-0295.^{☆2} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 807-1 Shuku-machi, Tosu 841-0052.^{☆3} Dept. of Electronics, Graduate School of Information Sci. and Electrical Eng., Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Fukuoka 812-8581.

Received February 15, 2002

SYNOPSIS

We have prepared 85ZnO-10TiO₂-5NiO ceramics by the spark plasma sintering (SPS) method aiming at appearance of remarkable increase in positive temperature coefficient of resistivity (PTCR). The specimens are found to have microstructures composed of small grains and neck-contacts. The PTCR characteristic is obtained when the specimens are oxidized by annealing over about 33 hours at 900°C, and becomes remarkable when the characteristic is measured in a reducing atmosphere of N₂ gas. Especially for annealing during about 75 hours, the resistivity in the N₂ atmosphere is found to increase markedly in a temperature range over 260°C, resulting in a peak value of $1.5 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ at about 380°C large by 3.5 order of magnitude compared to about 0.04 Ωcm in a temperature range below the Curie point of 260°C. In order to study mechanisms by which such remarkable PTCR is observed, we have measured Seebeck coefficients of specimens. When the specimens are annealed, space-charge-layers are formed around the surfaces of neck-channels between grains by trapping of carrier electrons due to absorption of oxygens to ZnO and TiO₂, which are N-type semiconductors. Thickness of the space-charge-layers increases with annealing time. Such growth of layers results in narrowing the parts of channels through which electrons flow, that is, in enhancing the PTCR.

KEY WORDS

PTCR characteristics, spark plasma sintering, ZnO-TiO₂-NiO, high curie-point

1 緒 言

BaTiO₃系, ZnO-TiO₂-NiO系セラミックスは電気炉(以下通常焼結法と記す)で作製されてきており, 温度上昇に従って抵抗が増加するPTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 特性を示す材料として知られている。前者のBaTiO₃系は急峻な温度勾配のPTCR特性を示すことから液面計・モーターの加熱防止装置・発熱体の過電流防止・カラーTVの自動消磁等へ応用する多くの開発研究が行われている。しかしながら, この系の一部は, 120°C以上の高温においてPTCR特性を得るためのPb使用の問題があり, 良好なPTCR特性を示す無鉛材料の出現が待ち望まれている。また, BaTiO₃系を含めたPTCR材料全体として, 消費電力の削減のための焼成体の低抵抗化が開発指標となっている。一方, 後者のZnO-TiO₂-NiO系セラミックスは, 室温から300°Cの温度領域で抵抗が1~2桁

高くなるPTCR特性を示すことで古くから知られている。近年, この系のPTCR特性は組成配合の調整^{1,2)}, または構成組成の熱膨張係数の差異³⁾によって現れるという報告はあるが, BaTiO₃系で見られるような高温領域での急峻な変化のPTCR特性が得られていないのが現状である。

そこで著者らは, ZnO-TiO₂-NiO系焼成体の急峻なPTCR特性を得るために, 電極でもある成形型に直接電気エネルギーをパルス的に投入することにより, 低温・短時間の焼成が可能な放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering Method: 以下SPS法と記す)⁴⁾を用いることとした。その結果, SPS法を用いて作製したZnO-TiO₂-NiO系PTCR試料は, BaTiO₃を含めた従来のPTCR材料と比較して低抵抗(室温抵抗率: 0.04 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度)で, 200°C以上の温度から急峻なPTCR特性を示すことを見出した⁵⁾。本稿では, これらSPS法を用いて作製した試料の

PTCR特性および微細組織について述べるとともに、通常焼結法で作製したPTCR試料のものと比較検討を行う。

2 試料および実験方法

本研究で用いた出発原料は、ZnO (高純度化学研究所製、純度99.9%)、TiO₂ (富士チタン工業製、純度99.7%)、NiO (高純度化学研究所製、純度99.95%)である。それら原料をモル比で85ZnO-10TiO₂-5NiOになるように精秤した後、配合原料をポリエチレン製ポットと硬質ジルコニア製ボールを用いたボールミルによって、メタノール中で24時間湿式混合を行った。混練した泥状試料は電気乾燥器によって乾燥させ、得られた試料を上記のボールミルを用いて24時間粉碎した。つぎに、得られた粉末の約6gを、Fig.1に示す放電プラズマ焼結機 (住友炭鉱業製SPS-2040)の黒鉛型 (直径20mm)に充填し、空気中において800kg/cm²の圧力下、5分間で1000°Cまで昇温した後、5分間一定温度に保持した状態で通電焼結を行った。焼成体試料の寸法は直径20mm、厚さ3~4mmであった。試料焼成温度は黒鉛型外壁表面の中央部を放射温度計で測定した値である。

さらに、SPS法で作製した焼成体は、二つのグループに分け、一方のみ炭化珪素発熱体を使用した管状電気炉に挿入した後、空気中において昇温速度300°C/hの加熱、最高温度1000~1300°Cの1時間保持、降温速度160°C/hの冷却による再焼成を行った。これら再焼成なし、再焼成した試料の一部は電気炉を用い、空気中において900°Cの熱処理 (以下アニールと記す) を施した。

一方、通常焼結法の試料作製にあたっては、上記SPS法と同じ方法で準備した粉末をステンレス製金型 (直径10mm)に充填して1000kg/cm²の圧力で成形した後、上記再焼成と同じ管状電気炉を用い、大気 (空気)、N₂ (100ml/min)、O₂ (100ml/min) において昇温速度300°C/hの加熱、最高温度1350°Cの1時間保持、降温速度160°C/hの冷却の焼成を行った。

Fig.1 Schematic diagram of system for SPS method.

両焼結法による焼成体の緻密化度合は、アルキメデス法により得られる見掛け密度から求めた。微細組織と微細構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製JSM-5300)、透過型電子顕微鏡 (TEM: 日本電子製JEM-200CX)、および粉末X線回折装置 (XRD: 日本電子製JDX-3530)を用いて観察し、焼成体の常温の抵抗率は、直流四探針法 (比抵抗測定装置: 国際電気製VR-4)で測定した。半導体試料のPN判定は、小型半田ごてを高温接点として利用し、試料に温度差を与えたとき発生する熱起電力による電流の方向を検流計で読み取る方法で行った。ゼーベック係数は、直方体に切り出した試料 (20mm×3mm×3mm)の両端に1~6°Cの温度差を与えたときに生じる熱起電力を測定し、その特性の傾きから算出した。PTCR特性評価に必要な抵抗率の温度依存性は、SPS法と通常焼結法で得られた試料に対して、雰囲気温度の昇・降温速度を2°C/minに設定して、それぞれ直流四端子法 (電極間隔1mm)と超高抵抗計 (アドバンテスト製R8340)を用いた直流二端子法 (In-Ga電極、1V印加)により求めた。なお、抵抗温度特性およびゼーベック係数の測定は、試料を石英管セル内に設置し、管内を大気 (空気)にした場合と、100ml/minのN₂, O₂を流した条件下で行った。

3 実験結果および考察

まず、Fig.2にSPS法および通常焼結法で得られた試料のXRDによる観察結果を示す。図の回折ピークから明らかなように、両試料ともZnO、ZnTiNiO₄の混晶であり、X線回折パターンからの差異は認められない。つぎに、Fig.3(a),(b)にそれぞれSPS法および通常焼結法で得られた焼成体のSEM像を示す。SPS法焼成体のSEM像においては、粒成長が抑制された0.3~1μmの大きさの微細な丸みのある結晶粒子と、これら粒子間に形成された多くのネックが観察される。一方、通

Fig.2 XRD patterns of specimens prepared by SPS and conventional sintering methods.

Fig.3 SEM images of specimens prepared by SPS and conventional sintering methods.

Fig.4 TEM image of specimen for SPS method.

常焼結法焼成体は、粒径が $2\sim4\mu\text{m}$ の六角状あるいは球状の結晶粒子同士の粒界接触によって構成されている。また、Fig.4に示すSPS法焼成体のTEM像からは、焼成体の粒間のネック部が $0.2\sim0.4\mu\text{m}$ の大きさで形成されていることが観察される。このように、SPS法焼成体は通常焼結法の場合に観察される粒界接触とは大きく異なっているものの、その焼成体の見掛け密度は $5.53\text{g}/\text{cm}^3$ であり、通常焼結法による焼成体の密度値($5.51\text{g}/\text{cm}^3$)との顕著な差異はない。

つぎに、四探針法を用いて測定した焼成体の室温での抵抗率は、SPS法で $0.012\Omega\cdot\text{cm}$ 、通常焼結法で $220\Omega\cdot\text{cm}$ を示し

たことから、これら焼結法の違いは焼成体の抵抗率に大きく影響していることが分かる。なお、これら両焼結法で得られる半導体試料は、熱起電力によるPN判定から、N型半導体であることが確認された。

上述のようにSPS法の場合に約4桁も低い抵抗率になった要因については、SPS法試料の微細組織で観察される粒間のネック形成部が通電経路⁹⁾となったことと、成型型に使用されている黒鉛によって焼成体が還元されたことの両方が考えられる。前者のネック形成と低抵抗化との関わりについては、SPS法焼成体を電気炉により $1000\sim1300^\circ\text{C}$ で再焼成を行うことで得られる組織変化した試料の抵抗温度特性から調べ⁷⁾、後者の黒鉛に基因して低抵抗化したことについては、SPS法焼成体を $33\sim75$ 時間の 900°C アニールで酸化処理を行った試料の抵抗温度特性から調べた。

まず、SPS法焼成体を 1200°C 、 1300°C で1時間再焼成を行った後の試料表面のSEM像をそれぞれFig.5(a),(b),(c)に示す。再焼成前の微細組織を示すFig.5(a)は、上記したFig.3(a)と同一のものであるが、比較のために載せた。Fig.5(a)のようにSPS法焼成体は粒成長が抑制されているとともに、粒間がネックで結合された微細組織を有しているが、それをFig.5(b)に示すように 1200°C で再焼成を行った場合、粒成長に伴って粒間がネック結合から粒界接触結合へと一部移行しているのが観察される。さらに、Fig.5(c)のように 1300°C で再焼成を行った場合は、 $1\sim3\mu\text{m}$ 程度の大きさに成長した粒子の存在と、それら粒間が粒界接触結合にほぼ移行しているのが観察される。これら組織の形態変化の結果から、SPS法焼成体の 1200°C 以上の温度で再焼成を行った試料は、通常焼結法で見られるような粒界を有した微細組織の試料に模擬させることができる。

つぎに、SPS焼成体の再焼成温度をパラメータとして作製した試料の抵抗温度特性を求めた。その結果、Fig.6に示すように室温の抵抗率は再焼成前で $0.015\Omega\cdot\text{cm}$ 程度、 1000°C の再焼成で $0.04\Omega\cdot\text{cm}$ 程度、 1100°C の再焼成で $0.06\Omega\cdot\text{cm}$ 程度が得られ、それら抵抗率変化からは再焼成の温度上昇に伴って抵抗率が半桁程度高くなることが分かる。しかしながら、再焼成温度をさらに 1200°C へと高くした試料の場合、室温の抵抗率は $2000\Omega\cdot\text{cm}$ 程度となり、再焼成前のものに比べ約5桁高抵抗化している。このように、 1200°C 以上の再焼成で大幅に高抵抗化したことを、上述の再焼成における微細組織の変化とで対比して検討すると、 1200°C 以上で再焼成を行った試料はネック結合から粒界接触結合に移行し、その微細組織の再配列によって生じた粒界が抵抗成分となって試料を高抵抗化したものと考えられる。

Fig.7に再焼成前の試料、および 1300°C で再焼成した試料を空气中で 900°C アニールを行った場合のアニール時間をパラメータとして求めた抵抗温度特性を示す。 1300°C で再焼成した試料においては、10時間および30時間の 900°C アニールを行うことにより、抵抗率が室温から 300°C 付近の温度領域でアニール時間とともに減少して1.5桁のPTCR変化が得

Fig.5 SEM images of specimens prepared by SPS method for re-firing temperature of (a) non re-firing (b) 1200 °C and (c) 1300 °C. Specimens were re-fired for 1h in air.

られる。なお、このアニール後のPTCR特性は、通常焼結法で得られるPTCR特性のものと類似している。一方、再焼成前の非アニールは、室温から500 °Cまでの温度領域での抵抗率の変化はほとんどないが、33時間のアニールのものは、290 °C付近からPTCR特性が現れる。さらに、アニール時間を長くすると、PTCR特性は顕著となり、75時間のアニールで約2桁変化のPTCR特性が得られる。また、33時間から75時間まで900 °Cアニールを行った場合、室温の抵抗率は0.005 Ω・cm程度高くなって飽和傾向を示す。このように、室温付近の抵抗率が飽和に至るまで900 °Cアニールによる酸化処理を施せ

Fig.6 Resistivity vs. temperature of specimens prepared by SPS method as parameter of re-firing temperature. Specimens were re-fired for 1h in air.

Fig.7 Resistivity vs. temperature of specimens for non re-firing and re-firing prepared by SPS method as parameter of annealing time. Specimens were annealed at 900 °C in air.

ば、黒鉛型の使用による還元で生じる試料抵抗の減少分は解消されるものと考えられる。

つぎに、さらに 75 時間の 900°C アニールした試料において O₂、空気および N₂ による抵抗温度特性を調べた。この結果、Fig.8 に示すように 260°C 近傍から、N₂ で約 3.5 桁、空気 で約 2.5 桁、O₂ で約 1.5 桁の PTCR 変化が認められる。この結果から明らかなように、PTCR 特性が測定雰囲気中の酸化・還元が大きく影響し、特に N₂ の還元で大きな変化の急峻な PTCR 特性が得られることが分かる⁹⁾。しかしながら、このような還元での PTCR 効果は P 型半導体の挙動であり、それが N 型半導体である本系試料で観測されたことについては興味深い結果といえる⁹⁾。

そこで、上述した N₂ による PTCR 効果についてのさらなる知見を得るために、900°C アニールの時間を変化させた場合のゼーベック係数を求めた⁹⁾。その結果、2 時間のアニールを行った試料は、Fig.9 に示すように N₂、空気、O₂ ともゼーベック係数の絶対値が温度上昇に従って単調に増加し、その後ほぼ飽和傾向にある。このように、2 時間の 900°C アニールを行った試料の測定雰囲気によるゼーベック係数の顕著な差異は認められず、特性全体にわたって N 型半導体の挙動を示している。しかしながら、70 時間の 900°C アニールを行った試料は、Fig.10 から分かるように空気、O₂ ともゼーベック係数の絶対値が、100~400°C まで温度上昇に従って緩やかに増加するが、N₂ の場合は 200°C 近傍から減少に転じ、300°C で約

300 μVK^{-1} となる最小値を示している。このように、200~400°C の温度領域においては、N₂ の還元によってキャリア電子が減少する局所的な P 型半導体の挙動が認められる。そこで、これら測定雰囲気の違いによるゼーベック係数の温度依存性を Fig.8 に示す抵抗温度特性と対応させると、N₂ 還元雰囲気中でキャリア電子が減少する 200~400°C の範囲では空気、O₂ の

Fig.9 Seebeck coefficient vs. temperature of specimens annealed for 2 h prepared by SPS method as parameter of measurement atmospheres. Specimens were annealed at 900°C in air.

Fig.8 Resistivity vs. temperature of specimens prepared by SPS method as parameter of measurement atmospheres. Specimens were annealed for 75 h at 900°C in air.

Fig.10 Seebeck coefficient vs. temperature of specimens annealed for 40 h prepared by SPS method as parameter of measurement atmospheres. Specimens were annealed at 900°C in air.

酸化雰囲気の場合に比べ、 N_2 還元雰囲気の方が極めて大きなPTCR変化が得られている。従って、 900°C で75時間アニールを行ったSPS試料が N_2 の還元雰囲気でのPTCR効果が顕著であったのは、局所的なキャリア電子の減少によるものといえる。

さらに、これらSPS法試料の 900°C アニールで生じる抵抗温度特性に関する知見を得るため、Fig.11に示す焼成雰囲気のパラメータとして作製した通常焼結法試料の抵抗温度特性を調べた。これら抵抗温度特性から、 N_2 、空気、 O_2 の順に室温の抵抗率が高くなるとともに N_2 でNTCR特性、空気では約半析、 O_2 で約1析のPTCR変化が観測される。このように、本系試料のPTCR特性は空気、 O_2 等の酸化雰囲気での焼成によって初めて得られることが分かる。この結果から、既に述べたようにSPS法焼成体が 900°C アニールの酸化処理を施さなくてPTCR特性を得ることができなかったことの要因として、加圧・焼成中の黒鉛型によって及ぼされる焼成体の還元を挙げることができる。

なお、M. Domeniciら³⁾は通常焼結法により作製した粒界接触型のZnO-NiO系セラミックスのPTCR特性において、ZnOとNiOの熱膨張係数の差が雰囲気温度の上昇に従って増すことから、その熱膨張係数の増加により試料が高抵抗化され、PTCR効果をもたらすと報告したが、粒間ネックの形成が支配的なSPS法試料にはそのPTCR効果が及ばないといえる。

以上の結果から、SPS法試料で得られるPTCR効果の要因を次のように示唆される。粒成長の抑制とその粒間がネックで結合された試料において、主成分のN型半導体であるZnO、 TiO_2 への 900°C アニールによる酸素の吸着は、電子トラップをもたらす。粒子および粒間ネックの表面部に空間電荷層を形成する。このような空間電荷層の形成が粒間ネックの内部まで及んだ場合は、キャリア電子の減少による導電チャンネルの狭隘によってPTCR特性が顕著に発現する。

NiOの役割については議論してこなかったが、ZnO単体、 $90ZnO-10TiO_2$ および $85ZnO-10TiO_2-5NiO$ の微細組織、抵抗温度特性の実験結果の比較から、本系組成のNiOの存在はネック形成を促進させ、低抵抗化に寄与している。一方、NiOはP型半導体でありNiOからの少数キャリア正孔と N_2 雰囲気での還元で生じる界面キャリア電子との再結合による高抵抗化がPTCR効果をもたらすことが考えられるが、詳細については今後更に検討する予定である。

4 結 言

SPS法によって $85ZnO-10TiO_2-5NiO$ セラミックスを作製し、微細組織とPTCR特性について調べ、それを従来の通常焼結法で作製したものと比較検討し、得られた結果を下記にまとめた。

- (1) SPS法試料は、 900°C アニールを75時間施した後、 260°C 近傍から N_2 で約3.5析、空気では約2.5析、 O_2 で約1.5析変化する急峻なPTCR特性が得られる。
- (2) 組織観察から、通常焼結法試料は $2\sim4\mu\text{m}$ の粒子で、その粒間が粒界接触で結合しているのに対し、SPS法試料は粒

Fig.11 Resistivity vs. temperature of specimens prepared by conventional sintering method as parameter of firing atmospheres.

成長が抑制された $0.3\sim1\mu\text{m}$ の粒子で、その粒間がネックで結合していることから、それら焼結法の違いによって結晶粒の大きさ、粒子間の接触状態が異なる。

- (3) 焼結抵抗がSPS法で $0.012\Omega\cdot\text{cm}$ (23時間の 900°C アニール試料: $0.04\Omega\cdot\text{cm}$)、通常焼結法で $220\Omega\cdot\text{cm}$ を示したことから、SPS法は本系試料を低抵抗化するのに有効である。この低抵抗化の要因としては、SPS法焼成で得られる粒間ネックの存在を挙げた。
- (4) 粒界接触結合の組織を有する通常焼結法試料、およびSPS法焼成体を 1200°C 、 1300°C で再焼成を行った試料は、室温の抵抗率が高く、室温から緩やかに立ち上がるPTCR特性を示す。一方、粒間ネック結合したSPS法試料は 200°C 以上でPTCR特性を発現する。従って、SPS法で得られる粒間ネック形成は高温領域でのPTCR発現に寄与する。
- (5) (1)で述べた N_2 還元雰囲気での顕著なPTCR変化は、ゼーベック係数の測定から、キャリア電子が $200\sim400^\circ\text{C}$ の温度領域における N_2 の還元でキャリア電子が減少する局所的なP型半導体の挙動によって得られる。

謝 辞

SPS法試料の作製に協力して頂いた住友石炭グループイズミテック(株)の川原正和氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 新見秀明, 米田康信, 坂部行雄: "ZnTiNiO系PTC材料の電気的性質", 日本セラミックス協会年会講演予稿集, (1992) 148.
- 2) I. Zajc and M. Drofenik: "Investigation of a PTCR Effect in the Zn-Ti-Ni-O System", Mater. Res. Bull., 32(1997)547-558.

- 3) M.Drofenik, D.Lisjak and I.Zajc: "Origin of the Positive Temperature Coefficient of Resistivity Anomaly in the ZnO-NiO System", J. Am. Ceram. Soc., 80(1997)1741-1748.
- 4) 鍋田正雄: "SPS放電プラズマ焼結法の最近の動向", 粉体工学会誌, 30(1993)790-804.
- 5) 鹿谷昇, 小松将博, 渡辺征夫: "放電プラズマ焼結法による Zn-Ti-Ni-O系セラミックスの正の抵抗温度特性", 電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集, (1999)358.
- 6) 光藤裕之: "雰囲気センサーとしてのセラミックス(1)ガスセンサー", セラミックス, 15(1980)339-345.
- 7) 鹿谷昇, 渡辺征夫, 小松将博, 前田英司: "放電プラズマ焼結法による Zn-Ti-Ni-O系複合体の PTCR 特性", 日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集, (2000) 246.
- 8) A.Cimino, E.Molinari and F.Cramarossa: "Oxygen Chemisorption and Surface p-Type Behavior of Zinc Oxide Powders", Journal of Catalysis, 2(1963)315-323.
- 9) 鹿谷昇, 前田英司, 小松将博, 渡辺征夫: "放電プラズマ焼結法による Zn-Ti-Ni-O系セラミックスの電気的特性", 粉体粉末冶金協会講演概要集, (2001)266.