

# 博士学位論文審査要旨

2009年2月17日

論文題目： ZnO バリスタの課電劣化と粒界構造の相関性に関する研究

学位申請者： 高田 雅之

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 吉門 進三

副査： 工学研究科 教授 大鉢 忠

副査： 工学研究科 教授 雨谷 昭弘

要 旨：

落雷や開閉器動作に伴う異常電圧により電気機器や制御回路が破損や誤動作する恐れがある。そのため電力の供給源から末端の電子回路に至るまで異常電圧をいかに低減するかが大きな問題となっている。酸化亜鉛 (ZnO) バリスタはこの問題の解決に大きな寄与を果たしている。しかし、ZnO バリスタは異常電圧の繰り返し印加等の電気ストレスに対して特性が劣化するいわゆる課電劣化を起こす。課電劣化に対する耐性の向上は様々な不純物の添加により行われ、現在では課電劣化は起こりにくくなっている。しかし、どの添加物がどのようなメカニズムで課電劣化の耐性に寄与しているかは現在でも十分解明されているとはいえず、これを明確にすることはさらに耐課電劣化特性の優れた素子開発の指針を与えることにもなり重要である。本論文は、主に添加物アンチモン (Sb) が課電劣化に対する耐性へ与える効果を明確にすることを目的とし、Sb 等の添加物によるバリスタの粒界構造の変化と課電劣化の耐性との関係を解明しようとしている。

第1章および第2章では、それぞれ ZnO バリスタの重要性と必要性ならびに現状の課題および評価方法について述べている。

第3章では、単純な組成であるビスマス (Bi) -マンガン (Mn) -コバルト (Co) 添加 ZnO バリスタにおいて、粒界に存在する  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の結晶構造が課電劣化の耐性を決定する一つの要因であることを明らかにしている。

第4章では、Sb 添加バリスタにおいて、ZnO の結晶粒子が *c* 軸配向し ZnO 粒子の *c*-面が粒界を形成する割合が多いときに課電劣化の耐性が改善されることを明らかにしている。

第5章では、Sb と共にケイ素 (Si) 添加することにより ZnO 結晶粒子の配向性を変化させ、従来品と同程度の性能を有する ZnO バリスタが得られた。また Sb の添加量

を従来品より約 1/30 まで低減することに成功した。

第 6 章では、Sb の代わりにスズ (Sn) 添加することにより Sb 添加と同程度の課電劣化の耐性が得られ、両者は同様のメカニズムで課電劣化の耐性を向上に寄与していることを明らかにしている。さらに Sn が Sb の代替元素の一つになり得ることを示している。

第 7 章では、Sb 添加したバリスタに対して種々の熱処理を施したとき、粒径の小さいスピネル粒子が新たに粒界に生成され、これにより課電劣化の耐性が改善されることを明らかにしている。

第 8 章では、ZnO バリスタの粒界構造の観察手法について述べている。走査型電子顕微鏡に反射電子検出器を併用することで、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の形状および分布状態と課電劣化の耐性との関係を明らかにする端緒を作った。

第 9 章では、第 3～8 章までの結論を示している。

以上述べてきたように、本論文の研究は ZnO バリスタにおける添加物 Sb の役割を粒界構造の変化と課電劣化の耐性との相関性から明らかにしたものであり、今後、耐課電劣化特性の優れたバリスタを作製する明確な指針を与えるものであり、学術的にも工学的にも高く評価される。よって本論文は、博士 (工学) (同志社大学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2009年2月17日

論文題目： ZnO バリスタの課電劣化と粒界構造の相関性に関する研究

学位申請者： 高田 雅之

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 吉門 進三

副査： 工学研究科 教授 大鉢 忠

副査： 工学研究科 教授 雨谷 昭弘

要 旨：

本論文の提出者は2006年4月より本学大学院工学研究科博士課程後期課程に在学している。

各年度において優れた研究成果を挙げ、英語の語学試験に合格し、ドイツ語についても十分な能力を有すると認定されている。また国際学会で英語により4件の講演も行っており、十分な英語の学力を有すると認められる。本論文の主たる内容は、電気学会論文誌A, Key Engineering Materials, Proc. the 10th International Conference of the European Ceramic Society に掲載されすでに十分な評価をえている。また、電気学会論文誌Aに2件, Key Engineering Materials, 2008 MRS Fall Meeting Symposium A Proc. に投稿し、すでに受理されている。

本年1月17日午前10時より約2時間15分にわたり提出論文に関する博士論文公聴会が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに公聴会終了後、審査委員により論文に関する諸問題につき口頭試験を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。以上により、本論文提出者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分であると確認された。

よって総合試験の結果は合格であると認める。

## 博士学位論文要旨

論文題目： ZnO バリスタの課電劣化と粒界構造の相関性に関する研究

氏 名：高田 雅之

### 要旨：

現在のような高度に発達した情報化社会において電気エネルギーの果たす役割は重要性を増している。このような社会においては、重要な役割を果たす電子機器類はたとえ瞬間的な停電事故や電圧降下によっても機能停止を引き起こす恐れがある。従って停電等のない安定した電力の供給は現代社会にとって不可欠である。そのため、落雷等による事故の対策が重要な課題である。

一方、半導体業界の進展により、あらゆる電子機器は、小型化、高性能化、高信頼性化等が推進されてきた。しかし、電流耐力や電圧耐力は低下しており、過電流、過電圧に対する保護方法の確立が望まれてきた。それに加え、制御回路等の動作電圧は数ボルト程度に低減したため、人体から発生する数キロボルトにも達する静電気放電等の外部からの異常電圧による誤作動が発生しやすくなる。誤動作は電子回路に致命的な打撃を与え、データ等の情報の消失などの2次的被害を生むケースが急増してきた。以上のように、現代社会においては電力の供給源から末端の回路に至るまで異常電圧をいかに取り除くかが大きな問題となっている。このような異常電圧を吸収し電力系統や回路を保護する目的で開発されたものが ZnO バリスタである。ZnO バリスタは日本人によってなされた偉大な発明の一つである。

ZnO バリスタは ZnO 粉末に数種類の添加物を加えて焼結したセラミクスで、ZnO バリスタの非線形な電圧-電流 ( $V-I$ ) 特性は粒界に形成される対称二重ショットキ障壁により発現すると考えられている。この  $V-I$  特性は電圧を印加するごとに課電劣化を起し徐々にあるいは急激に非線形性を失う。課電劣化の原因の一つとして、電圧印加により  $O^{2-}$  イオンあるいは格子間  $Zn^{2+}$  イオンがドリフト運動により粒界および粒界近傍の粒内を移動することで、粒界付近で電子・正孔が再分布するため粒界の対称二重ショットキ障壁に歪みが生じるためと考えられている。そのため、バリスタでは、粒界の添加物の偏析や二次粒子の生成などを含めた粒界構造が、バリスタ特性に大きな影響を与えることが予想される。

現在、ZnO バリスタの課電劣化に対する耐性は様々な不純物の添加により、あるいは熱処理により向上されている。しかし、微量な複数の添加物が ZnO や添加物同士で複雑な相互作用して性能改善に寄与している。そのため、どの添加物がどの様なメカニズムで耐性の向上に寄与しているかは明確になっていない。そのため、バリスタ特性や信頼性の更なる改善などに際して指針が不明確で、バリスタ素子開発の大きな障害となっている。そのため、添加物の特性改善への役割を明確にする必要があると考える。

ところで、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を添加することで特性の良いバリスタが得られることから広く用いられている。しかし、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は毒性があるため、今後  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を使用しない、あるいはその使用量を極力少なくして特性の良いバリスタが求められる事になるであろう。そこで現段階で  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加が課電劣化に対する耐性へ与える効果を明確にしておく必要があると考える。本研究では、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の添加効果をより明確にしやすいように、添加物間の相互作用を極力少なくなる組成で ZnO バリスタを作製し、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等の添加物によるバリスタの粒界構造と課電劣化の耐性を明らかにすることを目的とした。また、熱処理による耐性の改善に  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  がどのような役割をするかについて調査した。さらに、粒界構造を明確にするための評価方法を提案した。本論文はこれらの詳細を記述した 9 章によって構成されている。

第 1 章では、ZnO バリスタの必要性とその歴史に触れ、これまでに研究されてきた概要を、また、ZnO バリスタのバリスタ特性の発現原理、導電機構についての説明を述べた。

第 2 章では、本研究で用いた評価方法について記した。

第 3 章では、単純な組成である Bi-Mn-Co 添加 ZnO バリスタの焼成温度を変えて評価し、Mn および Co 添加による課電劣化に伴う界面準位の変化および粒界における構造の変化と課電劣化の関係を調べた。その結果 Bi-Mn-Co 添加バリスタで焼成温度が高くなるに従い課電劣化の耐性が向上することが分かった。さらに、焼成温度を変えた場合および Co の添加量を変えた場合に X 線回折(XRD)パターンにおいて粒界に存在する  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の結晶構造が  $\alpha$  型から  $\delta$  型へ一部相転移した試料で課電劣化の耐性が向上することが明らかになった。そのため、課電劣化の耐性と粒界相の結晶構造の変化に相関性があることが示唆された。Bi-Mn-Co 添加バリスタで界面準位は少なくとも 3 つ検出され、そのうち深い準位が課電劣化に対する耐性に寄与していることが明らかになった。

第 4 章では、Bi-Mn-Co-Sb 添加バリスタの粒界構造の影響を調べ、それに伴う課電劣化の耐性に及ぼす影響に関する検討を行った。XRD の結果より  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を添加することで ZnO の結晶の配向性が変化した ZnO 粒子の  $c$ -面が電極面に対して平行になるとき課電劣化の耐性が改善されることが明らかになった。この ZnO 結晶の配向性の変化は  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加により形成された ZnO 双晶と深い関係があることが明らかになった。さらに、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加により形成される双晶境界面にショットキ障壁があるかを確認するために平均粒径を求める際、双晶粒子を 1 粒子あるいは 2 粒子として計算したものをバリスタ電圧と比較した。その結果、双晶境界面にショットキ障壁は存在しない、もしくは普通の粒界と比べて障壁が小さいことが示唆された。

第 5 章では、Bi-Mn-Co-Sb 添加バリスタについて  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の添加量を減少させた場合でも課電劣化の耐性の優れた ZnO バリスタを作製が可能であるかを調べるために、課電劣化を抑える効果があることが知られている  $\text{SiO}_2$  を更に添加し評価した。0.2~2.0 mol%以上添加されている ZnO バリスタ市販品と比較すると課電劣化の耐性でやや劣っ

ているが、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の添加量を 0.04mol% まで低減させバリスタ電圧の高くかつ課電劣化の耐性の優れた ZnO バリスタが得られた。

さらに  $\text{SiO}_2$  の添加量により課電劣化特性は大幅に改善されるが、この要因を明確にするために粒界構造の変化に着目した。ZnO の  $c$  面の配向性が  $\text{SiO}_2$  の添加により変化し、課電劣化後の  $\alpha$  は  $c$  面の面積強度と同様の変化を示した。そのため、 $\text{SiO}_2$  を添加により結晶方位の配向性変化させることで課電劣化の耐性の改善が行われることが明らかになった。

第 6 章では、Bi-Mn-Co-Sn 添加バリスタは  $\text{SnO}_2$  の代わりに  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加バリスタと似た粒界構造を持つことから、 $\text{SnO}_2$  は  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に変わる添加物として期待されている。微量の  $\text{SnO}_2$  を添加した ZnO バリスタを作製し、 $\text{SnO}_2$  添加による課電劣化の耐性への影響を調べた。

$\text{SnO}_2$  を添加すると、ZnO 粒子は双晶構造を持ち、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  型のスピネル粒子が存在し、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加バリスタと類似した粒界構造を有していることが確認された。微量の  $\text{SnO}_2$  添加したバリスタは課電劣化の耐性と ZnO 粒子の結晶方位に強い相関性があることが明らかになった。また、 $\text{SnO}_2$  を約 1.0mol% 以上添加したバリスタで粒界のスピネル粒子が課電劣化を改善させる一つの要因になることが示唆された。

バリスタ電圧の増加の要因は、Sn 添加の場合と  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加の場合で異なることが明らかになった。前者は、粒界に形成される障壁の高さが高くなることであり、一方  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加バリスタの場合、ZnO 粒子の粒径が小さくなることであった。

第 7 章では、Bi-Mn-Co-Sb 添加バリスタについて、本焼成後つづいて種々の熱処理した時の粒界構造の変化を調べ、熱処理による課電劣化に対する耐性に  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  添加が与える効果を明確にした。そのために、スピネル粒子および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相等の粒界構造の変化と課電劣化に対する耐性の関係を詳しく調べた。

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  の添加量が 0.16 mol% 以下の ZnO バリスタについては、熱処理条件および  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の添加量に依らず、スピネル粒子の回折ピークの半値幅が広いほど課電劣化に対する耐性が向上する傾向を示した。半値幅の広い回折ピークは微細なスピネル粒子の存在によるものと仮定すると、熱処理により形成された微細なスピネル粒子により課電劣化に対する耐性が改善されることが明らかになった。従来、ZnO バリスタ内に生成されるスピネル粒子が課電劣化の耐性に影響することは知られていなかったが、本研究でスピネル粒子が課電劣化の耐性へ影響を与えていることが明らかにされた。

第 8 章では、Bi-Mn-Co-Sb 添加バリスタについて ZnO 結晶粒子の界面に存在する微量な添加不純物の微視的な分布を明確および簡単に評価するために ZnO バリスタの破断面に対して反射電子による組成像を測定した。ZnO 界面には大雑把に分けて 2 種類の形状をした Bi 付着物が観察された。その付着物は斑点状あるいはシート状に存在することが明らかになった。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ～ Si が固溶することで、斑点状の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  付着物の割合が減少した。これは  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ～ 他の不純物の固溶により  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の表面自由エネルギー(表面張力)

が変化することで、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のぬれ性が変化したため、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  付着物の形状に違いが見られたと考えられる。熱処理温度を上げるに従い、観察される  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の付着物は減少し、700 °C の熱処理では  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  付着物は観察されなかった。このような  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の付着物の形状はこれまでに観察された例はなく、本研究で初めて見出された。

第9章では、本論文の8章までの要約をまとめた。