

Title	ZnO バリスタにおける固体化学的観点からの考察
Author(s)	三品, 誠喜; 沖中, 秀行; 塚本, 直之 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2022, 31(1), p. 12-19
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89734
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ZnO バリスタにおける固体化学的観点からの考察

三品 誠喜、沖中 秀行、塚本 直之、西村 俊哉、戸木田 裕貴

音羽電機工業株式会社 デバイスセンター デバイス事業部 デバイス技術グループ
〒669-1313 兵庫県三田市福島字宮野前 501-7

Scientific investigation from the perspective of solid-state chemistry in ZnO varistor

Shigenobu MISHINA, Hideyuki OKINAKA, Naoyuki TSUKAMOTO,
Toshiya NISHIMURA, Yuki TOKITA

OTOWA Electric Co., Ltd. Device Center, Engineering, Ceramic Material & Device
501-7 Miyanomae, Fukushima-aza, Sanda, Hyogo 669-1313, JAPAN

ZnO varistor - ceramic non-linear resistor mainly composed of zinc oxide is used for arrester and SPD (Surge Protective Device), which prevent electrical alliances from being damaged by lightning surge. Technically, the non-linear index of ZnO varistor is most important performance barometer because the larger non-linear index brings about the lower residual voltage on electrical alliances under lightning surge.

One of the typical methods to increase non-linear index is small-quantity Aluminum addition. The addition is said to be a function of replacing zinc atom with Aluminum atom on zinc site. Aluminum atom is said to provide donor electron, decrease resistivity inside zinc oxide poly-crystal, and bring about lower residual voltage. But we re-investigated the role of Aluminum element, and created the new phenomena from the perspective of solid-state chemistry.

Consequently, we find new mechanism of Aluminum additive to thin boundary layers between ZnO particles and increase effective cross section area, and lower electrical resistivity by inhibiting particle growth during sintering.

キーワード：バリスタ、酸化亜鉛、アルミニウム、非直線性、粒成長、有効断面積

1. はじめに

バリスタは、電源線などを通して侵入してくる電圧サージから電気機器を保護するための避雷器やSPD (Surge Protective Device) に用いられており、数Vの低電圧から数千V以上の高電圧までの幅広い電圧範囲で使用されているセラミックの半導体である。

特に酸化亜鉛バリスタは、酸化亜鉛を主成分とし添加物を含んだ原材料を造粒・成型し、高温で焼成して作られるセラミック多結晶体であり、非直線抵抗の性質を示す。低電圧では抵抗値は高く

絶縁性を有し、一定の電圧を超えると電流が流れて半導体の性質を有するのが特徴である。

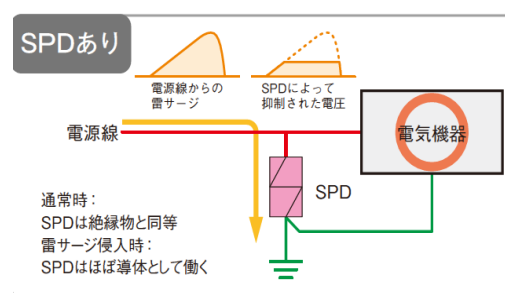


図1 SPDの機能と役割 (「音羽電機工業_よくわかる雷保護設計ハンドブック」より)

Fig. 1 Features of SPD.

本稿ではこの酸化亜鉛バリスタの非直線性の発現機構について、標準的な理論を述べた上で、従来とは異なる解釈を提案し、今後のバリスタ性能の向上につなげるための指針を示す。

2. 酸化亜鉛バリスタの基本構造とその性質

図2は酸化亜鉛バリスタの表面を走査型顕微鏡で撮影した写真である。

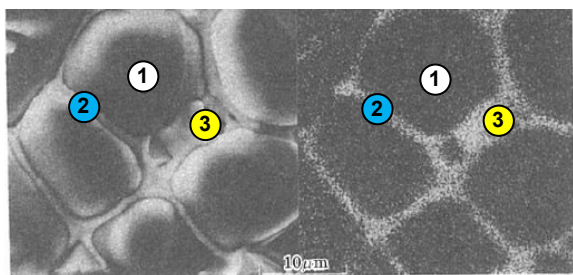


図2 (a) 焼結体自由表面のSEM像、(b) (a)のBi特性X線像²⁾、①ZnO粒子、②粒界層(主にBi₂O₃)、③スピネル粒子(Zn₇Sb₂O₁₂)

Fig. 2 (a) SEM image of free surface of sintered body, (b) Characteristic X-rays image of (a).

①が酸化亜鉛粒子、②がその周りを取り囲む酸化ビスマスを主成分とする粒界層、③が酸化亜鉛と酸化アンチモンの化合物であるスピネル粒子である。

微細構造を見ると図3の酸化亜鉛バリスタの粒界層モード図のように、低抵抗体の酸化亜鉛の周りを添加物によって生成される高抵抗体の化合物が取り囲んだ状態で配置され、サンドイッチ構造を有する。

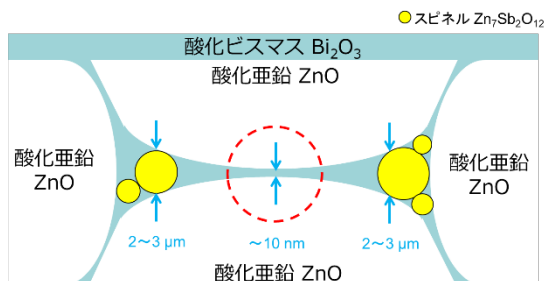


図3 酸化亜鉛バリスタの粒界層
Fig. 3 Boundary between ZnO particles.

酸化亜鉛自体は、ウルツ鉱型構造(六方晶)の金属過剰型酸化物であり、Zn_{1+δ}Oと化学量論組成よりも余剰に亜鉛が含まれており、格子点ではな

く格子間にZn原子が固溶した状態となっている。

このため、下式のように格子間亜鉛から二段階でドナー電子が解離する。これによりn型半導体の性質を有すると言われている。

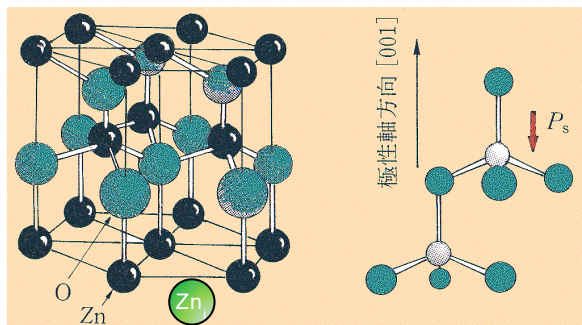


図4 酸化亜鉛の結晶構造³⁾
Fig. 4 Crystal structure of Zn_{1+δ}O.

【解離反応】



ドナー電子

<格子間亜鉛の記号表現>

- ・ Zn_i : 格子間亜鉛
- ・ Zn_i[×] : 格子間にある有効電荷をもたない Zn
- ・ Zn_i⁺ : 格子間の Zn⁺
- ・ Zn_i²⁺ : 格子間の Zn²⁺

ただし、実際の酸化亜鉛バリスタは、図5のようにサンドイッチ要素がいくつも直列・並列に並んだ構造になっており、ひとつのサンドイッチ構造の電圧障壁に電流を流すには2~3V程度の電圧が必要であることから、2~3V×(直列方向のサンドイッチ要素の数)が全体の酸化亜鉛バリスタに電流を流すのに要する電圧となる。これを通常

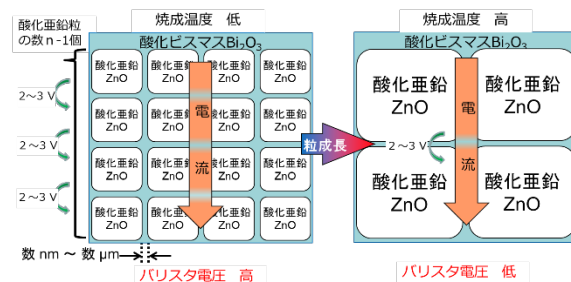


図5 酸化亜鉛バリスタの微細構造
Fig. 5 Microstructure of ZnO varistor.

バリスタ電圧と称する。酸化亜鉛バリスタを高い温度で焼成すると、酸化亜鉛結晶の格子間の亜鉛イオンが粒成長を促し、酸化亜鉛の粒子の数自体が減少する。それに伴いバリスタ電圧も低下する。

3. 従来の導電機構による解釈

3. 1. 非直線性の発現原理

図6で示されるように、このサンドイッチ構造では、酸化亜鉛を主体とする粒内の半導体成分(一点鎖線部)、酸化ビスマスを主体とする粒界の高抵抗成分、そして酸化亜鉛と酸化ビスマスとの間、つまり界面である非直線性成分(破線部分)に分かれる。

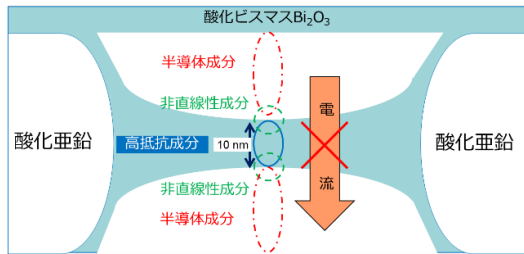


図6 粒界層の電流経路

Fig. 6 Current channel in boundary between ZnO particles.

非直線性が生じるのは、高抵抗成分ではなく、高抵抗成分と酸化亜鉛との界面のショットキー障壁によって生じる。

高抵抗成分は、小電流域で電圧がバリスタ電圧以下の電圧では、電界強度が低いために電流は流れない、つまり絶縁体としてふるまうが、大電流域となりバリスタ電圧 V_{1mA} を超え、電界強度を 3 MV/cm くらいにまで上昇すると、トンネル効果が作用し電氣的に導通する。このとき、残った半導体成分と非直線性成分との直列構造となる。

ただし、トンネル効果を起こすためには、高抵抗成分の厚みは少なくとも通例 10 nm 以下である必要がある。したがってあまり絶縁体の厚みが厚い箇所では電気は流れず、非直線性は生じない。

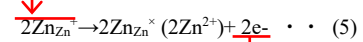
3. 2. アルミニウムの添加の役割

大電流域での電圧は、酸化亜鉛を起因とする半導体成分の抵抗に大きく依存する。このため長年にわたり酸化亜鉛粒内の抵抗を下げるための技術

開発が行われてきた。

最も標準的な方法は、酸化亜鉛内にドナーとなる三価のアルミニウム(以下 Al)を添加して、結晶格子内の亜鉛と置換し、結晶内に電子を供給することでドナー濃度を上げて、粒内抵抗自体を下げるというものである。

【格子内】



酸化亜鉛内に新しいドナー準位を作り電気伝導率を上げる。

- $\text{Al}_{\text{Zn}} \bullet$: Zn サイトの Zn^{2+} と置換した Al^{3+}
- $\text{Zn}_{\text{Zn}} \times$: Zn サイトにある有効電荷をもたない Zn^{2+}
- Zn_{Zn}^+ : Zn サイトにある Zn^+
- $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{2+}$: Zn サイトにある Zn^{2+}
- $\text{O}_\text{o} \times$: O サイトにある有効電荷をもたない O^{2-}

一方で、格子間亜鉛はドナー電子が増えたことで、(1)(2)式の反応が逆方向に進行し、格子間亜鉛イオン $\text{Zn}_\text{i} \bullet (2\text{Zn}^+)$ 、 $\text{Zn}_\text{i} \bullet \bullet (2\text{Zn}^{2+})$ が減少するため、粒成長が抑制される。

4. 固体化学から見た新たな描像 - 微細構造の再検証

4. 1. 酸化亜鉛バリスタにおける Al 添加効果の化学的評価

スパッタ法によって薄膜に強制的に Al を打ち込むのは異なり、大気雰囲気中で長時間かけて熱平衡状態で焼成される酸化亜鉛の場合、イオン半径が 6 nm の Zn^{2+} (4 配位) を 3.9 nm の Al^{3+} (4 配位) で置換することは、金属材料学の見地から難しいと考えられる。

また、酸化亜鉛とアルミナ Al_2O_3 を接触させて、その間にどのような材料が反応生成されるかは、

- ZnO 粒子中に Al は拡散せず、Zn が Al_2O_3 粒子中に拡散する。
- Zn が Al_2O_3 粒子中に拡散して ZnAl_2O_4 を生成する。

と解釈されるのが一般的である^{4),5)}。

そこで、我々は実際に ZnO バリスタ素子の酸化亜鉛粒内への Al のドーピングの有無を実験で検証した。

4. 2. Al 添加量の同定

4. 2. 1. 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) による検出

我々は、主成分の ZnO に、0.2~1.5 mol% の Bi₂O₃, Sb₂O₃, Co₃O₄, MnO₂、さらに Al として 50 ppm に相当する硝酸アルミニウム水溶液を添加して、1100°C で焼成した酸化亜鉛バリスタ素子の断面を鏡面研磨して、TOF-SIMS による Al の分布状況を調べた。

<測定条件>

- 1 次イオン : 30 kV Bi¹⁺
- 測定径 : 50 μm
- 測定時間 : 20 分

Al については、マッピングに十分とされる 10,000counts 以上を計測することができた。

その分布は図 7 に示すように、ZnO に固溶するよりも粒界層に析出しているものが多いことが観察された。

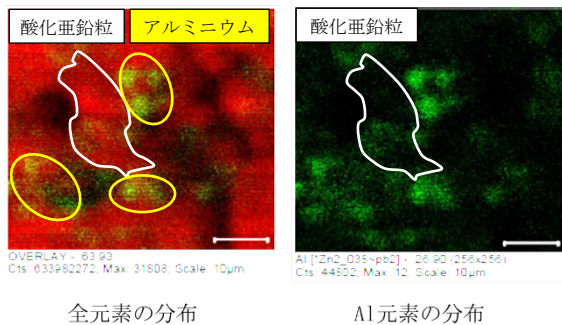


図 7 SIMS の酸化亜鉛表面観察結果 (あいち産業科学技術総合センター共同研究支援部計測分析室協力)
Fig. 7 Observation with SIMS of ZnO surface with Al.

4. 2. 2. 走査型拡がり抵抗顕微鏡 (SSRM : Scanning Spreading Resistance Microscope) による粒内抵抗測定

また、粒内抵抗が低下するのであれば、それが電気抵抗として検出できるはずであるとして、図

論文 : ZnO バリスタにおける固体化学的観点からの考察

8 に示すように、DC バイアスを印加しながら導電性探針で試料表面を走査して、探針直下の広がり抵抗を 2 次元的に計測する SSRM (走査型拡がり抵抗顕微鏡法) を用いて、ZnO 素子断面の拡がり抵抗の測定を行った。

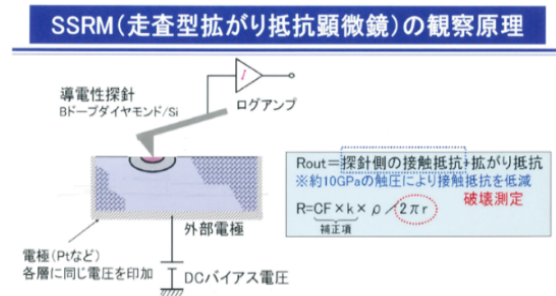


図 8 SSRM (走査型拡がり抵抗顕微鏡) の観察原理⁶⁾
Fig. 8 Principal of SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscope).

図 9 のように Al を 50 ppm 含む試料 (右列) も、Al を含まない試料 (左列) も、粒内の抵抗値は $1 \times 10^{11} \Omega$ と差は見られなかった。

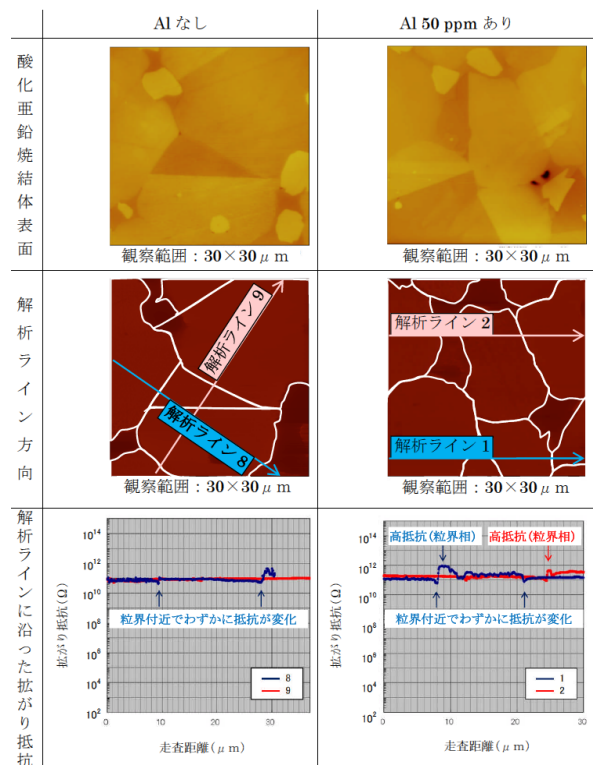


図 9 酸化亜鉛と粒界層を横断して測定された拡がり抵抗の結果 (Toray リサーチセンター協力)
Fig. 9 SSRM on the line crossing grain boundary between ZnO particles.

4. 3. 粒界層の厚みの推定

粒界層の厚みがトンネル効果を発現する 10 nm 以下の ZnO 粒子間の薄い粒界に占める割合について、単純なモデルを仮定して推定を試みた。

図 11 で示すように、一般に酸化亜鉛バリスタに添加物として加えられる材料は酸化亜鉛粒子の間に溜まることになる。

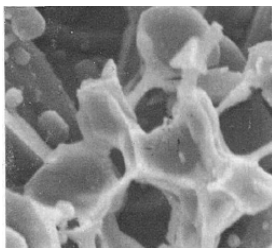


図 10 10 N-NaOH で酸化亜鉛を除去した粒界層の SEM 像⁷⁾

Fig. 10 SEM image of boundary after ZnO particles removal with 10 N-NaOH.

標準的な酸化亜鉛 ZnO と酸化ビスマス Bi₂O₃ の二成分系の酸化亜鉛バリスタでは、モル比率で 99.5:0.5 であることを考慮すると、粒界層 (Bi₂O₃) が全体の体積に占める割合は、1.78%程度となる。

図 12 のような単純なモデルにて酸化亜鉛の粒径を $2r = 10 \mu\text{m}$ 、トンネル効果が発現する粒界層厚みを $2x = 10 \text{ nm}$ であると推定すると、粒界層厚みが 10 nm である粒界層の長さ $2b$ は、元の $10 \mu\text{m}$ から $6.9 \mu\text{m}$ にまで下がる。

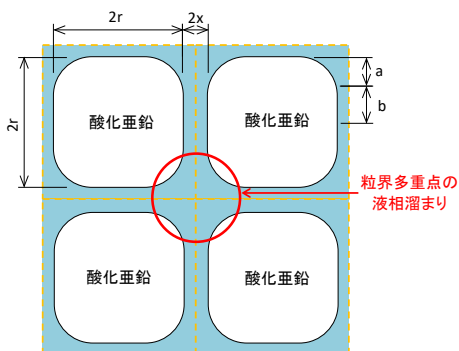


図 11 酸化亜鉛バリスタの粒界多重点の液相溜まり
 Fig. 11 Liquid phase accumulation in grain boundary of ZnO varistor.

つまり電流が流れる有効断面積は粒界多重点の液相溜まりによって $(6.9/10)^2 = 47\%$ まで低下する。
 これらから下記の 3 点が推定される。

- ①添加された Al は ZnO 粒界に点在し、ZnO 粒子中には殆ど固溶しない。
- ②Al の添加は ZnO 粒子の低抵抗化をもたらさない。
- ③電流の流れる有効断面積は、粒界多重点の液相だまりの量によって大きく影響を受ける。

4. 4. 化学反応論から見た非直線性の発現

4. 4. 1. Al の役割ーピン止め効果

これまでの結果から、Al 添加による酸化亜鉛バリスタの特性への影響の原因を推定した。

粒内に固溶できない Al は Al₂O₃ になることで粒界層に集まっていると考えられる。この場合は、焼成過程で酸化亜鉛の粒成長において、Al₂O₃ は酸化亜鉛粒子間の接触面積を減らし、酸化亜鉛粒が一体化し粒成長することを抑制する効果、つまりピン止め効果をもたらすものと推定される。

酸化亜鉛バリスタが焼結し粒成長すると、図 13 のように酸化亜鉛粒が近接している薄い粒界層部分においてのみトンネル効果で電流が流れる。焼成温度が高くなっても、酸化亜鉛粒同士の近接は妨げられたままなので、粒成長が小さくなり、酸化亜鉛粒子の比表面積が増大する。添加物の量が変わらなければ、粒界の厚みが減ることになり、酸化亜鉛間のトンネル電流が流れる有効断面積が増え、電流を流した場合の電流密度は下がる。

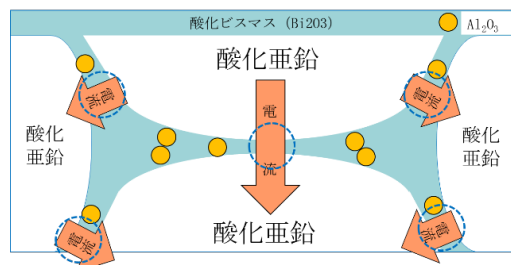


図 12 酸化亜鉛の粒成長後の模式図
 Fig. 12 Schematic diagram after growth of ZnO grains.

4. 4. 2. アルミニウム添加と微細構造の変化

図 13 は、アルミニウムを添加した場合と添加していない場合とでの、酸化亜鉛素子断面の SEM 像の比較である。温度が上がることで酸化亜鉛粒子が成長していることはわかるが、同時にアルミニウム添加では粒成長が抑制されていることがわかる。

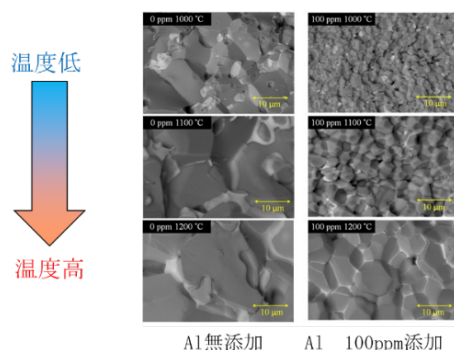


図 13 ZnO バリスタの Al 添加による微細構造の変化
Fig. 13 Change of fine structure of ZnO varistor. 8)

一方で、アルミニウムの添加によって、粒成長が抑制されると、10 nm 以下の薄い粒界層の欠陥部の割合が増えることが推定される。これにより酸化亜鉛粒子が接触する面積が増え、漏れ電流の増加と非直線性の低下が発生する (図 14)。

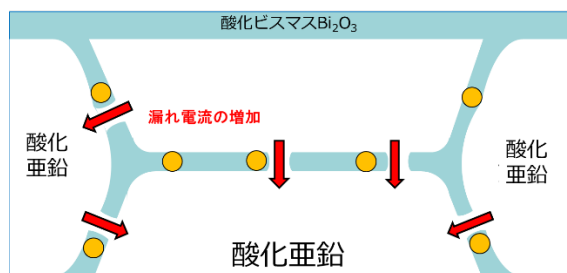


図 14 酸化亜鉛の粒成長抑制後の模式図

Fig. 14 Schematic diagram of after over-growth of ZnO.

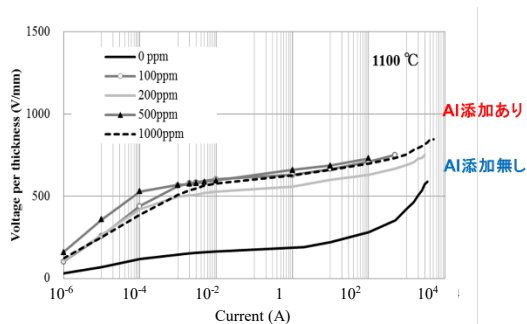


図 15 アルミニウム添加時の電流 - 電圧曲線 8)

Fig. 15 Current-voltage characteristics with Aluminum.

Al 添加による ZnO の粒成長抑制によってもたらされる電流-電圧特性の変化、即ち、大電流域での電圧上昇の抑制と、低電流域での非直線性の低下は図 15 の測定データの傾向と一致している。

5. 結論

5. 1. あらたな導通モデルの提案

以上の実験データを元に図 16 に示すように新しい導通モデルを提案する。これらは酸化亜鉛バリスタのアルミニウム添加による非直線性の全電流領域での変化を矛盾なく説明できる。

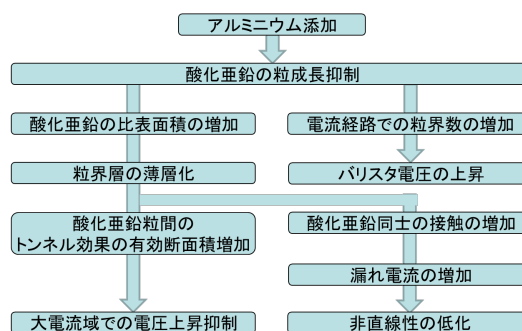


図 16 酸化亜鉛バリスタの導通モデル

Fig. 16 ZnO varistor new conduction model.

5. 2. 従来の解釈と新しい解釈との比較

表 1 に Al 添加効果についての標準的な解釈と本報告の解釈との比較をまとめる。

表 1 従来の説明と新しい説明との比較

Table 1 Comparison between the current and new conduction model of Aluminum effect.

現象	従来の説明	新しい説明
粒成長	Al ³⁺ が格子内 Zn ²⁺ と置換することで正電荷が増え、電荷補償のために格子間亜鉛の濃度が減少することで、粒成長が抑制。	Al ³⁺ は酸化亜鉛結晶内に入らず、粒界に存在し、酸化亜鉛粒子の粒成長を抑制する。これによりバリスタ電圧が上昇。
制限電圧低下	Al ³⁺ ドーピングによる原子価制御により、酸化亜鉛粒子が低抵抗化。	酸化亜鉛の粒成長抑制により、粒界層厚みが薄くなり、トンネル電流発生時の有効断面積が増大して電流密度が低下し、大電流域での電圧が低下する。
低電流域の非直線性の低下	酸化亜鉛粒界近傍のドナー電子の電子密度が Al ³⁺ によって上がり空乏層が薄くなり、一粒界当たりの電圧障壁が低下。	粒界層の厚みが減少することで、酸化亜鉛同士の接触する割合が増大し、漏れ電流が増えることで非直線性が低下する。

6. 今後の展開

今回の測定では、酸化亜鉛のミクロな観察結果から従来とは異なるバリスタ特性の発現機構について考察を行った。

より精密な定量的な評価や、アルミニウム添加量に対するドナー密度の変化についての説明については今後の課題となる。

ZnO バリスタは開発実用化されて50年以上が経過している素子であるが、固体化学の観点から見直すことで、半導体としての性質よりも、酸化亜鉛粒の形状・大きさの制御の方が電气的性能に対する影響が大きいことが判明しつつある。あらたな導通モデルに基づいた高性能製品の開発を検討中である。

謝辞

本稿は、沖中秀行氏からは固体化学的描像について、津田孝一氏からは半導体のショットキー障壁に関する解釈について多くの助言をいただいた。また弊社デバイス事業部の塚本直之殿、西村俊哉殿、塚崎稔殿、戸木田裕貴殿、近藤憲亮殿から資料の提供をいただいた。各位に感謝する。

参考文献

- 1) 音羽電機工業：「よくわかる雷保護設計ハンドブック」.
- 2) 松岡道雄編、松岡道雄、細川武、沖中秀行、江田和生著：「日本が生んだ世界的発明 酸化亜鉛バリスタ」、オーム社、(2009).
- 3) 北海道大学物理学専攻 凝縮系物理学講座 固体物性部門 新たな可能性を開く強誘電製半導体 <http://phys.sci.hokudai.ac.jp/newHP/topics/ferro-electro.htm?newwindow=true>
- 4) 川上浩、岡田肇、橋場稔、三浦英二、塗師幸男、日比谷泰三：「アルミン酸亜鉛の生成反応における原料の分散状態の影響」、窯業協会誌、90 [11] (1982) 642-648.
- 5) 福原裕治、鈴木栄一、橋場稔、三浦英二、塗師幸男、日比谷泰三：「混合の不均一及び組成変化を伴う ZnO-Al₂O₃ 系での ZnAl₂O₄ 生成」、窯業協会誌、91 [6] (1983) 281-289.

- 6) 第10回半導体デバイス分析セミナー資料 (Toray Research Center Inc.) .
- 7) M. Inada: Jpn. J. Appl. Phys., 18 [8] (1979) 1439-1446.
- 8) N. Tsukamoto, Y. Tokita, T. Nishimura and H. Okinaka: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 64 [04] (2017) 139-144.
- 9) K. Hauffe and A. L. Vierk: Z. physik. Chem. Bd., 196 (1950) 160-180.
- 10) 小松和蔵、守吉佑介、瀬戸直人：「酸化亜鉛の焼結における混合効果」、窯業協会誌、77 [10] (1969) 347-353.
- 11) R. C. Neville and C. A. Mead: J. Appl. Phys., 41 [9] (1970) 3795-3800.
- 12) 岩崎弘通、松田二郎：「粉碎された酸化亜鉛の欠陥構造について」、材料、22 [238] (1973) 706-708.
- 13) 高田雅介、坪根大輔、柳田博明：「Al₂O₃ を添加した ZnO 焼結体の電気伝導度」、窯業協会誌、82 [5] (1974) 271-277.
- 14) M. Inada: Jpn. J. Appl. Phys., 17 [1] (1978) 1-10.
- 15) 佐藤恵二、田中順三、羽田肇、渡辺明男、白崎信一：「酸化亜鉛バリスターの C-V 特性と添加物の役割」、日本セラミックス協会学術論文誌、97 [10] (1989) 1228-1231.
- 16) 津田孝一、向江和郎：「DLTS 法による ZnO バリスタ-界面準位の評価」、日本セラミックス協会学術論文誌、97 [10] (1989) 1211-1218.
- 17) 向江和郎：「プラセオジウム系酸化亜鉛バリスタの開発および粒界特性に関する研究」、東京工業大学博士論文、(2000).
- 18) 津田孝一、三宅純一郎、中島昌俊：「Bi 系と Pr 系酸化亜鉛避雷器素子 この似て非なるもの」、電気学会研究会、(2013).
- 19) 津田孝一、三宅純一郎、宮田素之、島田祐樹、綿引聡史：「微分 CV 方によるドナー密度分布測定」、平成31年電気学会全国大会.
- 20) 沖中秀行、塚本直之：「セラミックス材料開発の今昔ストーリー (令和を向えて) ZnO バリスタにおける添加物の役割」、工業製品技術協会セラミックデータブック 2019-20 工業と製品、47 [101] (2019).
- 21) N. D. Mermin and N. W. Ashcroft: "Solid State Physics", Harcourt College Publishers.

(2022年5月31日 受理)

著者略歴



三品 誠喜

1975年生。2000年3月姫路工業大学（現兵庫県立大学）理学研究科物質科学研究科修了。同年音羽電機工業株式会社入社。デバイス事業部門にて主に酸化亜鉛バリスタの研究・製品開発および品質保証に従事。



沖中 秀行

1943年生。1972年京都大学大学院理学研究科博士課程卒業。1974年学位取得（京都大学理学博士）。1974年松下電器産業㈱入社、2002年退職。2002年より音羽電機工業㈱に勤務。

ZnO バリスタを始めとするセラミック電子部品の材料、プロセス技術の研究開発に従事。博士（理学）。



塚本 直之

1974年生。1997年3月名古屋工業大学材料工学科卒業。同年音羽電機工業株式会社に入社。主として、酸化亜鉛バリスタ素子の開発に従事。2017年論文による学位取得（東京大

学工学博士）。2022年現在、同社取締役デバイス事業部長兼グループ会社の(株)セラオン代表取締役社長。IEEE Senior member。博士（工学）。



西村 俊哉

1979年生。2004年3月姫路工業大学（現兵庫県立大学）大学院工学研究科物質系工学専攻修士過程修了。同年4月音羽電機工業株式会社に入社。主として、酸化亜鉛バリスタ素

子の開発に従事。



戸木田 裕貴

1989年生。2014年3月熊本大学大学院自然科学研究科修了。同年音羽電機工業株式会社入社。デバイス事業部門にて ZnO 素子の研究・開発、工法開発および製造支援に従事。