

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

ZnO-TiO₂-NiO系厚膜セラミックスの酸素感ガス特性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-02-16 キーワード (Ja): キーワード (En): ZnO-TiO ₂ -NiO ceramics, thick film type, oxygen sensor, heat-treatment effect 作成者: 鹿谷, 昇 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001649

ZnO-TiO₂-NiO 系厚膜セラミックスの酸素感ガス特性

鹿 谷 昇 (電子材料工学科)

Oxygen Gas-Sensing Properties of ZnO-TiO₂-NiO
Thick Film Ceramics

Noboru SHIKATANI (Department of Electronic Materials Engineering)

Abstract

Oxygen gas-sensing properties in electrical resistivity with a 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film ceramics were investigated in changing the atmosphere with use of O₂ and Ar gases at temperature range 15 to 500°C. The magnitude of the oxygen gas-sensing properties increased with increasing ambient temperature, however, it was remarkably improved by the second heat-treatment (annealing) at 900°C for 3hrs. A remarkable oxygen gas-sensing effect observed for annealing sample is also described.

Key-words : ZnO-TiO₂-NiO ceramics, thick film type, oxygen sensor, heat-treatment effect

1. 緒 言

ZnO-TiO₂-NiO 系セラミックスが、温度上昇に従って抵抗が増加する PTC (Positive Temperature Coefficient) 特性を有することは古くから知られている。しかしながら PTC 効果の支配的要因については今のところ明らかにされていない。近年、今井ら¹⁾は ZnO に TiO₂ を 10mol % 添加した試料の N₂ 中熱処理後の特性から、酸素の取り込みは 450°C 以上で起こり、-50~250°C で見られる PTC の挙動そのものは酸素の吸脱着が反映しているもので無いと考察した。筆者ら²⁾はバルク型 (錠剤状) の 85ZnO-10TiO₂-5NiO セラミックスを再加熱した熱処理依存性について調べ、900°C の熱処理が特に大きな PTC 効果を示すことについて報告した。それらの結果から、熱処理温度と粒子表面および粒界での酸化還元状態の相関によるものと推察したが、さらに知見を得るため 900°C で熱処理

した厚膜型の試料 (以下、厚膜試料と記す) の酸素感ガス特性について調べた³⁾。その結果について報告する。

2. 実 験

厚膜試料の製造工程を図 1 に示す。まず 85ZnO-10TiO₂-5NiO 組成に精秤した配合原料の所定量をボールミルを用い、メタノール中で 24 時間湿式混合を行った。次にその混合体を 100°C で乾燥させた後、エチルセルロース、テルピネオールを所定量加え十分に混合させてペーストを作成した。次にペーストをアルミナ絶縁管 (10×4 φ) の表面に焼き付けたオーミック銀のくし形電極部に塗布し、乾燥後、焼成を空气中、1100°C で 1 時間行った。焼成後の熱処理は空气中、900°C で 3 時間行った。図 2 に完成した厚膜試料を示す。この厚膜試料の酸素感ガス応答性と酸素分圧依存性は、図 3 に示す検出セルを用い、Ar と O₂ の流量調節による酸素分圧変化の試料の電気抵抗から求めた。抵抗測定は印加電圧 1 V の直流二端子法の超高抵抗計 (アドバン

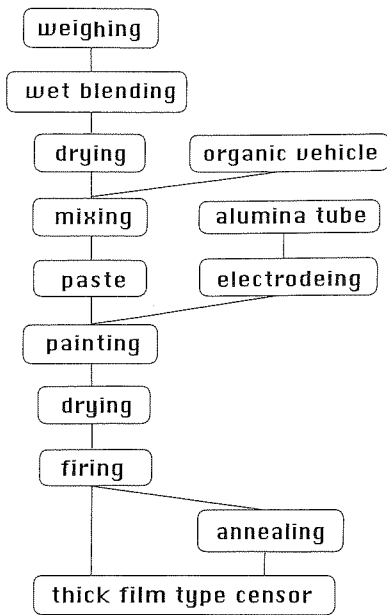


Fig. 1 Flow sheet for the manufacture of 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film sensor.

テスト製 R8340) を用いて行った。試料の同定は粉末 X線回折装置 (日本電子製 JDX-3530), 微細組織の観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-5300) を用いて行った。

3. 結果および考察

図 4 に 85ZnO-10TiO₂-5NiO のバルク型, 厚膜型試

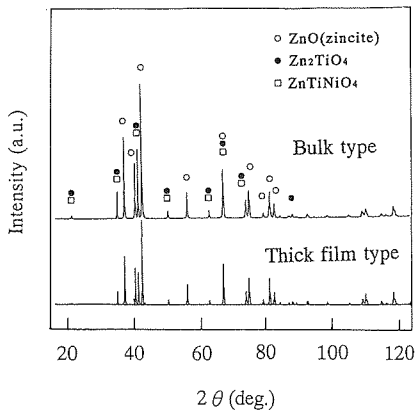


Fig. 4 The variation of X-ray diffraction patterns.

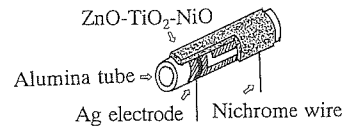


Fig. 2 Schematic drawing of 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film sensor.

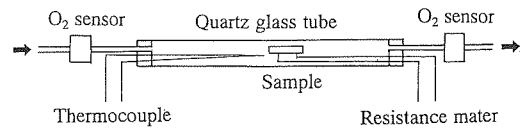


Fig. 3 A schematic diagram of an experimental system.

料の X線回折パターンを示す。両者ともピーク位置は一致し, ZnO, Zn₂TiO₄, ZnTiNiO₄が同定された。なお, 回折強度の違いについては, バルク型が厚膜型に比べ焼成温度 (1350°C-1 時間) が高いので粒成長と共に結晶化が進み, 回折強度が大きくなったと考えられる。微細組織は図 5 の SEM 写真に示すように 1~2 μm 程度の粒径で多孔化されている。また, 粒子の接合の状態はネック結合と粒界接触が観察される。

本試料の抵抗温度特性を図 6 に示す。この特性は

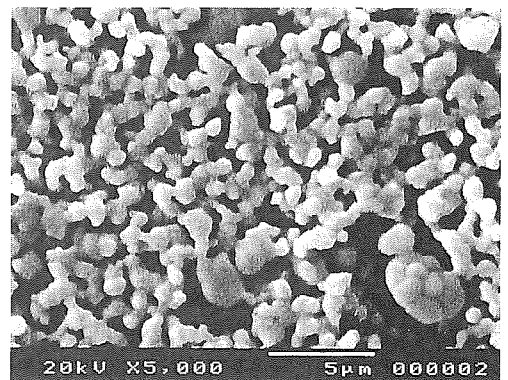


Fig. 5 SEM image of 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film ceramics.

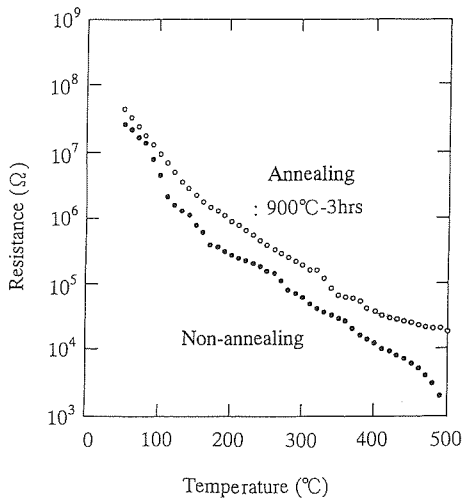


Fig. 6 Temperature dependence of resistance for 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film sensor.

1,100°Cで焼成した試料の熱処理前と熱処理後と比較したものである。熱処理前後とも温度上昇に従って抵抗が減少するNTC(Negative Temperature Co-

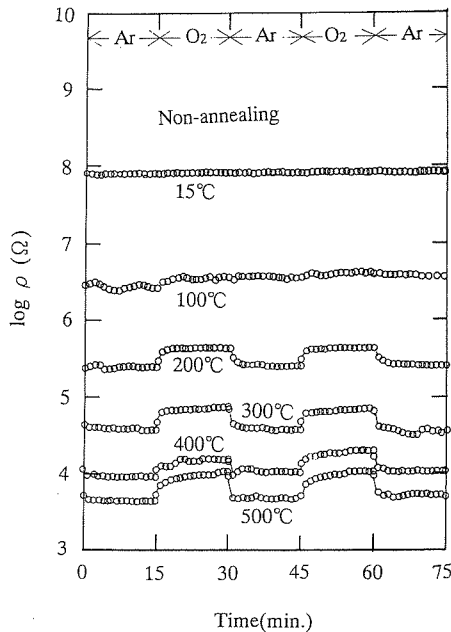


Fig. 7 Changes in resistance of 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film sensor with time at different temperatures on alternate switching of O₂ and Ar gases. (non-annealing)

efficient)特性を示し、1,350°Cの焼成体のようなPTC特性²⁾は得られなかった。これは上記したX線回折パターンとSEMによる微細組織から、85ZnO-10TiO₂-5NiOの1,100°C-1時間の低温焼成では固溶が少なく焼結性も十分でないことが、試料抵抗を上げたと考えられる⁴⁾。両特性を比較した場合、900°C-3時間の熱処理は相対的に抵抗を高くし、測定温度が400°C以上の高温側で、特に抵抗変化幅が広がった。この熱処理による抵抗増については、一般論から高温型吸着酸素が影響を及ぼしたと推察される。この結果の知見から図7、図8に示すArとO₂を交互に通じた酸素感ガス応答性の測定を行った。図7の熱処理前、図8の熱処理後とも雰囲気温度の上昇に従って抵抗変化が大きくなる傾向を示すが、熱処理した方が相対的に抵抗変化が大きく、15°Cの常温からも抵抗変化がみられた。なお、これら酸素感ガス特性の抵抗変化幅の差異を明確に示したのが図9である。ArからO₂、O₂からArと変化させた場合の定常値に至るまでの応答時間は、熱処理前で酸素の脱着が10分、吸着が3分であり、900°Cの熱処理後では酸素の吸着、脱着とも10分であった。この熱処理後の吸着、脱着の応答時間がほぼ

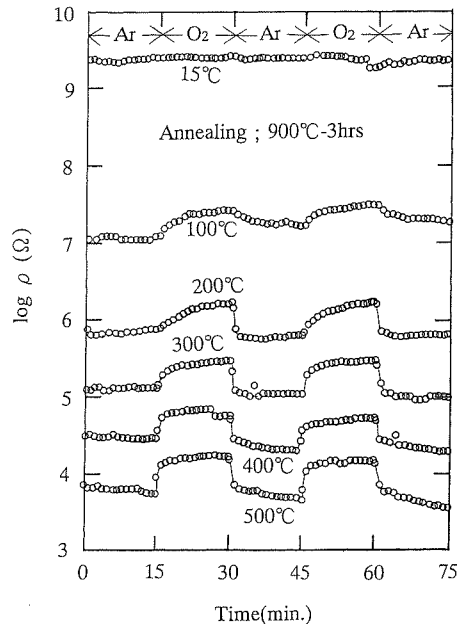


Fig. 8 Changes in resistance of 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film sensor with time at different temperatures on alternate switching of O₂ and Ar gases. (annealing: 900°C-3 hrs)

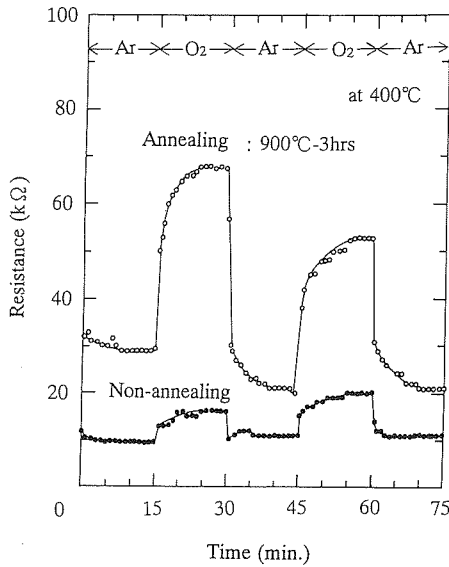


Fig. 9 Changes in resistance of 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film sensor with time at 400°C on alternate switching of O₂ and Ar gases. (annealing : 900°C-3hrs)

同じであることについては、900°Cの熱処理による粒子界面への高温型吸着酸素の吸着の後の低温型吸着酸素を安定に吸着させたことが要因として考えられる。酸素が吸着すると、次式のように吸着酸素の熱解離に



伴う電子移行が起こり、結晶粒界で伝導電子が捕獲されるアクセプト状態が生じて障壁が生成される。そして、熱処理温度が上昇するにつれて界面に吸着する酸素量が増加するために、障壁高さが大きくなる。酸素は界面に通常 O₂, O₂⁻, O⁻, O²⁻として吸着し、高温ほど後のほうの吸着が現れやすい。最近、高橋ら⁵⁾は還元した BaTiO₃半導体の熱処理 (500~900°C) について調べ、低温型吸着酸素 O₂⁻が安定で、熱処理温度の上昇に伴いその吸着性が増加し、PTC効果に及ぼす粒界障壁の形成の役割を果たしていると報告している。一方、空气中、200~500°Cの領域でのn型半導体の吸着酸素種は O⁻, O²⁻であるなどの報告もある⁶⁾。本研究試料の酸素吸着状態の詳細については今後、検討したい。

図10に厚膜試料の抵抗の酸素分圧依存性を示した。

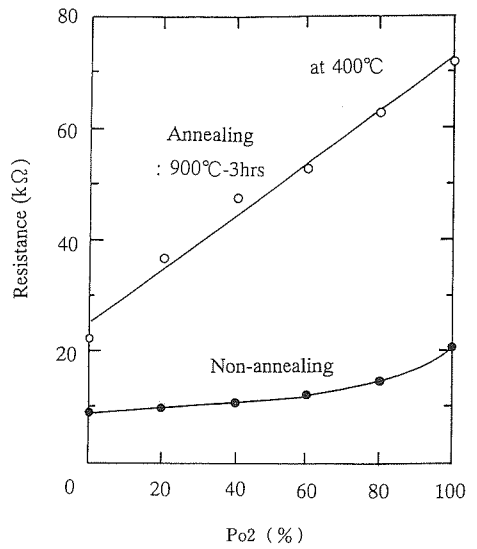


Fig. 10 Oxygen partial pressure dependence of resistance of 85ZnO-10TiO₂-5NiO thick film sensor.

酸素分圧 (Po₂) の0から100%まで変化させた場合の抵抗変化は、熱処理前が10kΩ近傍から20kΩ近傍まで非直線的に変化したのに対し、900°C-3時間の熱処理は20kΩ近傍から70kΩ近傍まで直線的に変化した。これらの結果からも、熱処理が酸素感ガス特性に大きく影響することが分かる。900°Cの熱処理によって高温型吸着酸素が、本試料のような十分多孔化した各粒子の接合部(ネック結合、粒界接触)に吸着されると、酸素負電荷吸着層⁷⁾が形成され、空間電荷層を広げ、粒子間の導電チャンネル⁸⁾を狭くする。それが電位障壁を高くし、試料抵抗を高くするが、適度の空間電荷層の形成は酸素感ガス特性の効果を示す要因となることが推察される。

4. 結 言

85ZnO-10TiO₂-5NiOセラミックスを再熱処理した場合の酸素感ガス特性について調べた。その結果を次のようにまとめた。

- (1) 空气中で900°C-3時間の熱処理は熱処理前に比べ顕著な酸素感ガス特性(酸素分圧-抵抗)の変化(抵抗感度)があった。
- (2) 熱処理後の酸素感ガス特性は直線性を示した。
- (3) 酸素感ガス応答性から、熱処理前が酸素の脱着

より吸着が速く、熱処理後の吸着、脱着の速さは同じであった。

- (4) 本試料を900°Cで熱処理した場合、高温型吸着酸素による酸素負電荷吸着層が形成され、空間電荷層を広め、電位障壁を高くし、試料抵抗を高めるが、適度な空間電荷層の形成は酸素感ガス特性の効果の要因になったと推察した。

参 考 文 献

- 1) 今井基真, 首藤直樹, 上野文雄, 日本セラミックス協会第6回秋季シンポジウム講演予稿集, pp. 362 (1993).
- 2) 鹿谷 昇, 日本セラミックス協会第8回秋季シンポジウム講演予稿集, pp. 273 (1995).
- 3) 鹿谷 昇, 白石 敦, 日本セラミックス協会東北北海道支部発表会講演要旨集, pp. 70-71 (1996).
- 4) 高田雅介, 坪根大輔, 柳田博明, 窯業協会誌, 82, pp. 271-277 (1974).
- 5) 高橋智春, 中野由嵩, 一ノ瀬 昇, セラミックス論文誌, 98 [8] pp. 879-884 (1990).
- 6) 高田雅介, 柳田博明, 窯業協会誌, 87 [1] pp. 13-21 (1979).
- 7) N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, Surf. Sci., 86, 335 (1979).
- 8) 光藤裕之, セラミックス, 15 [5] pp. 339-345 (1979).