

学位申請論文

非線形抵抗材料の電気伝導現象の解明

2020年3月

指導教員：佐々木健夫

論文執筆者：東京理科大学大学院 理学研究科 化学専攻

松崎 栄仁

東京理科大学大学院 博士論文  
「非線形抵抗材料の電気伝導現象の解明」

目 次

第1章 序論

- 1.1 研究目的
- 1.2 非線形抵抗材料とは
- 1.3 電気伝導現象解明の意義
- 1.4 研究背景
  - 1.4.1 電力の安定供給と機器のコンパクト化
  - 1.4.2 機器のコンパクト化に向けた電界緩和材料
  - 1.4.3 酸化亜鉛粒子配合系材料について
  - 1.4.4 磁性粒子配合系材料について
- 1.5 非線形抵抗特性を支配する因子
- 1.6 本論文の構成
- 1.7 参考文献 (第1章)

第2章 酸化亜鉛粒子配合系の非線形抵抗材料

- 2.1 はじめに
- 2.2 実験
  - 2.2.1 材料
  - 2.2.2 サンプル作製
  - 2.2.3 測定
- 2.3 電気特性
  - 2.3.1 マイクロ酸化亜鉛粒子のエポキシ樹脂複合系
  - 2.3.2 マイクロ酸化亜鉛粒子のウレタン樹脂複合系
  - 2.3.3 ナノ酸化亜鉛粒子のエポキシ樹脂複合系
- 2.4 粒子間距離計算
- 2.5 本章のまとめ
- 2.6 参考文献 (第2章)

## 第3章 磁性粒子配合系の非線形抵抗材料

- 3.1 はじめに
- 3.2 実験
  - 3.2.1 材料
  - 3.2.2 サンプル作製
  - 3.2.3 測定
- 3.3 電気測定
  - 3.3.1 攪拌方法の検討
  - 3.3.2 各磁性粒子を配合した試料
- 3.4 粒子間距離計算
- 3.5 磁束密度
- 3.6 本章のまとめ
- 3.7 参考文献 (第3章)

## 第4章 電気伝導現象 (メカニズム) の検証

- 4.1 はじめに
- 4.2 酸化亜鉛の結晶構造
- 4.3 酸化亜鉛粒子配合系材料の非線形抵抗特性
  - 4.3.1 エポキシ+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系/複合系
  - 4.3.2 ウレタン+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系
  - 4.3.3 エポキシ+ナノ酸化亜鉛粒子単一系
- 4.4 磁性材料のホール効果・異常ホール効果
- 4.5 磁性粒子配合系材料の非線形抵抗特性
- 4.6 絶縁材料内での導電現象
  - 4.6.1 電流-時間特性
  - 4.6.2 電圧-電流特性(V-I特性)
  - 4.6.3 ショットキー効果
  - 4.6.4 プールーフレンケル効果
- 4.7 絶縁破壊理論
  - 4.7.1 絶縁破壊理論の歴史的変遷
  - 4.7.2 絶縁破壊理論の方向性
  - 4.7.3 電子的破壊
  - 4.7.4 純熱破壊
  - 4.7.5 機械的破壊過程

4.8 ランダム分散系での粒子間距離計算 (シミュレーション)

4.9 本章のまとめ

4.10 参考文献 (第4章)

4.11 付録

## 第5章 結論

発表論文、学会発表、特許 一覧

謝辞

# 第 1 章

## 序 論

### 1.1 研究目的

本論文は、酸化亜鉛粒子配合系／磁性粒子配合系の非線形抵抗材料の測定と、その電気伝導メカニズムの解明を主題としている。非線形抵抗材料は、主に大電流・高電圧の発電・送電分野を中心に、積極的な開発が進められてきた。

非線形抵抗材料は、マトリックス (高分子バインダー) に、金属酸化物を混合したものが主成分である。ある程度以上の電圧が印加されると、電気抵抗率が急激に低下して、導電性に近くなるという性質を持つ。

酸化亜鉛粒子は、これまで用いられてきたが、複合材料における非線形抵抗材料の発現メカニズムについては詳細に調べられていなかった。

また磁性粒子は、これまで非線形抵抗材料として用いられていなかったが、粒子自体が有する磁性と、これに伴う磁性の効果によって、より高い非線形抵抗特性を得られることが期待されるという理由により、有望な材料である。

そこで本研究では、研究指針として、次の3項目を挙げた。

1. 酸化亜鉛粒子配合系の非線形抵抗材料の評価
2. 磁性粒子配合系の非線形抵抗材料の評価

### 3. 酸化亜鉛配合系／磁性粒子配合系の電気伝導メカニズムの検証

第1に、従来の非線形抵抗特性を発現するフィラーとして用いられる酸化亜鉛を配合した非線形抵抗材料について、その非線形抵抗特性および絶縁破壊電界の向上と、その手法の検討を目的とした。

第2に、新規の構成として、磁性粒子を配合した非線形抵抗材料について、その配合方法の検討と、好適な磁性粒子の選定を行うことを目的とした。また、磁束密度と非線形抵抗特性との関連の調査も目的とした。

第3に、まず酸化亜鉛を配合した非線形抵抗材料について、その非線形抵抗特性および絶縁破壊電界向上のメカニズムについて検討する。また、磁性粒子をした非線形抵抗特性については、磁束密度と非線形抵抗特性との関連について検討する。

## 1.2 非線形抵抗材料とは

非線形抵抗材料とは、特定の閾電圧（閾電界）で抵抗率が大きく変化する特性を持つ材料を指す。このような材料が示す特性を、非線形抵抗特性という。非線形抵抗特性は、V-I特性（電圧-電流特性）を調べることで評価できる（図1.1）。印加電界を大きくしていくと、ある閾値で流入電流が急激に大きくなる。

非線形抵抗材料は主に、非線形抵抗を発現する充填剤を、マトリックス（高分

子バインダー) である樹脂に配合することにより得られる複合材料である。そして、非線形抵抗を示す粒子が、複合材料内部で電氣的に接続され、導電パス (導電経路) を形成することによって、複合材料全体として、非線形抵抗特性を発現する (図1.2)。

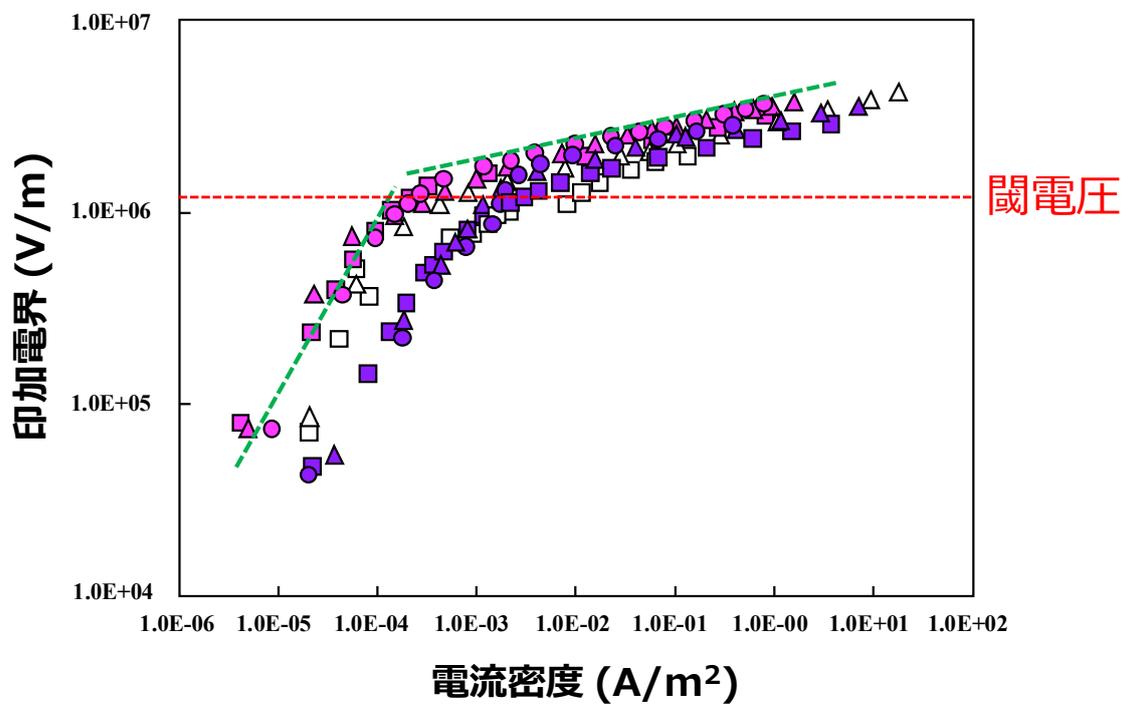


図1.1 非線形抵抗特性の一例

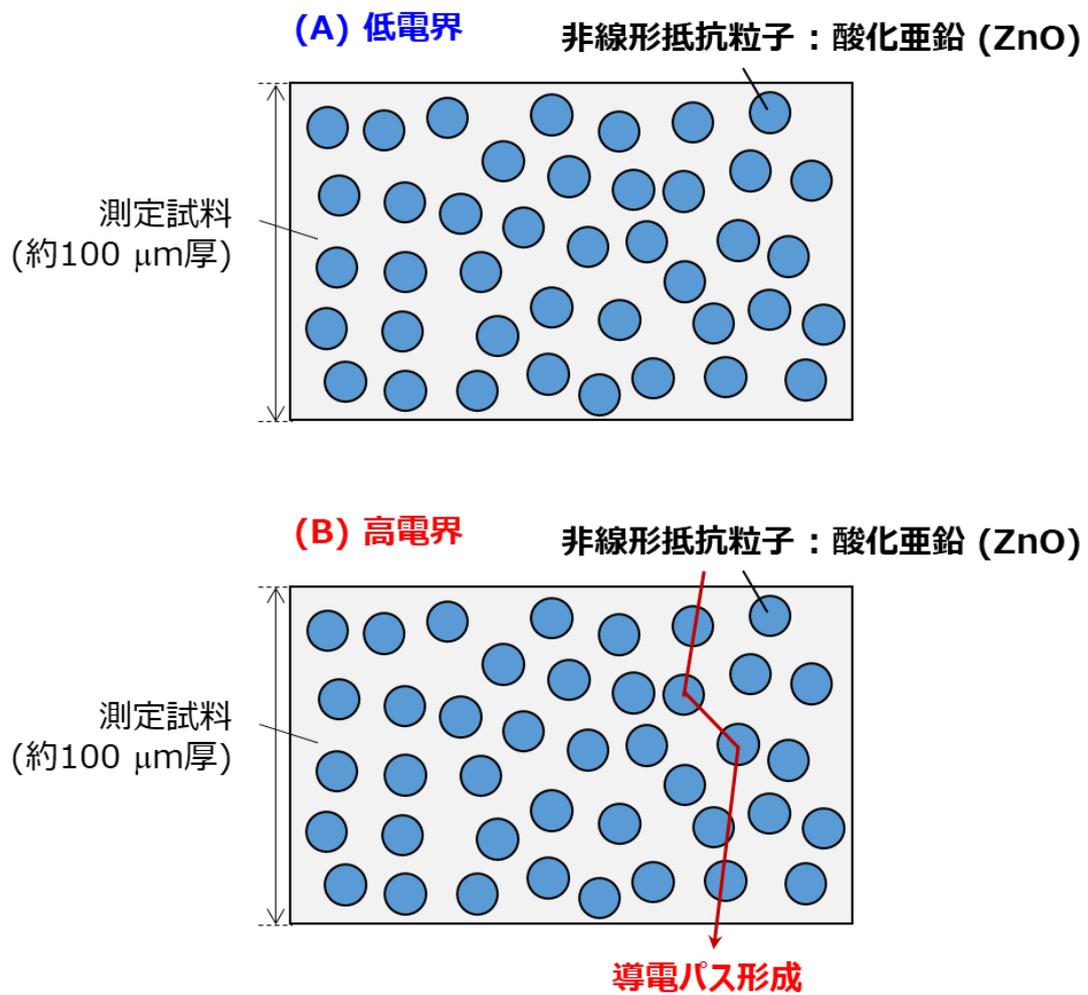


図1.2 非線形抵抗材料の模式図

### 1.3 電気伝導現象解明の意義

非線形抵抗材料は、非線形抵抗素子や非線形抵抗材料、および帯電抑制材料などとして、幅広く用いられる材料である。例えば、発電機や送変電機器などに用いられている。

本研究では、電気伝導現象 (メカニズム) を解明し、今後の新しい非線形抵抗材料の開発に有用な方向性を指し示すことを目指す。非線形抵抗特性を示す粒子に関する知見、粒子同士を電氣的に接続する方策について検討し、非線形抵抗材料における電気伝導現象を解明することで、用途に応じた好適な非線形抵抗材料の開発に貢献できると考える。具体的には、非線形抵抗特性を示す粒子自体の特性を把握すること、複合材料を形成するマトリックス樹脂に関する知見を得ること、および非線形抵抗特性を発現するために好適な粒子間距離について調査する。

非線形抵抗材料について、配合する粒子の素材や形状、配合量など、考えられるファクターは多いといえる。しかし現状では未だ、これらについて詳細な検討は行われていない。D. R. Clarke<sup>(9)</sup>、C. M. Cooke<sup>(12)</sup>、S.A. Boggs<sup>(15)</sup> らによる研究があるのみである。

## 1.4 研究背景

### 1.4.1 電力の安定供給と機器のコンパクト化

我が国の基幹エネルギーである電力を安定して供給するために必要不可欠な社会インフラとして、送電電圧を変換する変圧器や電力遮断を行う開閉装置など種々の電力機器がある。図1.3に示すように、これらの電力機器は、発電所から一般需要家までの長大な送電経路の中で、使用される電圧や目的に応じて各所に配置されており、電力流通の要となっている。

日本国内では、国土面積・人口過密の影響から、海外諸国と比較して電力需要の密度が非常に高いといえる。そのため、大電力を効率的に送ることを目的として高電圧・大電流の機器が開発されている。また環境調和型機器という面では、材料使用量低減・コスト削減の観点からも、機器の小型化が進められている<sup>(1)</sup>。

図1.4には我が国の温室効果ガス排出量の推移 (2017年度確報値)<sup>(2)</sup> を、図1.5には一人あたりCO<sub>2</sub>排出量 (トンCO<sub>2</sub>/人)<sup>(3)</sup> を、図1.6には需要国のCO<sub>2</sub>排出要因分析<sup>(3)</sup> を、図1.7にはSF<sub>6</sub>排出量の推移を、それぞれ示す。温室効果ガス排出量は、近年は減少傾向にあるものの (図1.4)、依然我が国は、一人あたりCO<sub>2</sub>排出量で他国の平均値を上回っている (図1.5)。また排出要因を見ると、我が国の場合、運輸部門・家庭部門・産業部門のいずれも、需要側の効率の良さに強みがある一方で、供給側には低炭素度を十分に満たしていないという弱みがあるといえる

(図1.6)。このような背景から、低炭素化社会に向けた技術開発が喫緊の課題であるといえる。地球温暖化防止・低炭素化に向けたアプローチとして、温室効果ガス(主にCO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>)について、(a)「出さない」方法と、(b)「減らす」方法、の2つが考えられる。(a)としては、温室効果ガスの排出量削減および自然エネルギーの活用が挙げられ、(b)としては、発電・送変電機器の小型化(コンパクト化)および空間の緑地化によるCO<sub>2</sub>の削減、が挙げられる。そして温室効果ガスであるSF<sub>6</sub>ガスの低減も、同様に緊急の課題であり、今後の機器コンパクト化が望まれる(図1.7)。

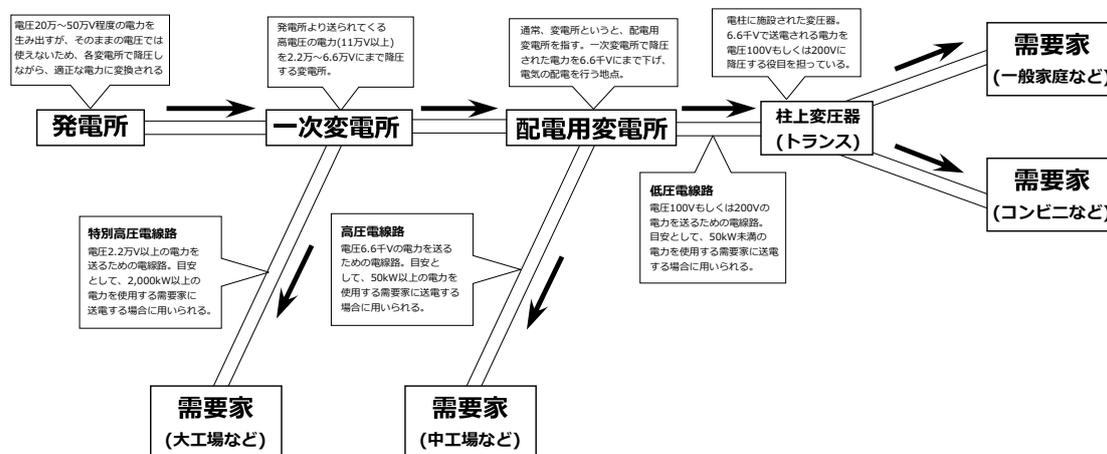


図1.3 電力供給システムの仕組み(発電所から需要家まで)<sup>(1)</sup>

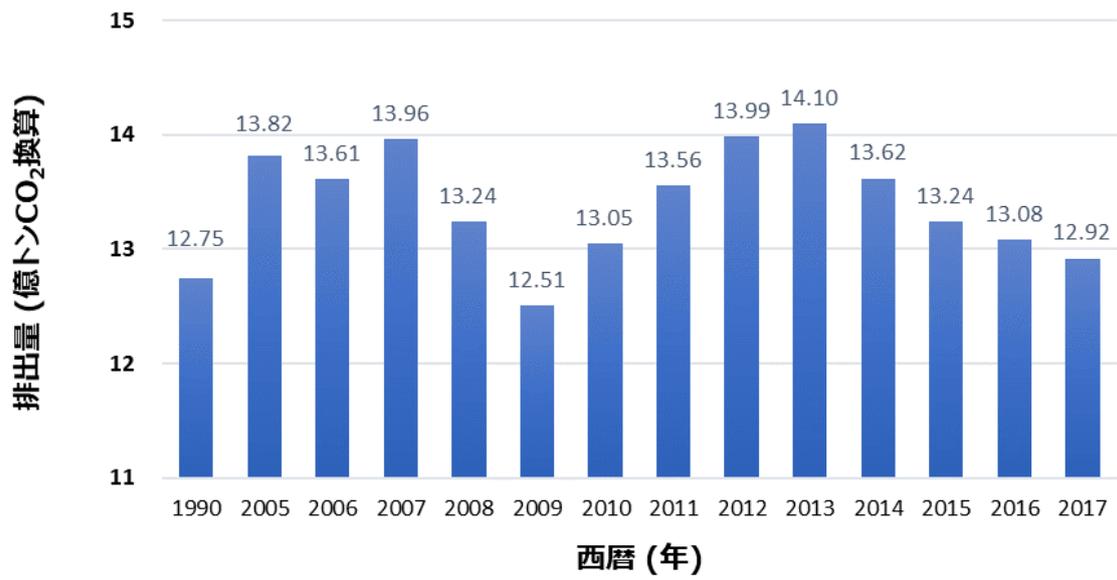


図1.4 我が国の温室効果ガス排出量 (2017年度確報値)<sup>(2)</sup>  
 (2017年度の (確報値) の総排出量は、12億9,200万トン)

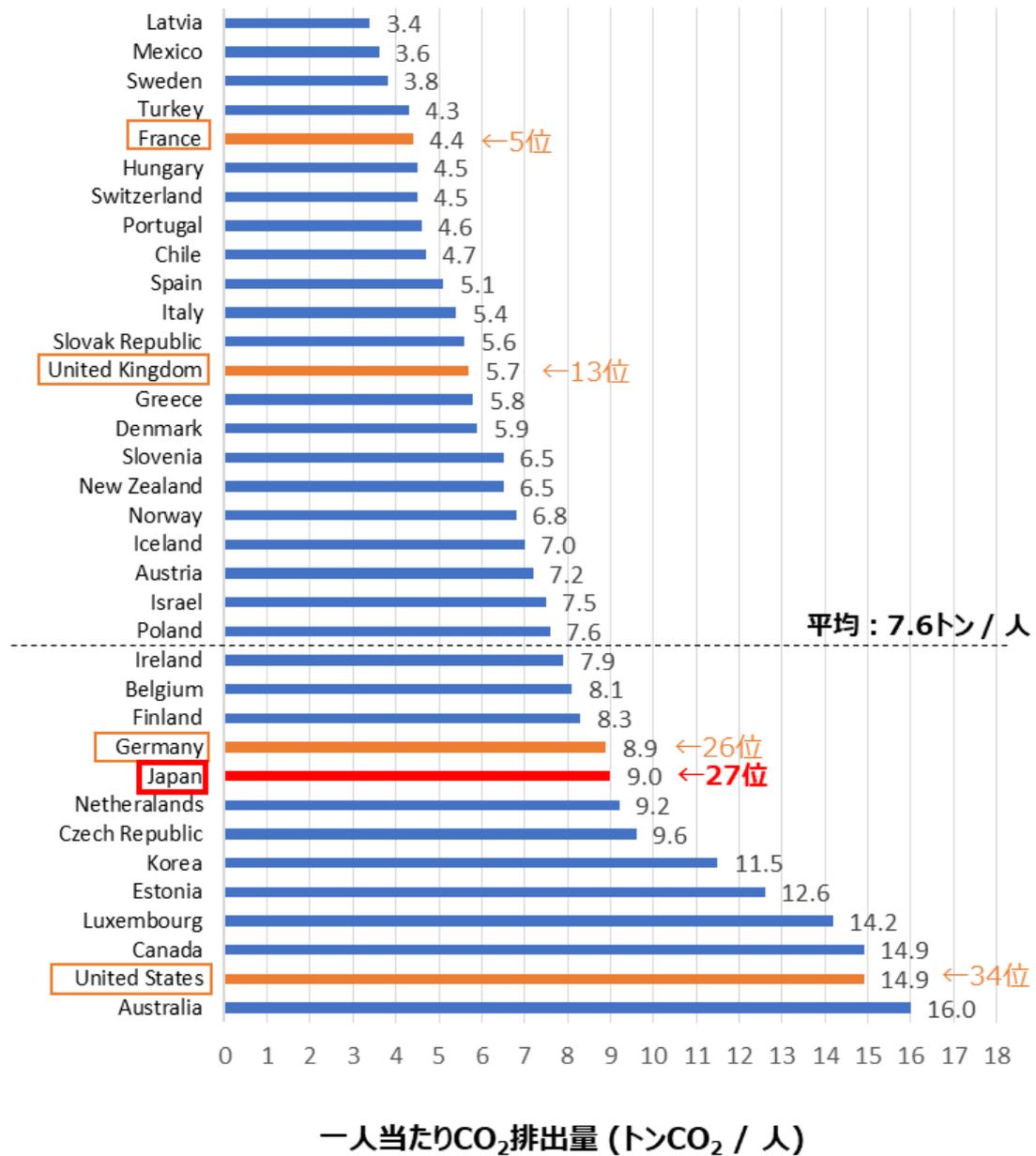


図1.5 一人あたりCO<sub>2</sub>排出量 (トンCO<sub>2</sub>/人)<sup>(3)</sup>  
 (リトアニアは2018年加盟のためデータに含まず)

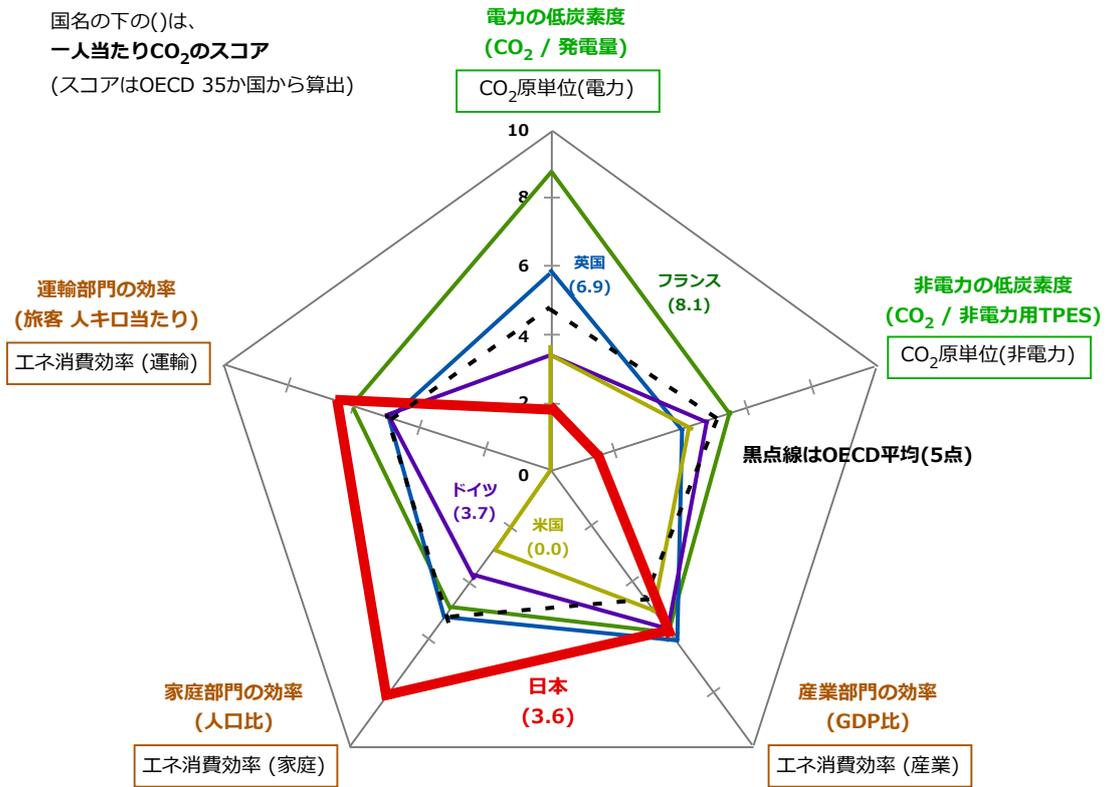


図1.6 需要国のCO<sub>2</sub>排出要因分析<sup>(3)</sup>

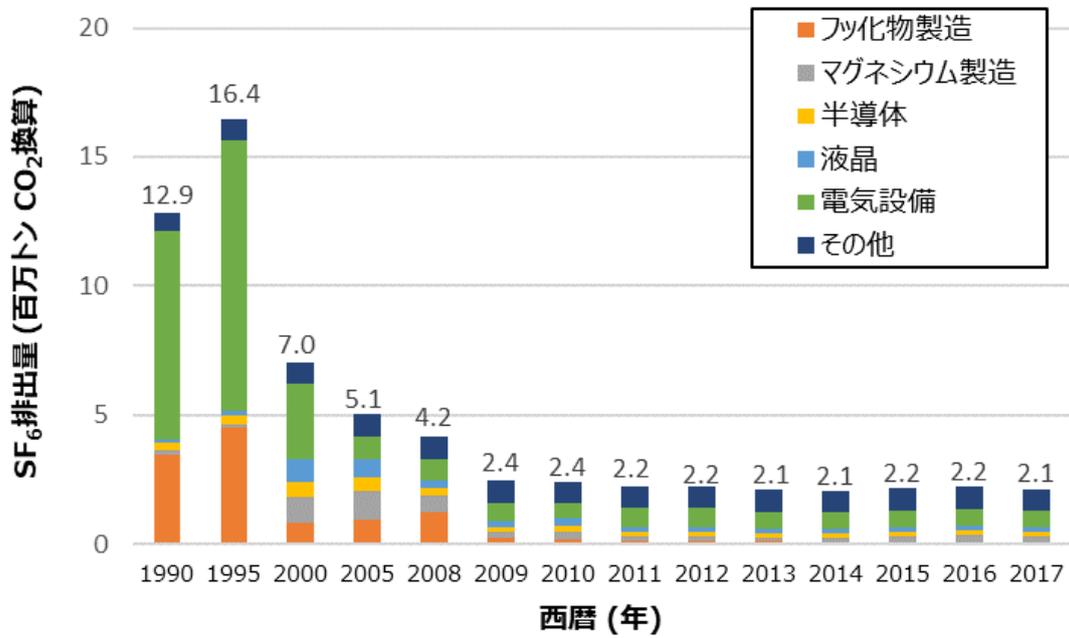


図1.7 SF<sub>6</sub>排出量の推移<sup>(4)</sup>

#### 1.4.2 機器のコンパクト化に向けた電界緩和材料

装置のコンパクト化が進むと、電気絶縁材料には、大電流・高電圧に耐えうる材料が求められる。特に、大型発電機や送変電機器では、高電圧・大電流が印加される部分に、電界緩和性能が求められる。この電界緩和性能を発揮する技術の一つとして、非線形抵抗材料を挙げることができる。図1.8には送変電機器の一つであるGIS(ガス絶縁開閉装置)の断面の模式図を示す。GISでは、装置据え付け時などに、タンク底面に金属の異物が混入することがある。GISの運転時(高電圧で導体に交流の大電流が流れている状態の時)に、電流によって生じた磁界によって金属異物の中に渦電流が生じ、磁場を形成することによって、金属異物は動き回ることになる。その結果、金属異物を介してタンクの方へ向けて電流が流れ絶縁破壊を生じることが懸念され、安定的な送電が妨げられる恐れがある。通常的手法では、タンク底面に電気絶縁性のコーティングを施すことが考えられるが、この場合は金属異物と絶縁コーティングとの間で、電気抵抗の差による放電部が形成され、これによって異物が浮上してしまう。そこで、タンク底面に非線形抵抗を有する材料を適用することが有望視されている。非線形抵抗材料によるコーティングを用いた場合では、高電圧が印加されると電気抵抗率が低下するため、金属-非線形抵抗コーティング間では放電が生じようとした場合でも、電気抵抗の差による放電が生じるには至らず、異物の浮上が抑制できる

とされる。その他、電界緩和材料は、発電機コイルのエンド部をはじめとした電界緩和層への適用が進められている。<sup>(5-6)</sup>

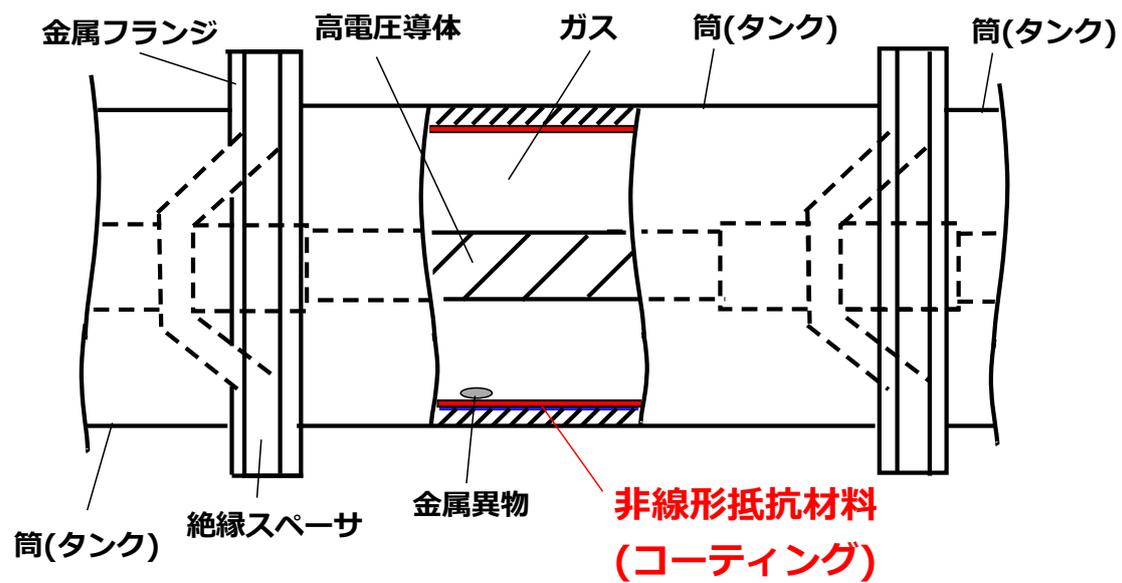


図1.8 GIS (ガス絶縁開閉装置) の内部構造の一例<sup>(7)</sup>

### 1.4.3 酸化亜鉛粒子配合系材料について

ZnO (酸化亜鉛) 粒子は、多種多様な電気特性を示す。特に、機能性粒子として様々な形状に加工されたZnOは、非線形抵抗素子や非線形抵抗材料、および帯電抑制材料などとして用いられる。<sup>(8~14)</sup> 小粒径のZnOは、多様な粒子形状に加工され、多様な電気特性を示す材料として応用されている。そして、ミクロン(マイクロメートル)サイズのZnOは、大きいバンドギャップ (3.37 eV) を持ち、かつ高い励起子の束縛エネルギー (60 meV) を有するn型半導体として着目されている。またZnOは、避雷器向けのサージ電圧吸収材料や、電界緩和のための機能性複合材料として有望視されている。<sup>(15~20)</sup>

ZnOが示す特徴的な現象の一つに、「非線形抵抗特性」がある。ZnOがポリマー等のマトリックス中に分散されると、粒子界面で生じる電気抵抗により、「非線形抵抗特性」が生じる。「非線形抵抗特性」とは、大きな電圧 (電界) が印加された際に、特定の (閾電界) を境として、材料の電気抵抗率 (電気伝導率) が変化することである。高い非線形抵抗特性を得るためには、ZnO粒子の配合量を多くする必要がある。しかしながら、多くの場合、ZnO粒子の配合量を多くすることにより、複合樹脂材料の粘度が高くなることや、硬化後の樹脂が脆くなるといった課題がある。したがって、ZnO粒子の配合量を減らし、第2の粒子を配合するという選択肢が考えられる。この第2の粒子を配合する手法については、マ

マイクロバリスタ粒子を用いた系について報告がある。(21~24)

非線形抵抗特性は、非線形指数 $\alpha$ の値により評価される。一般に、非線形指数 $\alpha$ は5より大きい時に、高い非線形抵抗特性であるとされる。(25) したがって、マイクロバリスタ/樹脂からなるフィルムは、非常に高い電界緩和性能を有する。(26~27) しかしながら、マイクロバリスタ/樹脂からなるフィルムでは、マイクロバリスタが沈降しやすいという課題がある。もしマイクロバリスタの沈降が生じてしまった場合、マイクロバリスタの不均一分散となり、非線形抵抗特性が低下してしまう。

第1の粒子 (フィラー) を均一分散させるためには、第2の粒子を配合することは、第1の粒子の沈降を防ぐ効果や、第1の粒子間に第2の粒子が入り込むことにより均一分散が見込める効果が期待されることから、有効である。さらに、上記のような複合材料において、第2の粒子の配合が電気特性に及ぼす影響を明確化することは、非常に重要である。一般に、粒子配合に関しては、パーコレーション理論的挙動が研究されている。(28) しかしながら、通常のパーコレーション理論では、1粒子のみを配合した系に関する記述がされるにとどまり、2種類の粒子を複合した材料について記述するには十分でないといえる。

#### 1.4.4 磁性材料配合系材料について

非線形抵抗を示す複合材料は、ある程度以上の大きな電界が印加された際に、電気抵抗率が大きく低下する材料である。このような特性は、避雷器用材料として有用であり、また電界緩和材料としても用いられる。他の用途としては、モーターやスイッチギアなどの高中電圧機器などが挙げられる。一般に、非線形指数 $\alpha$ は、非線形抵抗特性の評価指標として用いられる。非線形指数 $\alpha$ とは、非線形抵抗特性の発現の大きさを示す指標である。この非線形指数 $\alpha$ は、5よりも大きい時に、非線形性が良く、良好な電界緩和効果を示す。

高い非線形抵抗特性を有する複合材料は、ZnOやSiCなどの非線形抵抗を示す粒子（フィラー）を樹脂に配合して作製する。これらの粒子が、ポリマー等のマトリックス中に分散されると、粒子界面で生じる電気抵抗により、非線形抵抗特性が生じる。しかしながら、多くの場合、非線形抵抗特性が不十分であることがあるが、これは粒子の沈降や不均一分散による導電パス形成不足によるものが原因であることが多い。興味深いことに、非線形抵抗特性は、粒子の結晶粒界で生じるため、多くの結晶粒界を有する粒子（例えばマイクロバリスタ）は、前述の通り、良い非線形性を示すことが分かっている。

一般に、ZnO、マイクロバリスタ、これらの関連する粒子（フィラー）の配合量は多い方が望ましいが、一方で樹脂の粘度上昇、これに伴う作業性の低下を招

く。たとえばZnOの配合量が少なくなれば、粘度は低下できるが、しかし非線形抵抗特性が低下する。さらに、ZnO、マイクロバリスタ、これらの関連するフィ粒子を配合した試料では、マトリックス樹脂粘度が低下すると、粒子の沈降が生じ、不均一分散となってしまう。この不均一分散により、試料の非線形抵抗特性は低下する。また無溶剤の樹脂でもこのような沈降が生じることや、沈降を防止するために樹脂を増粘させた場合、今度は粒子の均一分散が困難になるといった課題が生じる。したがって、粒子の配合量が少なく、マトリックス樹脂が低粘度な状態でも、良好な非線形抵抗特性を発現できる新しい機能性材料が望まれている。

また本研究では、非線形抵抗材料を構成する粒子として、磁性粒子についても評価した。磁性粒子に着目した理由は、粒子自体が有する磁性と、これに伴う異常ホール効果によって、さらに大きな非線形抵抗特性を生じることが期待されることによる。磁性粒子からなる複合材料の非線形抵抗特性の評価は、新たな試みといえるため、重要であるといえる。

磁性粒子からなる複合材料の非線形特性の本質を解明するため、3種類の磁性粒子を準備した。具体的には、マンガン-フェライト系磁性粒子 (Mn-FM) およびマンガン-マグネシウム-フェライト系粒子 (MnMg-FM) を準備し、これらを配合したエポキシ樹脂硬化物のV-I(voltage-current) 特性を測定し、閾電圧を決

定、非線形抵抗特性を評価した。また同時に、試料の磁束密度の測定を行った。そして、非線形抵抗特性、粒子間距離、および磁束密度の関連について議論する。不定形マンガン-フェライト系の磁性粒子 (Mn-FM(i)) を20 vol% 配合した試料では、大きな非線形抵抗特性を示した ( $\alpha = 17.1$ )。これは、過去の研究結果である同量 (20 vol%) のマイクロバリスタ粒子を配合した試料の場合 ( $\alpha = 3.04$ ) よりも、はるかに大きな数値であった。<sup>(26-27)</sup>

これまで、非線形抵抗特性をはじめとした電気伝導現象を評価するにあたっては、ZnOなどの半導電性の金属酸化物が一般的であった。しかし今回、磁性粒子を配合した系においても、ZnOなどを用いた場合と同様に非線形抵抗特性が得られた点は興味深い。そしてZnO粒子は、球状や針状、テトラポッド状など、様々な形状を取り得る。これらの形状と非線形抵抗特性との相関については、まだ詳しく研究されていない。

## 1.5 非線形抵抗特性を支配する因子

非線形抵抗材料は、非線形抵抗特性を発現する粒子（フィラー）が、マトリックス樹脂中で、電氣的に接続される必要がある。図1.9には、非線形抵抗材料中における、導電パス形成の困難性を示す模式図を示す。非線形特性を支配する因子としては、粒子自体の非線形抵抗特性の大きさと、粒子同士が電氣的に接続される（導電パスを形成する）か否かが重要となる（図1.9）。すなわち、粒子間で導電パスが生じる距離の最適化が重要となる。

なお非線形抵抗特性を生じる材料では、非線形抵抗粒子（たとえばZnO）の粒子間で、結晶粒界物質が形成され、ここに電子が段階的に蓄積されていくことにより、電位障壁が形成される。図1.10には非線形抵抗粒子（ZnO）と結晶粒界物質の形成を示す模式図を、図1.11には結晶粒界物質により形成される電位障壁の形態変化の模式図（低電界印加時）を、図1.12には結晶粒界物質により形成される電位障壁の形態変化の模式図を、それぞれ示す。

粒子が絶縁体（不導体）の場合では、電気抵抗が大きいため電位障壁が高すぎることで、電子伝導が生じず、非線形抵抗が生じない。一方で、粒子が導電体の場合では、電気抵抗が小さいために電位障壁が形成されないことで、電子伝導が容易に生じ、非線形抵抗を発現できない。しかし、ZnOなどの半導体では、粒子間に電位障壁が形成されることで、非線形抵抗を発現する。

電位障壁の大きさは、 $\Phi(x)$ を求めるポアソン式より、粒界での電荷密度 $\rho(x)$ を用いて、次式 (1.1) より求められる。

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.1)$$

ここで、 $\varepsilon$ は比誘電率、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率である。

粒界に対し、電荷は面密度の補足電子の平板 $n_t$ によって表される。ポアソン式を解くことにより、2つの重要なパラメーターが得られる。すなわち、空乏層における、障壁高さ $\Phi_B$ と、障壁幅 $d$ である。これらは下記の式 (1.2) および (1.3) より得られる。

$$\Phi_B(V = 0) = \frac{e^2 n_t^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 n_0} = \frac{Q_i^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 n_0} \quad (1.2)$$

$$d = \frac{Q_i}{2n_0} = \left( \frac{\varepsilon\Phi_B}{n_0} \right) \quad (1.3)$$

ここで、 $n_0$ は粒子内のキャリア濃度である。

$V$ を粒界間に印加される電圧としたとき、図1.12に示すように、電圧印加によって、バンド構造が変化する。結晶粒界を電流が流れるメカニズムは、熱イオン拡散過程と一致する。同時に、追加となる粒界にトラップされ、粒子から粒界への大きな電子の流れが生じる。

電流密度 $J$ は、下記の式 (1.4) によって、印加電圧 $V$ と関連付けられる。

$$J = A * T^2 \exp \left[ -\frac{e\Phi_B(V) + \varepsilon\xi}{kT} \right] \exp (-eV/kT) \quad (1.4)$$

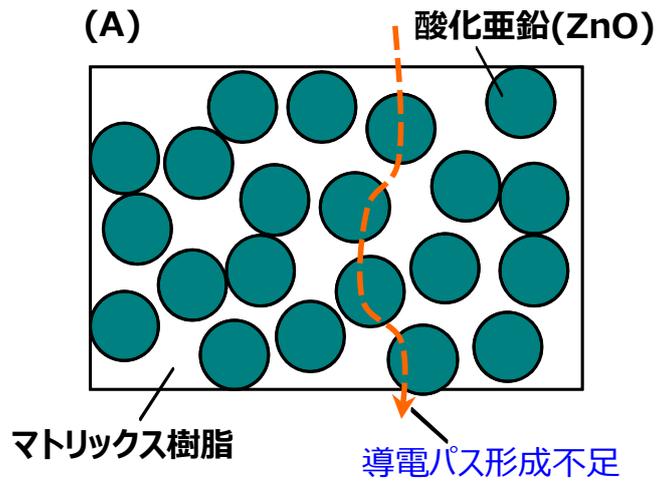
ここで、 $A$ はリチャードソン定数、 $T$ は温度、 $\varepsilon\xi$ は近接粒子のフェルミ準位、 $k$ は

ボルツマン定数である。障壁高さは、印加電圧と、界面状態におけるエネルギー拡散に依存する。しかしながら、障壁高さ $\Phi_B$ は、臨界電圧 $V_c$ を用いて次式 (1.5) の通り記述できる。

$$\Phi_B(V) = \frac{V_c}{4} \left(1 - \frac{V}{V_c}\right)^{1/2} \quad (1.5)$$

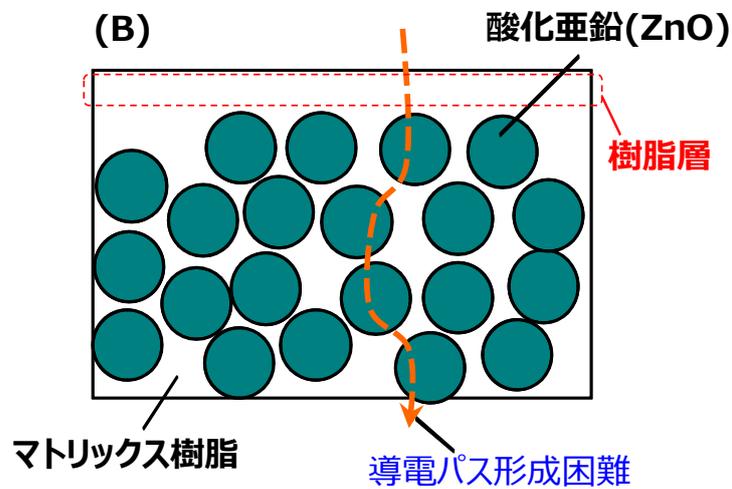
式 (1.2) で記述した通り、粒界における導電率の増大に伴って、障壁高さは減少する。すなわち、導電率が高すぎる (抵抗率が低すぎる) 粒子の場合では、障壁は消滅する。一方で、導電率が低すぎる (抵抗率が高すぎる) 粒子の場合では、障壁は存在しない。粒子と粒界のフェルミ準位の違いによって障壁が形成されるため、フェルミ準位が低すぎる場合、ギャップ (結晶粒界物質) が電子で満たされないことになる。さらに、導電率が低すぎる (抵抗率が高すぎる) 粒子の場合、粒子と粒界が電氣的に接続されていたとしても、全体としての導電率が十分に上昇せず (抵抗率が低下せず)、非線形抵抗材料として有用なものにはならない。

過去の実験データ<sup>(9)</sup> をもとにした解析から、バリスタ (避雷器素子) として公的なトラップ密度、導電率、および障壁高さは、それぞれ $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、および $0.8 \text{ eV}$ であることがわかっている。これらの値から、空乏層の幅は $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 、粒界の電界は $\sim 1 \text{ MV/cm}$  ( $= 10^6 \text{ V/cm} = 10^5 \text{ V/mm} = 100 \text{ kV/mm}$ ) であることがわかる。



- ・粒子の凝集
- ・粒子の配合量不足
- 導電パス形成不足

(A) 導電パス形成不足



- ・粒子の沈降
- ・粒子の不均一分散
- 導電パス形成困難

(B) 導電パス形成困難

図1.9 導電パス形成の困難性を示す模式図

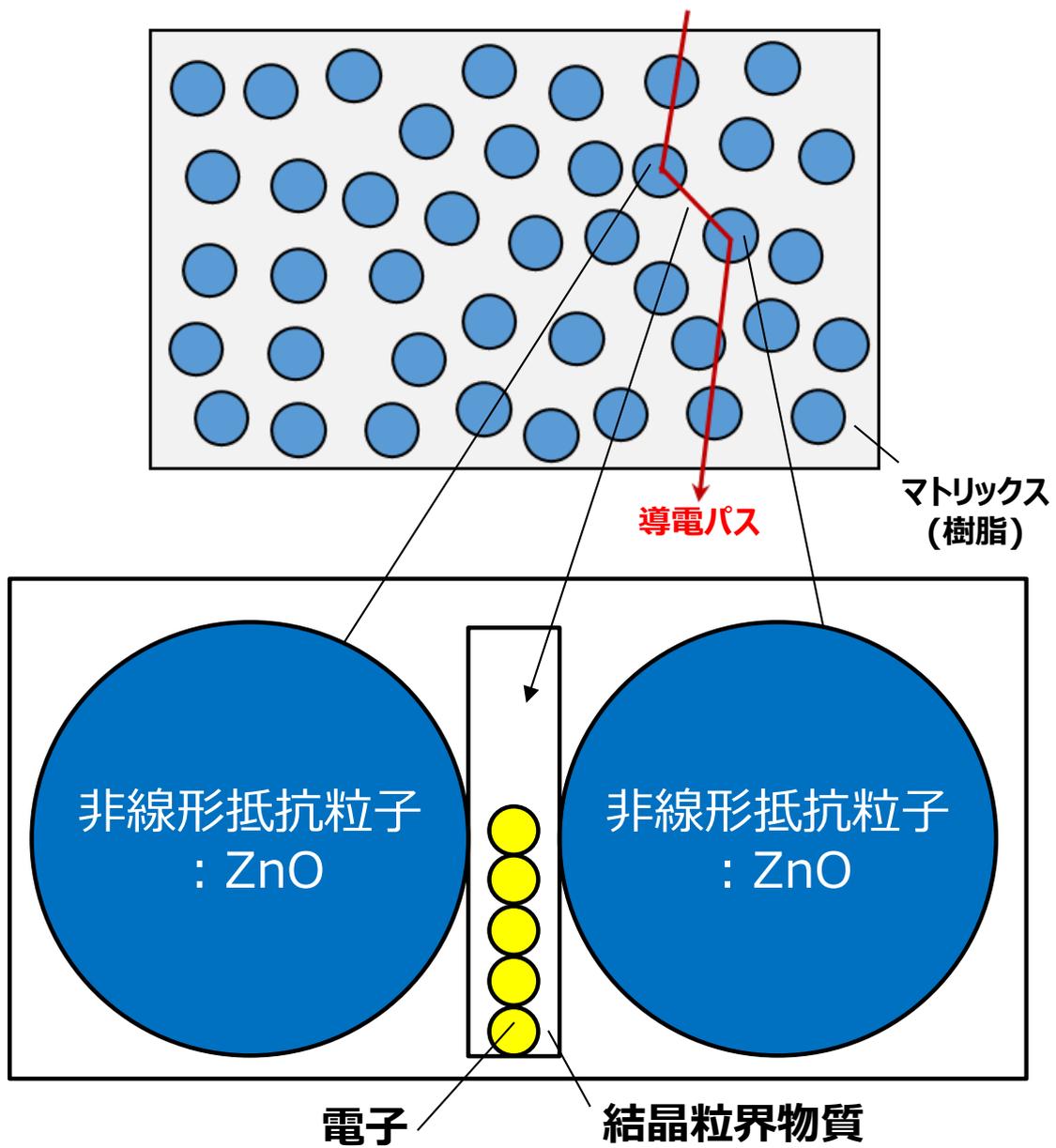
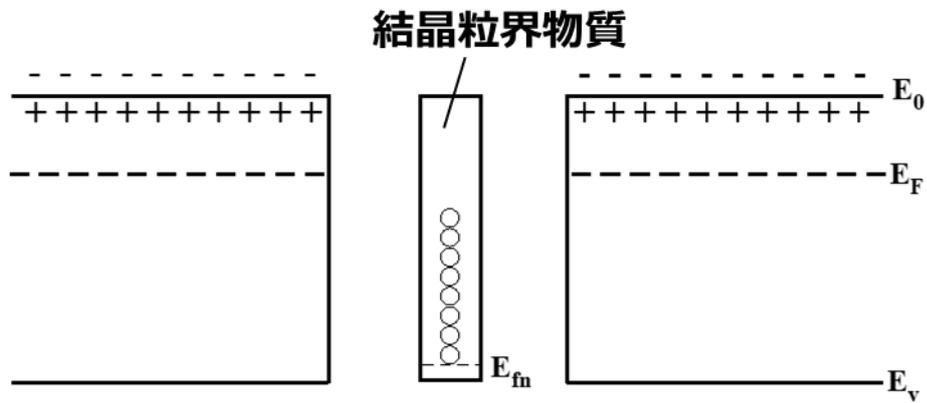
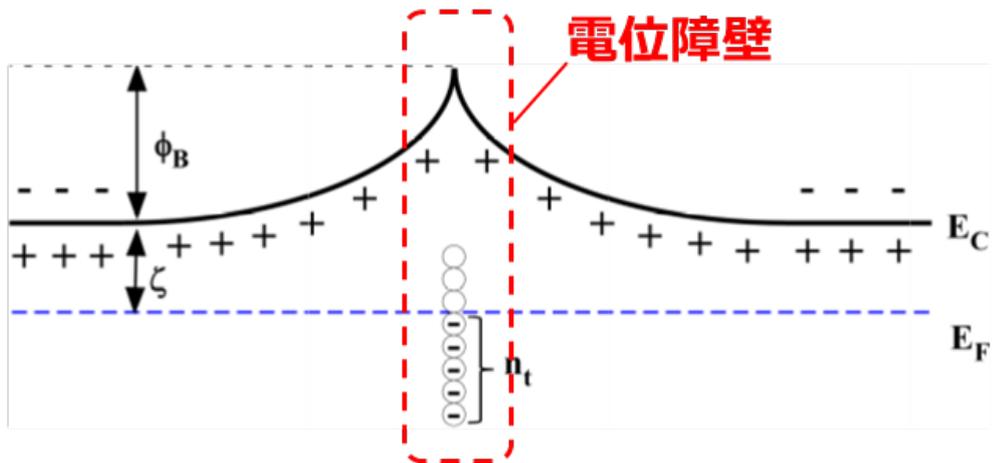


図1.10 非線形抵抗粒子(ZnO)と結晶粒界物質の形成を示す模式図

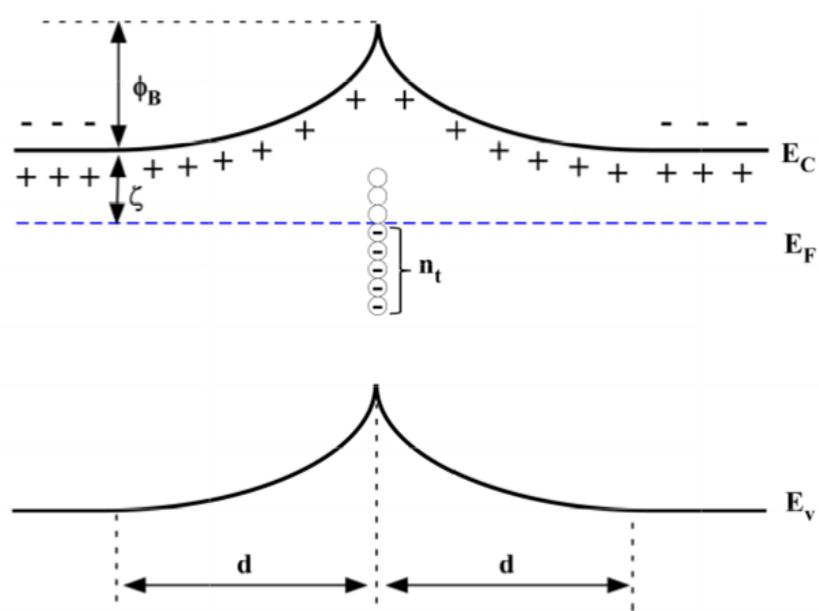


(A) 結晶粒界物質の模式図 (低電界印加時)

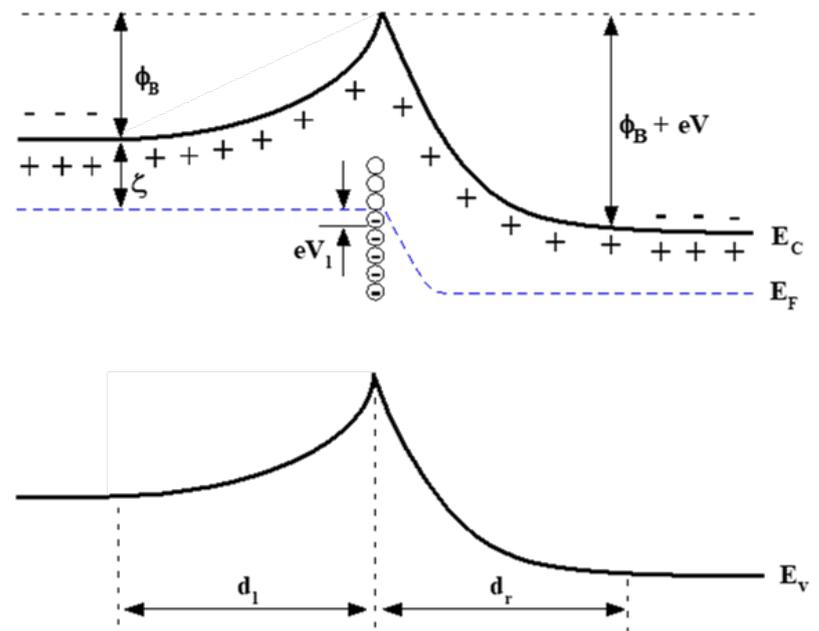


(B) 結晶粒界物質により形成される電位障壁の模式図 (低電界印加時)

図1.11 結晶粒界物質により形成される電位障壁の形態変化の模式図 (低電界印加時)



(A) 低電界印加時の電位障壁



(B) 高電界印加時の電位障壁

図1.12 結晶粒界物質により形成される電位障壁の形態変化の模式図

## 1.6 本論文の構成

本研究は、非線形抵抗材料の有効性を実証するものであり、電氣的・磁氣的アプローチから電気伝導機構の解明に迫るという新しい視点を採用していることから、今後の高電圧絶縁技術の進歩に供するものと考えている。

本論文は、第1章 (序論) から、第5章 (結論) までの5章で構成されている。本節では、各章の概要を示す。

第1章は序論であり、本研究の背景や目的を示した。

第2章では、酸化亜鉛 (ZnO) 粒子を配合した非線形抵抗材料について述べる。具体的には、マイクロオーダーの粒径を持つ不定形状酸化亜鉛 (s-ZnO) のみを配合したエポキシ樹脂硬化物の非線形抵抗特性、絶縁破壊電界、粒子間距離計算 (理論値と実測値の比較) について論じた。また、不定形状酸化亜鉛 (s-ZnO) にマイクロオーダーの粒径を持つテトラポッド形状酸化亜鉛 (t-ZnO) を複合させたエポキシ樹脂硬化物の非線形抵抗特性、絶縁破壊電界、粒子間距離計算 (理論値と実測値の比較) についても述べた。

第3章では、磁性粒子を配合した非線形抵抗材料について述べる。具体的には、Mn系フェライトおよびMnMg系フェライトの磁性粒子のうち、不定形状および球形状の粒子を選定し、まず最適な攪拌方法の選定を行った。次いで、非線形抵抗特性(非線形指数)の観点から、各粒子の最適配合量を決定した。そして、非線

形抵抗特性が最も大きくなる要因について考察し、粒子の形状・配合量に関連した粒子間距離、さらに粒子の磁性と複合材料の磁束密度について論じた。

第4章では、酸化亜鉛粒子配合系および磁性粒子配合系それぞれに関する、非線形抵抗特性の発現メカニズムについて述べる。具体的には、まず本研究で用いた酸化亜鉛粒子配合系材料に関して、その非線形特性発現の機構について述べた。さらに酸化亜鉛粒子配合により非線形抵抗特性が生じる原因について、酸化亜鉛の結晶構造の観点から論じた。そして、本研究で用いた磁性粒子配合系材料に関しては、その非線形特性発現の機構について述べた。また、磁性材料で生じるホール効果・異常ホール効果について論じた。

第5章では、本研究で得られた成果を統括すると共に、今後の課題と展望について述べた。

## 1.7 参考文献 (第1章)

- (1) 資源エネルギー庁：“電力小売市場の自由化について”，経済産業省 (2015)
- (2) IEA：“CO2 emissions from fuel combustion 2014”，“World Energy Outlook (2014 Edition)”，環境省 (2014)
- (3) 資源エネルギー庁：“2019エネルギー白書について”，経済産業省 (2019)
- (4) 温室効果ガスインベントリオフィス(GIO)：“日本国温室効果ガスインベントリ報告書2019”，地球環境研究センター (2019)
- (5) 森匡史、石辺信治、匹田政幸：“非線形抵抗材料による高電圧機器の電界緩和の検討”，電気関係学会九州支部連合大会, No.04-2A-15 (2012)
- (6) 松岡直哉, 前田健太, 小迫雅弘, 匹田政幸：“ガス絶縁開閉装置の非線形抵抗部を含む絶縁スペーサの沿面フラッシュオーバ電圧推定の検討, No.362, pp.9-3-13 (2016)
- (7) 三菱電機：“ガス絶縁開閉装置”，特願2014-049021 (2014)
- (8) K. Nojima, X. Zhang, H. Matsuzaki, H. Ando, M. Shiiki, M. Takei：“Suppression of Metallic Particle Lift-off in GIS by Nonlinear Resistivity Coating”，IEEEJ Trans. PE., Vol. 132, No. 12, 952-959 (2012)
- (9) D. R. Clarke：“Varistor Ceramics”，J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, pp. 485-502 (1999)

- (10) F. Greuter, G. Blatter : “Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors”, *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 5, pp. 111-137 (1990)
- (11) M, Hyuga, T. Tanaka, Y. Ohki, T. Imai, M. Harada, M. Ochi : “Correlation between Mechanical and Dielectric Processes in Epoxy Resin Composites with Nano- and Micro-fillers” , *IEEJ Trans. FM.*, Vol. 131, No. 12, pp. 1041-1047 (2011)
- (12) C. M. Cooke, R. E. Wootton, and A. H. Cookson : “Influence of particles on AC and DC electrical performance of gas insulated systems at extra-high-voltage”, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, Vol. 96, No. 3 pp. 768-777 (1977)
- (13) M. Kabir, M. Suzuki, N. Yoshimura, K. Shiozawa, M. Ogishima, H. Shintate : “Electrical Properties of ZnO Microvaristors under HV Application”, *IEEJ Trans. FM.*, Vol. 132, No. 11, pp. 938-943 (2012).
- (14) N. N. Nam, S. Matsumoto : “Electrical and Thermal Computation of Stress Grading System in Inverter-Driven Medium Voltage Motors”, *IEEJ Trans. FM.*, Vol. 133, No. 11, pp. 591-597 (2013).
- (15) S. Boggs, H. Andoh : “A Statistical Approach to Prediction of ZnO Arrester Element Characteristics”, *IEEE Transactions on Power Delivery PWRD.*, Vol. 16, No. 4, pp. 604-610 (2001)
- (16) H. Andoh, Y. Itoh, T. Imai, H. Suzuki, M. Kan, S. Nishiwaki, S. A. Boggs, J. Kuang :

- “Improvement of Energy Withstand Capability in ZnO Elements for Surge Arrestor”,  
Trans. IEEJ, Vol. 120-A, No. 10, pp. 924-929 (2000)
- (17) S. Boggs, J. Kuang, H. Andoh : “Increased Energy Absorption in ZnO Arrestor Elements Through Control of Electrode Edge Margin”, IEEE Transactions on Power Delivery PWRD., Vol. 15, No. 2, pp. 562-568 (2000)
- (18) H. Andoh, S. Nishiwaki, H. Suzuki, S. Boggs : “Failure Mechanisms and Recent Improvements in ZnO Arrestor Elements”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 16, No. 1, pp. 25-31 (2000)
- (19) S. Boggs, J. Kuang, H. Andoh, S. Nishiwaki : “Electro-Thermal-Mechanical Computations in ZnO Arrestor Elements”, IEEE Transactions on Power Delivery PWRD., Vol. 15, No. 1, pp. 128-134 (2000)
- (20) S. Boggs, J. Zhou : “Dielectric property measurement of nonlinear grading materials”, Annual Report of the IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol. 2, pp. 764-767 (2000)
- (21) H. Matsuzaki, T. Nakano, H. Ando : “Electrical Properties of Composite Material Containing Microvaristor and Semi-conductive Whisker”, ISEIM 2014, No. PA03, pp. 295-298 (2014)
- (22) H. Matsuzaki, T. Nakano, H. Ando : “Effects of second particles on nonlinear

- resistance properties of microvaristor-filled composites”, CEIDP 2012, No. 41, pp. 183-186 (2012)
- (23) H. Matsuzaki, T. Nakano, H. Ando, M. Takei : “Electrical Properties and Inner Structures of Composite Material Containing Microvaristor and Semiconductive ZnO”, CEIDP 2014, No. 6B-1, pp. 522-525 (2014)
- (24) H. Matsuzaki, H. Ando, M. Shiiki,: “Electrical Properties of Functional Composites with Microvaristors and Several Second Fillers”, IEEJ Trans. FM., Vol. 139, No. 2, pp. 66-71 (2018)
- (25) H. Matsuzaki, T. Nakano, T. Okamoto, H. Ando, M. Takei, M. Shiiki : “Electrical Properties of Composite Material Containing Microvaristor and Tetrapod ZnO” EIC 2016, pp. 619-622, (2016).
- (26) Mori, M.; Komesu, D.; Kozako, M.; Hikita, M.; Ishibe : “Study on the Control of Forming Microvaristor Chains in Epoxy Resin” (in Japanese), S. IEEJ Trans. FM., Vol. 135, No. 2, pp. 115-116 (2015)
- (27) D. Komesu, N. Matsuoka, M. Kozako, M. Hikita : “Effects of Various parameters on Movement of Inorganic Particles in Epoxy Liquid under Electric Field” (in Japanese), IEEJ Trans. FM., Vol: 136, No. 9, 586-591 (2016).
- (28) F. Senn, “Percolation and Resistivity Behaviour of Silicon Carbide Composites for

End Corona Protection Systems of Rotating High Voltage Machines”, CIGRE  
COLLOQUIUM Rotating Electrical Machines for Power Generation. No. SC-A1, pp.  
1-10 (2017).

## 第 2 章

### 酸化亜鉛粒子配合系の非線形抵抗材料

#### 2.1 はじめに

本章では、酸化亜鉛粒子を高分子マトリックスに配合した複合材料について記述する。

まずマイクロ酸化亜鉛粒子を配合したエポキシ複合材料の非線形抵抗特性に及ぼす効果について述べる。マイクロ酸化亜鉛粒子のみを配合したエポキシ樹脂硬化物を調製し、V-I特性の測定による非線形抵抗特性（非線形指数 $\alpha$ ）と絶縁破壊電界（EBDF）を評価した。次いで、マイクロ酸化亜鉛粒子20 vol%および第2の粒子を配合したエポキシ樹脂硬化物を調製し、非線形抵抗特性と絶縁破壊電界を測定・評価した。

次に、マイクロ酸化亜鉛粒子を配合したウレタン複合材料について、非線形抵抗特性を評価した。

さらに、ナノ酸化亜鉛粒子を配合したエポキシ複合材料についても、非線形抵抗特性を評価した。

最後に、マイクロ酸化亜鉛粒子配合系およびナノ酸化亜鉛粒子配合系について、粒子間距離を計算・評価し、導電機構について考察した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 材料

マトリックス樹脂 (ベース樹脂) としては、エポキシ樹脂およびウレタン樹脂を用いた。エポキシ樹脂を用いた理由は、接着性、耐熱性、耐薬品性、および電気絶縁性が高い特徴を有するためである。またウレタン樹脂を用いた理由は、耐衝撃性、耐薬品性に優れ、硬化後も柔軟性を保つことが挙げられる。

エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、エポフィックスキットの主剤および硬化剤 (丸本ストルアス製) を用いた。またエポキシ樹脂用消泡剤として、KP-330 (信越シリコーン製) を用いた。

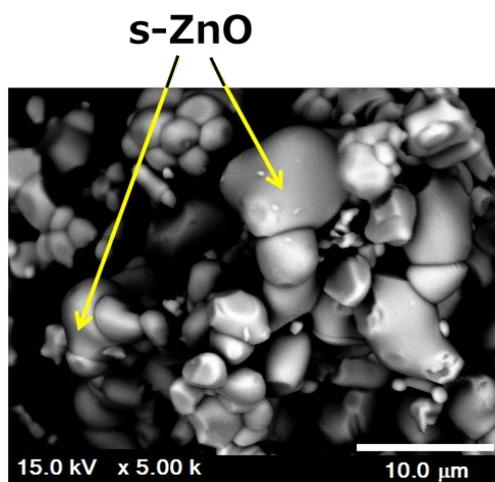
ウレタン樹脂には、ポリオール系ウレタン樹脂を用い、主剤としてGL-3000 (三洋化成製)、硬化剤としてNC-703 (三洋化成製造) を用いた。またウレタン樹脂用消泡剤として、A535 (BYK製) を用いた。

粒子 (フィラー) には、マイクロ酸化亜鉛粒子として、s-ZnO (PZ、ハクスイテック製、形状：不定形状、表面処理：シランカップリング処理、平均粒径：12.0  $\mu\text{m}$ 、比重：5.78  $\text{g}/\text{cm}^3$ )、および t-ZnO (パナテトラ05B1、アムテック製、形状：テトラポッド状、表面処理：チタネートカップリング処理、平均針状部分長：10.0  $\mu\text{m}$ 、比重：5.78  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を用いた。ナノ酸化亜鉛粒子として、F1ナノZnO (F1、ハクスイテック製、形状：不定形状、平均粒径：100 nm、比重：5.78  $\text{g}/\text{cm}^3$ )、およ

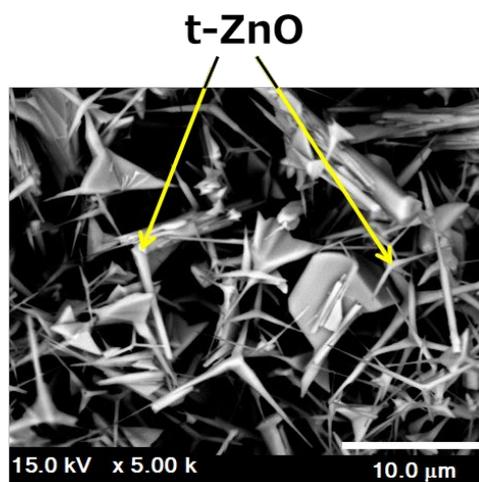
び F2ナノZnO (F2、ハクスイテック製、形状：不定形状、平均粒径：70.0 nm、比重：5.78 g/cm<sup>3</sup>) を用いた。

沈降防止剤・分散剤として、ディスパロンF-9020およびディスパロンDA-375 (楠本化成製) を用いた。F-9020はベース樹脂に対して2.0 wt%、DA-375は粒子に対して5.0 wt%配合した。

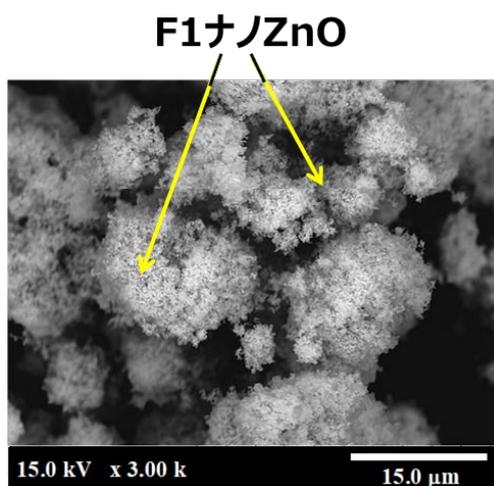
図2.1には、(a) s-ZnO、(b) t-ZnO、(c) F1ナノZnO、および (d) F2ナノZnOのSEM像 (走査型電子顕微鏡写真) を、それぞれ示す。粒子の観察には、SEM (Miniscope TM3030、日立ハイテク製) を用いた。加速電圧は15 kV、プローブ電流は40 mAとした。また表3.1には、試料の組成を示す。



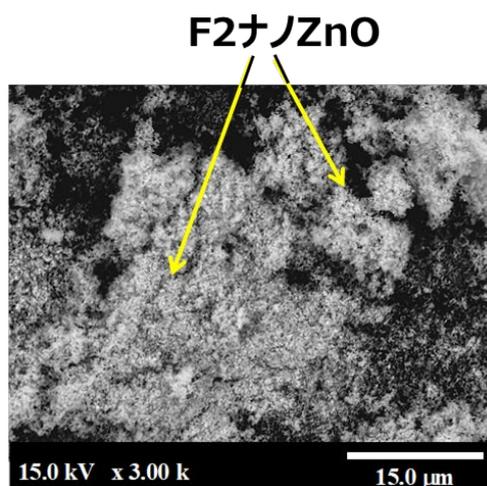
(a) s-ZnO



(b) t-ZnO



(c) F1 ナノ ZnO



(d) F2 ナノ ZnO

図 2.1 (a) s-ZnO、(b) t-ZnO、(c) F1 ナノ ZnO、および (d) F2 ナノ ZnO の各粒子の SEM 像

### 2.2.2 サンプル作製

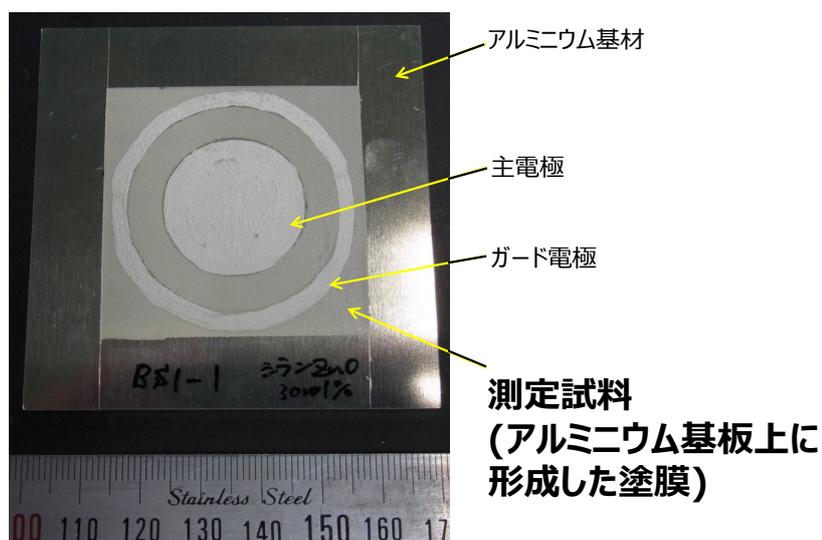
エポキシ樹脂については、エポキシ樹脂 (主剤 : 10.0 g + 硬化剤 : 1.20 g)、各粒子、および沈降防止剤・分散剤を配合し、マグネチックスターラーを用いて約20分間攪拌し、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) でマスキングしたアルミニウム板上に注型した。ウレタン樹脂についても同様に、ウレタン樹脂 (主剤 : 10.0 g + 硬化剤 : 5.4 g、6.3 g、7.2 g)、各粒子、および沈降防止剤・分散剤を配合し、マグネチックスターラーを用いて約20分間攪拌し、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) でマスキングしたアルミニウム板上に注型した。

注型した試料は、約45 mm × 45 mmとした。試料は、室温で24 hの硬化処理を行い、続いて130°Cで1 hの追硬化処理を行った。

### 2.2.3 測定

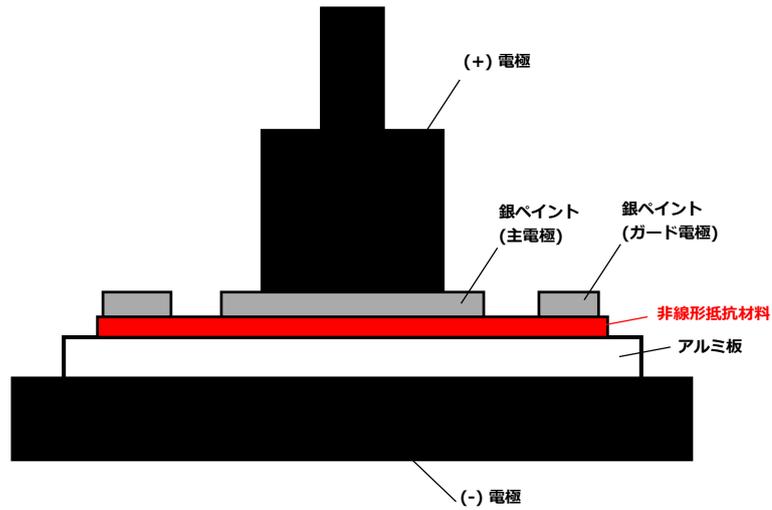
アルミニウム板上に注型した試料の、室温でのV-I特性 (塗膜厚さ方向) を、超高抵抗計 (ultra high resistance meter R8340A、ADC製) を用いて測定した。印加電圧は直流10~1000 Vとした。試料表面には、銀ペイントを用いて、主電極およびガード電極を形成した。ここでガード電極とは、試料の外側から回り込む電流を接地に落としてキャンセルするための電極である。測定電極の直径は約20 mmで、試料に形成した主電極の直径は約25 mm、ガード電極は約3.0 mm幅で、主電極か

ら約7.0 mmの距離で円周状に形成した。図2.2には、V-I測定系の外観を示す。図2.2(A)には測定試料の外観を、図2.2(B)には測定装置の模式図を、図2.2(C)には測定装置の外観を、それぞれ示す。

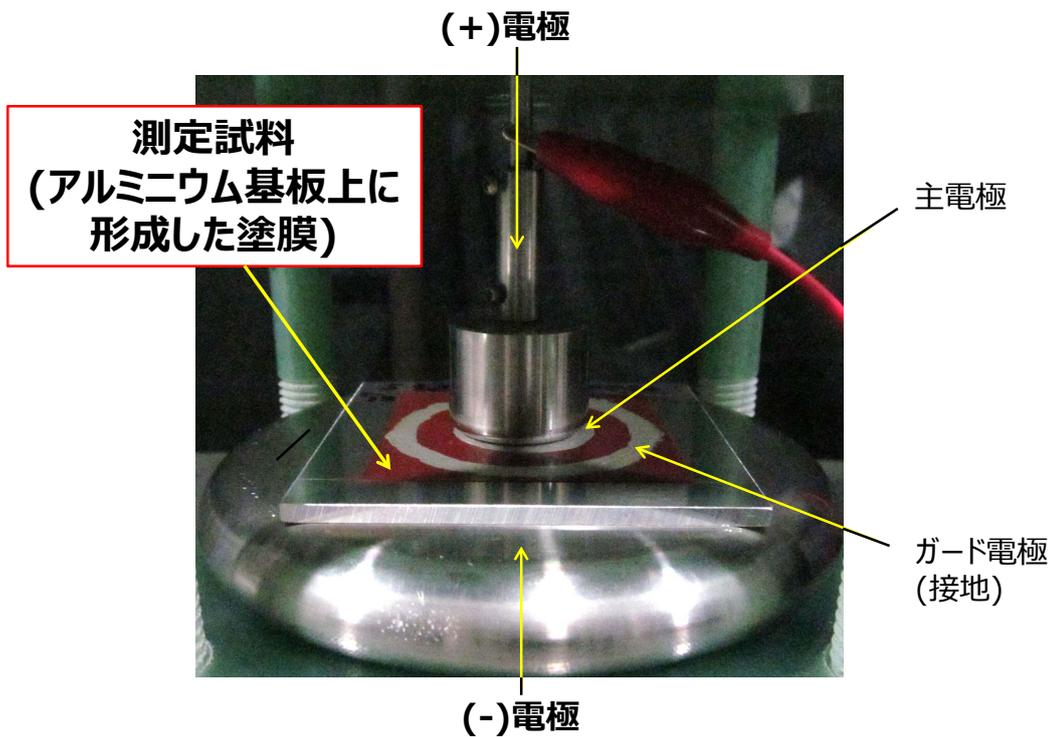


(A) 測定試料の外観

図2.2 V-I測定系の外観  
(次ページに続く)



(B) 測定装置の模式図



(C) 測定装置の外観

図2.2 V-I測定系の外観

非線形指数 $\alpha$ は、以下の式より算出した。非線形指数 $\alpha$ は、電気抵抗率がオーム性の直線 (傾き1の直線) から非オーム性の直線 (傾きが1よりも大きい直線) に変化した際の、非オーム性の直線 (傾きが1よりも大きい直線) 傾きの大きさを示す。

$$J = K \cdot E^\alpha \quad (2.1)$$

$$J_1 = J_2(E_1 / E_2)^\alpha \quad (2.2)$$

$$\alpha = \frac{\log J_1 - \log J_2}{\log E_1 - \log E_2} \quad (2.3)$$

ここで、Eは電場の強さ、Jは電流密度を示す。E<sub>1</sub>は非線形性発現の開始点の電界、J<sub>1</sub>は非線形性発現の開始点の電流密度、E<sub>2</sub>は非線形性発現の終了点の電界、J<sub>2</sub>は非線形性発現の終了点の電流密度、およびKは定数である。特に、非線形性の開始点は、V-I特性が線形性 (オーム性) から非線形性 (非オーム性) に変わる点として決定した。言い換えれば、非線形性の開始点は、電圧印加により流れる漏れ電流が、明らかに変化する電圧値の部分として決定した。さらに、絶縁破壊電圧 (EBDV) は、V-I測定の測定限界から決定し、試料膜厚から絶縁破壊電界 (EBDF) を算出した。印加した直流 (AC) 電圧は、電気特性の測定規格 (IEC60093, ASTM D257, JIS K6911) に基づいて1分間印加した後で、表示される電流値を読み取った。印加電圧は、絶縁破壊電界の測定における電圧上昇は、V-I特性の測定時における電圧上昇と同じく、直流 (AC) 電圧の1分間印加時の電流

値とした。測定電極の直径は約20 mmで、試料に形成した主電極の直径は、約25 mmとした。試料の断面観察は、注型・硬化後の試料を切断し、SEM (TM4000、日立ハイテク製) を用い、加速電圧15 kV、プローブ電流40 mAにて実施した。

## 2.3 電気特性

まず、マイクロオーダーの粒子径 (約12  $\mu\text{m}$ ) を持つ酸化亜鉛 (以下、マイクロ酸化亜鉛) をエポキシ樹脂に複合した非線形抵抗材料について、酸化亜鉛単一系 (不定形酸化亜鉛のみを配合した系) および酸化亜鉛複合系 (不定形酸化亜鉛 + テトラポッド状酸化亜鉛を配合した系) の2種類に分けて解説する。

さらに、マイクロ酸化亜鉛をウレタン樹脂に複合した系、およびナノオーダーの粒子径を持つ酸化亜鉛 (以下、ナノ酸化亜鉛) についても論じた。

### 2.3.1 マイクロ酸化亜鉛粒子のエポキシ樹脂複合系

#### 2.3.1 (A) マイクロ酸化亜鉛粒子単一系

試料の非線形抵抗特性は、V-I特性の測定によって評価した。表2.1には試料の配合と非線形指数 $\alpha$ を示した。図2.3にはs-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料のV-I特性を、図2.4にはs-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料の非線形指数 $\alpha$ を、それぞれ表す。s-ZnO 配合量では、30 vol% (69 wt%) の場合に、非線形指数 $\alpha$ が大きく変化した。これは、電気抵抗率が、閾値となる配合量で大きく変化したことを示している。図2.5にはs-ZnOのみを配合した試料の内部構造 (断面SEM像) を示す。図2.5より、s-ZnO配合量の増加に伴い、平均の粒子間距離が小さくなっている様子が確認できた。さらに、いくつかのs-ZnO

粒子は、凝集様 (クラスター状) の構造をしている様子が確認された。

表2.2にはs-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料の電気絶縁破壊電界 (EBDF) 値を、図2.6にはs-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料の電気絶縁破壊電界 (EBDF) 比較を、それぞれ示す。図2.6より、EBDFは、s-ZnOの配合量に伴い単調増加した。そして、EBDFが最も大きい値となったのは、s-ZnOを35 vol%配合した試料であった。

表2.1 試料の配合と非線形指数 $\alpha$

Sample Name	Sample composition			Nonlinear index, $\alpha$	
	s-ZnO (SZ) content	t-ZnO (TZ) content	Average Sample thickness (mm)	Calc.	Ave.
SZ10-1 SZ10-2	10 vol% (37 wt%)	0 vol% (0 wt%)	0.119 0.154	4.72 0.72	2.59
SZ20-1 SZ20-2 SZ20-3	20 vol% (57 wt%)	0 vol% (0 wt%)	0.117 0.109 0.115	2.02 2.99 3.35	2.79
SZ25-1 SZ25-2 SZ25-3	25 vol% (64 wt%)	0 vol% (0 wt%)	0.119 0.127 0.127	2.21 3.71 2.82	2.91
SZ30-1 SZ30-2 SZ30-3	30 vol% (69 wt%)	0 vol% (0 wt%)	0.160 0.228 0.191	6.84 6.69 6.63	6.72
SZ35-1 SZ35-2 SZ35-3	35 vol% (74 wt%)	0 vol% (0 wt%)	0.179 0.151 0.174	12.8 11.8 9.98	11.3
SZ40-1 SZ40-2 SZ40-3	40 vol% (78 wt%)	0 vol% (0 wt%)	0.181 0.177 0.111	10.5 9.60 11.1	10.4
SZ20TZ1-1 SZ20TZ1-2 SZ20TZ1-3	20 vol% (56 wt%)	1 vol% (2.8 wt%)	0.105 0.117 0.111	5.75 5.87 6.01	5.88
SZ20TZ5-1 SZ20TZ5-2 SZ20TZ5-3	20 vol% (51 wt%)	5 vol% (13 wt%)	0.125 0.133 0.135	9.30 9.07 9.73	9.36
SZ20TZ10-1 SZ20TZ10-2 SZ20TZ10-3	20 vol% (46 wt%)	10 vol% (23 wt%)	0.208 0.183 0.227	9.55 10.9 9.24	9.89

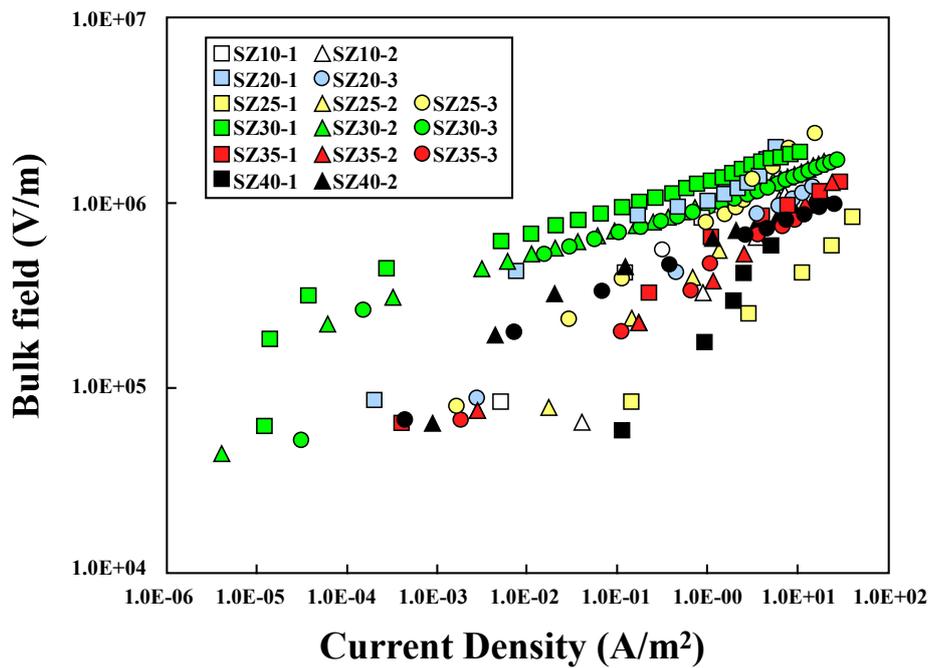


図2.3 s-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料のV-I特性

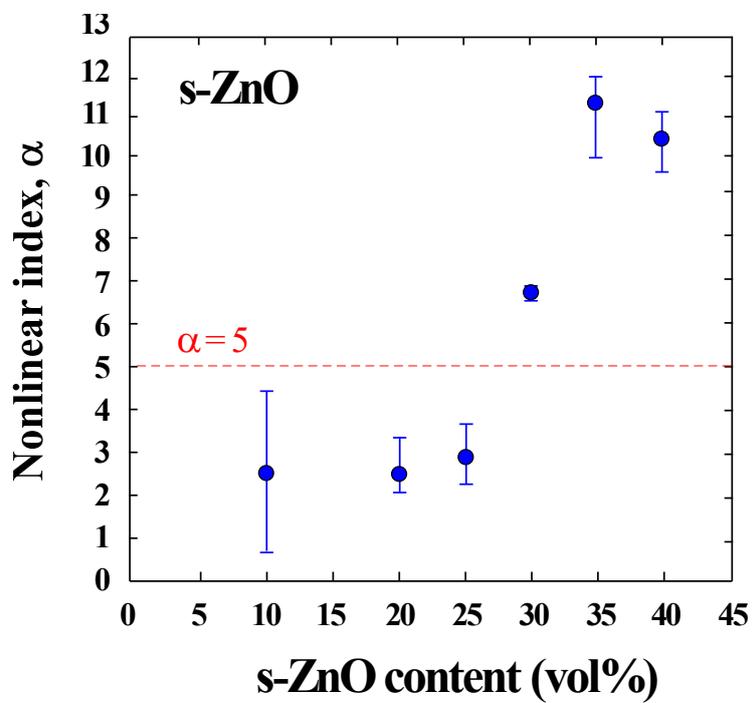


図2.4 s-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料の非線形指数 $\alpha$

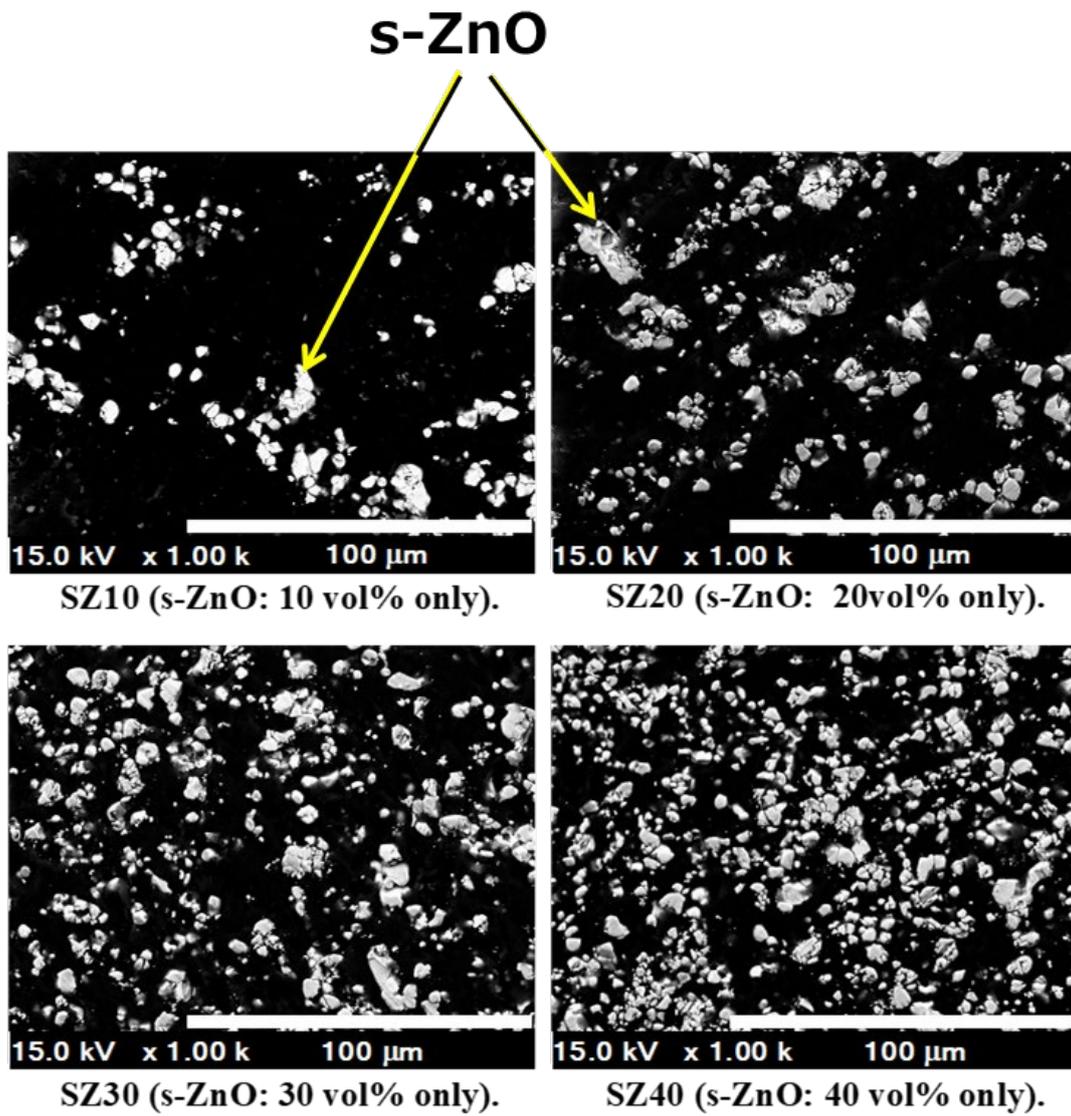


図2.5 s-ZnOを10、20、30、40 vol%配合した各試料の内部構造 (断面SEM像)

表2.2 s-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料の  
電気絶縁破壊電界 (EBDF) 値

Sample Name	Sample thickness	Electric breakdown voltage (EBDV)		Electric breakdown field (EBDF)	
	Average Sample thickness (mm)	Data (V)	Ave. (V)	Data (V)	Ave. (V)
SZ10-1	0.119	150	165	1.26	1.21
SZ10-2	0.154	180		1.17	
SZ20-1	0.117	230	273	1.97	2.44
SZ20-2	0.109	450		4.13	
SZ20-3	0.115	140		1.22	
SZ25-1	0.119	100	170	0.840	1.36
SZ25-2	0.127	110		0.866	
SZ25-3	0.127	300		2.36	
SZ30-1	0.160	300	330	1.88	1.79
SZ30-2	0.228	370		1.62	
SZ30-3	0.191	320		1.68	
SZ35-1	0.179	470	423	2.63	2.51
SZ35-2	0.151	350		2.32	
SZ35-3	0.174	450		2.59	
SZ40-1	0.181	330	290	1.82	1.93
SZ40-2	0.177	270		1.53	
SZ40-3	0.111	270		2.43	

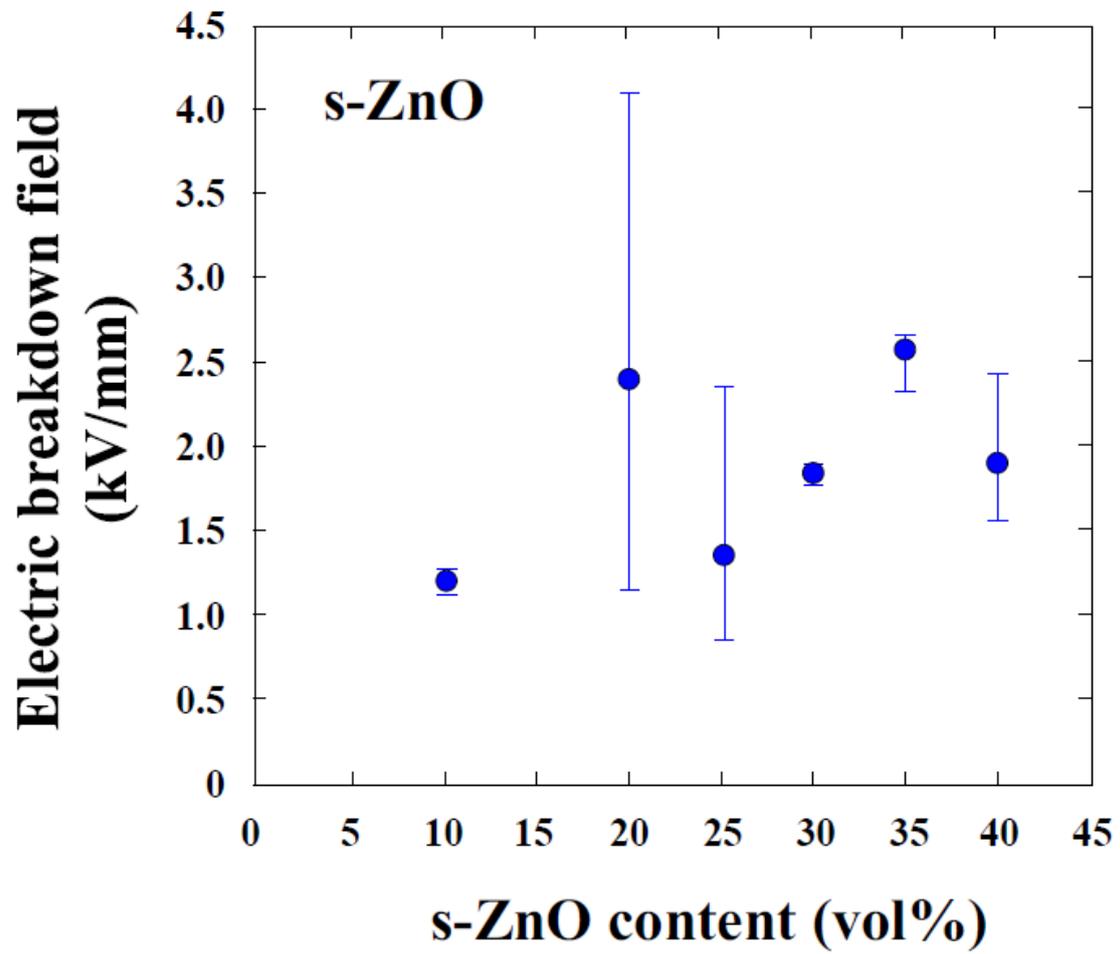


図2.6 s-ZnOを10、20、25、30、35、40 vol%配合した各試料の電気絶縁破壊電界 (EBDF) 比較

### 2.3.2 (B) マイクロ酸化亜鉛粒子複合系

本研究では、第1の粒子としてs-ZnOを、第2の粒子としてt-ZnOを配合した、マイクロ酸化亜鉛粒子複合系の評価も行った。粒子の配合量が少なく、マトリックス樹脂が低粘度な状態でも良好な非線形抵抗特性を発現できる新しい機能性材料を開発するという視点から、第2の粒子としてテトラポッド状のt-ZnOを配合した。テトラポッド状のt-ZnOの形状効果から、少量の添加量でs-ZnOを均一分散できる可能性が高いことが期待される。

試料は、s-ZnO 20 vol%の材料に、それぞれt-ZnOを1、5、10 vol%配合したものとした。図2.7には、s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : x vol%の試料を用いたV-I特性の測定結果を示す。図2.8には、s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : x vol%の試料での非線形指数値 $\alpha$ の比較を示す。s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : x vol%の試料では、t-ZnOを配合していない試料と比較して、大きい非線形指数を示した (t-ZnO; 1.0 vol%:  $\alpha = 5.88$ , 5.0 vol%:  $\alpha = 9.36$ , 10 vol%:  $\alpha = 9.89$ )。図2.9は、針状あるいはテトラポッド状のt-ZnO粒子が、s-ZnO粒子の間に、分散して存在している様子が確認された。試料の内部構造の観察により、粒子が均一分散している様子がわかった。したがって、t-ZnOは、s-ZnOどうしの導電パスの形成と、s-ZnO粒子を均一に分散させる役割を果たすと思われる。これは、t-ZnOが特殊なテトラポッド状をしているためであり、これによってt-ZnO粒子がs-ZnO粒子間に入り込みやすいと考えら

れる。図2.9は、t-ZnOを配合することにより、s-ZnO粒子の凝集が緩和され、より均一分散されている様子が確認できる (図2.5、s-ZnOのみを配合した試料との比較)。s-ZnOの凝集の度合いは、複合材料の電気特性に影響すると考えられる。表2.3および図2.10には、s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の絶縁破壊電界 (EBDF) の測定結果を示す。s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : 5 vol% および10 vol%配合した各試料の絶縁破壊電界 (EBDF) は、s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した試料の絶縁破壊電界 (EBDF) よりも大きくなった。絶縁破壊のメカニズムとしては、粒子の不均一分散によるものと考えられる。

余剰ジュール発熱と、これに伴う試料の温度上昇も、絶縁破壊の一因となりうる (図2.3および図2.7)。ただし本研究では、V-I測定終了後の試料が高温にまで発熱していなかったことから、確認試料の温度による上昇は大きくないと考えられる。さらに、本研究で用いた試料の膜厚は薄い (試料膜厚 : 105  $\mu\text{m}$  ~ 228  $\mu\text{m}$ ) 上に、+電極および-電極で挟まれている構成であることから、V-I測定中に生じた熱は、容易に拡散し、試料の温度上昇には寄与し難いと思われる。しかしながら、電気測定における試料の温度上昇の影響の詳細について、今後の研究でも検討を要する。

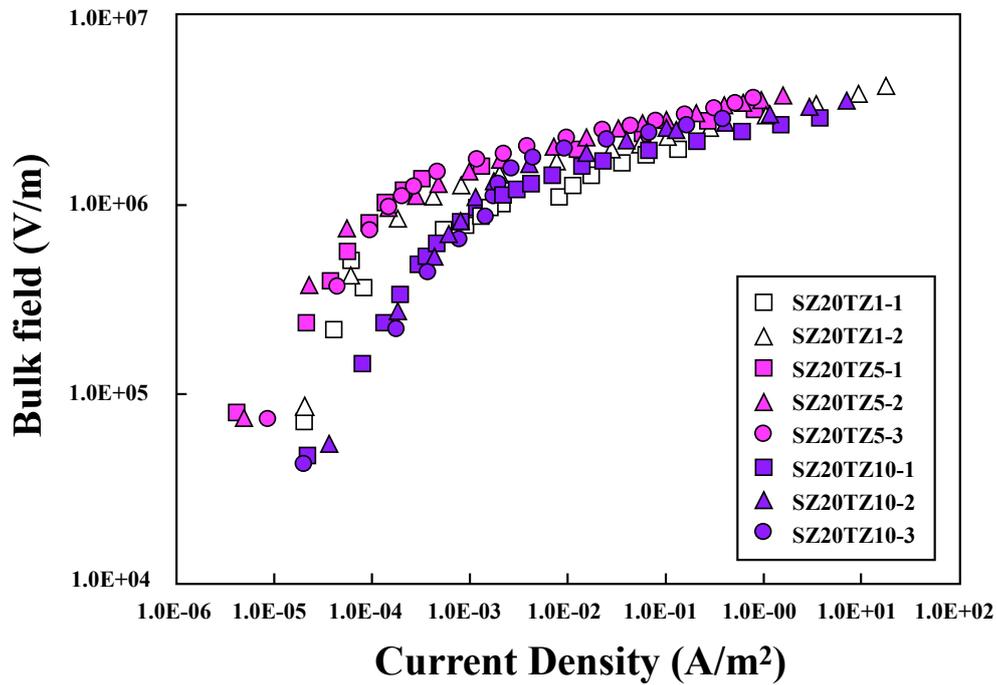


図2.7 s-ZnO : 20 vol%+t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の非線形抵抗特性

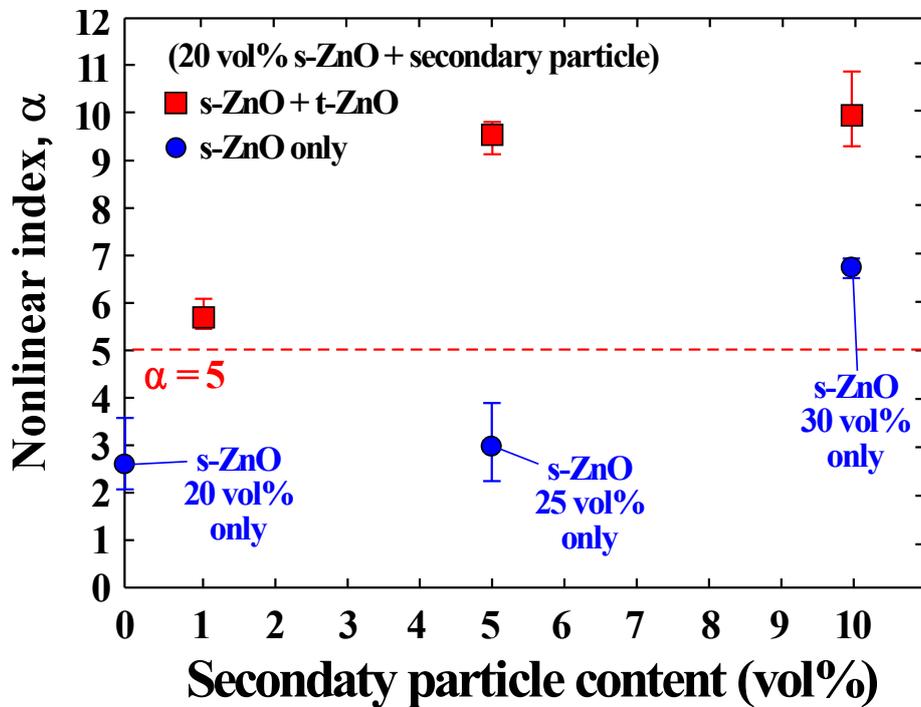
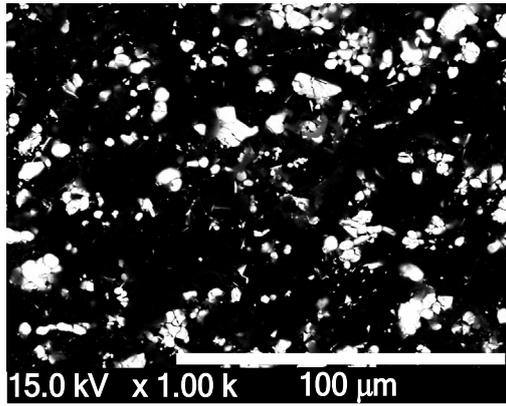
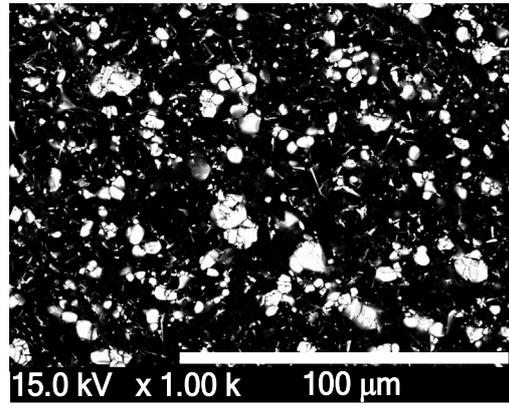


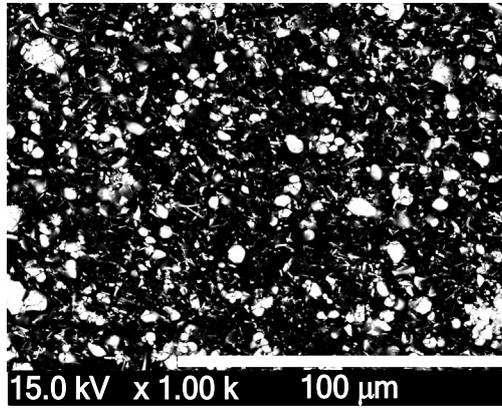
図2.8 s-ZnO : 20 vol%+t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の非線形指数 $\alpha$ の比較



SZ20TZ1 (s-ZnO: 20 vol%, t-ZnO: 1 vol%).



SZ20TZ5 (s-ZnO: 20 vol%, t-ZnO: 5 vol%).



SZ20TZ10 (s-ZnO: 20 vol%, t-ZnO: 10 vol%).

図2.9 s-ZnO : 20 vol%+t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の内部構造

表2.3 s-ZnO : 20 vol%+t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の絶縁破壊電界(EBDF)値

Sample Name	Sample thickness	Electric breakdown voltage (EBDV)		Electric breakdown field (EBDF)	
	Average Sample thickness (mm)	Data (V)	Ave. (V)	Data (V)	Ave. (V)
SZ20TZ1-1	0.105	70.0	117	0.667	1.04
SZ20TZ1-2	0.117	150		1.28	
SZ20TZ1-3	0.111	130		1.17	
SZ20TZ5-1	0.125	400	457	3.20	3.48
SZ20TZ5-2	0.133	500		3.76	
SZ20TZ5-3	0.135	470		3.48	
SZ20TZ10-1	0.208	600	633	2.88	3.10
SZ20TZ10-2	0.183	650		3.55	
SZ20TZ10-3	0.227	650		2.86	

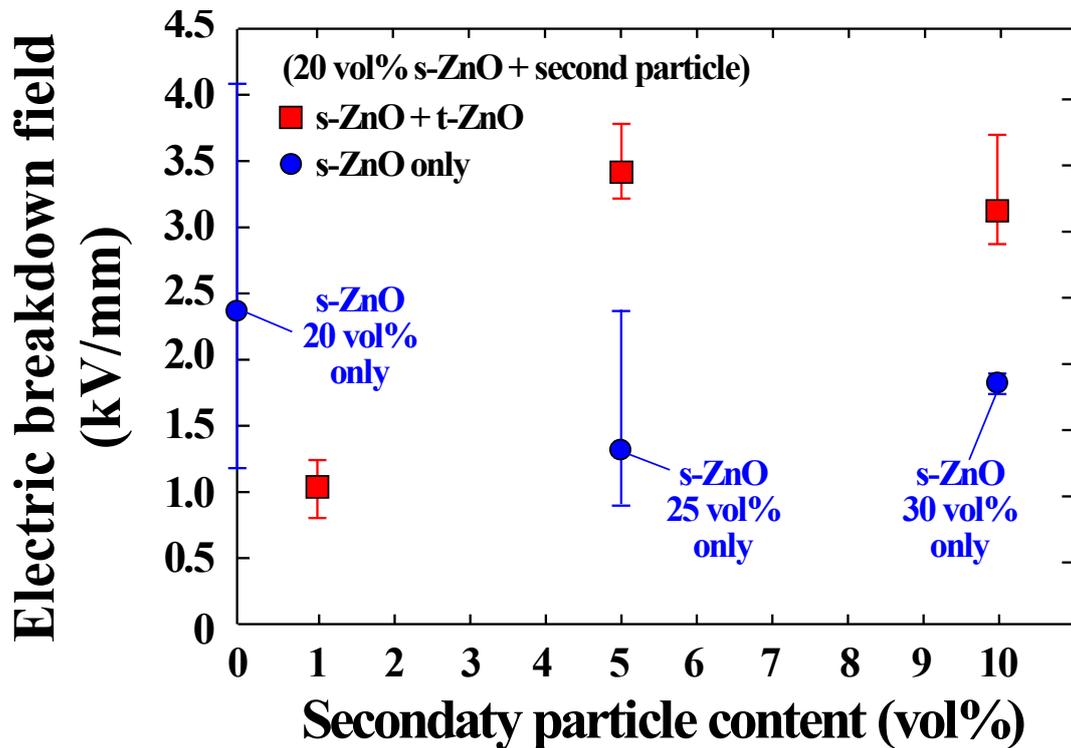


図2.10 s-ZnO : 20 vol%+t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の絶縁破壊電界 (EBDF)

### 2.3.2 マイクロ酸化亜鉛粒子のウレタン樹脂複合系

マイクロ酸化亜鉛粒子 (s-ZnO) をウレタン樹脂に複合した場合についても評価した。なおウレタン樹脂は、硬化剤の配合量によって硬化後の樹脂表面のベタツキに差が出ることから、ウレタン樹脂用硬化剤の配合量を、5.4 g、6.3 g、7.2 gと振って評価した。表2.4にはs-ZnO + ウレタン樹脂の試料の配合比と非線形指数 $\alpha$ を、図2.11にはs-ZnO + ウレタン樹脂の試料のV-I特性 (硬化剤比較) を、図2.12にはs-ZnO + ウレタン樹脂の試料のV-I特性 (s-ZnO配合量の比較) を、図2.13にはs-ZnO + ウレタン樹脂の試料の非線形指数 $\alpha$ の比較を、図2.14には非線形指数 $\alpha$ のエポキシ/ウレタンでの比較 (s-ZnO : 30 vol%配合) を、それぞれ示す。

ウレタン樹脂用硬化剤の最適配合量は、ウレタン樹脂主剤 : 10 gに対して、5.4 gであった (表2.4、図2.11、図2.13)。またs-ZnO : 40 vol % (ウレタン硬化剤 : 5.4 g) の試料において、大きな非線形指数 $\alpha$ を示した(図2.12)。また、s-ZnO : 30 vol% を配合した試料の比較では、ウレタン樹脂のほうがエポキシ樹脂よりも大きな非線形抵抗特性 (大きな非線形指数 $\alpha$ ) を示した (図2.14)。これは、ウレタン樹脂の柔軟性によって、V-I特性測定時の電極の挟み込みにより樹脂が可逆的に変形し、粒子間距離が狭くなったことによると思われる。

表2.4 s-ZnO + ウレタン樹脂の試料の配合比と非線形指数 $\alpha$   
 (樹脂主剤は10 gで統一、s-ZnO + エポキシ樹脂については再掲)

Sample Name	Sample composition			Nonlinear index, $\alpha$	
	s-ZnO content	Matrix resin (Urethane hardner content)	Sample thickness (mm)	Calc.	Ave.
U-SZ30 (H5.4)-1	30 vol% (69 wt%)	Urethane resin (Hardner : 5.4 g)	0.109	8.68	8.54
U-SZ30 (H5.4)-2			0.106	8.51	
U-SZ30 (H5.4)-3			0.115	8.43	
U-SZ30 (H6.3)-1	30 vol% (69 wt%)	Urethane resin (Hardner : 6.3 g)	0.115	5.94	6.78
U-SZ30 (H6.3)-2			0.123	5.17	
U-SZ30 (H6.3)-3			0.115	9.21	
U-SZ30 (H7.2)-1	30 vol% (69 wt%)	Urethane resin (Hardner : 7.2 g)	0.098	5.23	5.78
U-SZ30 (H7.2)-2			0.096	4.71	
U-SZ30 (H7.2)-3			0.104	7.41	
U-SZ40 (H5.4)-1	40 vol% (78 wt%)	Urethane resin (Hardner : 5.4 g)	0.125	13.3	11.6
U-SZ40 (H5.4)-2			0.144	14.3	
U-SZ40 (H5.4)-3			0.095	7.14	
SZ30-1 (cf.) SZ30-2 (cf.) SZ30-3 (cf.)	30 vol% (69 wt%)	Epoxy resin	0.160	6.84	6.72
			0.228	6.69	
			0.191	6.63	
SZ40-1 (cf.) SZ40-2 (cf.) SZ40-3 (cf.)	40 vol% (78 wt%)	Epoxy resin	0.181	10.5	10.4
			0.177	9.60	
			0.111	11.1	

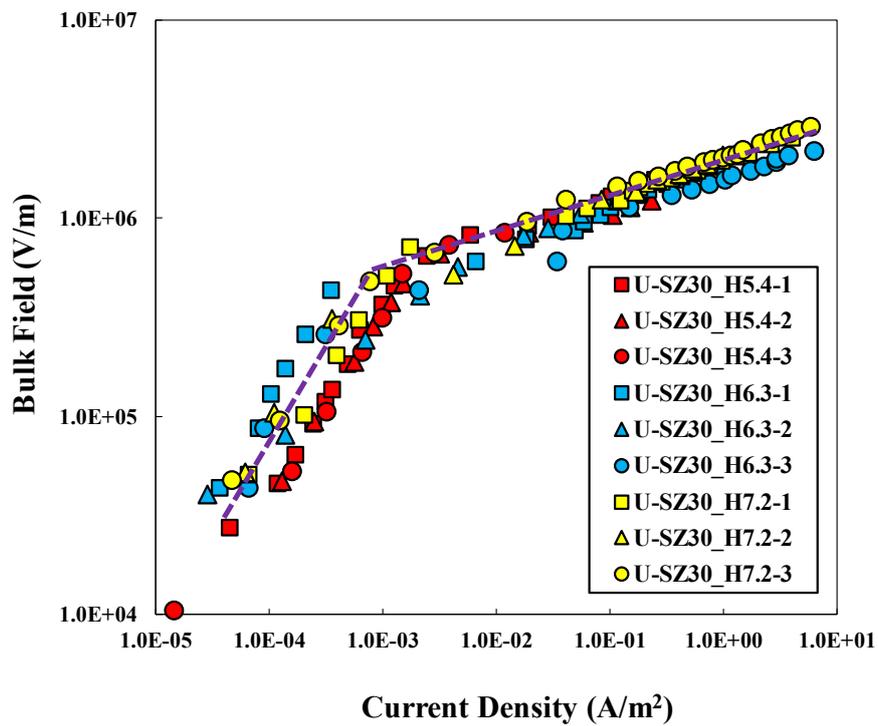


図2.11 s-ZnO + ウレタン樹脂の試料のV-I特性 (硬化剤比較)

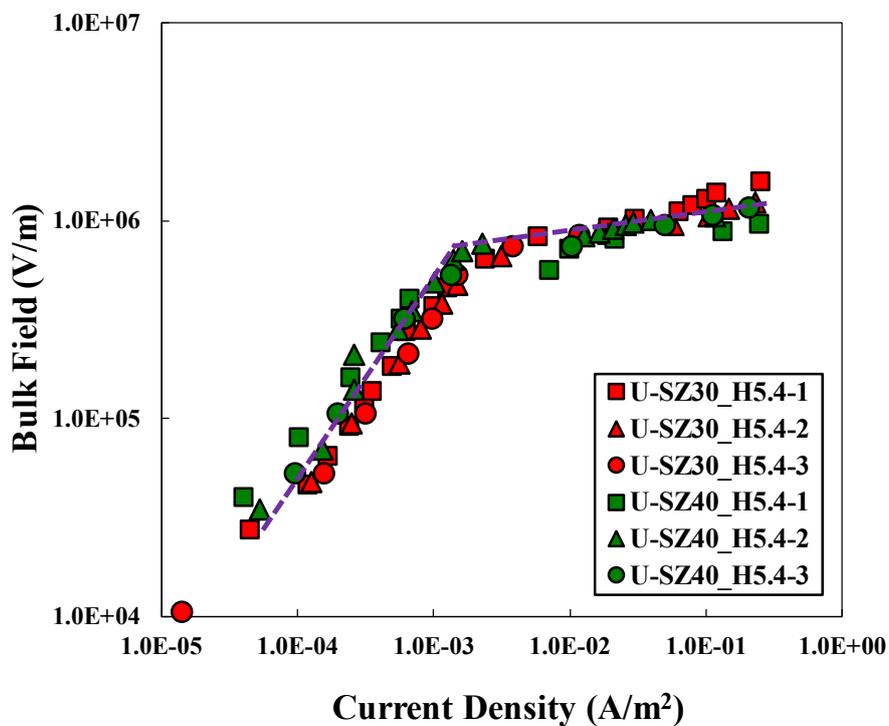


図2.12 s-ZnO + ウレタン樹脂の試料のV-I特性 (s-ZnO配合量の比較)

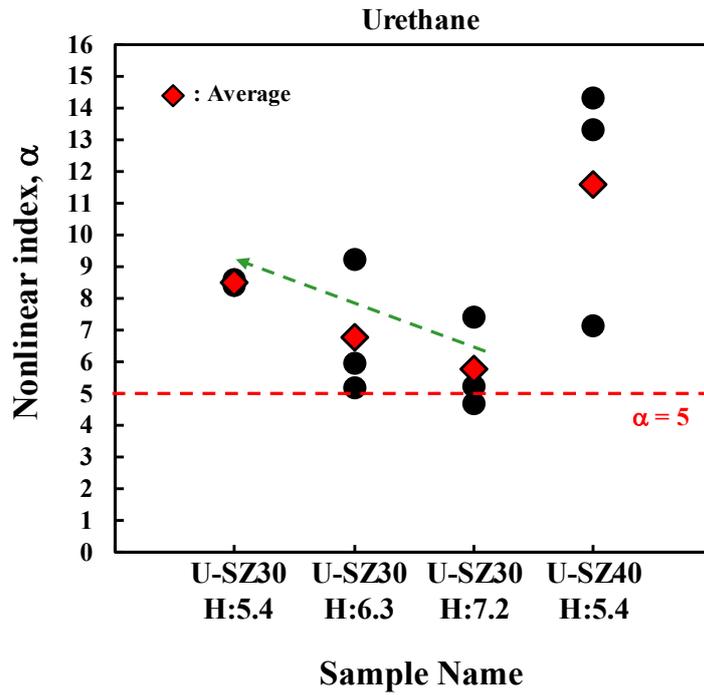


図2.13 s-ZnO + ウレタン樹脂の試料の非線形指数 $\alpha$ の比較

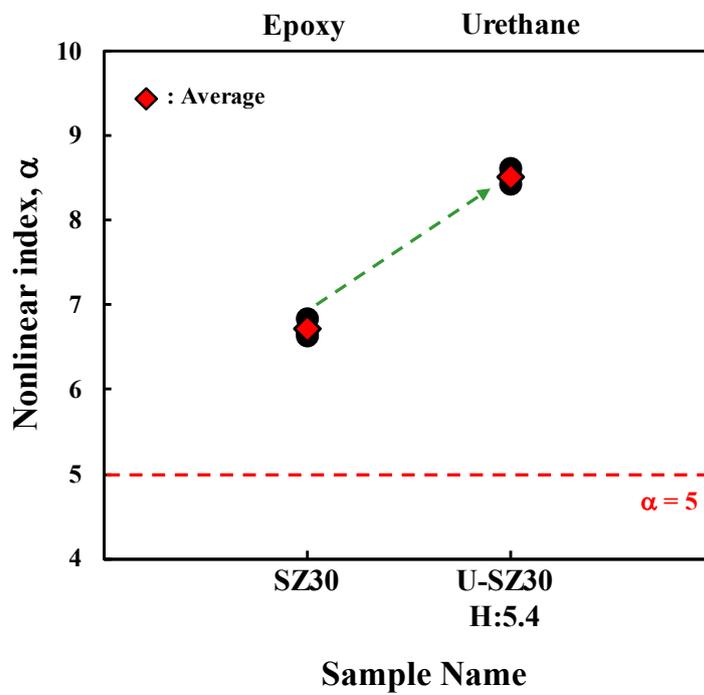


図2.14 非線形指数 $\alpha$ のエポキシ／ウレタンでの比較 (s-ZnO : 30 vol%配合)

### 2.3.3 ナノ酸化亜鉛粒子のエポキシ樹脂複合系

ナノ酸化亜鉛粒子として、F1ナノZnO (平均粒径：100 nm) およびF2ナノZnO (平均粒径：70.0 nm) をそれぞれエポキシ樹脂に配合した試料について、V-I特性を測定した。表2.5にはF1ナノZnOおよびF2ナノZnO配合量と非線形指数 $\alpha$ を、図2.15にはF1ナノZnO配合量とV-I特性を、図2.16にはF2ナノZnO配合量とV-I特性を、図2.17にはF1ナノZnOおよびF2ナノZnO配合量と非線形指数 $\alpha$ を、図2.18にはF1ナノZnO配合試料およびF2ナノZnO配合試料の断面SEM像を、それぞれ示す。

F1ナノZnOおよびF2ナノZnOでは、それぞれ15 vol%配合した試料で、最も良好な非線形抵抗特性 (大きな非線形指数 $\alpha$ ) が得られた (表2.5、図2.15、図2.16)。これより、粒径100  $\mu\text{m}$  (F1ナノZnO) および粒径70.0  $\mu\text{m}$  (F2ナノZnO) のナノ酸化亜鉛粒子の場合、15 vol%で大きな非線形指数 $\alpha$ が得られることがわかる。このことから、ZnOにナノオーダーの平均直径の粒子を用いることで、マイクロオーダーのZnOの場合 (s-ZnO : 30 vol%) と比較して、少量の配合量で大きな非線形抵抗特性が得られることを見出した。ただし、非線形指数 $\alpha$ としてのバラツキは大きかった (図2.17)。また、F1ナノZnOおよびF2ナノZnOは、試料内で均一分散していることがわかった (図2.18)。

表2.5 F1ナノZnOおよびF2ナノZnO配合量と非線形指数 $\alpha$

Sample Name	Sample composition		Nonlinear index, $\alpha$	
	nano ZnO content	Sample thickness (mm)	Calc.	Ave.
F1N5-1 F1N5-2 F1N5-3	F1 nano ZnO 5 vol% (21 wt%)	0.092 0.102 0.103	2.97 3.61 2.46	3.01
F1N10-1 F1N10-2 F1N10-3	F1 nano ZnO 10 vol% (36 wt%)	0.110 0.111 0.148	4.38 3.63 4.13	4.05
F1N15-1 F1N15-2 F1N15-3	F1 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.139 0.112 0.112	5.15 1.76 9.47	5.46
F2N5-1 F2N5-2 F2N5-3	F2 nano ZnO 5 vol% (21 wt%)	0.135 0.109 0.133	2.06 4.97 2.57	3.20
F2N10-1 F2N10-2 F2N10-3	F2 nano ZnO 10 vol% (36 wt%)	0.122 0.121 0.109	3.12 2.33 5.22	3.56
F2N15-1 F2N15-2 F2N15-3	F2 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.130 0.138 0.114	4.84 4.96 13.1	7.63

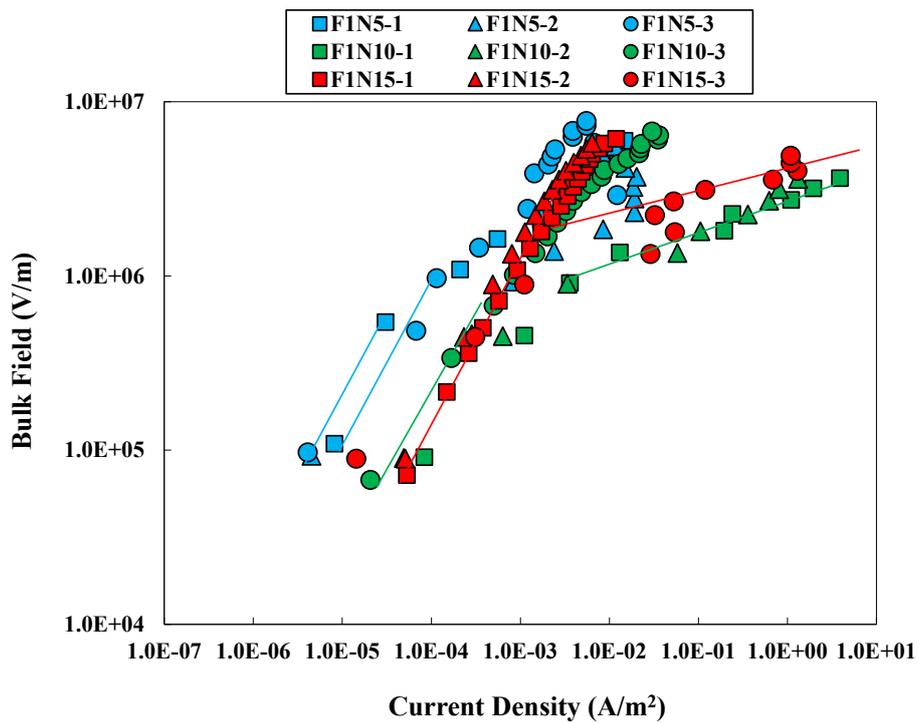


図2.15 F1ナノ ZnO配合量とV-I特性

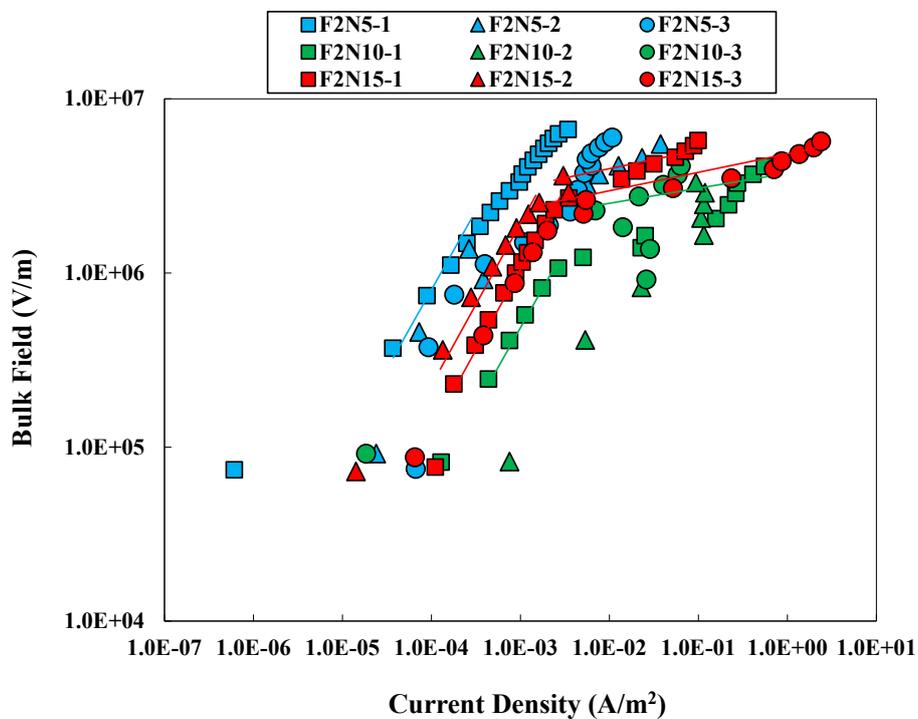


図2.16 F2ナノ ZnO配合量とV-I特性

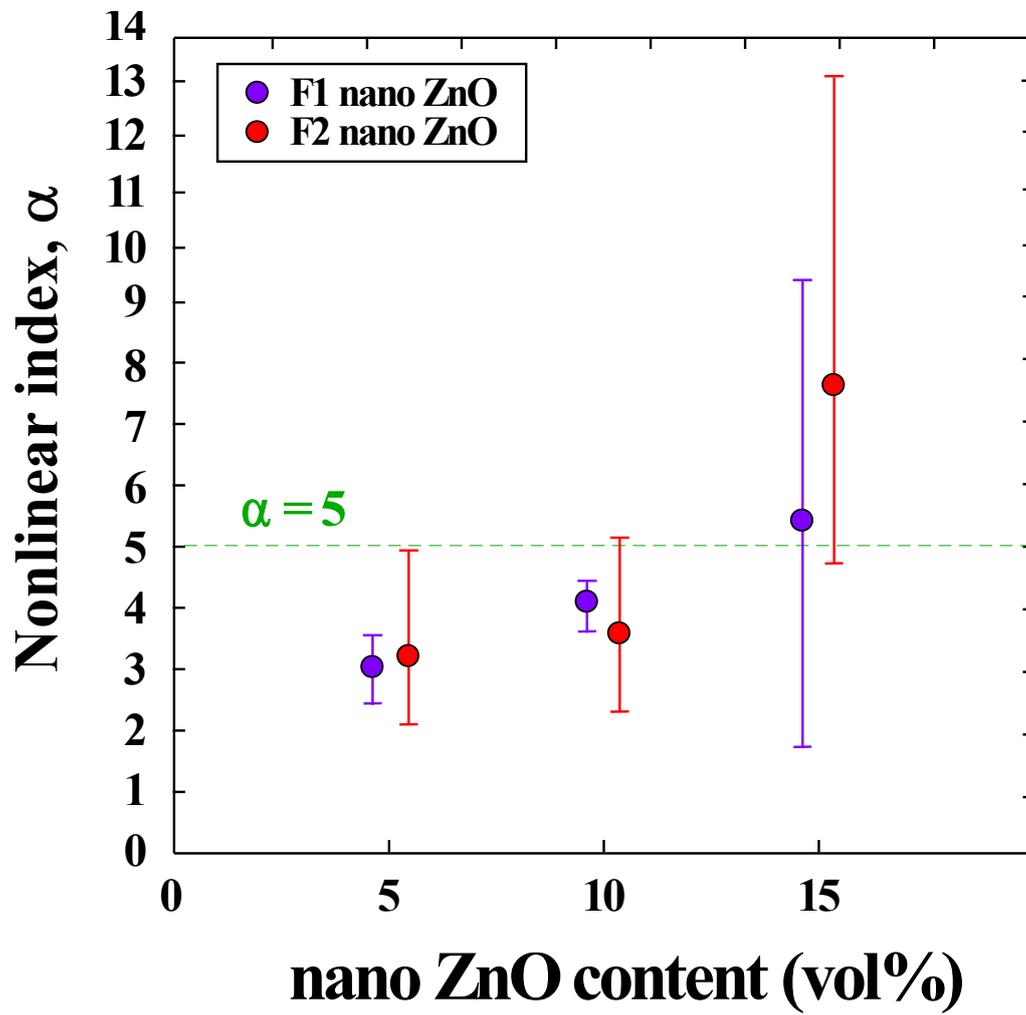
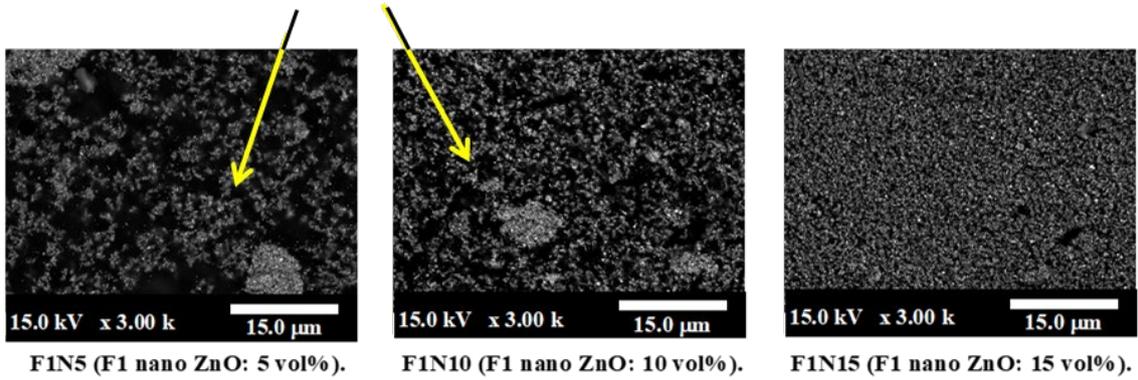


図2.17 F1ナノZnOおよびF2ナノZnO配合量と非線形指数 $\alpha$

## F1ナノZnO



## F2ナノZnO

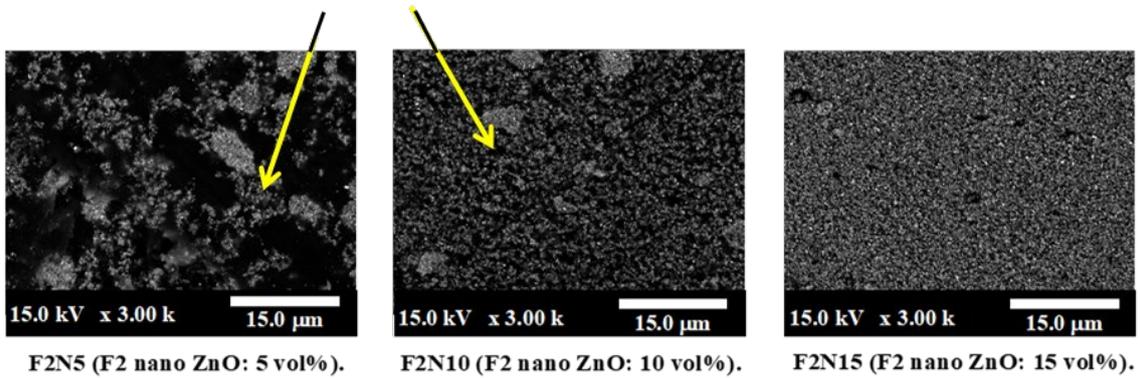


図2.18 F1ナノZnO配合試料およびF2ナノZnO配合試料の断面SEM像

また、F1ナノZnOおよびF2ナノZnOをそれぞれ配合した試料の膜厚依存性について調査した。表2.6にはF1ナノZnOおよびF2ナノZnO配合試料における膜厚と非線形指数 $\alpha$ を、図2.19にはV-I特性と試料膜厚の比較 (F1ナノZnO) を、図2.20にはV-I特性と試料膜厚の比較 (F2ナノZnO) を、図2.21にはF1ナノZnOおよびF2ナノZnO試料における膜厚と非線形指数 $\alpha$ を、図2.22にはF1ナノZnOおよびF2ナノZnO試料の断面SEM像 (膜厚比較) を、それぞれ示す。

試料膜厚は、約120～130  $\mu\text{m}$ が好適であることがわかった (表2.6、図2.19、図2.20、図2.21) 。また、試料ごとの特性バラツキが大きいことがわかった (図2.21) 。各ナノZnOの粒子自体は試料内で均一分散していることから (図2.22) 、粒子がナノサイズであることにより、導電パスを形成するナノZnOの粒子数が多くなることが原因で、導電パス形成有無によるバラツキ生じ、これが非線形抵抗特性のバラツキにつながっていると考察される。

表2.6 F1ナノZnOおよびF2ナノZnO配合試料における膜厚と非線形指数 $\alpha$

Sample Name	Sample composition		Nonlinear index, $\alpha$	
	nano ZnO content	Sample thickness (mm)	Calc.	Ave.
F1N15-1_thin	F1 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.065	7.84	4.96
F1N15-2_thin		0.077	2.33	
F1N15-3_thin		0.083	4.72	
F1N15-1_middle	F1 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.139	5.15	5.46
F1N15-2_middle		0.112	1.76	
F1N15-3_middle		0.112	9.47	
F1N15-1_thick	F1 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.190	3.68	3.59
F1N15-2_thick		0.195	4.64	
F1N15-3_thick		0.206	2.45	
F2N15-1_thin	F2 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.057	2.69	3.13
F2N15-2_thin		0.073	2.42	
F2N15-3_thin		0.060	4.27	
F2N15-1_middle	F2 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.130	4.84	7.63
F2N15-2_middle		0.138	4.96	
F2N15-3_middle		0.114	13.1	
F2N15-1_thick	F2 nano ZnO 15 vol% (47 wt%)	0.212	6.03	6.64
F2N15-2_thick		0.202	11.0	
F2N15-3_thick		0.203	2.87	

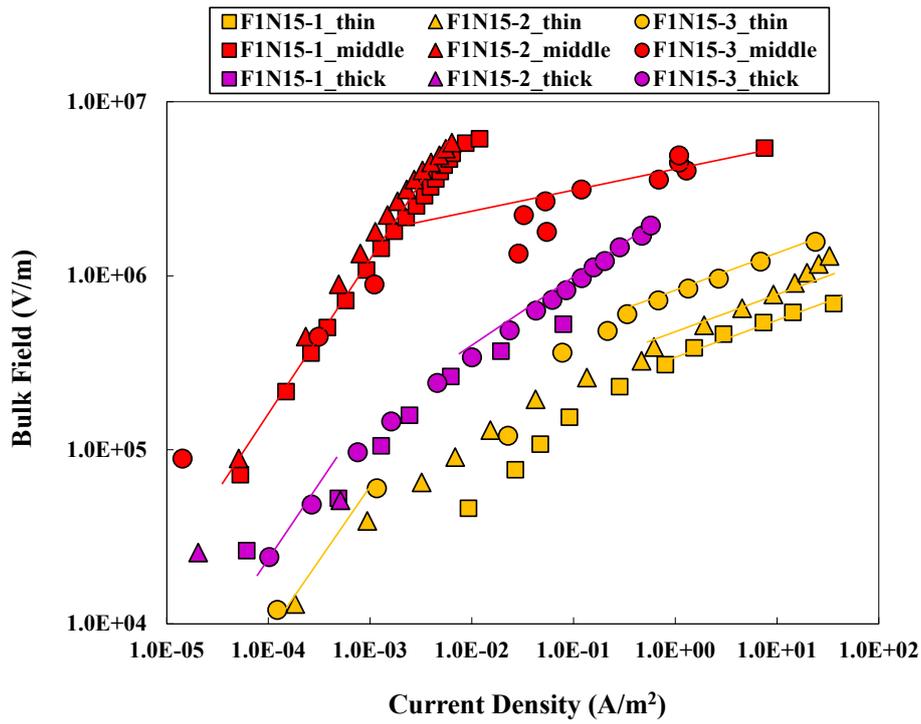


図2.19 V-I特性と試料膜厚の比較 (F1ナノZnO)

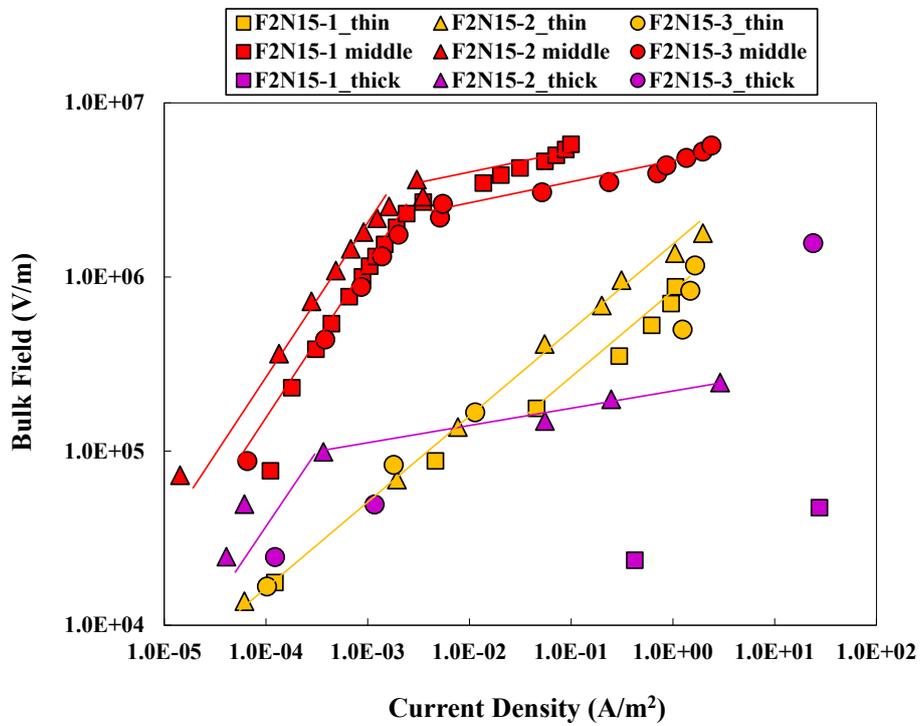


図2.20 V-I特性と試料膜厚の比較 (F2ナノZnO)

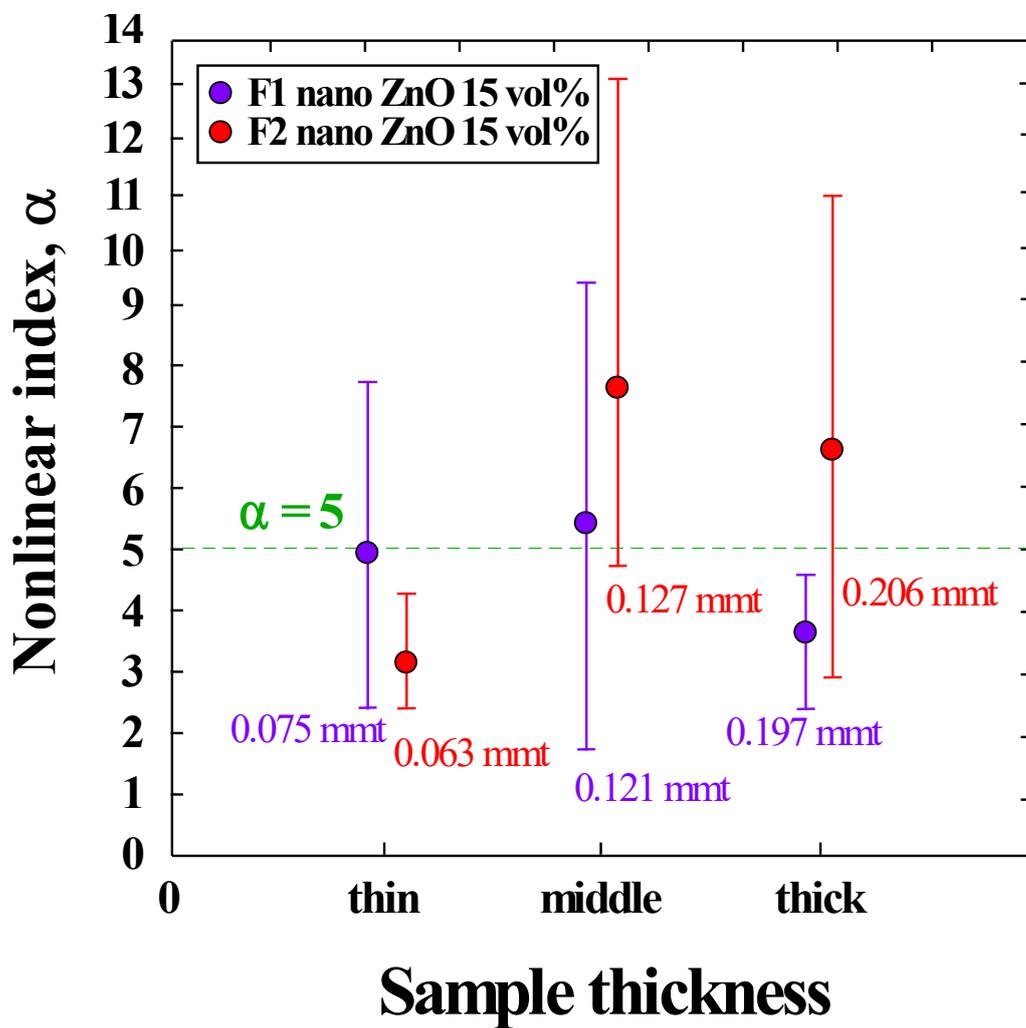
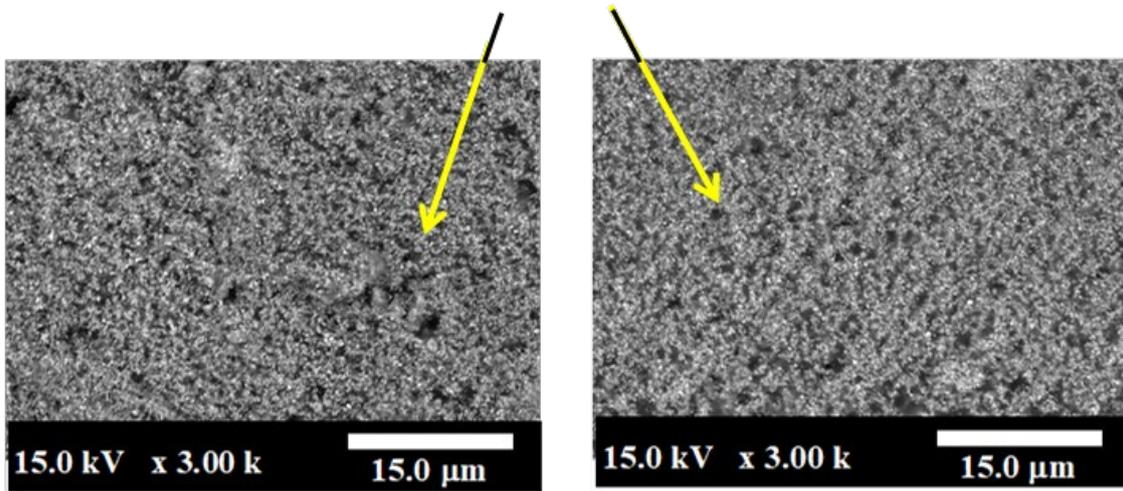


図2.21 F1ナノZnOおよびF2ナノZnO試料における膜厚と非線形指数 $\alpha$

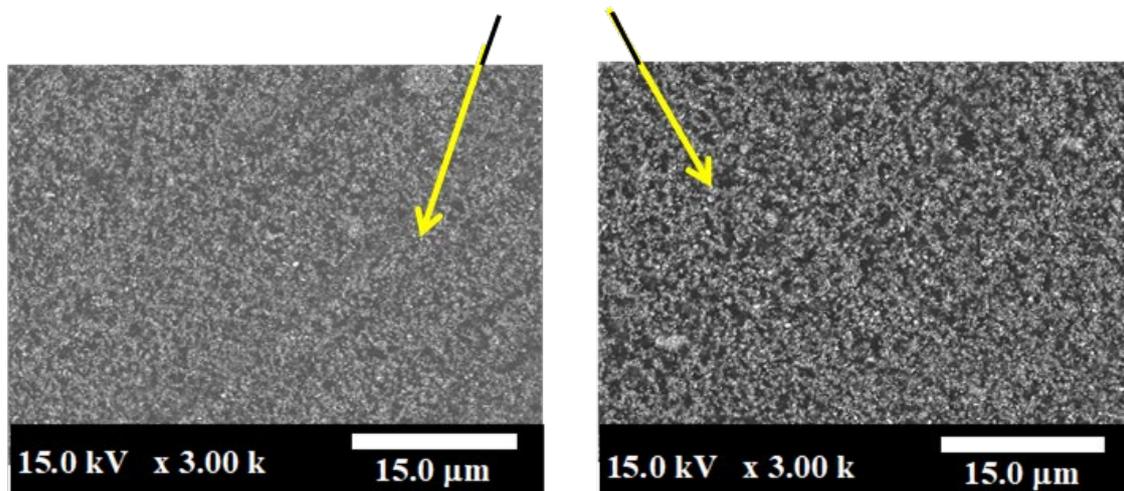
## F1ナノZnO



**F1N15\_thin**  
(F1 nano ZnO: 15 vol%, thin).

**F1N15\_thick**  
(F1 nano ZnO: 15 vol%, thick).

## F2ナノZnO



**F2N15\_thin**  
(F2 nano ZnO: 15 vol%, thin).

**F2N15\_thick**  
(F2 nano ZnO: 15 vol%, thick).

図2.22 F1ナノ ZnOおよびF2ナノ ZnO試料の断面SEM像 (膜厚比較)

## 2.4 粒子間距離計算

良好な導電パス (パーコレーションパス) 形成のために必要な粒子間距離を明確化するため、およびSEMによる粒子間距離の観察結果(実測値)と粒子均一分散系の粒子間距離計算結果(計算値)の一致を評価した。具体的には、s-ZnOを模擬した直径 $12\ \mu\text{m}$ の粒子の均一分散系での平均粒子間距離の計算と、SEM観察結果を用いたs-ZnO粒子の平均粒子間距離の測定を行った。図2.23には、粒子間距離計算の模式図を示す。

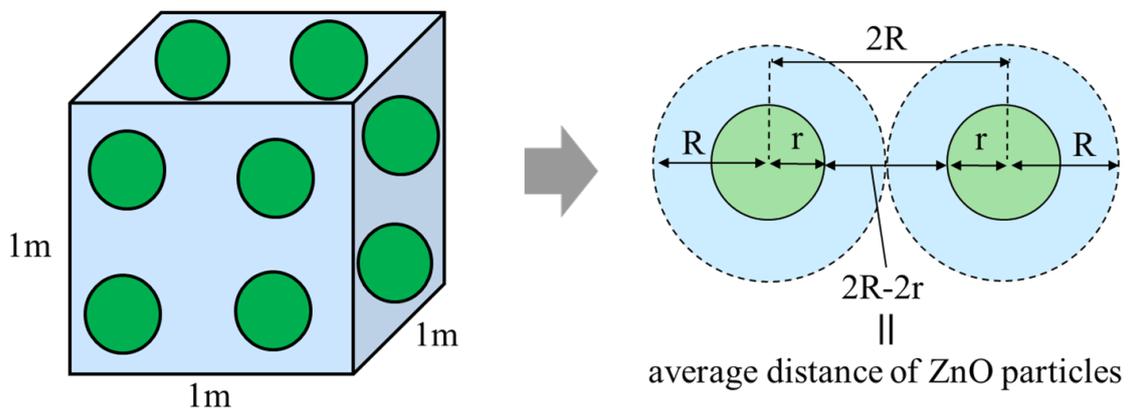


図2.23 粒子間距離計算の模式図

まず、s-ZnOを模擬した直径 $12\ \mu\text{m}$ の粒子の均一分散系での平均粒子間距離の計算について、以下に示す。直径 $12\ \mu\text{m}$  (s-ZnOを想定した直径) の粒子の均一分散系では、平均粒子間距離は、体積分率と平均粒子直径から求められる。計算手法を以下に説明する。まず $1\ \text{m}^3$ の樹脂複合材料の立方体を仮定すると、粒子 : 1

vol%配合の場合、同粒子の占有体積は同立方体中で $0.01 \text{ m}^3$ となる。同立方体中 $1 \text{ m}^3$ に含まれる粒子数を $N$ とする。この時、各粒子の占有体積 $V$ は $N^{-1}$ となる。直径 $r$ の粒子（ここでは $12 \text{ }\mu\text{m}$ の球）1つが、占有体積 $V$ の中で示す占有体積を $V_0$ （半径 $R$ ）とすると、 $V_0$ の半径 $R$ は $3/(4*3.1416))^{(1/3)}$ の式から算出できる。これにより、粒子間距離は、 $2R-2r$ と算出できる（ここでは、 $r = 12 \text{ }\mu\text{m}$ ）。

図2.24には直径 $12 \text{ }\mu\text{m}$ の粒子の均一分散系における平均粒子間距離の計算結果を示す。図2.24より、平均粒子間距離は、それぞれ $8.52 \text{ }\mu\text{m}$  (20 vol%)、 $5.93 \text{ }\mu\text{m}$  (30 vol%)、および $4.29 \text{ }\mu\text{m}$  (40 vol%) となった。

次に、SEM観察結果を用いたs-ZnO粒子の平均粒子間距離の測定について、以下に説明する。s-ZnO粒子の平均粒子間距離は、SEM像を用いて、並行方向に3本、垂直方向に3本の、計6本において計測した（図2.25）。図2.26には、s-ZnOのみを配合した試料の、各粒子配合量における平均粒子間距離の測定結果を示す。その結果、s-ZnOのみを配合した試料での平均粒子間距離は、それぞれ $21.9 \text{ }\mu\text{m}$  (10 vol%)、 $15.6 \text{ }\mu\text{m}$  (20 vol%)、 $5.75 \text{ }\mu\text{m}$  (30 vol%)、 $4.14 \text{ }\mu\text{m}$  (40 vol%) となった（図2.26）。一方、s-ZnOおよびt-ZnOを共に配合した材料では、s-ZnOの平均粒子間距離は、それぞれ $9.78 \text{ }\mu\text{m}$  (20 vol% s-ZnO + 1 vol% t-ZnO)、 $4.70 \text{ }\mu\text{m}$  (20 vol% s-ZnO + 5 vol% t-ZnO)、 $3.26 \text{ }\mu\text{m}$  (20 vol% s-ZnO + 10 vol% t-ZnO)となった（図2.27）。これらの結果は、s-ZnOのみを配合した試料の場合（ $15.6 \text{ }\mu\text{m}$ ）と比較して、s-ZnO

の粒子間距離が短くなった。すなわち、s-ZnOの平均粒子間距離は、t-ZnOの配合によって、より短くなることがわかった。

一般に、絶縁破壊なく粒子間で導電パス（電気伝導路、トンネリングパス）が生じるためには、粒子間に印加される電界が20～160 kV/mmである必要がある。

<sup>(1)</sup> s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : 10 vol%の試料では、非線形性が発現した際に印加された電圧はおおよそ150 Vであった。すなわち、試料の厚さ方向に印加された電界は、1.50 kV/mmであり、粒子間では26.1 kV/mm (s-ZnO : 30 vol%) となることから導電パスが形成されている可能性が高く、これにより非線形抵抗特性の発現に寄与していると推察される。

また、マイクロZnOをウレタン樹脂に配合した系では、既述の図2.24および2.26と同様に考えることができる。

そして、ナノZnOを配合した系でも粒子間距離計算を行った。図2.28には、F1ナノZnOを模擬した粒径0.10  $\mu\text{m}$  (100 nm) の粒子の均一分散系、およびF2ナノZnOを模擬した0.07  $\mu\text{m}$  (70.0 nm) の粒子の均一分散系での粒子間距離計算結果を示す。その結果、F1ナノZnOを模擬した粒径0.10  $\mu\text{m}$  (100 nm) の粒子を配合した系の平均粒子径の計算結果は 0.171  $\mu\text{m}$  (5 vol%)、0.115  $\mu\text{m}$  (10 vol%)、および0.088  $\mu\text{m}$  (15 vol%)となった。一方、F2ナノZnOを模擬した粒径0.07  $\mu\text{m}$  (70.0 nm) の粒子を配合した系の平均粒子径は 0.120  $\mu\text{m}$  (5 vol%)、0.081  $\mu\text{m}$  (10 vol%)、お

よび $0.062\ \mu\text{m}$  (15 vol%)となった。これらの結果から、F1ナノZnOを模擬した粒径 $0.10\ \mu\text{m}$  (100 nm) の粒子間には、100 Vの電圧印加時において、1.23 MV/mm、F2ナノZnOを模擬した粒径 $0.07\ \mu\text{m}$  (70.0 nm) の粒子間には1.61MV/mmの電界が印加されていることがわかった。既述の通り、絶縁破壊なく粒子間で導電パスが形成されるためには、粒子間に印加される電界が20~160 kV/mmである必要があるが、ナノZnO配合系においても、十分にこの電界を上回ることから、導電パスが形成されうるといえ、非線形抵抗特性の発現に寄与したと考察される。

第2章の酸化亜鉛粒子配合系に関し、s-ZnOについては粒度分布測定を行った。粒度分布測定の結果については、第4章「電気伝導現象 (メカニズム) の検証」にて言及する。

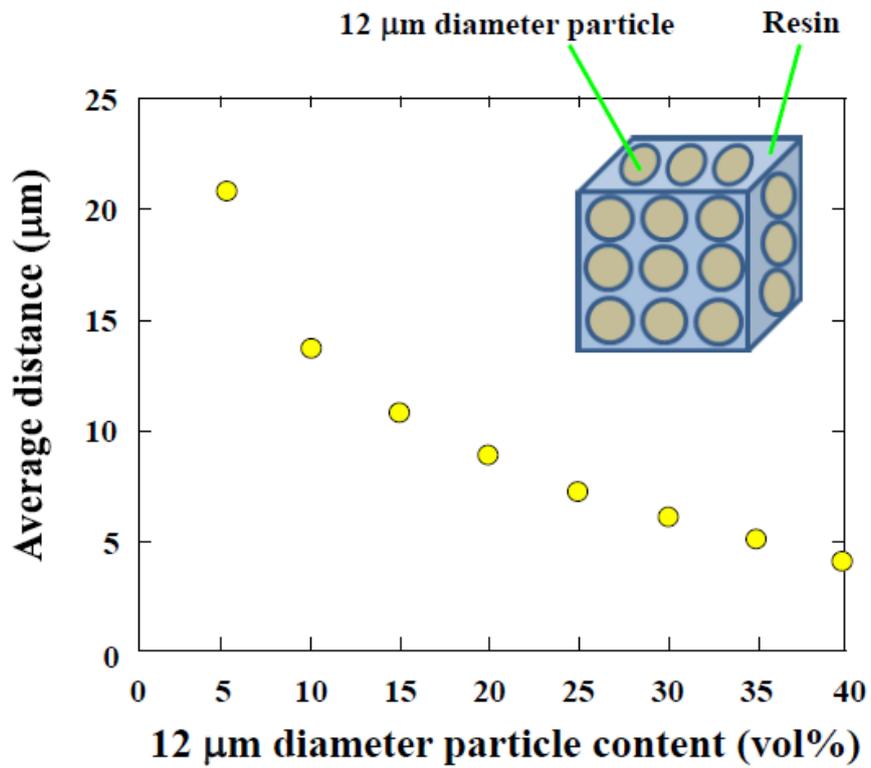


図2.24 直径12  $\mu\text{m}$ の粒子の均一分散系における平均粒子間距離 (s-ZnOを想定)

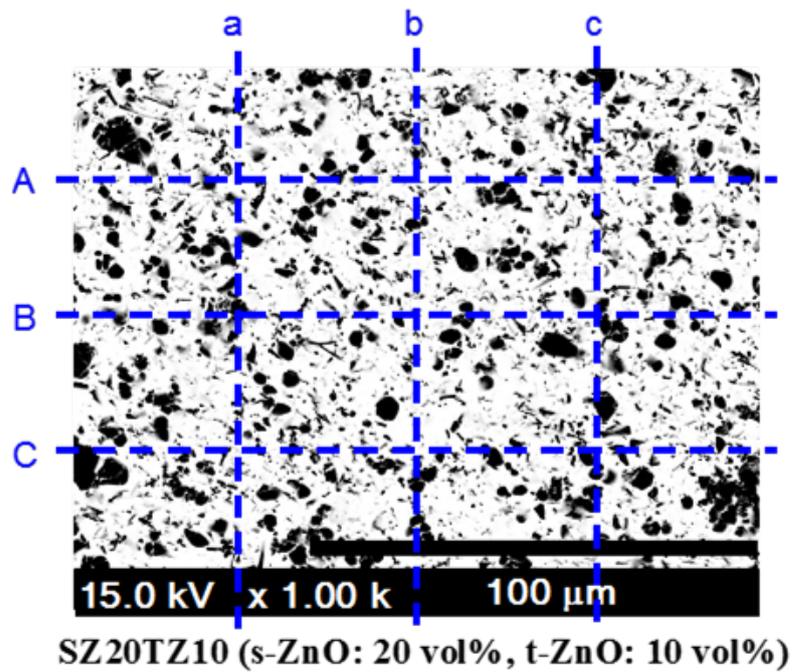


図2.25 SEM像の白黒反転図 (s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : 10 vol%配合試料)

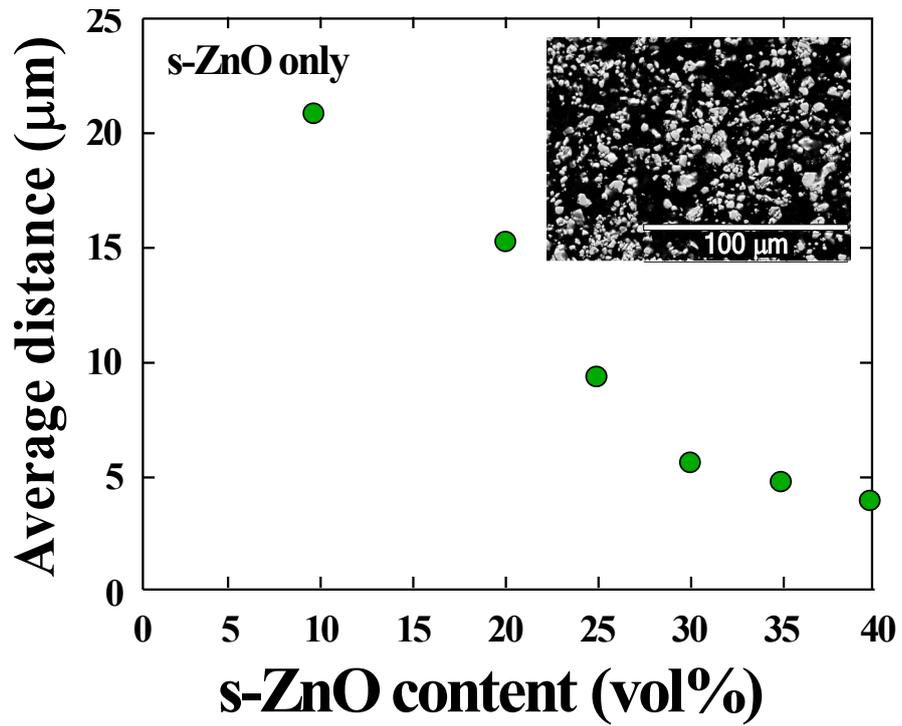


図2.26 s-ZnOのみを配合した試料の平均粒子間距離の測定結果 (観察倍率：×1.0 k)

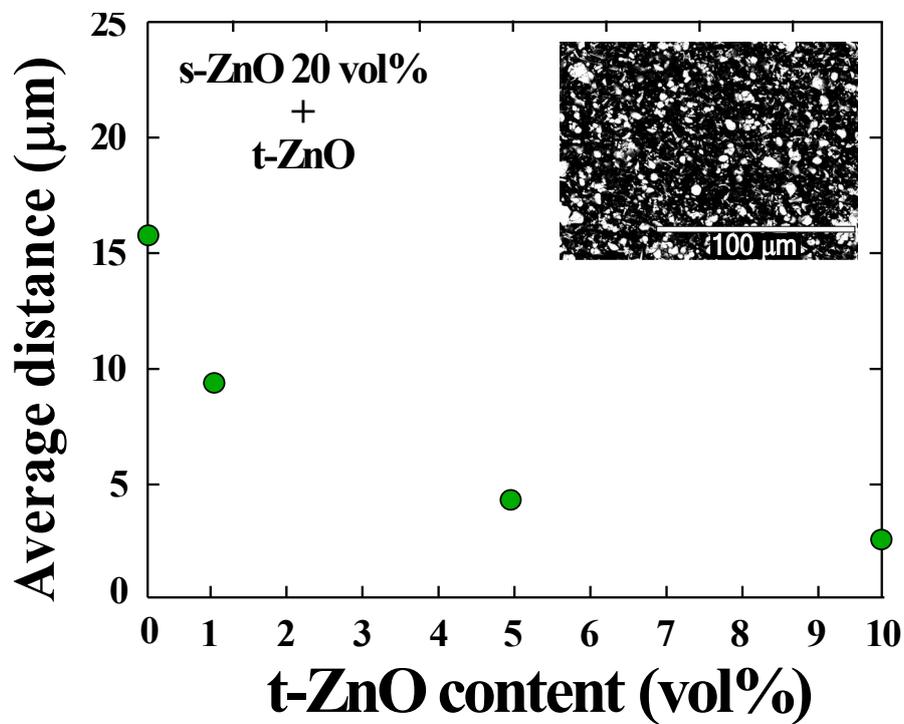


図2.27 s-ZnO : 20 vol% + t-ZnOの各試料の平均粒子間距離の測定結果 (観察倍率：×1.0 k)

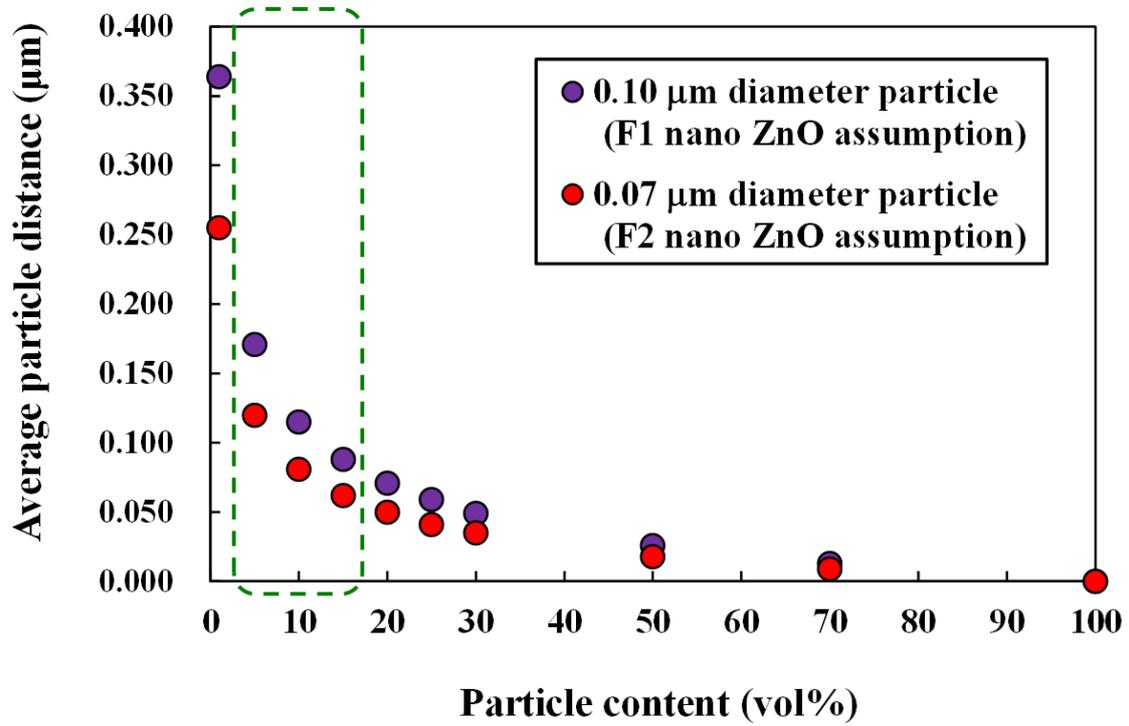


図2.28 粒径0.10 μmおよび0.07 μmの粒子の均一分散系における粒子間距離の計算結果

## 2.5 本章のまとめ

本章では、酸化亜鉛粒子配合系の非線形抵抗材料について検討した。

まず酸化亜鉛粒子単一系(不定形酸化亜鉛:s-ZnOのみを配合したエポキシ樹脂硬化物)について、酸化亜鉛粒子の配合量依存性を研究した。その結果、s-ZnO : 30 vol%の場合に非線形抵抗特性が大きく変化し、35 vol%の時に最大となった(30 vol% :  $\alpha = 2.91$ , 35 vol% :  $\alpha = 6.72$ , 40 vol% :  $\alpha = 11.3$ )。これは、パーコレーション理論で記述できる電気伝導率が、パーコレーション閾値で大きく変化したことを示している。また絶縁破壊電界 (EBDF) は、35 vol%で最大となった(35 vol% : EBDF = 2.51 kV/mm)。

次いで、酸化亜鉛粒子複合系(不定形酸化亜鉛 : s-ZnO + テトラポッド状ZnO : t-ZnOを配合したエポキシ樹脂硬化物)について、t-ZnO配合による効果を研究した。その結果、s-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : x vol%の試料では、t-ZnOを配合していない試料と比較して、大きい非線形指数を示した (s-ZnO: 20 vol% + t-ZnO; 1.0 vol%:  $\alpha = 5.88$ , 5.0 vol%:  $\alpha = 9.36$ , 10 vol%:  $\alpha = 9.89$ )。また絶縁破壊電界(EBDF)は、t-ZnO: 5 vol%配合時に最大となった(s-ZnO: 20 vol% + t-ZnO; 5.0 vol%: EBDF = 3.48 kV/mm)。これらの結果は、粒子間距離との関連が示唆された。

また、マイクロ酸化亜鉛粒子 (s-ZnO) をウレタン樹脂に複合した場合については、s-ZnO : 30 vol%の系において、ウレタン樹脂のほうがエポキシ樹脂よりも

良好な非線形抵抗特性を示すことがわかった。

そして、ナノ酸化亜鉛粒子として、F1ナノZnOおよびF2ナノZnOをそれぞれエポキシ樹脂に配合した試料について、非線形抵抗が発現するためのパーコレーション閾値は、15 vol%であることがわかった。また非線形抵抗特性と膜厚との関連も見られた。さらに粒子間距離計算の結果、F1ナノZnOを模擬した粒径0.10  $\mu\text{m}$  (100 nm) の粒子間には、100 Vの電圧印加時において、1.23 MV/mm、F2ナノZnOを模擬した粒径0.07  $\mu\text{m}$  (70.0 nm) の粒子間には1.61 MV/mmの電界が印加されており、十分に導電パスが形成されうることを見出した。

## 2.6 参考文献 (第2章)

- (1) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Mizutani : “Negative-resistance device using organic-dye-doped polymer films”, Thin Solid Films., No. 327, pp. 545-549 (1998)

## 第 3 章

### 磁性粒子配合系の非線形抵抗材料

#### 3.1 まえがき

本章では、磁性材料として3種類の磁性粒子を配合したエポキシ樹脂硬化物について述べる。前述の通り、本研究では、非線形抵抗材料を構成する粒子として、磁性粒子に着目した。磁性粒子に着目した理由は、粒子自体が有する磁性と、これに伴う異常ホール効果によって、さらに大きな非線形抵抗特性を生じることが期待されるためである。磁性粒子からなる複合材料の非線形抵抗特性の評価は、新たな試みといえるため、重要である。

まず3種類の磁性粒子のうち、Mn-FM(i)を配合した系において、最適な攪拌方法を調査した。次いで、Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MnMg-FM(i)の3種類の磁性粒子を各比率で配合した系において、非線形抵抗特性 (非線形指数 $\alpha$ )、および磁束密度を測定・評価した。そして、粒子間距離との関連を記述した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 材料

マトリックス樹脂 (ベース樹脂)としては、エポキシ樹脂を用いた。エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、エポフィックスキットの主剤および硬化剤 (丸本ストルアス製) を用いた。またエポキシ樹脂用消泡剤として、KP-330 (信越シリコーン製) を用いた。硬化条件は室温、24hとした。

磁性粒子としては、Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MnMg-FM(i)の3種類を準備した。

Mn-FM(i)は、不定形のMn系フェライト磁性粒子 (Mn-FM(i)、パウダーテック製、平均粒子径: 4.7  $\mu\text{m}$ 、比重: 5.03  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、飽和磁化: 84  $\text{emu}/\text{g}$ 、残留磁化: 18  $\text{emu}/\text{g}$ 、保磁力: 225 Oe) である。Mn-FM(s)は、球状のMn系フェライト磁性粒子 (Mn-FM(s)、パウダーテック製、平均粒子径: 7.7  $\mu\text{m}$ 、比重: 4.97  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、飽和磁化: 74  $\text{emu}/\text{g}$ 、残留磁化: 3.0  $\text{emu}/\text{g}$ 、保磁力: 50 Oe) である。MnMg-FM(i)は、不定形のMnMg系フェライト磁性粒子 (MnMg-FM(i)、パウダーテック製、平均粒子径: 1.7  $\mu\text{m}$ 、比重: 4.84  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、飽和磁化: 63  $\text{emu}/\text{g}$ 、残留磁化: 11  $\text{emu}/\text{g}$ 、保磁力: 123 Oe) である。各磁性粒子は、10 vol%, 20 vol%, 30 vol%を配合し、測定試料とした。

沈降防止剤・分散剤として、ディスパロンF-9020およびディスパロンDA-375 (楠本化成製) を用いた。F-9020はベース樹脂に対して2.0 wt%、DA-375は粒子に対して5.0 wt%配合した。

図3.1には、上記 Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、およびMnMg-FM(i)の各粒子の外観を示す。

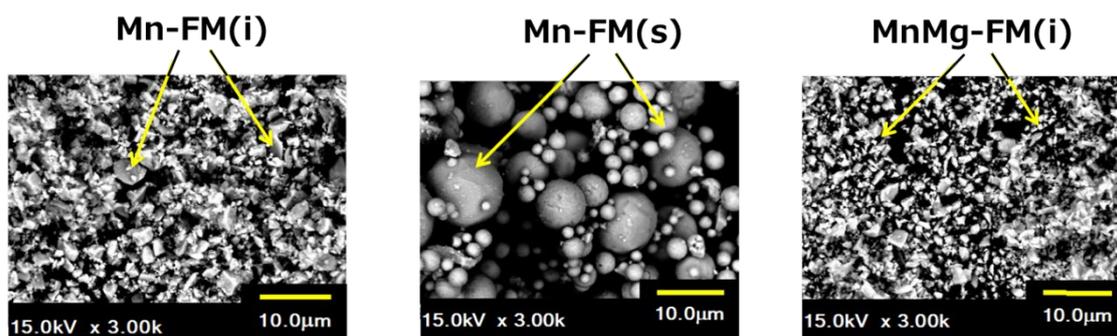


図3.1 Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MgMn-FM(i) 各粒子のSEM像

### 3.2.2 サンプル作製

エポキシ樹脂、磁性粒子、および沈降防止剤・分散剤を調合した後、4種類の方法で攪拌を行った。すなわち、超音波攪拌 (超音波攪拌器による攪拌)、回転攪拌 (回転する棒の側面に、調合した材料を入れた容器を固定し、容器ごと回転させて攪拌させる方法)、機械攪拌 (マグネチックスターラー回転子による攪拌)、および手攪拌 (PFA製の攪拌棒を用い、手で混ぜることによる攪拌) の4種類である。各攪拌方法とも、攪拌時間は20分間とし、攪拌後はPTFEテープで45 mm×45 mm部分にマスキングしたアルミニウム板上に注型した。注型後の各試料は、室温で24 h硬化した後、大気中のオーブン内で約130°C・1 hの追硬化を実施した。

粒子の観察には、SEM (Miniscope TM3030、日立ハイテク製) を用いた。加速電圧は15 kV、プローブ電流は40 mAとした。

また表3.1には、試料の組成を示す。

表3.1 4種類の攪拌方法におけるMn-FM(i) 30 vol%配合試験片の電気特性

Sample Name	Sample composition		Nonlinear index, $\alpha$	
	Mixing Method	Average sample thickness (mm)	Calc.	Ave.
Mn-FM(i)30-1(U) Mn-FM(i)30-2(U) Mn-FM(i)30-3(U)	Ultrasonic mixing	0.114 0.120 0.125	6.76 14.7 10.5	10.7
Mn-FM(i)30-1(R) Mn-FM(i)30-2(R) Mn-FM(i)30-3(R)	Rotational mixing	0.163 0.158 0.139	4.23 5.90 6.48	5.54
Mn-FM(i)30-1(M) Mn-FM(i)30-2(M) Mn-FM(i)30-3(M)	Mechanical mixing	0.117 0.115 0.145	8.20 6.26 4.80	6.42
Mn-FM(i)30-1(H) Mn-FM(i)30-2(H) Mn-FM(i)30-3(H)	Hand mixing	0.136 0.143 0.153	5.58 9.07 8.26	7.64

### 3.2.3 測定

アルミニウム板上に注型した試料の、室温でのV-I特性 (塗膜厚さ方向)を、超高抵抗計 (ultra high resistance meter R8340A、ADC製) を用いて測定した。印加電圧は直流10~1000 Vとした。試料表面には、銀ペイントを用いて、主電極およびガード電極を形成した。図3-2には、測定装置の外観を示す。測定電極の直径は約20 mmで、試料に形成した主電極の直径は約25 mm、ガード電極は約3.0 mm幅で、主電極から約7.0 mmの距離で円周状に形成した。図3.2には、測定装置の外観を示す。

非線形指数 $\alpha$ は、以下の式より算出した。

$$J = K \cdot E^\alpha \quad (3.1)$$

$$J_1 = J_2 (E_1 / E_2)^\alpha \quad (3.2)$$

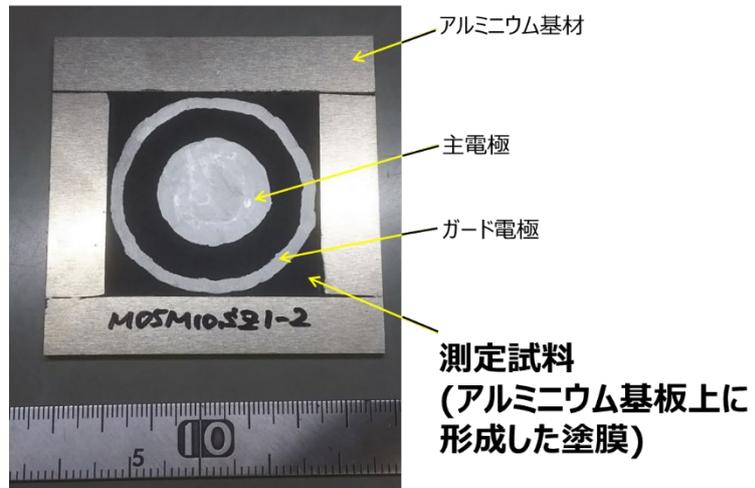
$$\alpha = \frac{\log J_1 - \log J_2}{\log E_1 - \log E_2} \quad (3.3)$$

ここで、Eは電場の強さ、Jは電流密度を示す。E<sub>1</sub>は非線形性発現の開始点の電界、J<sub>1</sub>は非線形性発現の開始点の電流密度、E<sub>2</sub>は非線形性発現の終了点の電界、J<sub>2</sub>は非線形性発現の終了点の電流密度、およびKは定数である。特に、非線形性の開始点は、V-I特性が線形性から非線形性に変わる点として決定した。言い換えれば、非線形性の開始点は、電圧印加により流れる漏れ電流が、明らかに

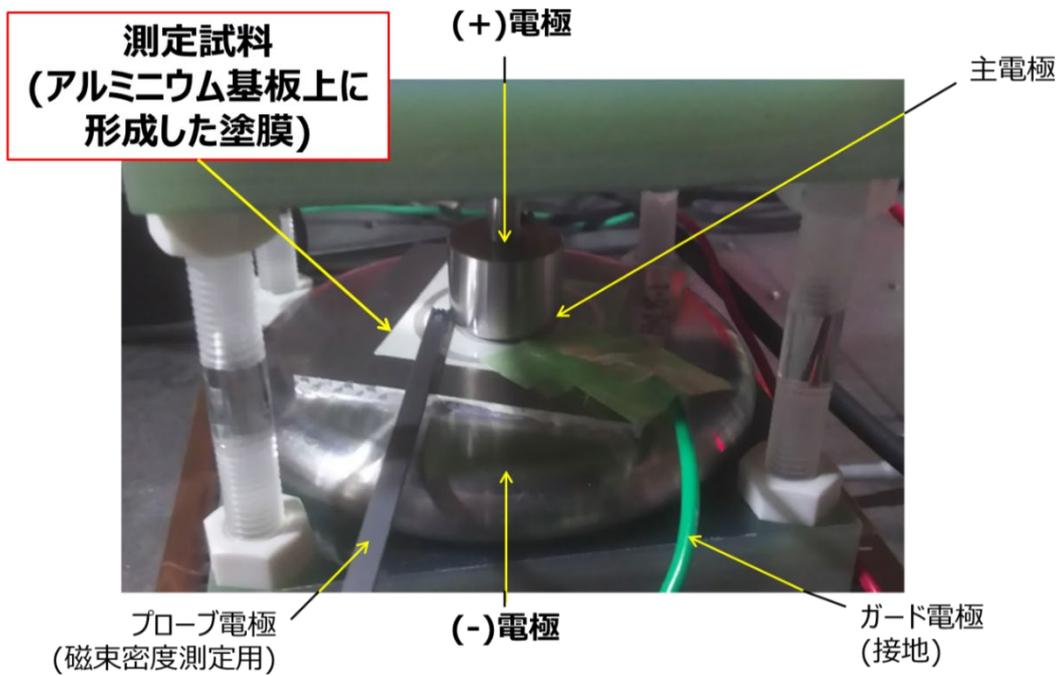
変化する電圧値の部分として決定した。

各試料の磁束密度は、V-I特性と同時に、テスラメーター (Model F71、Lake Shore Cryotronics製) を用いて測定した。テスラメーターは、トランスバース型プローブを使用し、測定電圧は直流 (DC) 10~1000 Vとした。図3.2には、測定装置の外観を示す。磁束密度の測定時、テスラメーターのプローブは、試料表面に形成された主電極とガード電極の間に配置し、塗布されている複合材料の上部1 mm近傍に設置した。すなわち、電気特性 (V-I特性) は超高抵抗計を用いて測定すると同時に、磁気的特性 (磁束密度) はトランスバースプローブを採用したテスラメーターを用いて測定した。

図3.2には、V-I特性および磁束密度特性の測定系の外観を示す。



(A) 測定試料の外観



(B) 測定装置の外観

図3.2 V-I特性および磁束密度特性の測定系の外観

### 3.3 電気測定

以下、磁性粒子を用いた非線形抵抗材料について、攪拌方法の評価、非線形抵抗特性・内部構造の検証、粒子間距離計算、および磁束密度の検討、のそれぞれについて解説する。

#### 3.3.1 攪拌方法の検討

攪拌方法による磁性粒子の分散の効果は、断面のSEM観察の結果、およびV-I特性の測定から得られる非線形指数 $\alpha$ の値を用いて評価した。図3.3には各攪拌方法で作製したMn-FM(i) 30 vol%配合試料のV-I特性 (非線形指数 $\alpha$ ) を示す。4種類の攪拌方法の比較を、30 vol%の試料で比較した理由は、一般的な粒子 (例: ZnO、マイクロバリスタなど) では30 vol%でV-I特性に変化が生じる (パーコレーション閾値となる) ためである。その結果、超音波攪拌の場合に、最も大きい非線形指数 $\alpha$  ( $\alpha$ の平均値: 10.7) を示した。図3.4には、各攪拌方法で作製したMn-FM(i) 30 vol%配合試料の断面SEM像を示す。図3.4の各SEM像は、磁性粒子が均一分散している様子を示しており、各試料に大きな違いは見られなかった。しかし、超音波攪拌で作製した試料では、粒子の凝集や粒子間の間隙が少ない様子が確認された (図3.4(A))。

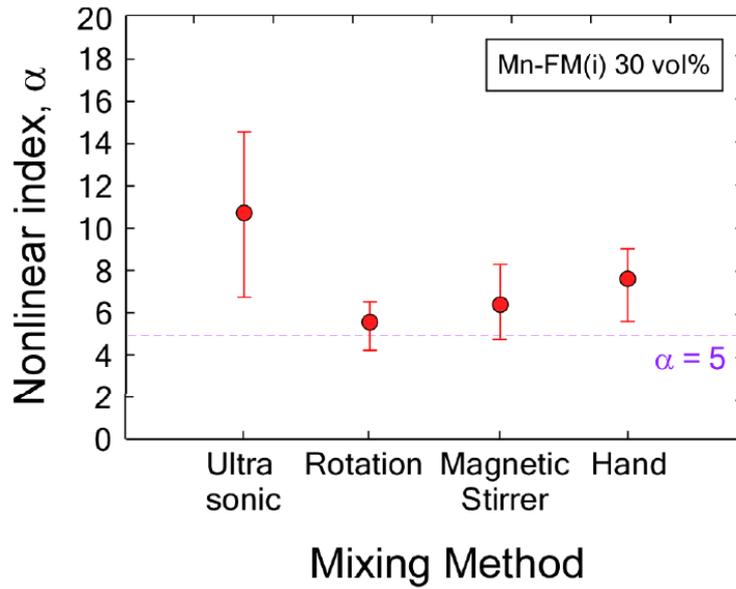


図3.3 各攪拌方法で作製したMn-FM(i) 30 vol%配合試料のV-I特性 (非線形指数 $\alpha$ )

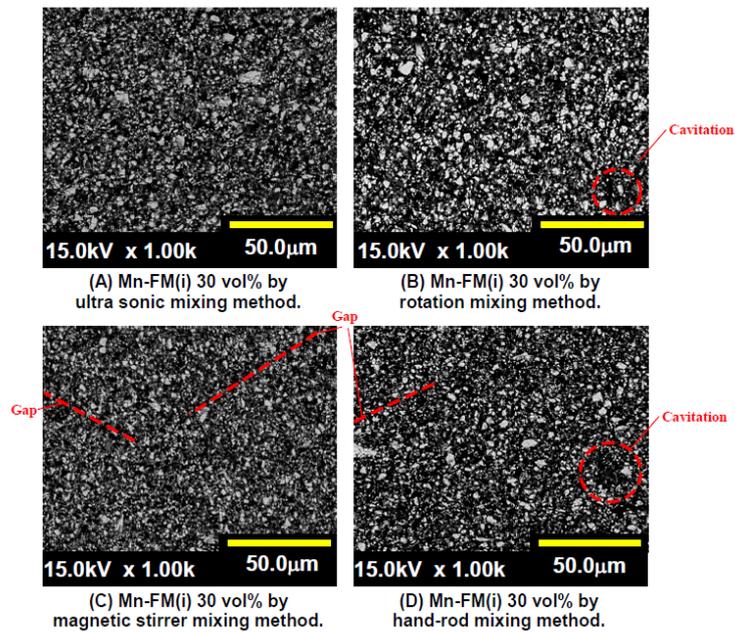


図3.4 各攪拌方法で作製したMn-FM(i) 30 vol%配合試料の断面SEM像

### 3.3.2 各磁性粒子を配合した試料のV-I特性および内部構造

磁性粒子を配合した試料の非線形抵抗特性 (V-I特性) を測定した。表3.2には各磁性粒子を配合した試料の膜厚と非線形指数 $\alpha$ を、図3.5にはMn-FM(i)、Mn-FM(s)、MgMn-FM(i)を、各10、20、30 vol%配合した試料のV-I特性 (非線形指数 $\alpha$ ) を、それぞれ示す。

Mn-FM(i)を20 vol% (53.3 wt%) 配合した場合、V-I特性の曲線が、劇的に変化した。これは、電気抵抗率 (電気伝導率) が、特定の閾電圧 (パーコレーション電圧) にて変化したことを示す。図3.6は、Mn-FM(i)を10、20、30 vol%配合した試料のV-I特性の曲線を示す。Mn-FM(i)を20 vol%および30 vol%を配合した試料では、大きな非線形抵抗特性を示すことがわかった。

図3.7は、Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、およびMnMg-FM(i)を、それぞれ10、20、30 vol%配合した試料の断面SEM像を示す。Mn-FM(i)を配合した試料では、20 vol%配合した場合に、10 vol%および30 vol%の場合と比較して、非線形指数 $\alpha$ が最も大きくなった。この結果は、Mn-FM(i)を配合した試料では、非線形抵抗特性を示すパーコレーション閾値が約20 vol%であることを示している。一方、Mn-FM(s)およびMnMg-FM(i)を配合した系では、粒子の配合量に伴う非線形指数 $\alpha$ の増大は見られなかった。これらの結果は、特に球状磁性粒子であるMn-FM(s)の場合、粒子間距離を電氣的につなぐ導電パス形成の可能性が低くなると考えられる。

表3.2 各磁性粒子を配合した試料の膜厚と非線形指数 $\alpha$

Sample name	Sample composition		Nonlinear index, $\alpha$	
	Main particle content	Average sample thickness (mm)	Calc.	Ave.
Mn-FM(i)10-1 Mn-FM(i)10-2 Mn-FM(i)10-3	10.0 vol% (33.7 wt%)	0.119 0.116 0.129	3.66 16.7 13.8	11.4
Mn-FM(i)20-1 Mn-FM(i)20-2 Mn-FM(i)20-3	20.0 vol% (53.3 wt%)	0.100 0.095 0.101	15.5 23.5 12.2	17.1
Mn-FM(i)30-1 Mn-FM(i)30-2 Mn-FM(i)30-3	30.0 vol% (66.2 wt%)	0.114 0.120 0.125	6.76 14.7 10.5	10.7
Mn-FM(s)10-1 Mn-FM(s)10-2 Mn-FM(s)10-3	10.0 vol% (32.8 wt%)	0.122 0.149 0.136	7.57 6.40 7.63	7.20
MnFM(s)20-1 MnFM(s)20-2 MnFM(s)20-3	20.0 vol% (52.4 wt%)	0.100 0.097 0.090	8.42 6.01 6.30	6.91
MnFM(s)30-1 MnFM(s)30-2 MnFM(s)30-3	30.0 vol% (65.3 wt%)	0.122 0.110 0.128	7.50 6.84 8.44	7.59
MnMgFM(i)10-1 MnMgFM(i)10-2 MnMgFM(i)10-3	10.0 vol% (33.4 wt%)	0.108 0.111 0.102	6.06 4.59 6.98	5.88
MnMgFM(i)20-1 MnMgFM(i)20-2 MnMgFM(i)20-3	20.0 vol% (53.0 wt%)	0.123 0.129 0.114	3.42 3.52 3.22	3.39
MnMgFM(i)30-1 MnMgFM(i)30-2 MnMgFM(i)30-3	30.0 vol% (65.9 wt%)	0.160 0.158 0.128	3.80 3.51 3.14	3.48

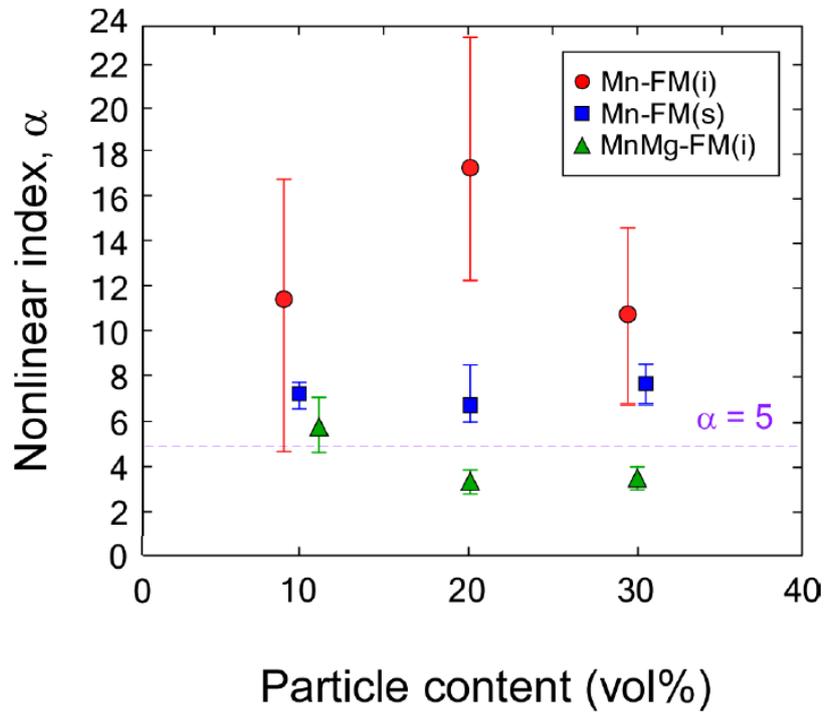


図3.5 Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MgMn-FM(i) 各10, 20, 30 vol%配合試料のV-I特性 (非線形指数 $\alpha$ )

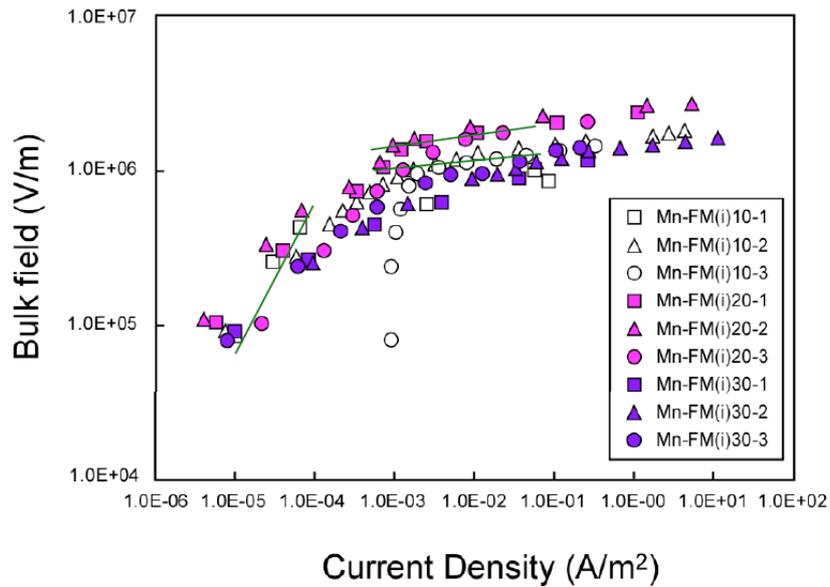


図3.6 Mn-FM(i) 10, 20, 30 vol%配合試料のV-I特性 (非線形指数 $\alpha$ )

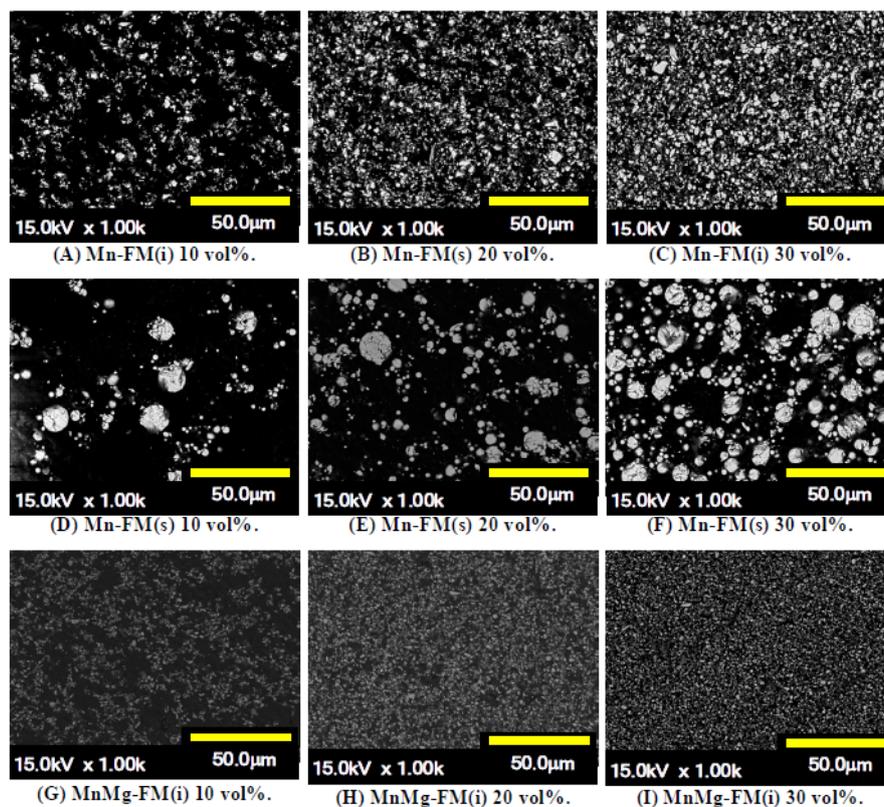


図3.7 Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MgMn-FM(i) 各10、20、30 vol%配合試料の内部構造 (断面SEM像)

### 3.4 粒子間距離計算

良好な導電パスを形成するための平均粒子間距離を明確化するため、平均粒子径4.7、7.7、1.7  $\mu\text{m}$ の各粒子をモデルとした平均粒子間距離を計算した。そして、最も大きい非線形抵抗特性を示したMn-FM(i)粒子を配合した試料について、SEM断面像からの平均粒子間距離計算により比較した。

4.7  $\mu\text{m}$ のMn-FM(i)粒子の平均粒子間距離は、体積分率と平均粒子径から算出できる。粒子の均一分散系では、平均粒子間距離は、体積分率と平均粒子直径

から求められる。前述ではあるが、ここでも計算手法を以下に説明する。まず $1\text{ m}^3$ の樹脂複合材料の立方体を仮定すると、粒子 :  $1\text{ vol}\%$ 配合の場合、同粒子の占有体積は同立方体中で $0.01\text{ m}^3$ となる。同立方体中 $1\text{ m}^3$ に含まれる粒子数を $N$ とする。この時、各粒子の占有体積 $V$ は $N^{-1}$ となる。すると、各粒子が示す占有体積の球を仮定すると、その半径 $R$ が算出できる。これにより、粒子間距離は、 $2R-2r$ と算出できる。

磁性粒子どうしは、導電パスが形成できるよう十分に近接している必要がある。図3.8(A)には、粒子の均一分散系での計算結果を示す。その結果、 $4.7\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の平均粒子間距離はそれぞれ、 $5.43\text{ }\mu\text{m}$  ( $10\text{ vol}\%$ )、 $3.34\text{ }\mu\text{m}$  ( $20\text{ vol}\%$ )、 $2.32\text{ }\mu\text{m}$  ( $30\text{ vol}\%$ )となる。 $7.7\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の場合では、それぞれ $8.89\text{ }\mu\text{m}$  ( $10\text{ vol}\%$ )、 $5.47\text{ }\mu\text{m}$  ( $20\text{ vol}\%$ )、 $3.80\text{ }\mu\text{m}$  ( $30\text{ vol}\%$ ) であり、 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の場合では、それぞれ $1.96\text{ }\mu\text{m}$  ( $10\text{ vol}\%$ )、 $1.21\text{ }\mu\text{m}$  ( $20\text{ vol}\%$ )、 $0.84\text{ }\mu\text{m}$  ( $30\text{ vol}\%$ ) であった。

Mn-FM(i) 粒子どうしの粒子間距離については、SEM像 (倍率:  $2.0\text{k}$ ) から算出した。Mn-FM(i) 粒子の平均粒子間距離は、SEM像を用いて、並行方向に3本、垂直方向に3本の、計6本において計測した。図3.8(B)には、Mn-FM(i)を配合した試料の平均粒子間距離はそれぞれ、 $4.13\text{ }\mu\text{m}$  ( $10\text{ vol}\%$ )、 $1.30\text{ }\mu\text{m}$  ( $20\text{ vol}\%$ )、 $0.94\text{ }\mu\text{m}$  ( $30\text{ vol}\%$ ) となった。一般に、粒子間距離での導電パスを形成できるために、これらの値は妥当であると考えられる。以前の研究では、絶縁破壊を生じずに、粒

子間で導電パスを形成できるためのトンネル効果を生じるためには、20～160 kV/mmが印加される必要がある。<sup>(1)</sup> Mn-FM(i)粒子を配合した系の場合、非線形抵抗が生じた際に印加された電圧は、およそ100 Vであった。よって、試料への印加電界は1.00 kV/mmであり、非線形抵抗が生じた際にMn-FM(i)磁性粒子間に印加された電界はおよそ76.9 kV/mm (20 vol% Mn-FM(i))、および106 kV/mm (30 vol% Mn-FM(i)) となる。したがって、磁性粒子間距離は、粒子同士で導電パス(パーコレーションパス)が形成されるのは十分に近接しているといえる。

次に、平均の粒子間距離の計算値と実測値を比較した。Mn-FM(s)の場合では、平均粒子間距離の実測値は、均一分散系モデルを用いた計算値よりも大きくなった。この差は、Mn-FM(s)が球状粒子であることが関係しており、実測の粒子では粒子径に分布があることが原因であると思われる。しかしながら、Mn-FM(i)およびMnMg-FM(i)の場合では、平均粒子間距離の実測値は、均一分散系モデルを用いた計算値よりも小さくなった。これは、Mn-FM(i)およびMnMg-FM(i)が、不定形粒子であることが関係していると考えられる。

第3章の磁性粒子配合系に関して、粒度分布測定を行った。粒度分布測定の結果については、第4章「電気伝導現象(メカニズム)の検証」にて言及する。

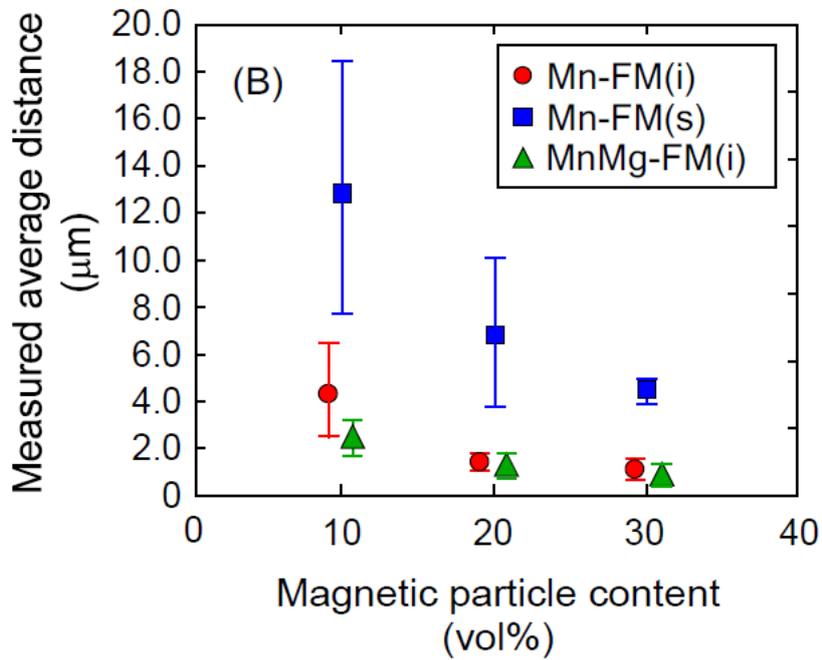
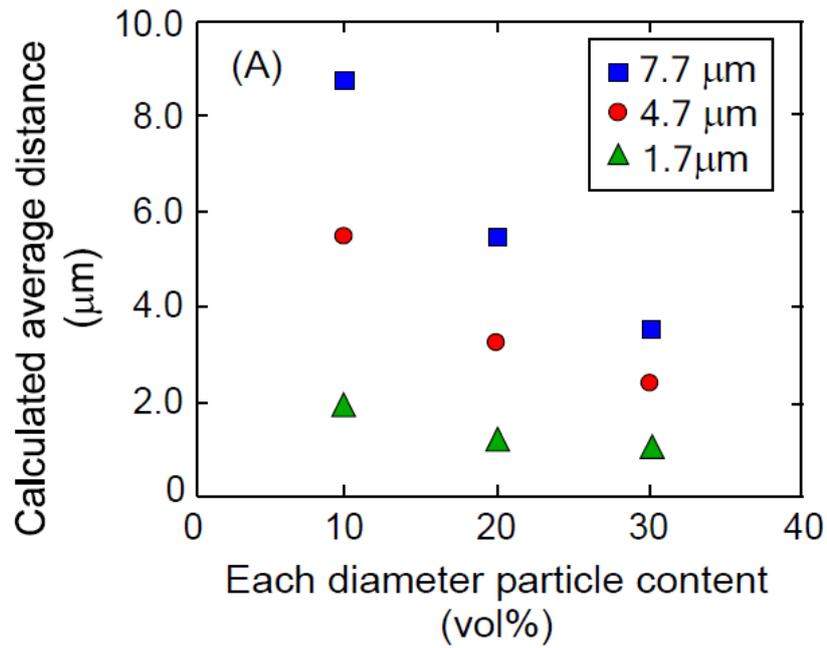


図3.8 (A) (Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MgMn-FM(i)を模擬した) 直径4.7、7.7、1.7 μmの粒子での平均粒子間距離計算の計算値、  
 (B) Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MgMn-FM(i) 各10、20、30 vol%配合試料のSEM像 (倍率 × 2000) から算出した平均粒子間距離の実測値

### 3.5 磁束密度

20 vol% Mn-FM(i) の試料で非線形抵抗特性が生じるメカニズムを調べるため、V-I特性測定時に試料に生じる磁束密度を測定した。図3.9(a)には、各印加電圧における磁束密度の測定結果を示した。図3.9(a)より、Mn-FM(i)を20 vol%配合した試料では、磁束密度が最も大きくなった。これは、磁性粒子が有する磁気的な特性 (飽和磁化、残留磁化、保持力) によって、後述する異常ホール効果 (AHE : Anomalous Hall Effect) によってホール電流が生じ、これが非線形抵抗特性に寄与したためと推察される。

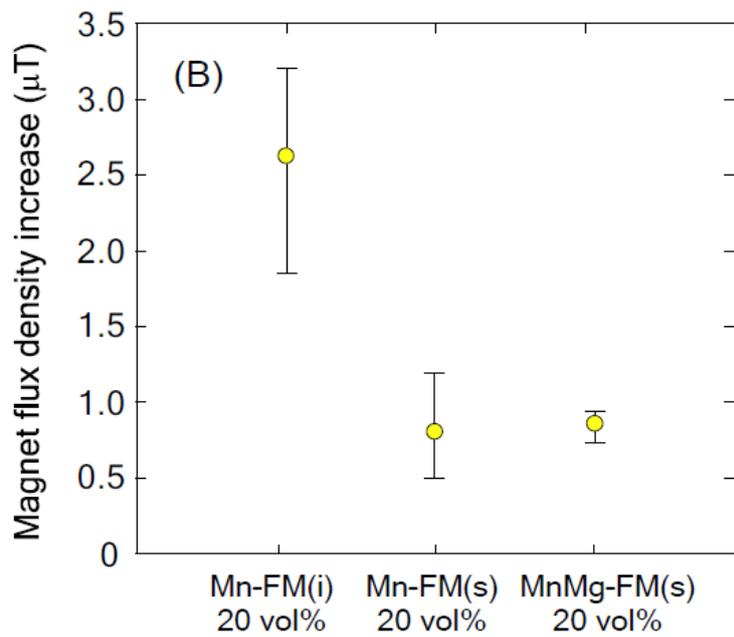
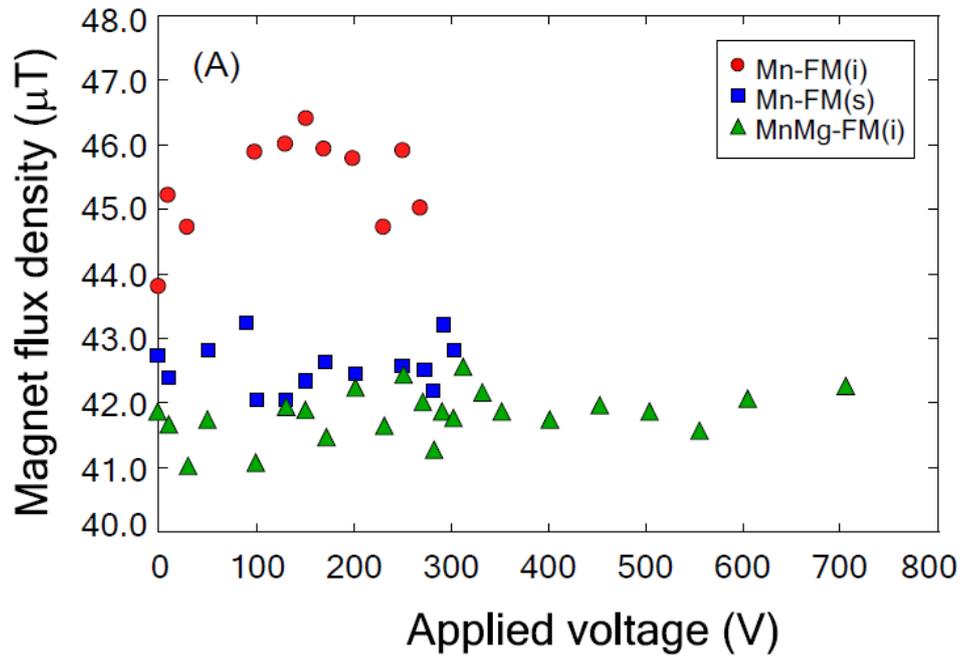


図3.9 (A) 各印加電圧における磁束密度の測定結果、  
 (B) Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MgMn-FM(i)を各20 vol%  
 配合した試料の磁束密度上昇値の比較

### 3.5 本章のまとめ

本章では、磁性粒子配合系の非線形抵抗特性について検討した。

まず磁性粒子を配合した材料の攪拌方法について研究し、非線形抵抗特性(非線形指数 $\alpha$ )の観点から、超音波攪拌 (ultrasonic mixing) が最良の攪拌方法であることがわかった (非線形指数 $\alpha$  : 10.7) 。ただし、工業ベースでの量産を考慮した場合、スケールアップした場合の攪拌方法については留意する必要がある。

次いで、3種類の磁性粒子(Mn-FM(i), Mn-FM(s), MnMg-FM(i))を、それぞれ10, 20, 30 vol%配合した場合について、非線形抵抗特性 (非線形指数 $\alpha$ ) の観点から評価した。その結果、Mn-FM(i) : 20 vol%配合の場合に、非線形指数 $\alpha$ が最も大きくなった(非線形指数 $\alpha$  : 17.1) 。そしてこれらの結果と、粒子間距離計算および磁束密度に関連があることが結論付けられた。

### 3.6 参考文献 (第3章)

- (1) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Mizutani : “Negative-resistance device using organic-dye-doped polymer films”, Thin Solid Films, No. 327, pp. 545-549 (1998).

## 第 4 章

### 電気伝導現象 (メカニズム) の検証

#### 4.1 はじめに

本章では、第2章・第3章で得られた結果をもとに、酸化亜鉛粒子配合系材料および磁性粒子配合系材料のそれぞれの電気伝導機構 (メカニズム) について考察した。

#### 4.2 酸化亜鉛の結晶構造

以下、ZnOと関連物質の化学構造について述べ、酸化亜鉛粒子配合系材料で大きい非線形抵抗特性が得られる要因について論ずる。

図4.1には、(a) 閃亜鉛鋅型、(b) ウルツ鋅型、(c) 岩塩型構造の各物質の化学構造を示す。ZnO (酸化亜鉛) はII-VI属化合物半導体の中でもイオン結合性が強く、図4.1(b) の六方晶が径ウルツ鋅型の結晶構造を持つ。<sup>(2-3)</sup> 六方晶であるために、[0001]軸 (c軸) 方向だけがそれに垂直な2方向とは異方的な一軸性結晶であり、同じく4配位で類似構造である図4.1(a) の立方晶計閃亜鉛鋅型構造と比較すると、特性を記述するパラメーター数が増えて複雑になることが多い。なおZnOのバンドギャップ、格子定数などをベガース則に従って変化させる目的で、Zn

の一部をMg、Cdで置き換えた混晶が用いられることがあるが、MgO、CdOは図4.1(c)のような6配位の立方晶系岩塩型の結晶構造を持ち、ウルツ鉱型のZnOよりもさらにイオン性が高いことを示している。

表4.1には、ZnOと関連した2元化合物結晶構造と格子定数を示す。表中の記号はそれぞれ、 $a, c$  (Å)：ウルツ鉱型構造の格子定数、 $u$ ：内部パラメーター、 $a_{\text{ZB}}$  (Å)：閃亜鉛鉱型構造の格子定数、 $a_{\text{RS}}$  (Å)：岩塩型構造の格子定数である。また $\text{Al}_2\text{O}_3$ は六方晶コランダム構造である。ウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型ではどちらも各原子が4配位の再隣接原子に囲まれているが、これらの再隣接原子を頂点とする正四面体構造が、ウルツ鉱型構造では $c$ 軸方向に変形されていることがわかる。正四面体構造が変形されていない場合の格子定数 $c/a$ は $\sqrt{8/3} = 1.633$ である。また、 $c$ 軸方向のボンド長と格子定数 $c$ の比 $u$ を内部パラメーターと呼び、正四面体構造が変形されていない場合 $3/8 = 0.375$ である。ウルツ鉱型構造を正確に記述するには、 $a$ 、 $c$ 、 $u$ の合計3個の値が必要であり、実際の結晶では $c/a$ も理想値から変化し、バンドギャップや価電子帯頂上付近のバンド間隔などが影響を受ける。

表4.2には、六方晶MgOについて2つの計算値を示す。計算によるとイオン性の強いMgOでは $u = 3/8$ に固定したウルツ鉱型構造は安定ではなく、 $u = 0.5$ まで変形して $c$ 軸が上下2配位となり、計5配位の六方晶層状構造になって準安定になると報告されている。<sup>(2-4)</sup> ウルツ鉱型構造は、第2隣接原子までは六方晶系の閃亜鉛

鋳型構造と類似の構造であるが、第3隣接に当たるカチオンとアニオン原子間に  
図4.1 (b)に点線で示すような少し離れた隣接イオン結合ができ5配位に近づく構  
造と考えることができる。結晶のイオン性が強い場合には静電エネルギーによ  
り閃亜鉛鋳より凝集エネルギーを大きくできる構造である。表4.1にあるウルツ  
鋳型物質では、ZnSとCdOを除いて、 $c/a$ が理想値より小さいにもかかわらず $u$ は  
逆に理想値より大きく、実際に、斜めのボンドで結合した2原子層が同一平面に  
なる六方晶層状構造に近づいていることが確かめられている。

表4.2より同じ化学組成の物質で結晶構造が変わるとき、配位数の増加に伴っ  
て1原子あたりの体積が減り高密度になることが確かめられる。表中の記号はそ  
れぞれ、 $b_c$  (Å) : ウルツ鋳型構造のc軸に平行なボンド長、 $b_c$  (Å) : ウルツ鋳型構  
造のその他のボンド長、 $v$  (Å<sup>3</sup>) : ウルツ鋳型構造の1原子あたりの体積、 $b_{ZB}$  (Å) :  
閃亜鉛鋳型構造のボンド長、 $v_{ZB}$  (Å<sup>3</sup>) : 閃亜鉛鋳型構造の1原子あたりの体積、  
 $b_{RS}$  (Å) : 閃亜鉛鋳型構造のボンド長、 $v_{RS}$  (Å<sup>3</sup>) : 岩塩型構造の1原子あたりの体  
積、である。なおウルツ鋳型ZnSは、 $u = 3/8$ である。

InNを除いて、ウルツ鋳型構造は三亜鉛鋳型構造よりわずかに高密度になって  
いる。このように、ZnO関連物質の構造は、隙間が多くても $sp^3$ の共有結合を形成  
することで安定する共有結合性の強い閃亜鉛鋳型構造から、イオン結合性の比  
重が増えるにしたがって配位数を増やし、隙間を減らしていき岩塩型構造に至

ると見ることができる。

前述の通り、ZnOはウルツ鉱型(六方晶)の結晶構造を取る。なおZnOは、代表的な半導体であるシリコンとよく似た結晶構造を持つ。分極方向に対して亜鉛イオンによる金属層と酸素イオンによる絶縁層が交互に積み重なった構造を持ち、かつ抵抗値( $\rho$ )は通常 $300\ \Omega\text{cm}$ 程度である。この抵抗値は、不純物添加により値は大きく変化する。Zn<sup>+2</sup>はO<sup>-2</sup>に対して六配位を取るべきであるが、実際の結晶構造では電子軌道の安定性から四配位を取っている。このため、陽イオンと陰イオンの充填関係は、イオン結合的な観点からはやや無理な形態となる。これを理由として、ZnOは小さいイオン半径を持つイオンを取り込むなどの外的な要因により、この無理を解消しようとする。なお、イオン半径の小さいLi<sup>+</sup>はZnO結晶に固溶するが、イオン半径の大きいBi<sup>3+</sup>はZnO結晶に固溶せずに粒界にとどまり、バリスタ電圧(避雷器素子が示す非線形抵抗)を示すことが知られている。

本研究で用いたようなエポキシ樹脂材料は、高分子電気絶縁材料に分類される。高分子電気絶縁材料の電気伝導機構は、伝導度の圧力依存性や自由体積依存性などから、低電界領域においてはイオンをキャリアとするイオン伝導が支配的と考えられている。<sup>(4)</sup> また高電界領域においては電子伝導が支配的である。この低電界領域におけるイオン伝導と、高電界領域における電子伝導のいずれにおいても、酸化亜鉛粒子の結晶構造が起因していると考えられる。

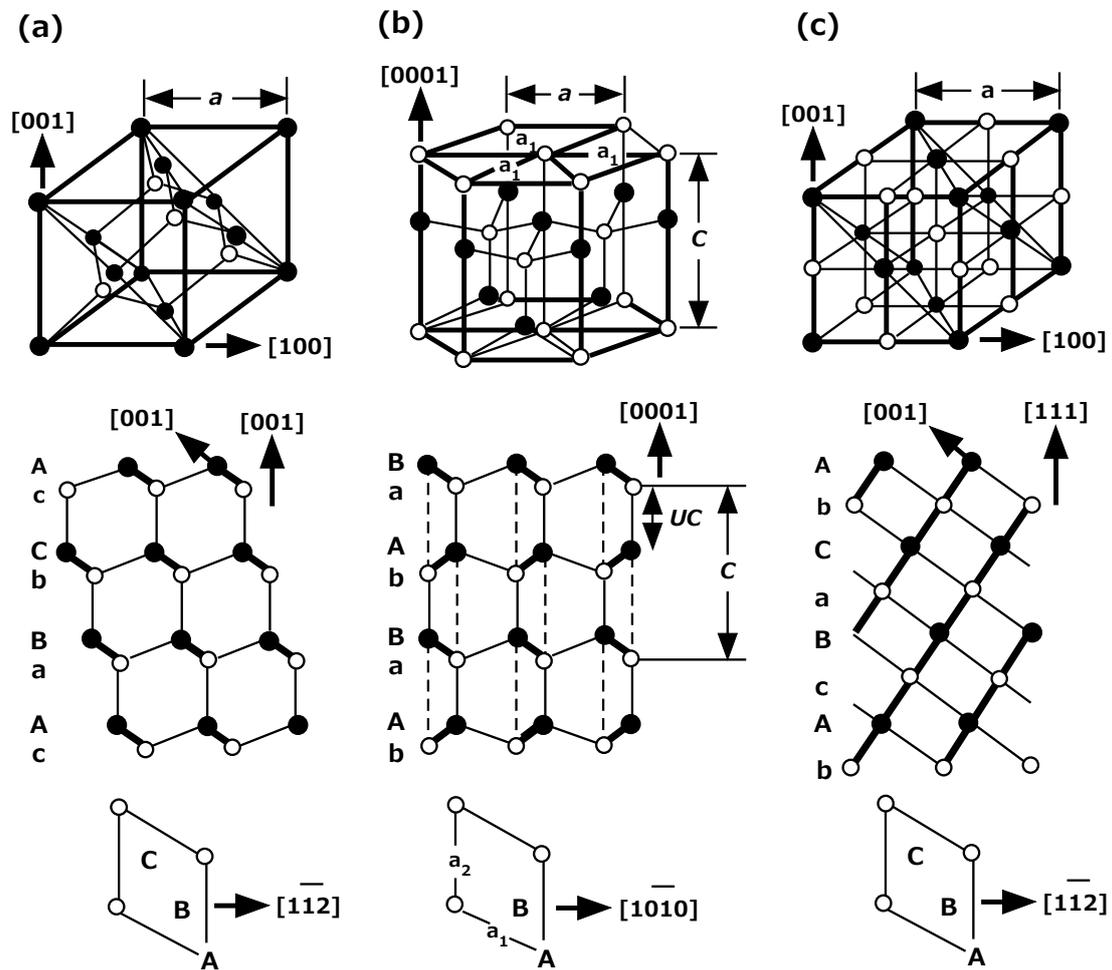


図4.1 各物質の化学構造：(a)閃亜鉛鉱型、(b)ウルツ鉱型、(c)岩塩型構造 の模式図  
 (●はカチオン原子、○はアニオン原子、太線は紙面垂直報告に重なった  
 2原子への2本のボンドを示す)

表4.1 各物質の物性値一覧

物質	a	c	u	c/a	a <sub>ZB</sub>	a <sub>RS</sub>
<b>ZnO</b>	3.250	5.204	0.382	1.601	4.60	4.271
<b>ZnS</b>	3.823	6.261		1.638	5.413	5.060
<b>MgO</b>	3.17	5.17	3/8	1.631		4.216
<b>MgO</b>	3.43	4.11	0.5	1.198		
<b>CdO</b>	3.66	5.86	0.35	1.601		4.77
<b>AlN</b>	3.112	4.982	0.380	1.601	4.38	
<b>GaN</b>	3.189	5.185	0.376	1.626	4.52	
<b>InN</b>	3.548	5.760	0.377	1.623	4.98	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.758	12.99				

表4.2 各物質の格子定数

物質	b <sub>a</sub>	b <sub>c</sub>	v	b <sub>2B</sub>	v <sub>2B</sub>	b <sub>RS</sub>	v <sub>RS</sub>
<b>ZnO</b>	1.974	1.987	11.90	1.992	12.17	2.136	9.739
<b>ZnS</b>	2.342	2.348	19.81	2.344	19.83	2.530	16.190
<b>MgO</b>	1.941 <sup>a)</sup>	1.939 <sup>a)</sup>	11.25 <sup>a)</sup>			2.108	9.367
<b>MgO</b>	1.980 <sup>b)</sup>	2.055 <sup>b)</sup>	10.47 <sup>b)</sup>				
<b>CdO</b>	2.289	2.051	17.00			2.385	13.57
<b>AlN</b>	1.894	1.893	10.45	1.897	10.50		
<b>GaN</b>	1.950	1.950	11.42	1.957	11.54		
<b>InN</b>	2.167	2.172	15.70	2.156	15.44		

\* a) u = 3/8, b) u = 0.5

### 4.3 酸化亜鉛粒子配合系材料の非線形抵抗特性

ここでは、エポキシ+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系 (s-ZnO) / 複合系 (s-ZnO、t-ZnO)、ウレタン+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系 (s-ZnO) 、およびエポキシ+ナノ酸化亜鉛粒子単一系 (F1ナノZnO、F2ナノZnO) のそれぞれについて論じる。

#### 4.3.1 エポキシ+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系/複合系

s-ZnO粒子のみを配合した試料では、非線形抵抗特性が発現した際に粒子間距離に印加された電界はそれぞれ、9.62 kV/mm (s-ZnO : 20 vol%)、26.1 kV/mm (s-ZnO : 30 vol%)、36.2 kV/mm (s-ZnO : 40 vol%) であった。一方、s-ZnO+t-ZnOの試料では、非線形抵抗特性が発現した際に粒子間距離に印加された電界はそれぞれ、17.1 kV/mm (20 vol% s-ZnO + 1 vol% t-ZnO)、34.8 kV/mm (20 vol% s-ZnO + 5 vol% t-ZnO)、51.2 kV/mm (20 vol% s-ZnO + 10 vol% t-ZnO)であった。したがって、粒子間距離の観点から、導電パスを形成できる試料は、s-ZnOのみ配合の試料では30 vol%および40 vol%のもの、s-ZnO+t-ZnOの試料では20 vol% s-ZnO + 5 vol% t-ZnOおよび20 vol% s-ZnO + 10 vol% t-ZnOであるといえる。これらの検討結果は、試験結果と良く適合している。すなわち、非線形抵抗特性については(第2章の図2.4、図2.8)、EVDFについては第2章の図2.6、図2.10とよく一致している。さらに、これらの結果は、12  $\mu\text{m}$  粒子の均一分散系での理論計算結果と

も一致する。

本研究では、s-ZnO+t-ZnO (エポキシ+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系/複合系) の試料でEBDFが向上した理由として、t-ZnOがs-ZnOの凝集を解いて均一分散させる役目を果たし、s-ZnO粒子同士間の距離を均等に保つことができた可能性について挙げるができる。また、t-ZnOが、マトリックス樹脂 (本研究ではエポキシ樹脂) を小さい領域に分割する役目を果たし<sup>(1)</sup>、これがEBDFの向上につながったとも考えられる。

s-ZnO粒子を均一分散させることは、粒子間距離が均一に保たれるという理由から、良好な導電パスを形成するためには重要であると考えられる。もし粒子の均一分散が不足すれば、あるs-ZnO粒子同士は近接して存在する一方で、他のs-ZnO粒子同士は離れて存在することになる。粒子同士間が離れて存在することはすなわち、当然ながら、粒子間距離が離れているということになる。s-ZnO粒子間距離が長いということは、良好な導電パスの形成が困難であり、かつ電気的な弱点となりうる (絶縁破壊点になりやすい) といえる。t-ZnOを第二の粒子として配合することにより、s-ZnO粒子の均一分散が達成でき、s-ZnO粒子間の距離が相対的に均等に保たれることによって、電気的な弱点とならない (絶縁破壊点になりにくくなる) といえる。これによって、EBDFの向上も達成できたと考えられる。

粒子間でより高い電界が印加されることによって、非線形抵抗特性が向上した (高い非線形指数 $\alpha$ が得られた) ことと、EBDFが低下したこと (第2章の表2.3のSZ20TZ10試料のEBDF値を参照) は、下記によって説明できる。SZ20TZ10の試料の場合、電気特性 (非線形指数 $\alpha$ とEBDF)は飽和した。言い換えれば、EBDFの平均値は下がったものの、EBDF (絶縁破壊電圧) 自体は十分に高い (表2.3)。つまり、SZ20TZ5とSZ20TZ10のEBDF値はほぼ同じであるといえる。今回、SZ20TZ10試料膜厚がやや厚かった (約200  $\mu\text{m}$ ) ため、内部に存在する欠陥(ポイド)などがより生じやすくなり、これがEBDFに影響を及ぼしたと考えられる。電気特性に関する研究は、今後もさらに進める必要がある。

図4.2には、2つのモデルの模式図を示した。図4.2 (A) は、s-ZnOのみを20 vol%配合したエポキシ樹脂硬化物試料では十分な導電パスが形成できないことを示し、一方で図4.2 (B) は s-ZnO: 20 vol% + t-ZnO: 10vol%を配合したエポキシ樹脂硬化物試料では、容易に導電パスを形成できることを示している。s-ZnO粒子の均一分散によって粒子間距離が短くなり、非線形抵抗特性 (非線形指数 $\alpha$ ) とEBDFが向上した。

また、粒度分布の観点から、s-ZnOについて粒度分布測定を行った。粒度分布測定には、(株)堀場製作所社製のLaser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-960を用いた。図4.3には、s-ZnOの粒度分布測定の結果を示す。その結果、10%

径：6.27  $\mu\text{m}$ 、平均径 (メジアン径)：11.6  $\mu\text{m}$ 、および90%径：21.4  $\mu\text{m}$ だった。

粒度分布測定の結果から、平均粒径として12  $\mu\text{m}$ は妥当な値であることがわかる。

図4.4には、図4.3の結果を用いた平均粒子間距離の計算結果を示す。s-ZnOは不定形状であるが、粒子の短尺部分を6.27  $\mu\text{m}$  (10 %径) から、長尺部分を21.4  $\mu\text{m}$  (90 %径) から計算するという考え方もある。その結果、s-ZnO : 20 vol%エポキシ樹脂配合試料における平均粒子間距離は、最短部分で4.45  $\mu\text{m}$ 、最長部分で15.2  $\mu\text{m}$ と計算できる。同様に、s-ZnO : 30 vol%エポキシ樹脂配合試料における平均粒子間距離は、最短部分で3.10  $\mu\text{m}$ 、最長部分で10.6  $\mu\text{m}$ と計算できる。その結果、非線形抵抗特性発現時に塗膜に印加されている電界を150 Vとすると、s-ZnO : 20 vol%エポキシ樹脂配合系では粒子間の最短部分で33.7 kV/mm、粒子間の最長部分で9.87 kV/mmとなり、s-ZnO : 30 vol%エポキシ樹脂配合系では粒子間の最短部分で48.4 kV/mm、粒子間の最長部分で14.2 kV/mmとなる。同様にして、s-ZnO : 35 vol%エポキシ樹脂配合系では粒子間の最短部分で57.0 kV/mm、粒子間の最長部分で16.7 kV/mmとなり、s-ZnO : 40 vol%エポキシ樹脂配合系では粒子間の最短部分：で67.0 kV/mm、粒子間距離の最長部分：19.6 kV/mmとなる。以上より、40 vol%の配合によって、粒子間距離の最長部分がおおよそ20 kV/mmとなることから、前述の文献値 (20~160 kV/mm)<sup>(1,12)</sup> と一致することがわかった。

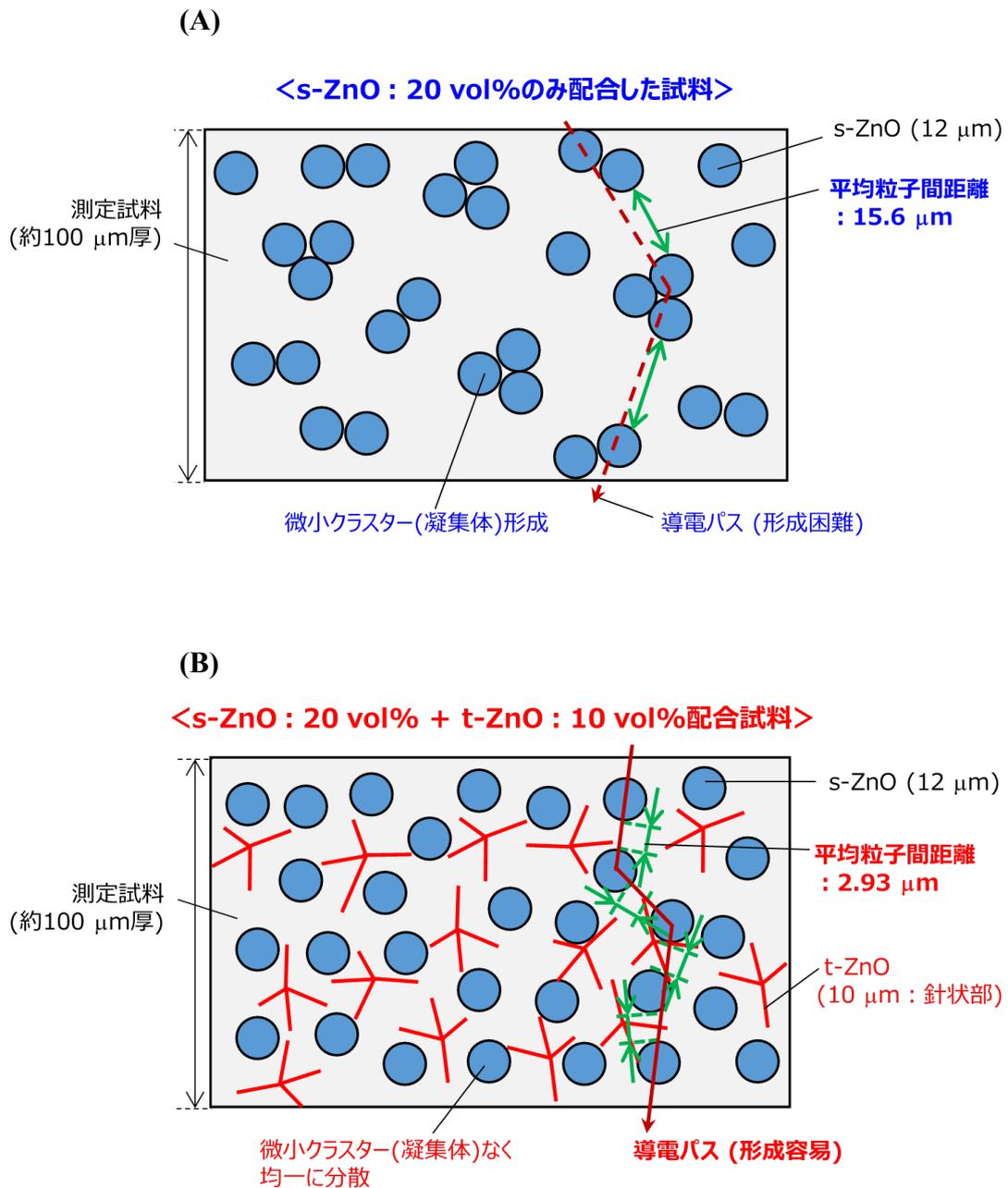


図4.2 (A) s-ZnOのみを20 vol%配合したエポキシ樹脂硬化物試料では十分な導電パスが形成できないことを示す模式図

(B) s-ZnO: 20 vol% + t-ZnO: 10vol%を配合したエポキシ樹脂硬化物試料では容易に導電パスを形成できることを示す模式図

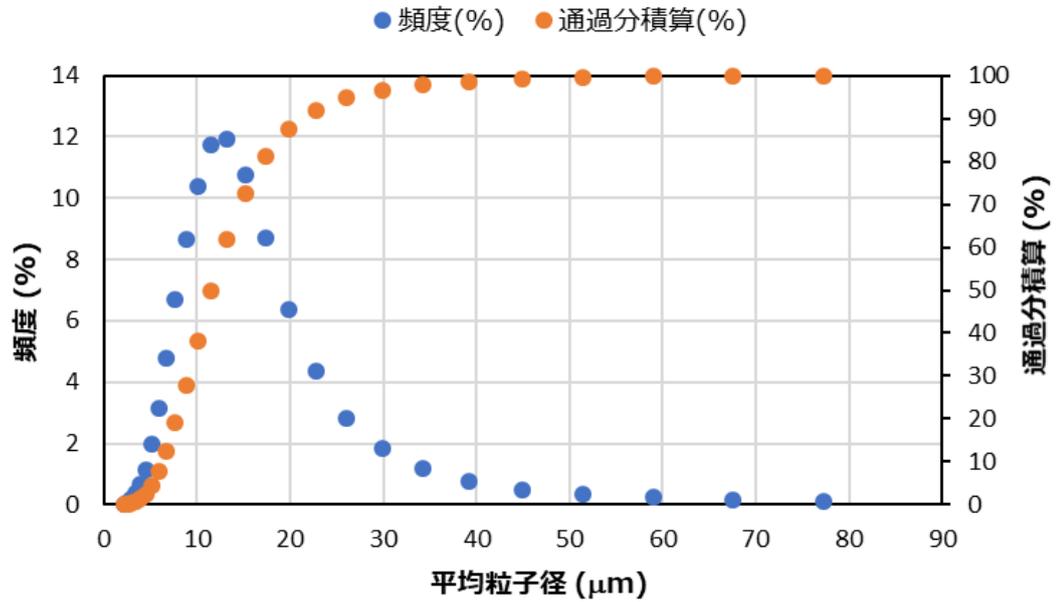


図4.3 s-ZnOの粒度分布測定結果

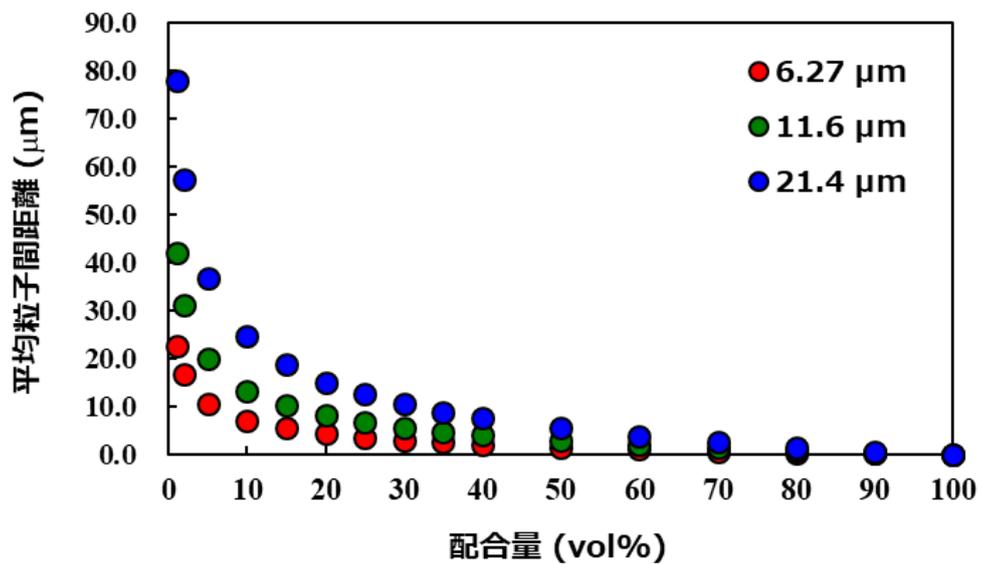


図4.4 s-ZnOの粒度分布を考慮した粒子間距離の計算結果

なお、s-ZnO + t-ZnO系については、以下のように考察できる。

いま、t-ZnO粒子が分散剤の役割を果たし、s-ZnOを均一分散させた場合の、トンネリングパス (導電パス形成) を考える。良い導電パスを形成できる平均粒子間距離粒径について明確化するため、s-ZnOを想定した平均粒径12  $\mu\text{m}$ の球状粒子が均一分散した系での平均粒子間距離計算と、平均粒径12  $\mu\text{m}$ のs-ZnO粒子の実際の平均距離間距離計算 (SEM像の観察結果から計算) について、図2.24、図2.26、および図2.27に前述した。

本節では、s-ZnOが配合されたエポキシ樹脂中に、テトラポッド形状を有するt-ZnOが分散した場合の理論計算を行った。基本的に、s-ZnO粒子がt-ZnOと接触する箇所は、t-ZnOの円錐形状の部分 (側面) か、あるいはt-ZnOの針状の部分 (先端) であると仮定した。針の部分の長さをSL、s-ZnO粒子径の半径をPRとすると、 $PR > SL$ の場合、s-ZnO粒子はt-ZnOの円錐形状の部分に触れているとは考えづらく、t-ZnOの針状の部分がs-ZnO粒子表面に接触していると考えられる。上記の仮定は、次のように記述できる。t-ZnOの針状の部分は、均一な半径を持つとし、円錐形状の部分の総和が、1つのt-ZnO粒子となると仮定した。

t-ZnOの円錐形状の部分 (側面) がs-ZnOの表面に接触しているとき、t-ZnOの円錐形状の部分 (側面) が均一な内径をしているとすると、t-ZnOの円錐形状の部分 (側面) の体積は、s-ZnO粒子+2つのt-ZnOの円錐形状の部分 (側面) と計

算できる。よって、下記の式となる。

$$V_{spike,overlap} = 1.27 * 10^{-18} + 2.5 * 10^{-13}r (m) \quad (4.1)$$

ここで、Rは球状粒子の半径を示す。本解析は、3D FEAプログラムを用いたものである。もし球状粒子 (と仮定したs-ZnO粒子) の半径が、テトラポッド形状のt-ZnOの針の長さよりも長い場合、t-ZnOの円錐形状の部分 (側面) は、s-ZnO粒子 (球状と仮定) には接触できない。

この条件から、t-ZnOの体積は、下記で示される。

$$V_{Cal,Wall} = if[\pi r_{spike}^2 (spike - r_{sphere}) > 0, 4\pi r_{spike}^2 (spike - r_{sphere}), 0] \quad (4.2)$$

t-ZnOの針状部分の先端がs-ZnO粒子の先端に接触している場合、重なる部分の体積は、

$$V_{end,overlap} = \frac{2}{3}\pi r_{spike}^3 + \pi r_{spike}^3 \quad (4.3)$$

球状部分の体積は、重複部分から、

$$V_{avail} = \frac{4}{3}\pi (r_{part} + 2r_{cal})^3 - \frac{4}{3}\pi r_{part}^3 \quad (4.4)$$

そして、少なくとも1つの「接触が成功した」確率は、

$$P_{prob} = 1 - (1 - P)^N \quad (4.5)$$

Pは接触成功確率、Nは試行回数である。言い換えれば、コインを10回投げて、表が少なくとも1回出る確率は $1 - (1 - 0.5)^{10}$ となる。試行回数は、t-ZnOの体積に対する、s-ZnOとの接触が可能なt-ZnOの体積により与えられる。今回の理論計算

では、t-ZnOの円錐形状の部分（側面）がs-ZnOに接触する確率と、t-ZnOの先端部分がs-ZnOに接触する確率を、それぞれ計算した。t-ZnOの円錐形状の部分（側面）がs-ZnOに接触する場合、試行回数は、

$$T_{trial1} = \frac{V_{avail}}{V_{spike,overlap}} \frac{V_{Cal,Wall}}{V_{spike,overlap}} \quad (4.6)$$

ここで、(4.6)式の1つ目の分数の部分は接触体積／重複体積を、2つ目の分数の部分はt-ZnO体積／重複体積を、それぞれ示している。t-ZnOの先端部分の接触の場合では、試行回数は、

$$T_{trial2} = \frac{4V_{avail}}{V_{end,overlap}} \quad (4.7)$$

(4.7)式の“4”は、t-ZnOのテトラポッド形状の“4つの足”の数を示している。t-ZnOがs-ZnOに接触して重複した部分の体積は $vfc (V_{Cal,Wall}) / V_{caltrap}$ により計算できる。ここで、 $V_{caltrap}$ はt-ZnOの全体積である。これは、すべてのt-ZnOがs-ZnOに接触し、重複体積となるわけではないためである。先端部分の場合では、接触体積は $vfc (V_{end,overlap}) / V_{caltrap}$ により算出できる。

以上より、最終的に、s-ZnO (全て球状と仮定) に対する、t-ZnO (全てテトラポッド状と仮定) の接触確率は以下の式となる。

$$P_1 = 1 - \left(1 - vfc \frac{V_{Cal,Wall}}{V_{caltrap}}\right)^{T_{trial1}} \quad (4.8)$$

$$P_2 = 1 - \left(1 - vfc \frac{V_{end,overlap}}{V_{caltrap}}\right)^{T_{trial2}} \quad (4.9)$$

$$P_{composite} = \{1 - (1 - P_1)(1 - P_2)\} \quad (4.10)$$

図4.5にはt-ZnO : 1 vol%配合時のs-ZnOに対するt-ZnOの接触確率の理論計算結果を、図4.6にはt-ZnO : 5 vol%配合時のs-ZnOに対するt-ZnOの接触確率の理論計算結果を、それぞれ示す。なお、図中において、赤線はt-ZnOの円錐形状の部分（側面）がs-ZnOに接触する確率を、青線はt-ZnOの先端部分がs-ZnOに接触する確率を、緑線はt-ZnOがs-ZnOに接触する総確率を、それぞれ示している。

図4.5および図4.6より、t-ZnOの円錐形状の部分（側面）がs-ZnOに接触する確率は、s-ZnOの粒径増大に伴い、ほぼ0%になる。一方で、t-ZnOの先端部分がs-ZnOに接触する確率、およびt-ZnOがs-ZnOに接触する総確率は、s-ZnOの粒径増大に伴い、ほぼ100%となることがわかった。また、本研究で扱ったs-ZnO（平均粒径：12 μm）の場合、t-ZnO : 5 vol%でほぼs-ZnOとの接触確率が100%になり、s-ZnOの均一分散に寄与することがわかる。これは前述のs-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の非線形指数 $\alpha$ の比較（図2.8）およびs-ZnO : 20 vol% + t-ZnO : 1、5、10 vol%配合した各試料の絶縁破壊電界（EBDF）の比較（図2.10）の実験結果とも良く一致する。

上記の結果をふまえた上で、t-ZnO配合の効果について以下に論ずる。t-ZnO（粒子の電気抵抗：10 Ωcm）が複合材料の導電性に寄与すると仮定した場合、t-ZnO粒子間を持つ2つの針状部で生じる電気抵抗は、100 kΩ以上であると推測さ

れる。このことから、s-ZnO間にt-ZnOが挿入された場合、帯電電荷を動かす役目を果たしたとしても、導電パスとして漏れ電流を流すとは考えづらい。

既述の通り、t-ZnO粒子は半導電領域の抵抗率 ( $10 \Omega\text{cm}$ ) を有するが、t-ZnO粒子自体が導電パスを形成するには抵抗率としては高すぎる。ただ、t-ZnO粒子のテトラポッド形状の針状の先端部に生じうる電界集中が、s-ZnO粒子間の導電パス形成に関与している可能性もある。

以上のことから、s-ZnO+t-ZnO (エポキシ+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系/複合系) の試料で非線形抵抗特性およびEBDF (絶縁破壊電界) が向上した理由としては、t-ZnOがs-ZnOの凝集を解いて均一分散させる役目を果たし、s-ZnO粒子同士間の距離を均等に保つことができた可能性が高いといえる。今後のさらなる研究を期待したい。

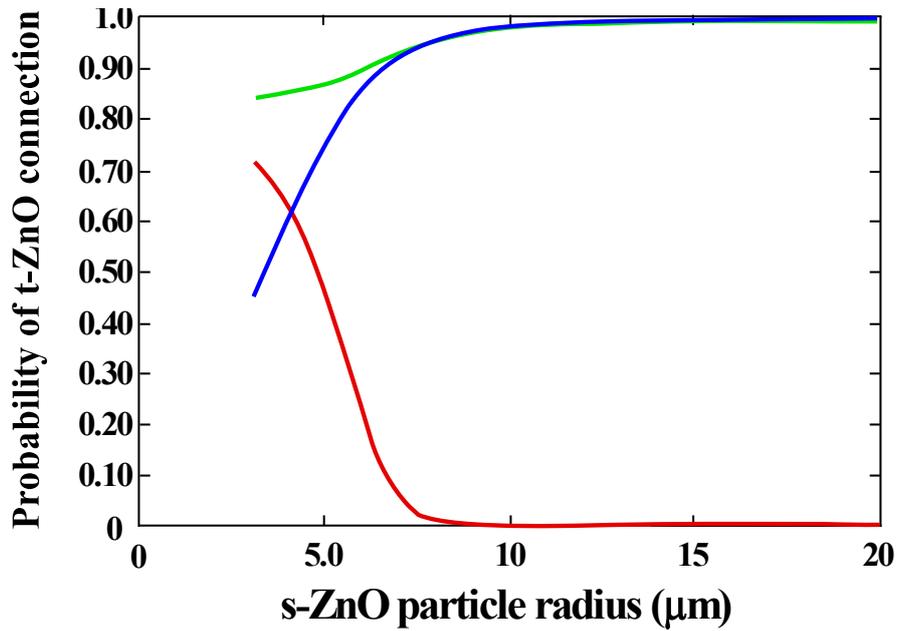


図4.5 t-ZnO : 1 vol%配合時のs-ZnOに対するt-ZnOの接触確率の理論計算結果  
 (赤線 : t-ZnOの円錐形状の部分 (側面) がs-ZnOに接触する確率、  
 青線 : t-ZnOの先端部分がs-ZnOに接触する確率、  
 緑線 : t-ZnOがs-ZnOに接触する総確率)

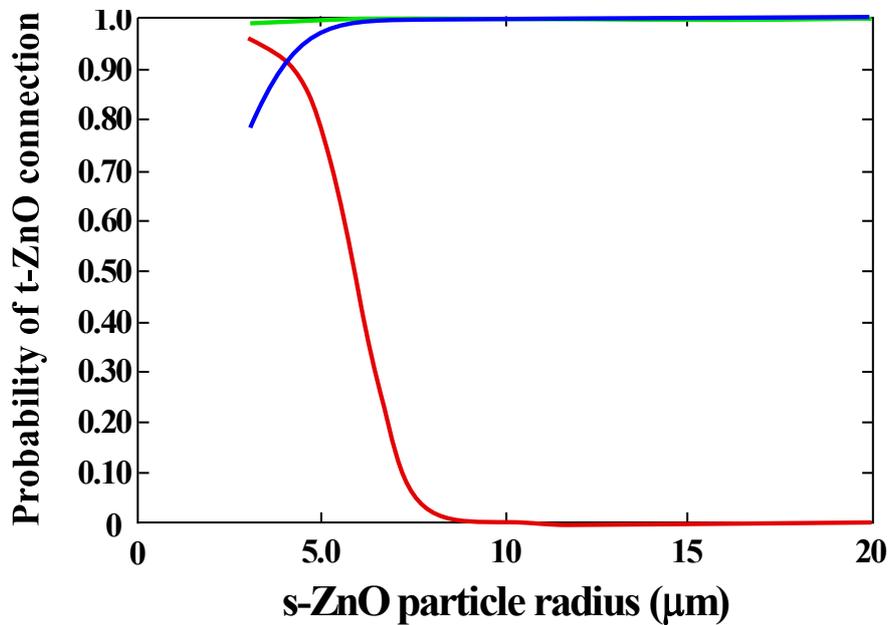


図4.6 t-ZnO : 5 vol%配合時のs-ZnOに対するt-ZnOの接触確率の理論計算結果  
 (赤線 : t-ZnOの円錐形状の部分 (側面) がs-ZnOに接触する確率、  
 青線 : t-ZnOの先端部分がs-ZnOに接触する確率、  
 緑線 : t-ZnOがs-ZnOに接触する総確率)

#### 4.3.2 ウレタン+マイクロ酸化亜鉛粒子単一系

ウレタン+マイクロ酸化亜鉛 (ZnO) の系について、以下に考察する。

まずs-ZnO+ ウレタン樹脂系の硬化剤配合量については、図2.13に記載した通り、硬化剤配合量：5.4 gの際に最大の非線形指数 $\alpha$ を示した。硬化後の試料 (非線形抵抗材料) 表面を比較すると、硬化剤配合量：5.4 gの試料の場合ではベトツキが抑えられた一方、これ以外の配合量 (6.3 gおよび7.2 g) の場合では、表面に強いベトツキが残り、V-I特性の測定後の電極が粘着してしまう様子が見られた。

また、図2.14に記載した通り、エポキシ樹脂とウレタン樹脂 (硬化剤配合量：5.4 g) それぞれにs-ZnO：30 vol%を配合した試料で比較した場合、エポキシ樹脂 (s-ZnO：30 vol%) 配合系の非線形指数 $\alpha$ の平均値：6.72であるのに対し、ウレタン樹脂 (s-ZnO：30 vol%、硬化剤配合量：5.4 g) 配合系の非線形指数 $\alpha$ の平均値：8.54となり、ウレタン樹脂配合系のほうが良い非線形抵抗特性を示すことがわかった。これは、硬化後のウレタン樹脂が柔軟性を保っていることによるプラス (+)電極ーマイナス(-)電極間での塗膜の圧縮による粒子間距離の低減効果と、膜厚の効果が考えられる。s-ZnO：30 vol%を配合した試料では、s-ZnO粒子同士の平均粒子間距離は、およそ5.75  $\mu\text{m}$ であることがわかっている (図2.26)。この場合、第2章にて既述の通り、非線形抵抗特性を発現する際の印加電圧が150 Vであるとすると、s-ZnO粒子間には約26.1 kV/mmの電界が印加されていることにな

る。V-I測定時、ウレタン樹脂の柔軟性に伴う電極間の圧縮効果により、塗膜が半分程度の厚さにまで沈み込んでいると仮定し、粒子間距離がこれに比例して半分になったとすると、s-ZnO粒子間には約52.2 kV/mmの電界が印加されていることになる。これは膜厚効果についても同様のことがいえる。以上のことから、粒子間への印加電界の上昇に伴って、導電パス形成が容易になったことが、ウレタン樹脂配合系のほうが良い非線形抵抗特性を示す理由であると推定される。

### 4.3.3 エポキシ+ナノ酸化亜鉛粒子単一系

エポキシ+ナノ酸化亜鉛 (ZnO) の系について、以下に考察する。図2.28に記載した通り、F1ナノZnOおよびF2ナノZnOをエポキシ樹脂に配合した系では、粒子間距離計算により、十分に導電パスが形成されると考察された。ナノZnOを配合した系の中で最大の非線形指数 $\alpha$ の平均値 (7.63) が得られたF2ナノZnO : 15 vol%のエポキシ樹脂配合系では、s-ZnO : 30 vol%のエポキシ樹脂配合系の非線形指数 $\alpha$ の平均値 (6.72) 場合と同等以上の非線形抵抗特性が得られた。一方で、ナノZnOを配合した系では、非線形指数 $\alpha$ の測定値のバラツキが大きくなった。これは、ナノZnOを配合した系では、粒子径が小さくなったことに伴い、粒子間距離の低減により導電パス形成が容易になるという面と、導電パスを介して電子が伝搬していく粒子の数が増大することによる導電方向の制御が困難になるという面によるものと考えられる。

#### 4.4 磁性材料のホール効果・異常ホール効果

磁性を有する材料については、一般的にはホール効果 (HE) が知られている。ホール効果とは、電流の流れているものに対し、電流に対して垂直に磁場をかけると、電流と磁場の両方に直交する方向に起電力が現れる現象である。抵抗について記述した式が、式(4.11)である。

$$\rho_H = R_0 B \quad (4.11)$$

一方、異常ホール効果(AHE)とは、強磁性材料などの自発磁化を持つ材料で生じる現象である。同じように、抵抗について示した式が、式(4.12)である。

$$\rho_H = R_0 B + 4\pi R_S M \quad (4.12)$$

異常ホール効果が生じると、異常ホール定数 $R_S$ 分だけ抵抗値が変化するため、これに伴って電流量が変化する。これによって、磁性粒子を配合した系で、非線形抵抗が生じたと思われる。

## 4.5 磁性粒子配合系材料の非線形抵抗特性

磁性粒子を配合した非線形抵抗材料については、GB (Grain Boundary, 粒界) モデル (図4.7)、およびAHE<sup>(5~8)</sup> (Anomalous Hall Effect, 異常ホール効果) モデル (図4.8) で説明できると考えられる。図4.7は、マトリックス中の粒子 (焼成された粒子では特に) が多くの結晶と結晶粒界を持つことを示している。そしてこの結晶粒界が、ある特定の閾電圧における抵抗体として働く。したがって、非線形抵抗特性の発現は、粒子径に依存すると考えられる。本研究では、Mn-FM(i)を20 vol%配合した試料で最も良好な非線形抵抗特性 (非線形指数 $\alpha = 17.1$ ) が得られた。Mn-FM(i)の平均粒子径はおよそ5.0  $\mu\text{m}$ であり、好適な粒子径であることがわかった。

異常ホール効果 (AHE) モデルについては、下記の式 (4.13) が成り立つ。

$$\rho_H = -\rho_{xy} = R_0 B + 4\pi R_S M \quad (4.13)$$

$\rho_H$ はホール抵抗、 $\rho_{xy}$ はxy方向 (V-I方向) のホール抵抗、 $R_0$ は通常のホール定数、 $B$ は磁束密度、 $R_S$ は異常ホール定数、 $M$ は自発磁化である。AHEモデルによれば、ホール電流は特定の閾電圧および磁束密度により誘起される。このホール電流が、特にMn-FM(i)を配合した試料では、非線形抵抗特性発現の要因となつたと思われる。磁性カップリング効果が、Mn系フェライト磁性粒子であるMn-FM(i)を配合したエポキシ複合材料中で生じると思われ、またこの効果は粒子間

距離とも関連すると考えられる。Mn系フェライト磁性粒子を配合したエポキシ複合材料で非線形抵抗特性を生じるメカニズムの理解は重要であり、今後の更なる研究が必要である。

図4.9にはMn-FM(i)の粒度分布測定の結果を、図4.10にはMn-FM(i)の粒度分布を考慮した粒子間距離の計算結果を示す。図4.11にはMn-FM(s)の粒度分布測定の結果を、図4.12にはMn-FM(s)の粒度分布を考慮した粒子間距離の計算結果を示す。図4.13にはMnMg-FM(i)の粒度分布測定の結果を、図4.14にはMnMg-FM(i)の粒度分布を考慮した粒子間距離の計算結果を示す。Mn-FM(i)では10%径:0.782  $\mu\text{m}$ 、平均径 (メジアン径) : 2.41  $\mu\text{m}$ 、90%径 : 4.19  $\mu\text{m}$ となった。同様に、Mn-FM(s)では10%径 : 3.56  $\mu\text{m}$ 、平均径 (メジアン径) : 5.97  $\mu\text{m}$ 、90%径 : 9.27  $\mu\text{m}$ となり、MnMg-FM(i)では10%径 : 0.417  $\mu\text{m}$ 、平均径 (メジアン径) : 1.05  $\mu\text{m}$ 、90%径 : 2.15  $\mu\text{m}$ となった。

図4.10、図4.12、図4.14に示した平均粒子間距離計算結果より、粒子の短尺部分を10%径から、長尺部分を90%径から計算する考え方を採用すると、Mn-FM(i) : 20 vol%エポキシ樹脂配合試料における平均粒子間距離は、最短部分で0.555  $\mu\text{m}$ 、最長部分で3.47  $\mu\text{m}$ と計算できる。同様に、Mn-FM(s) : 20 vol%エポキシ樹脂配合試料における平均粒子間距離は、最短部分で2.53  $\mu\text{m}$ 、最長部分で6.58  $\mu\text{m}$ と計算できる。次いでMnMg-FM(i) : 20 vol%エポキシ樹脂配合試料における平均粒子間

距離は、最短部分で0.296  $\mu\text{m}$ 、最長部分で1.53  $\mu\text{m}$ と計算できる。

よって、非線形抵抗特性発現時に塗膜に印加されている電界を100 Vとすると、Mn-FM(i) : 20 vol%エポキシ樹脂配合系では、粒子間の最短部分で180 kV/mm、粒子間の最長部分で28.8 kV/mmとなる。同様に、Mn-FM(s) : 20 vol%エポキシ樹脂配合系では、粒子間の最短部分で39.5 kV/mm、粒子間の最長部分で15.2 kV/mmとなる。次いで、MnMg-FM(s) : 20 vol%エポキシ樹脂配合系では、粒子間の最短部分で338 kV/mm、粒子間の最長部分で65.4 kV/mmとなる。

前述の通り、非線形抵抗特性を発現するための導電パスを形成するには、粒子間に20~160 kV/mmが印加される必要がある。<sup>(1,12)</sup> Mn-FM(i)とMnMg-FM(i)については、最短部分・最長部分ともに導電パスが形成できるに十分な電界が印加されている一方、Mn-FM(s)については、最長部分では導電パスの形成が困難であることがわかったが一致することがわかった。以上より、3種類の磁性粒子を比較すると、Mn-FM(s)では粒子間に印加される電界が小さいことにより導電パス形成が困難であったために非線形抵抗特性が発現しなかったと推察される。またMnMg-FM(i)に関しては、導電パスは形成できているものの、粒子の物性的に非線形抵抗特性が発現しなかったと考えられる。一方、Mn-FM(i)では、導電パス形成および粒子物性的に、非線形抵抗特性の発現が可能となった。

磁性粒子を配合した非線形抵抗材料では、3つの点に着目する必要がある。す

なわち、粒子の磁力の強さ、粒子の形状、および粒子間距離である。磁性粒子の磁力と不定形状が、磁力の強さおよびホール電流発生に関連すると思われ、かつこのホール電流が非線形抵抗特性に関与すると考えられる。そして、パーコレーションパス (導電パス) が形成されることで、このホール電流が磁性粒子間を流れると思われる。磁性粒子を配合した複合材料における非線形抵抗特性の向上の詳細メカニズムは、さらなる研究が望まれる。

### 結晶粒界(GB)モデル

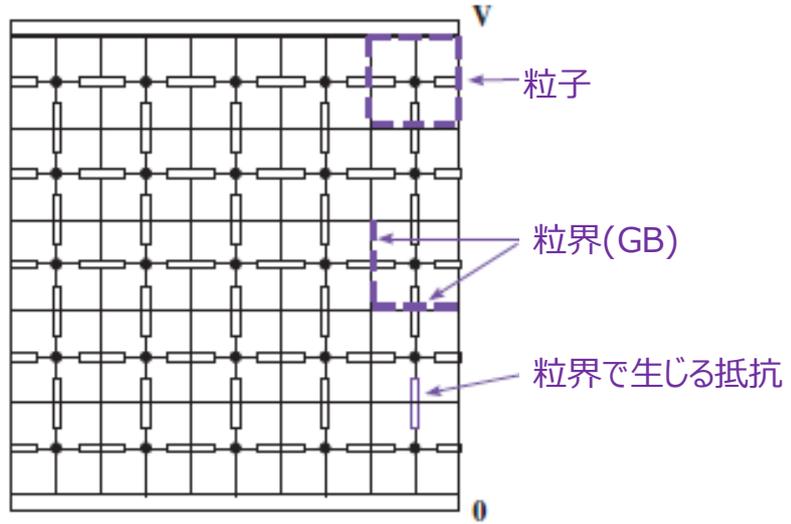


図4.7 粒子境界 (GB) モデルの模式図

### 異常ホール効果(AHE)モデル

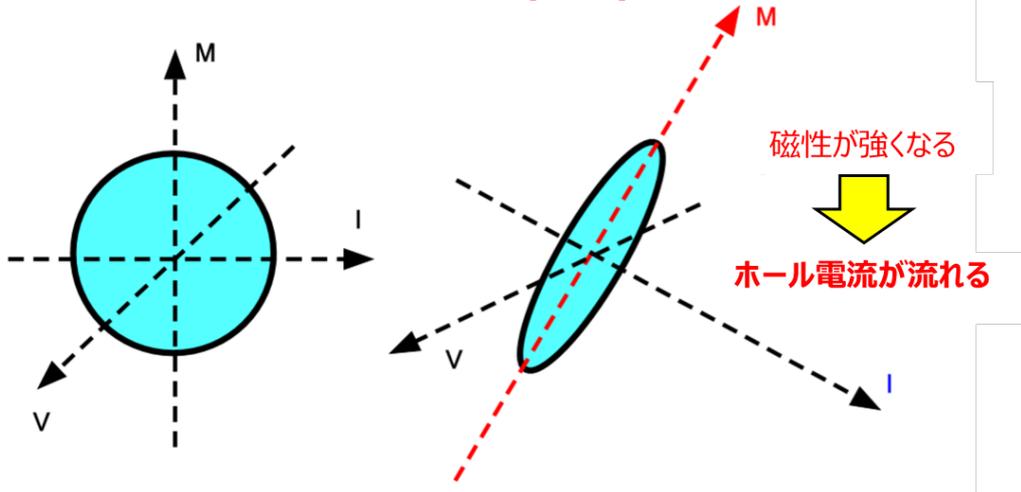


図4.8 異常ホール効果 (AHE) モデル

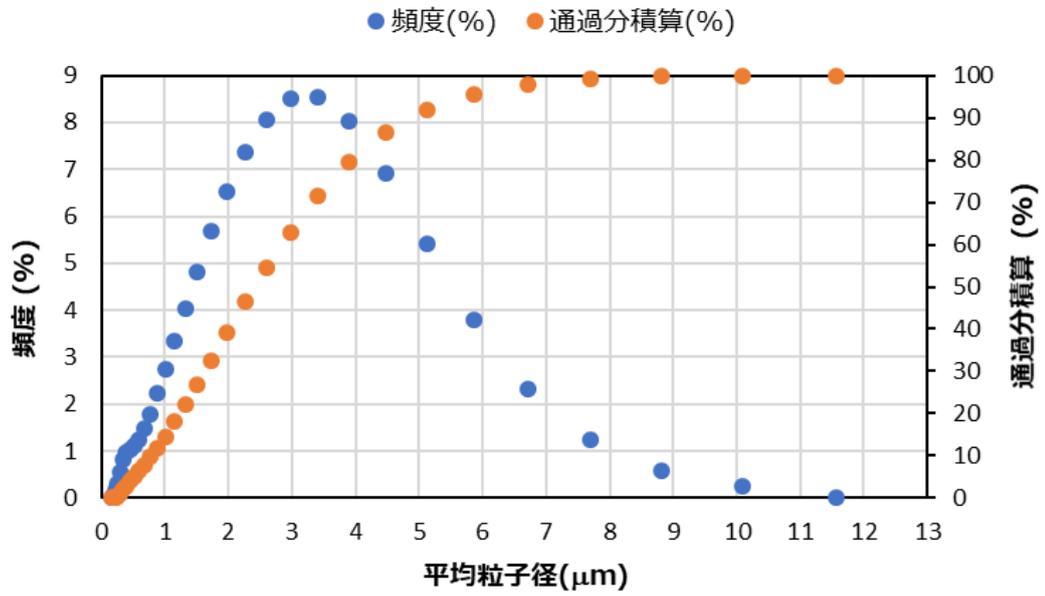


図4.9 Mn-FM(i)の粒度分布測定結果

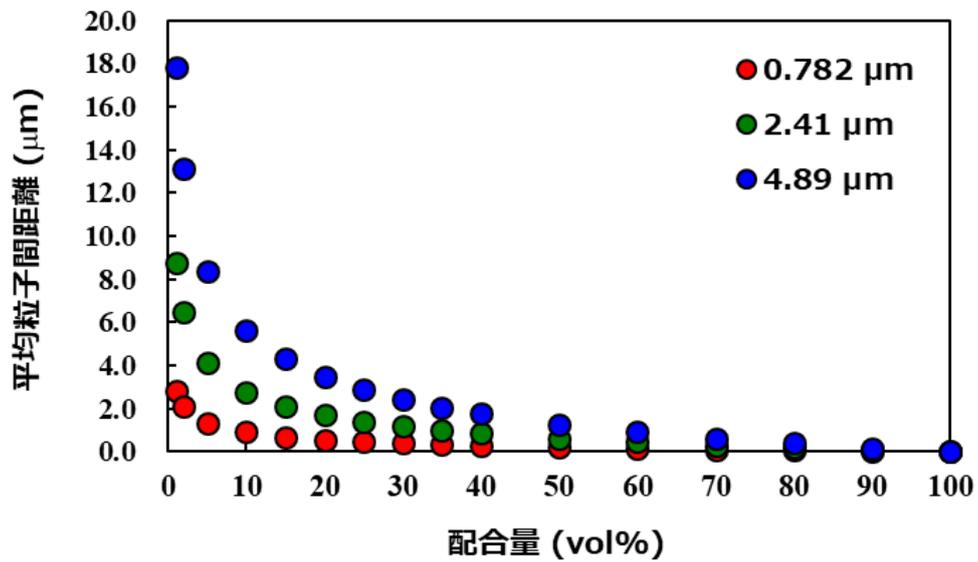


図4.10 Mn-FM(i)の粒度分布を考慮した粒子間距離の計算結果

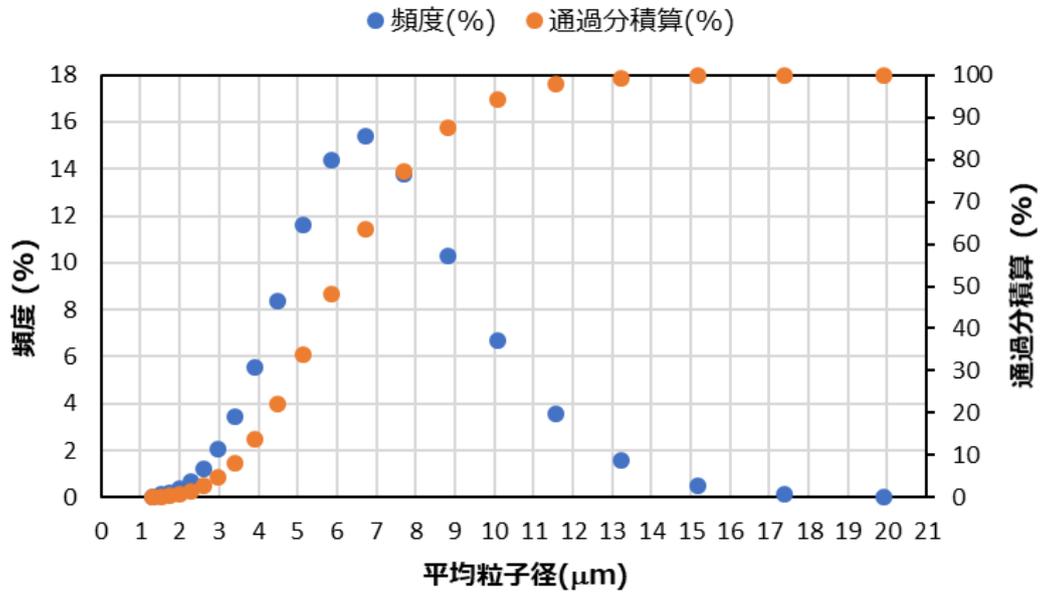


図4.11 Mn-FM(s)の粒度分布測定結果

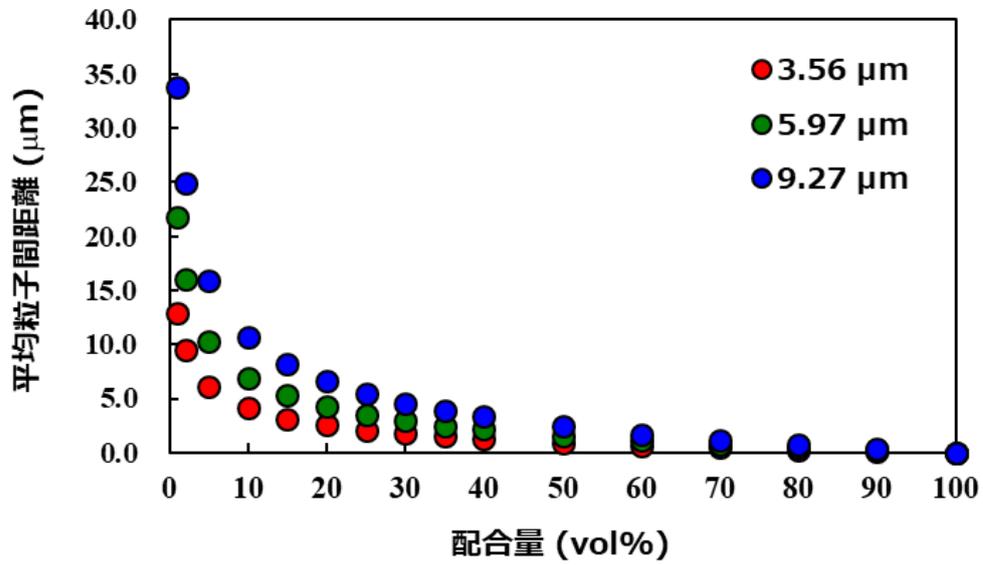


図4.12 Mn-FM(s)の粒度分布を考慮した粒子間距離の計算結果

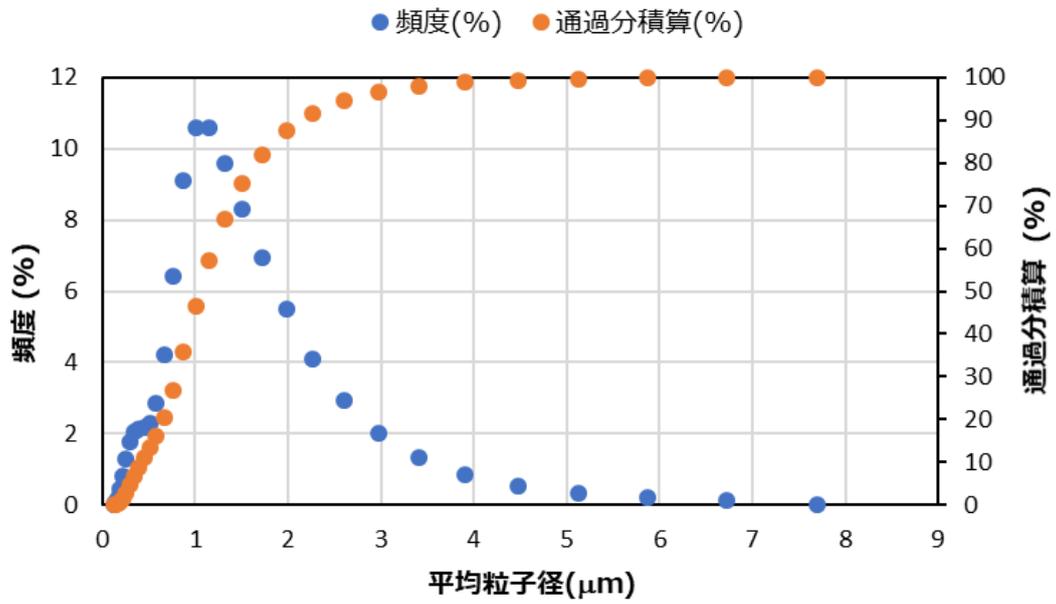


図4.13 MnMg-FM(i)の粒度分布測定結果

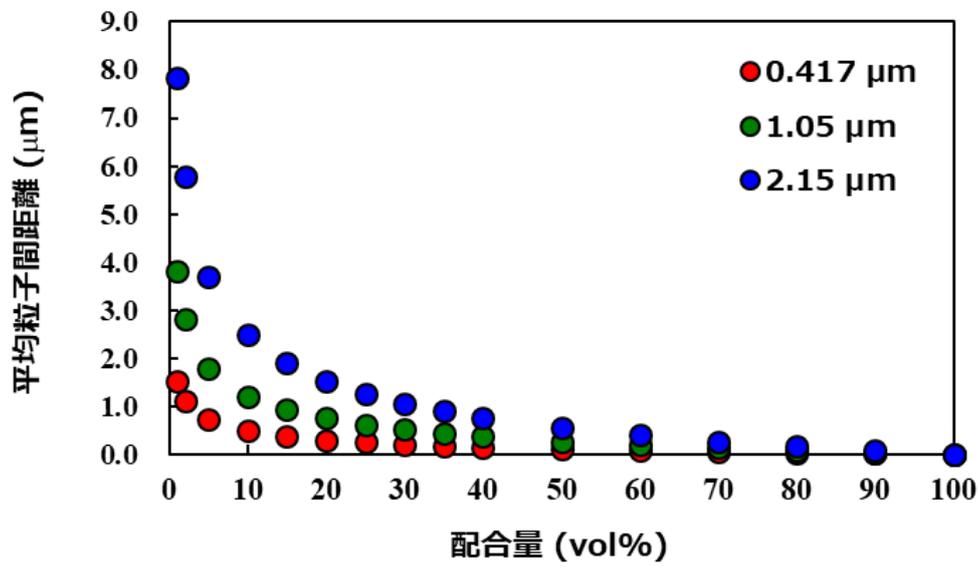


図4.14 MnMg-FM(i)の粒度分布を考慮した粒子間距離の計算結果

## 4.6 絶縁材料内での導電現象

本章では、絶縁材料内で生じる導電現象について、以下に論ずる。

### 4.6.1 電流－時間特性

誘電体の電流－時間特性について、以下に述べる。誘電体に時間 $t=0$ にて直流電圧を印加すると、時間とともに減少する電流 $I$ が観測される。<sup>(9~10)</sup>

$$I = I_{sp} + I_a + I_d \quad (4.14)$$

ここで、 $I_{sp}$ は電極系の幾何学的寸法を充電する電流成分および電子、原子分極に基づく電流成分で、瞬時的に減衰する。 $I_a$ は、比較的緩慢な電気分極（配向分極、界面分極など）に基づく電流成分で、 $I_d$ は平衡漏れ電流成分である。 $I_d$ に比べて $I_a$ が大きいと、観測電流 $I$ は見かけ上、時間とともに減少し続け、 $I_d$ を確定しづらくなる。なお $I_d$ の温度依存性は指数関数的であるので、 $I_d$ が温度に対してそれほど大きく変化しないとすれば、比較的高温になると電圧印加後すぐに平行漏れ電流が観測される。室温付近における $I_d$ の確定には、数時間以上を有することもある。実用的な規格試験などにおいては、電圧印加1分後の電流値をもって測定値としているが、これは便宜的（相対）比較的なものであることを考慮しておく必要がある。通常、吸収電流（前述の $I_a$ を主体とする）が消滅した後に流れている漏れ電流は、ほとんど時間依存性を示さないが、ある特定の場合、たとえば

空間電荷の蓄積や、キャリアの掃引効果などが顕著であると、徐々にではあるが電流は減少し続ける。このような時に、平衡漏れ電流をそこで決定するか困難なときがある。その一方で、吸収電流成分としての $I_a$ の解析は、電気分極、空間電化効果などに対する有益な情報を提供するので、 $I_d$ の確定に際して、その全電流 $I$ を記録しておくことが望ましいといえる。

#### 4.6.2 電圧－電流特性 (V-I特性)

次に、本論文とも関連の深い、誘電体の電流－時間特性について、以下に述べる。誘電体の温度、試料厚さなどの条件を一定にしておき、印加電圧を増加していくときの電流の変化、すなわち電圧－電流特性 (V-I特性) は、誘電体の電気絶縁性能を評価し、さらにその電気伝導機構を定める上で非常に重要であるといえる。一般に、V-I特性は、図4.15のモデルを示すように変化する。

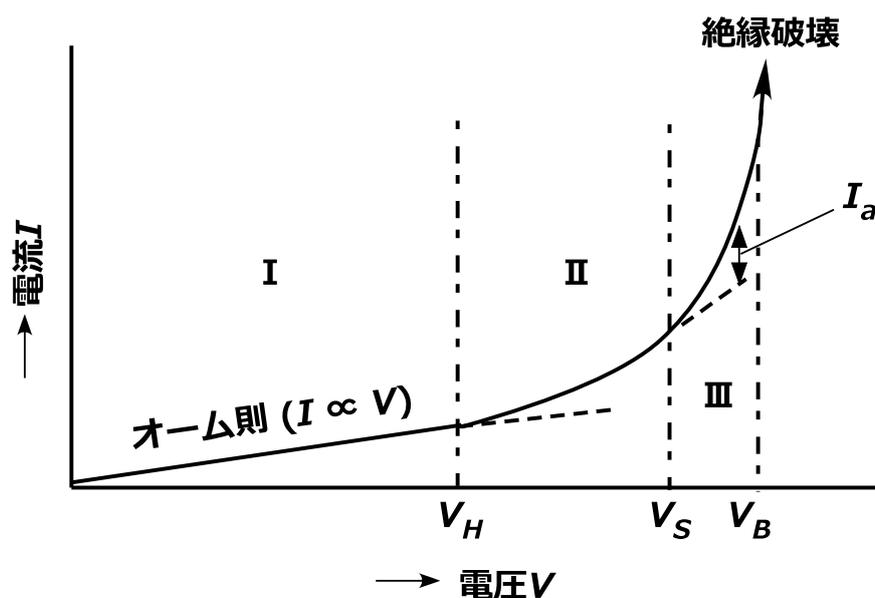


図4.15 電圧－電流特性 (V-I特性) のモデル

図4.15に示すように、V-I特性は3つの領域に分けることができる。固体誘電体においては、気体や純粋液体に見られるような電流飽和領域はほとんど現れない。領域 I は比較的低電界であり、電流は電圧上昇に伴って上昇し、 $I \propto V$  (電圧

に対して電流が傾き1の直線となる) オーム則が成立する。

領域Ⅱに入ると、電流はオーム則より外れて、非直線的(非線形的)な増大を示し、ついに絶縁破壊を生じる。このとき、図4.15の領域Ⅲの部分に示したように、絶縁破壊に直結した破壊前駆電流 $I_a$ が明瞭に区別されて観測される場合がある。オーム則の成立領域を低電界領域、 $V_H$ の以上の非直線領域を高電界領域という。

各種の電気伝導機構は、すべて高電界領域において独特の電界依存性を示すので、高電界領域での特性を整理する際には、グラフの縦軸－横軸の目盛を工夫し、なるべく特性がグラフ上で直線となるようにすることが重要である。高電界領域の実験は試料厚の制限などから印加電圧の絶対値が大きくなり、電極周辺における周囲媒質中の沿面部放電が生じやすくなるため、これらを生じさせないよう留意する必要がある。一方、高電界領域の評価においては、試料を薄膜化することによって、数Vという印加電圧でも高電界領域の評価が可能である。このような観点から、本研究では $0.1 \text{ mm} = 100 \text{ }\mu\text{m}$ オーダーの塗膜を用いて評価を行った。ただ、薄膜になると、その分の構造上における欠陥などの存在が、電気特性に顕著に影響を与えることも考えられ、十分に留意する必要がある。

図4.16には、一例として、SiO薄膜についての試験結果を示している。図中(3)領域では、 $\log\left(\frac{I}{V}\right)$ と $\sqrt{V}$ が直線関係をよく満たしてといえる。これは、後述するプーレンケル効果に対応するものである。

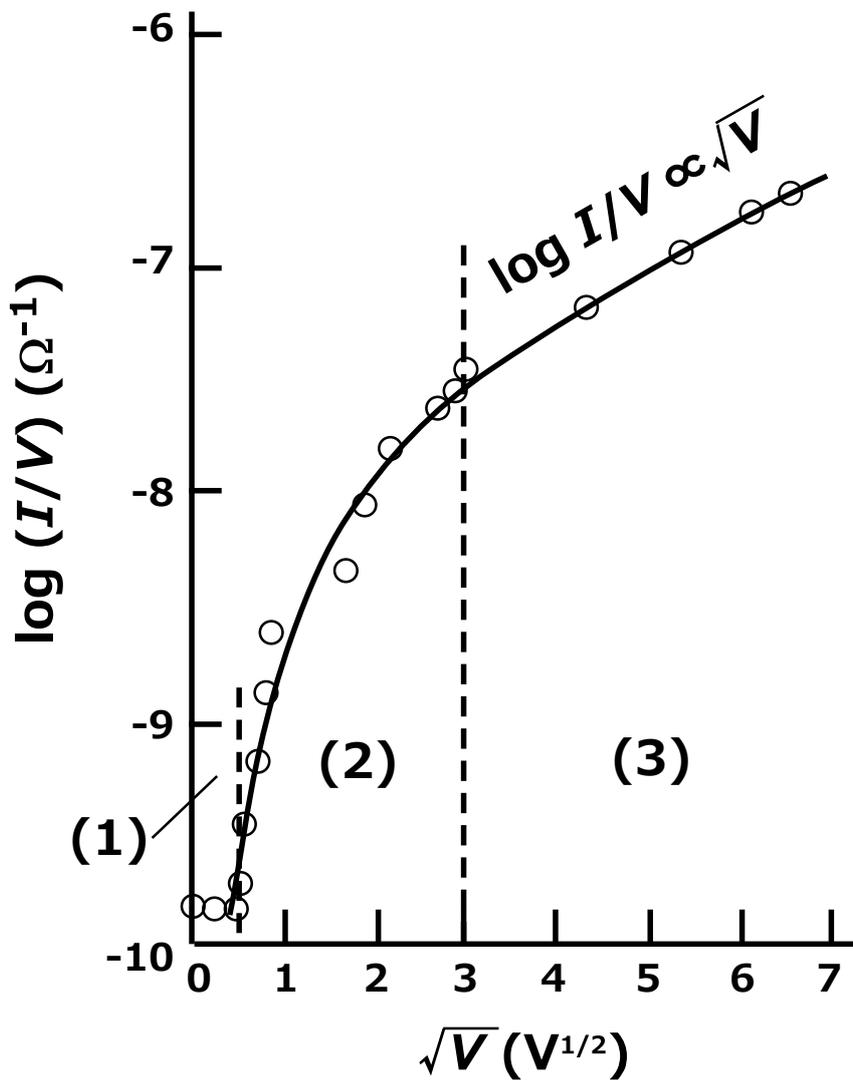


図4.16 SiO薄膜の電気伝導

本研究の場合、一例として、SZ20TZ10 (s-ZnO 20 vol% + t-ZnO 10 vol%) 配合試料およびMn-FM20 (Mn-FM(i) 20 vol%) 配合試料の $\sqrt{E} - \log(I/V)$ 特性を示す。図4.17には、SZ20TZ10 (s-ZnO 20 vol% + t-ZnO 10 vol%) 配合試料およびMn-FM20 (Mn-FM(i) 20 vol%) 配合試料の $\sqrt{E} - \log(I/V)$ 特性を示す。図4.17に示すように、高

電界領域において良い直線関係を満たしているといえることから、プールのレンケル効果に対応するものであることがわかる。

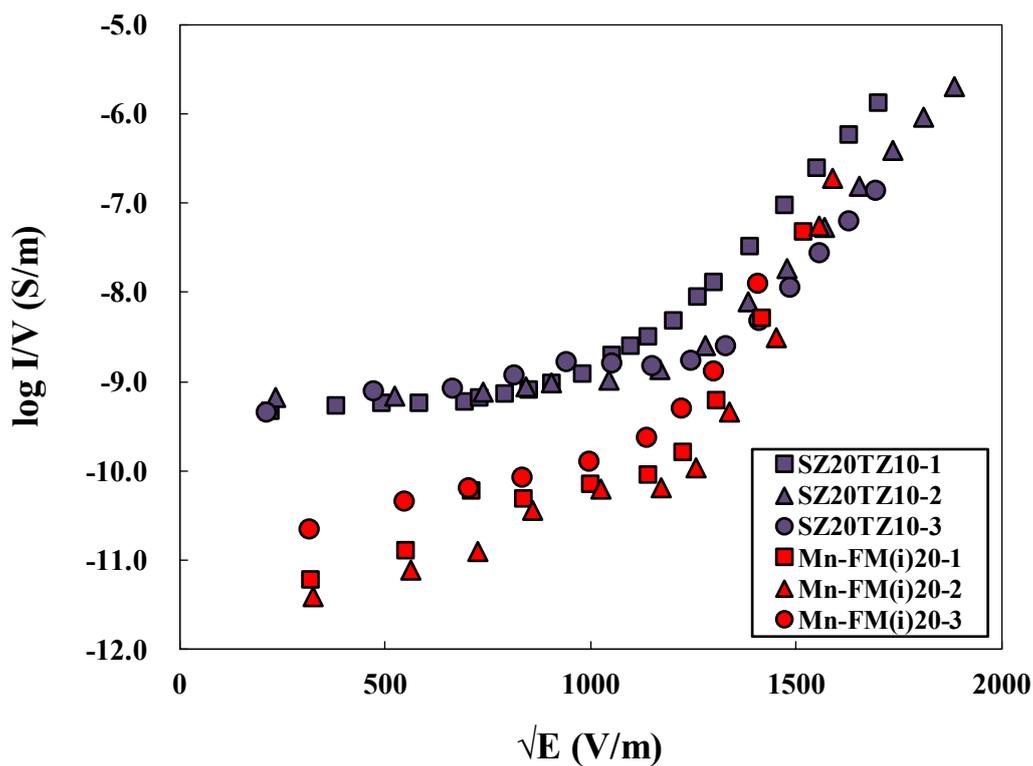


図4.17 SZ20TZ10 (s-ZnO 20 vol% + t-ZnO 10 vol%) 配合試料  
およびMn-FM20 (Mn-FM(i) 20 vol%) 配合試料の  
 $\sqrt{E} - \log(I/V)$ 特性

### 4.6.3 ショットキー効果

ここでは、ショットキー効果について述べる。金属内の電子にある一定のエネルギーを与えると、電位障壁を飛び越えて金属外へ出ることができる。この時、外部から電界が印加されると実効的な電位障壁が低下し放出電子数が増加し、この現象をショットキー効果という。

まず、金属内の電子エネルギーに注目して、金属外に飛び出してくる電子密度を考える。金属内の電子が外に飛び出すのに必要なエネルギーを伝導帯のそこから測って $W$ とすると、 $W$ はフェルミ順位 $\zeta$ と、金属の仕事関数 $\Phi$ の和である。したがって、 $x$ 方向に対しての次のエネルギーを持つ電子は外へ飛び出すことができる。

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{x=0} \geq \Phi + \zeta \quad (4.15)$$

$\varepsilon_x$ を持つ電子の全エネルギー $\varepsilon$ は、

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) \geq \Phi + \zeta \quad (4.16)$$

となる。 $P_y$ 、 $P_z$ はそれぞれ、 $y$ 方向、 $z$ 方向の運動量である。 $P_x$ と $P_x + dP_x$ の間にある電子数 $n(P_x)dP_x$ は、運動量空間での状態密度 $\frac{2}{h^3} dP_x dP_y dP_z$ にフェルミ分布関数をかけて $P_y$ 、 $P_z$ 方向に関して積分すれば求められる。したがって、

$$\begin{aligned} n(P_x)dP_x &= \frac{2}{h^3} dP_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\exp\left[\frac{(\varepsilon-\zeta)}{kT}\right]+1} dP_y dP_z \\ &= \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp\left[\frac{\zeta-\varepsilon_x}{kT}\right] dP_x \end{aligned} \quad (4.17)$$

放出される電子による電流 $j$ は $p_{x0}$ を、式(4.15)を満足する電子の運動エネルギー

とすると、式(4.17)を用いて、

$$j = e \int_{p_{x0}}^{\infty} v_x n(p_x) dp_x = \frac{e}{m} \int_{p_{x0}}^{\infty} n(p_x) p_x dp_x \quad (4.18)a$$

$$= \frac{4\pi m e k^2 T^2}{h^3} e^{-\Phi/kT} = AT^2 e^{-\Phi/kT} \quad (4.18)b$$

$$A = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} = 120 * 10^4 \text{ Am}^{-2} \text{ deg}^{-2} \quad (4.18)c$$

となる。この式をリチャードソン-ダッシュマンの式という。 $A$ の実測値は、

$120 * 10^4 \text{ Am}^{-2} \text{ deg}^{-2}$ という一定値にはならず、金属の種類により異なる。こ

れは、熱電子放出に、その表面状態が大きく影響するためである。表4.3には、

リチャードソン-ダッシュマン定数 $A$ を金属の仕事関数とともに示した。

表4.3 リチャードソン-ダッシュマン定数 $A$ の一覧

金属	$\Phi$ [eV]	$A$ [ $10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} / \text{deg}^2$ ]
<b>Au</b>	4.32	0.40
<b>Cu</b>	4.33	0.65
<b>W</b>	4.52	0.60
<b>Pt</b>	5.32	0.32
<b>Cs</b>	1.81	1.62

以上のような放出電流は、電界による時以降電位障壁の低下のために、その

分だけ、さらに増大する。図4.18には、ショットキー放出の模式図を示す。

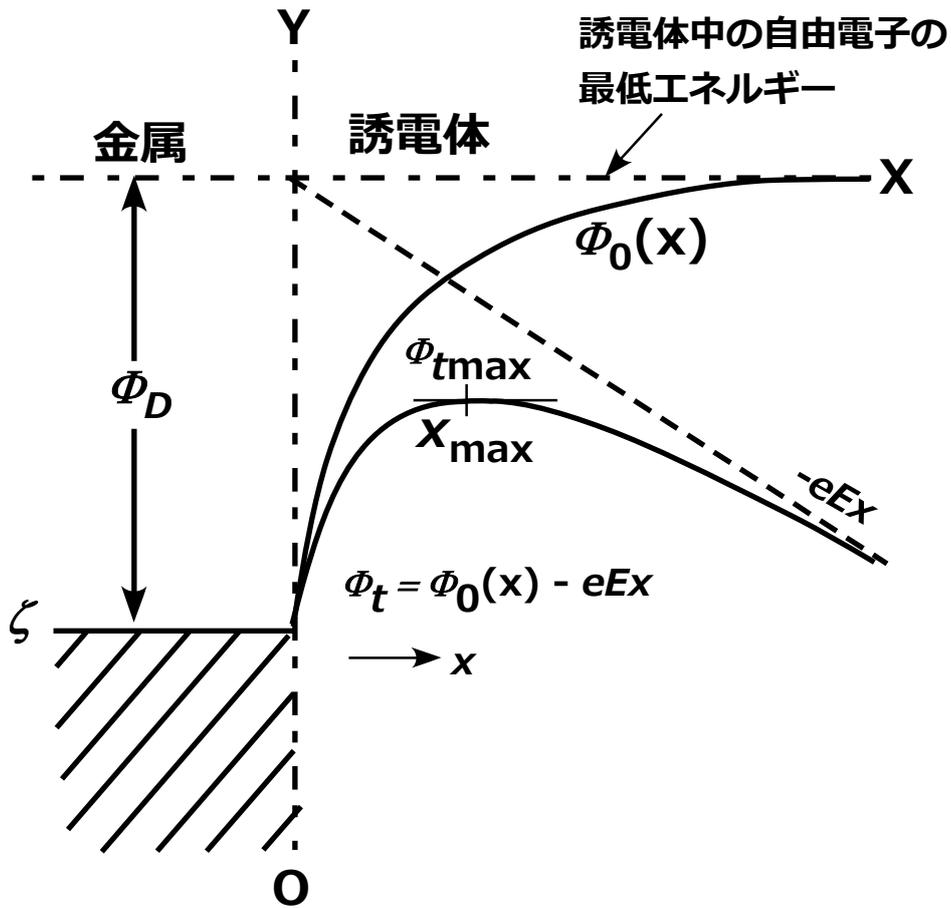


図4.18 ショットキー放出の模式図

金属から飛び出る電子に対する金属表面近くの電位障壁は、図4.18のOYXのように、金属表面で垂直になっているのではなく、飛び出した電子と金属表面に誘起された正電荷の間の鏡像力が働いて、いわゆる鏡像ポテンシャル $\Phi_0(x)$ を形成する。この金属表面から、数原子層以上離れたところの $\Phi_0(x)$ は、次のようになる。

$$\Phi_0(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \times \frac{e^2}{4x} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon x} \quad (4.19)$$

電界が-x方向に印加されると、合成ポテンシャルは、

$$\Phi_t = \Phi_0(x) - Eex \quad (4.20)$$

となる。 $\frac{\partial\Phi_t}{\partial x} = 0$ より、 $\Phi_{tmax}$ とその位置 $x_{max}$ は、

$$\Phi_{tmax} = -\sqrt{\frac{e^3E}{4\pi\epsilon}} \quad (4.21) \text{ a}$$

$$x_{max} = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon E}} \quad (4.21) \text{ b}$$

となる。以上のことから、電界により実効電位障壁は、

$$\Phi_D - \Phi_{tmax} = \Phi_D - \sqrt{\frac{e^3E}{4\pi\epsilon}} \quad (4.22)$$

に低下させられる。ここに、 $\Phi_D$ は金属の誘電体に対する実効仕事関数である。

したがって、熱電子放出電流を表す式 (4.17) は、次式のように修正できる。

$$j = AT^2 e^{-(\Phi_D + \Phi_{tmax})/kT} = AT^2 e^{(\beta_s E^{\frac{1}{2}} - \Phi_D)/kT} \quad (4.23) \text{ a}$$

$$\beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon}} \quad (4.23) \text{ b}$$

これがショットキー効果である。式(4.23)より、 $\ln j : \sqrt{E}$  の関係が直線で示されることがわかる。このようなプロットの方法を、ショットキープロットという。ショットキー放出電流は、電極金属の仕事関数によって大きく変化することがわかる。

#### 4.6.4 プールーフレンケル効果

ここでは、プールーフレンケル効果について説明する。ショットキー効果は、電界による電極の実効電位障壁の低下による放出電流の増加であるが、プールーフレンケル効果は、絶縁体内における同じような現象で、内部ショットキー効果とも言われる。すなわち、図4.19で正電荷を持つドナー準位に捕らえられている電子の、伝導体への熱励起を考えると、低電界では、平衡状態で一定の電流 $j_0$ が流れる。この時の電子に対するドナーのクーロン電位障壁は、図中の破線で示される $\Phi_0(x)$ のようになる。

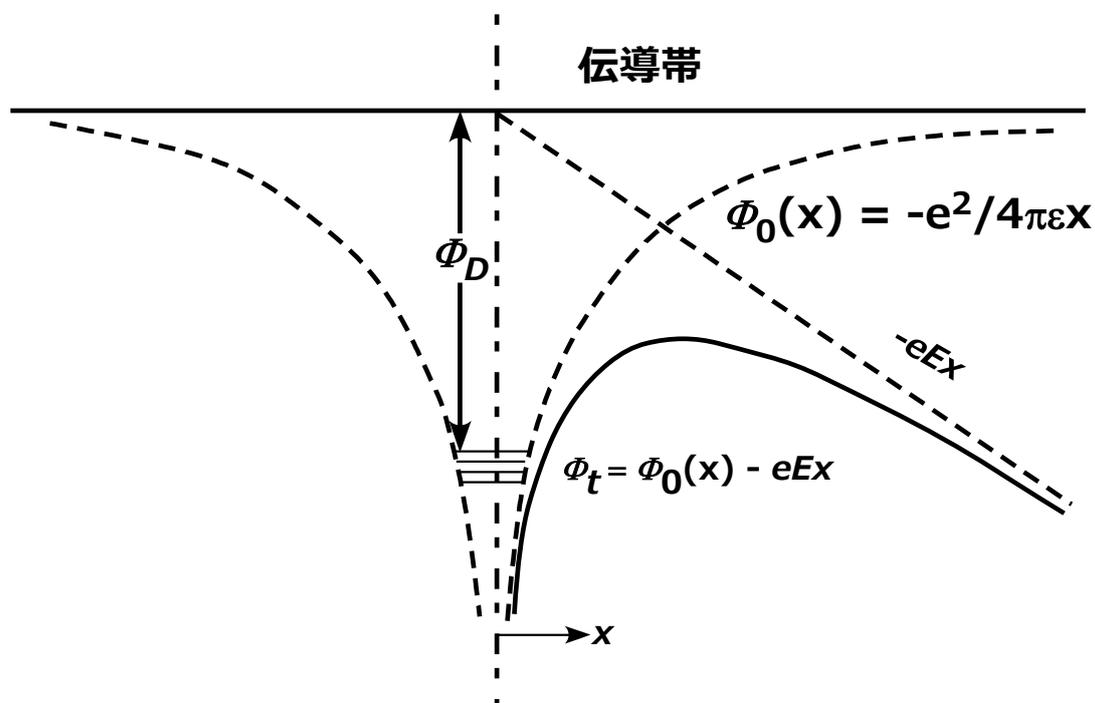


図4.19 プールーフレンケル放出の模式図

$\Phi_0$  には、金属電極部におけるような鏡像力効果は無い。したがって、 $j_0$ 、 $\Phi_0(x)$  はそれぞれ、

$$j_0 = Ae^{-\Phi_D/2kT} \quad (\text{A: 定数}) \quad (4.24) \text{ a}$$

$$\Phi_0(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon x} \quad (4.24) \text{ b}$$

となる。電界 $E$ が印加されたときの実効電位障壁 $\Phi_0$  は、図4.19の実線のようになり、実効電位障壁は $\Phi_D$  に比べて低下する。したがって、

$$j = j_0 e^{\beta_{PF} e^{1/2}/2kT} \quad (4.25) \text{ a}$$

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}} = 2\beta_s \quad (4.25) \text{ b}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{\beta_{PF} e^{1/2}/2kT} \quad (4.25) \text{ c}$$

となる。 $\ln\sigma: \sqrt{E}$ のプロットの直線の勾配は $\beta_{PF}/2kT$ となり、これはショットキー放出のときと見かけ上、同じであるといえる。

## 4.7 絶縁破壊理論

### 4.7.1 絶縁破壊理論の歴史的変遷

固体絶縁の絶縁破壊現象は、固体自体の分子構造や固体構造によって変化しうることに同時に、その他の多くの因子 (温度、電源波形) などによっても変化しうる。

最初に出された考えは、ワグナーによる純熱破壊理論である。これは電流によるジュール熱の発生とその消散との釣り合いが破れる条件を論じたものであった。しかし、破壊を広い温度範囲にわたって調べてみると、温度特性の異なる低温・高温という2つの領域があることが分かってきた。温度にあまり関係しない低温領域の破壊現象を、純熱破壊の理論で説明することはできない。

また、固体誘電体内でも、電子的な電流が流れうるということが、多くの実験結果から見出されてきた。ロゴウスキーらによって行われた破壊の時間遅れ現象や、ヒッペルらによる局部破壊の方向性の研究などにより、固体の破壊現象に対して、電子的過程を把握する重要性が着目され始めてきた。このように、破壊の本質を支配するものが電子的過程であること、特にこの中に電界により加速された高速電子と格子との相互作用が働いているという事実は、多くの注目を集めた。これらの定量的な取り扱いは、量子力学的固体論によって進められ、その発展とともに多くの絶縁破壊理論が生まれた。

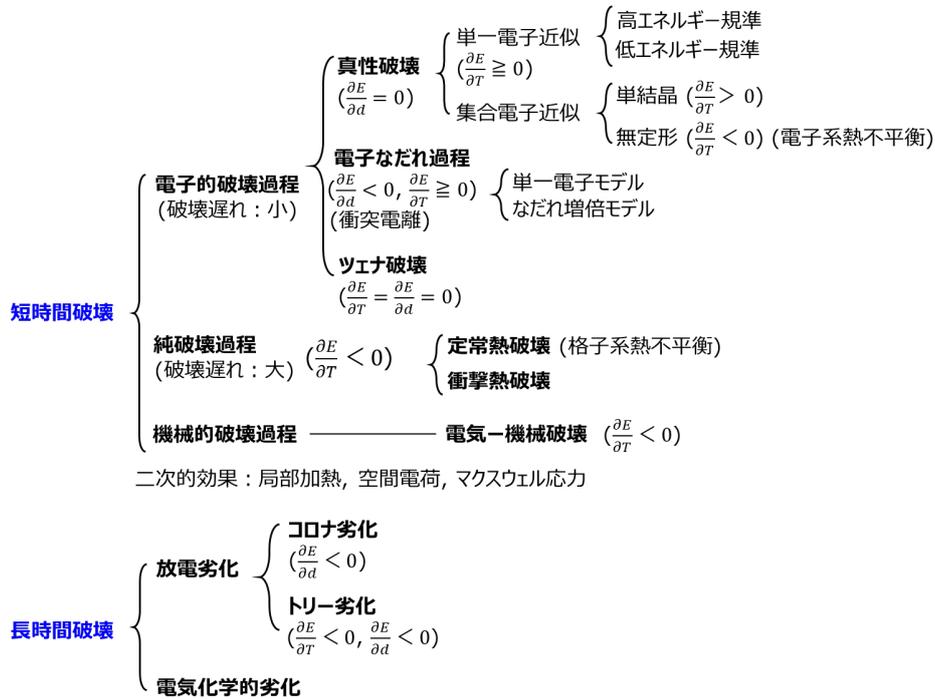
一方、高温領域は、長い間、純熱破壊理論が支配的にあった。しかし、研究が進むにつれて、この領域も単純に純熱破壊理論では理解できないこともあることがわかってきた。そのような中で、低温領域の理論をそのまま当てはめるわけにはいかず、これを空間電荷効果で変調した考え方や、フレーリッヒによる固体内不純物準位のトラップ電子と伝導電子との電子-電子間衝突を重視した電子系の熱破壊理論ともいえる電子的過程に基づいた高温理論が提示された。また、高温領域に対して電界によるマクスウェル応力による生じる機械的変形に基づく電気-機械破壊理論も提唱された。このように、低温～高温領域にわたって破壊を支配する多くの基礎課程が明らかにされた。

#### 4.7.2 絶縁破壊理論の方向性

多くの破壊理論をどのような立場から整理するかによって、さまざまな分類の仕方がある。破壊には、高電界印加に伴って、種々の二次的要因が重なってくる。これらは、電圧印加時間が長くなればますます蓄積されて、破壊状況を変化させていく。特に、局部加熱や固体系以外の周辺要因、直流電圧による電気化学的分解作用などが重畳すると、誘電体自身の局所的な分子構造の破壊（絶縁劣化）が進行する。これは、比較的低電圧の場合でも、長時間にわたって進行するため、実用上重要となる。したがって、絶縁破壊を広い時間の観点から眺めれば、「長時間破壊」と「短時間破壊」に分類される。

固体絶縁破壊は、一般にその分子構造の破壊を伴って観測され、究極的には絶縁性能の消失（導体への移行、絶縁破壊）によって認識される。この時、電界に伴う不連続、もしくはこれに近い電流急増を引き起こす場合が多い。したがって、破壊理論の組み立ては、まず電流急増に対応したキャリアの種類とその増殖方式を求め、これに破壊の起こる条件を組み合わせることで破壊電界を導き出す必要がある。また、破壊に対するエネルギー平衡において、その主役を演ずる対象によって電子的過程と格子系が支配する純熱過程および機械力が介入する機械的過程とに大別することもできる。このような観点から、破壊機構を整理すると、表4.4のようになる。以下、これらの絶縁破壊形式について述べる。

表4.4 破壊形式の一覧



### 4.7.3 電子的破壊

この破壊形式は、固体内電子が破壊の主導権を支配するもので、破壊遅れは非常に短い。電子伝導機構には多くのものがあるが、①破壊に関係した電界の上昇により伝導電子密度が増倍する形式には伝導電子のエネルギー平衡が失われることによるものと、②価電子帯から伝導帯へのトンネル効果による電界放出とがある。上記①には破壊発生条件の考え方の異なる「真性破壊」と「電子なだれ破壊」の2種類があり、②はツェナー破壊という。

#### 4.7.3 (A) 伝導電子のエネルギー平衡

まず、伝導電子のエネルギー平衡式を述べる。伝導電子は、電界により加速されてエネルギーを得ると同時に、絶えず他の電子系あるいは格子系と衝突してエネルギーを失い、これらによって平衡を保っている。単位時間に電子が電界よりエネルギーを得る割合、 $A = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_E$  は電子移動度を $\mu$ 、伝導の緩和時間を $\tau$ とすれば、

$$A = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_E = e\mu E^2 = \left(\frac{e^2}{m}\right)\tau(\varepsilon)E^2 \quad (4.26)$$

となる。 $A(E, \alpha, T_0)$  は、それぞれ電界、電子状態を記述する因子、および格子温度の関数である。また、単位時間に衝突によってエネルギーを失う割合 $B$ は、 $B = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_L$ であり、衝突の平均時間を $\tau_s$ とすれば、

$$B = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_L = \frac{\Delta \varepsilon}{\tau_s(\varepsilon)} \quad (4.27)$$

で表され $\alpha$ および $T_0$ の関数である。ここに、 $\Delta \varepsilon$ は1回の電子衝突によって失うエネルギーである。したがって、平衡状態においては次の平衡式が成立する。

$$A(E, \alpha, \tau_0) = B(\alpha, \tau_0) \quad (4.28)$$

式(4.28)が成立する最高の電界(この電界以上では平衡が成立しない電界)を、破壊電界とするのが「真性破壊」である。一方、式(4.28)の平衡が破れると、電子は絵金として加速される一方で、格子に衝突して電離を引き起こす。これが繰り返されると電子なだれが形成され、電界から電子系への注入エネルギーは急増

し、ついに固体構造は破壊される。このように、電子なだれの形成とその固体構造の破壊を破壊条件として考慮したものが「電子なだれ破壊」である。

#### 4.7.3 (B) 真性破壊

この機構に基づく破壊電界EBDFは、試料の厚さや電極材質、電圧波形にも依存しない。したがって、誘電率等の値と同様、物質固有の定数と考えられる。 $\tau$ 、 $\tau_s$ 、 $\Delta\varepsilon$ は、厳密には量子力学的摂動論のよって求める。また、エネルギー平衡に関し、その近似の取り方によってただ1個の電子に着目し、その平均的なふるまいを論ずる方式である「単一電子近似」と、電子相互作用を重視して電子分布関数を記述するボルツマン輸送式を取り扱う方式「集合電子近似」とがある。

##### a. 単一電子近似

1個の電子に着目し、これが相互作用する格子振動のモードによって、 $\Delta\varepsilon$ が異なる。

$$\text{弾性衝突} : \Delta\varepsilon_e = \frac{2m}{M} \varepsilon \quad (4.29)\text{a}$$

$$\text{光学フォノン} : \Delta\varepsilon_{op} = h\nu_{op} \quad (4.29)\text{b}$$

$$\text{音響フォノン} : \Delta\varepsilon_a = \frac{2u^2m}{k_0T_0} \varepsilon \quad (4.29)\text{c}$$

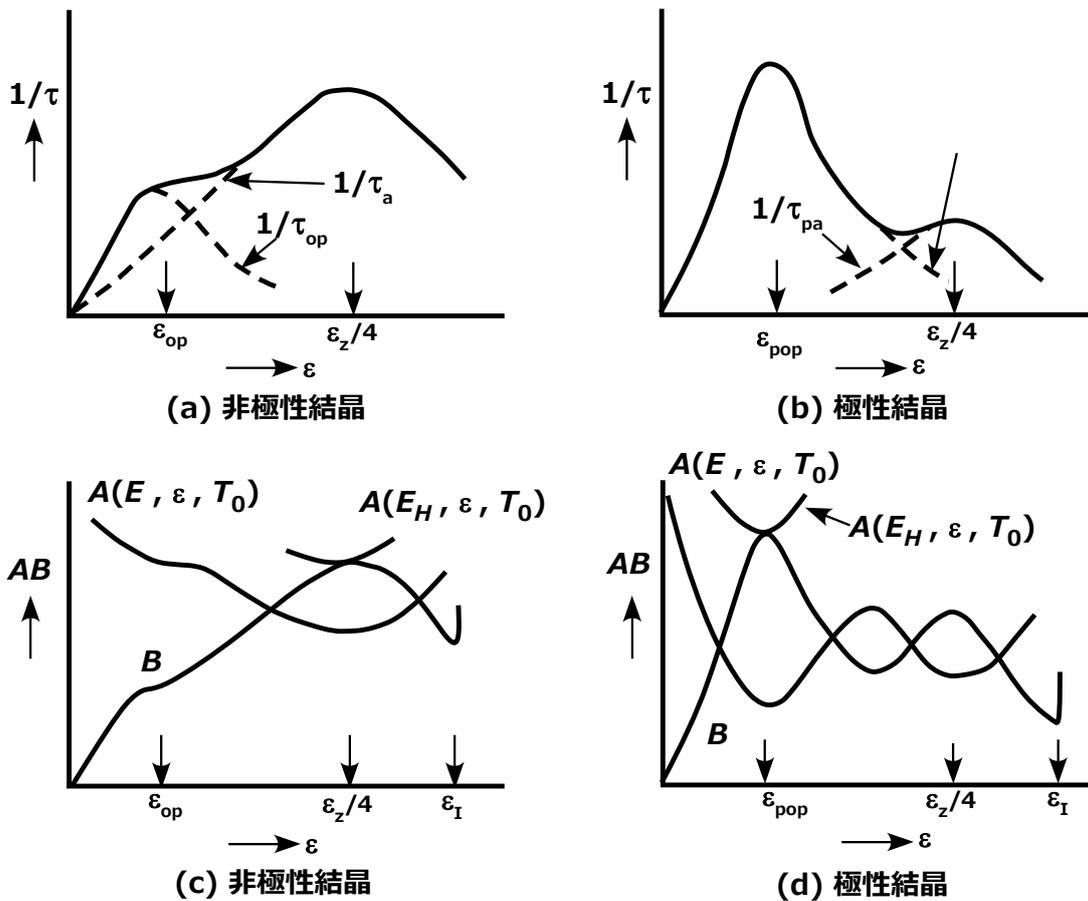
ここで、 $\varepsilon$ は電子エネルギー、 $M$ は格子質量、 $\nu_{op}$ は光学フォノン振動数、 $u$ は

音速、 $k_0$ はボルツマン定数である。

さらに、衝突周波数 $\frac{1}{\tau}$ は光学フォノンと音響フォノンのそれらの和となる。図4.20には、電子の衝突周波数、利得、損失の電子エネルギー依存性の模式図を示す。図4.20 (a)、(b)に示すように、非極性結晶と極性結晶によりことなる。これらより、電子のエネルギー利得 $A$ と損失 $B$ とを電子エネルギーの関数として定性的に示したものが、図4.20 (c)、(d)である。結晶固体中では、すぐ上の励起状態が自由電子に相当するから、電離エネルギー禁止帯幅となる。エネルギー損失 $B$ には最大値があり、その値に相当したエネルギー $\varepsilon_c$ の電子は、最も加速しにくいことになる。したがって、この電子エネルギーにおいて、

$$A(E_H, \varepsilon_c, T_0) = B(\varepsilon_c, T_0) \quad (4.30)$$

が成立すれば、すべての電子を電離エネルギーにまで加速することができる。この式(4.30)が成立する最高の電界を絶縁破壊電界 $E_H$ としたとき、これをヒッペル電界という。また、 $\varepsilon_c$ は電離エネルギー $\varepsilon_I$ に比べて低エネルギー側にあるので、この考え方を低エネルギー基準ともいう。



$$\frac{1}{\tau} \begin{cases} = \frac{1}{\tau_a} (\text{音響フォノン}) + \frac{1}{\tau_{op}} (\text{光学フォノン}) & \text{非極性結晶} \\ = \frac{1}{\tau_{pa}} (\text{音響フォノン}) + \frac{1}{\tau_{pop}} (\text{光学フォノン}) & \text{極性結晶} \end{cases}$$

$\epsilon_z$  : ブリアン帯境界における音響フォノンのエネルギー

$\epsilon_I$  : イオン化エネルギー

$\epsilon$  : 電子のエネルギー

図4.20 電子の衝突周波数、利得、損失の電子エネルギー依存性の模式図

極性結晶に対して、 $\varepsilon_c$ は光学フォノンに対応するものであるから、ヒッペル電界 $E_H$ は、

$$A(E_H, \varepsilon_c, T_0) \left\{ = \left( \frac{e^2 \tau}{m} \cdot E_H^2 \right)_{\varepsilon_c = h\nu_{op}} \right\} = B(\varepsilon_c, T_0) \left\{ = \frac{h\nu_{op}}{\tau} \right\} \quad (4.31)$$

ゆえに

$$E_H = \frac{\sqrt{mh\nu_{op}}}{e\tau(\varepsilon = h\nu_{op})} = \frac{h\nu_{op}}{e\lambda(\varepsilon = h\nu_{op})} \quad (4.32)$$

となる。ここで、 $\lambda$ は電子の平均自由行程である。一方、電界 $E$ が $E_H$ より低いときでも、 $A > B$ の条件を満たす電子エネルギーが存在する。したがって、これらのうちより $\varepsilon_c$ 大きいエネルギーを持つ電子は電離エネルギーの分布と統計的ゆらぎを考慮すれば期待できる。フレリッヒは、この限界として $\varepsilon_c$ より高い電離エネルギー近傍の電子に注目して式(5.11)を考慮した。これを高エネルギー基準という。図4.21には、NaClに対する絶縁破壊理論と実験の比較を示す。高エネルギー基準による破壊電界 $\varepsilon_c$ は、図4.21からもわかるように、ヒッペル電界 $E_H$ より小さい。

これら理論によれば、温度上昇による格子振動の増加および不純物添加による格子系の周期的電荷の乱れは電子との衝突回数を増し、絶縁破壊電界が増加することになる。これらは、定性的に低温領域の絶縁破壊特性と一致している。

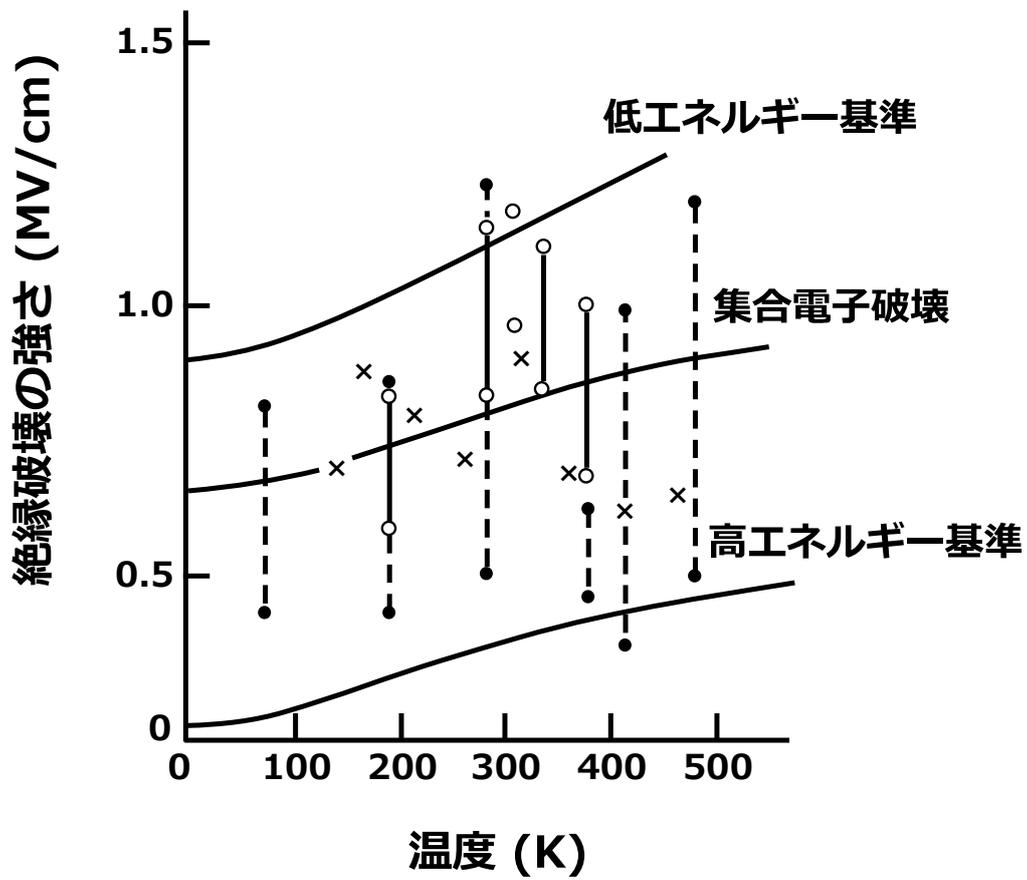


図4.21 NaClに対する絶縁破壊理論と実験の比較

b. 集合電子近似

伝導電子が比較的高密度であり、電子－電子間の衝突が電子－格子間の衝突より優勢になってくると、電界印加の時の定常状態における電子温度 $T_e$ は格子温度 $T_0$ より少し高いところで平衡となる。集合電子近似では、伝導電子のエネルギー分布関数を考え、これが電界および電子相互間あるいは電子－格子間の相互作用によっていかに変化するかを、ボルツマンの輸送方程式から論じ、破壊電界は伝導電子温度の定常状態が得られる、無限に増大してしまう最小の電界と定義される。したがって、前述の $A(E, \alpha, \tau_0)$ と $B(\alpha, \tau_0)$ は、分布関数で平均したものとなり、エネルギー平衡の式は、

$$\bar{A}(E, T_e, T_0) = \bar{B}(T_e, T_0) \quad (4.33)$$

このような、電子－電子間の衝突が重視されるための限界の電子密度 $n_c$ は、高エネルギー電子が他の電子にエネルギーを与える割合が格子に与える割合を越える程度の高くなければならない。前者の割合は、式(4.34)で表される。

$$B_e \cong \frac{4\pi n e^{*4}}{p} \quad (4.34)$$

ここに、 $p(= \sqrt{2m\varepsilon})$  は電子運動量、 $e^*$ は分極を考慮した有効電子電荷 $(e^*/e)^2 = 1/\varepsilon$  ( $\varepsilon$ :誘電率) である。したがって、 $B_e = B_e(\varepsilon, T_0)$ とにおいて、集合電子の取り扱いを必要とする臨界電子密度 $n_c$ は、

$$n_c = \frac{p}{4\pi e^{*4}} B_L(\varepsilon, T_0) \simeq \frac{p}{4\pi e^{*4}} \frac{h\omega}{\tau_s(\varepsilon)(2N_w+1)} \quad (4.35)$$

これらの $n_c$ は、イオン結晶に対しては $10^{17}/\text{cc}$ 、また無極性結晶に対しては、 $10^{14}/\text{cc}$ 程度となる。

いま、伝導電子が $T_0$ より破壊電界 $E_c$ に相当する電子温度 $T_e$ にまで上昇するときの電子温度 $T$ の変化は、

$$\frac{d}{dt} = \left( \frac{3}{2} kT_e \right) = \bar{A}(E, T_e, T_0) - \bar{B}(T_e, T_0) \quad (4.36)$$

によって与えられ、これから求められる温度上昇の時定数は約 $10^{-10}$  sという非常に短い時間となり、絶縁破壊の遅れ時間はきわめて短いことがわかる。

伝導電子のエネルギー伝達の仕方には、異なる2つの方法がある。一つは単結晶固体に、もう一つは不純物準位をもつ無定形固体に適用される。

単結晶固体に対する集合電子近似の取り扱い、単一電子近似を、分布関数を用いてエネルギー全体にわたって平均したものである。これによる破壊電界 $E_c$ と、低エネルギー基準によるヒッペル電界 $E_H$ 、および高エネルギー基準によるフレイリッヒ電界 $E_I$ とは、次の関係にある (図4.11参照)。

$$E_I < E_c < E_H \quad (4.37)$$

集合電子近似で最も注目すべきことは、これが不純物準位をもった無定形個体に適用されることである。無定形固体の場合では、不純物準位励起された多数の不純物準位電子がある。これが伝導体の電子と不純物準位電子の相互作用が強く、同一の電子温度 $T_e$ で記述されるとすると、その導電率 $\sigma$ は、

$$\sigma = \sigma_0 e^{-V_i/2k_0T_e} \quad (4.38)$$

となる。 $V_i$ は不純物準位の基底状態の深さである。電子系は伝導電子を通じて電界 $E$ から単位時間当たり $A = \sigma E^2$ のエネルギーを獲得し、不純物準位の励起準位に上げられた電子を通じて格子系にエネルギーを放出する。この割合を $B$ とすると、ある電界以上では $A > B$ となって、電子系の温度 $T_e$ が不安定になる。この破壊電界 $E_m$ は、

$$E_m = CN^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta V}{2k_0T_0}\right) \quad (4.39)$$

このように格子系温度 (周囲温度)  $T_0$ とともに減少する。ここで、 $N, \Delta V, C$ はそれぞれ、不純物準位密度、励起不純物準位のエネルギー分布の幅、物質および温度に関する定数である。この形式の破壊は高温領域を説明する電子的破壊の一つの形として重要である。

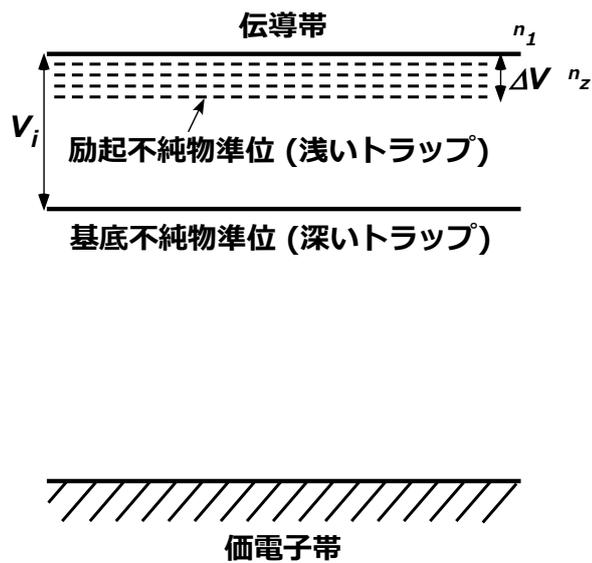


図4.22 不純物準位を持つ無定形固体の帯モデル

#### 4.7.3 (C) 電子なだれ破壊

この破壊の特徴は、破壊電界EBDFが低温領域の特性を持ち、EBDFが試料形状により変化し、試料厚さが薄くなるとEBDFが上昇することである。また、EBDFより少し低い電界からゆっくりと電界を下すと、破壊前電流に不規則な雑音を伴い、破壊に統計的遅れが現れる。この形の破壊は、低い導電率(高い抵抗率)を有する薄膜の誘電体で生じやすい。以下、これら電子なだれ破壊について、さらに詳しく解説する。

伝導帯にある電子が印加電界によって加速され、これが価電子帯の電子と衝突した時、これを電子するに十分なエネルギーを持てば衝突電離が起こる。このようなことが、次々と電界下で陰極より陽極に向かって進展し、いわゆる電子なだれが形成される。この電子なだれの大きさがある限界に達すると、格子構造は破壊され、いわゆる固体破壊が生じる。

すなわち、電子なだれとその固体構造の破壊を考慮するのが電子なだれ破壊である。この時、1個の電子に着目して、そのなだれ成長を導いた理論「単一電子モデル」と、電子の分布関数をもとに導いた「なだれ増倍モデル」とがある。

#### 4.7.3 (D) ツェナー破壊

高電界電気伝導において述べたように、量子力学的トンネル効果により価電子帯の電子は伝導帯へ遷移することができる。これに基づく電流の増加による格子へのエネルギー注入が格子系を臨界温度 $T_c$ に上昇した時に、破壊が生じるとする理論である。単位時間に価電子帯より伝導帯へ移る電子の割合 $P_{vc}$ は、量子力学によると、次式で与えられる。

$$P_{vc} = \frac{eEa}{h} \exp\left(-\frac{\pi^2 m^* a I^2}{h^2 e E}\right) \quad (4.40)$$

ここに、 $a$ は誘電体の格子定数、 $I$ 禁止帯のエネルギー、 $m^*$ は有効質量である。これらに適当な値を与えると、 $E$ が $10^5$  V/cmくらいまでは $\exp$ の値はほとんどゼロに等しく、熱伝導を無視した格子温度上昇を考慮すると、 $C_v$ を比熱として、 $T_0 \rightarrow T_m$ に温度上昇し、 $T_m$ にて破壊が成立するとすれば、

$$C_v = (T_m - T_0) = \int_0^{t_c} j E_c dt = e \mu E_c^2 \int_0^{t_c} n(t) dt \quad (4.41)$$

となる。 $n(t)$ は時刻 $t$ における伝導電子数で、 $n_v$ を荷電したいの電子数とすれば、

$$\frac{dn(t)}{dt} = P_{vc} n_v \quad (4.42)$$

である。また、破壊はツェナー電子が陽極に入る前に完結するとすれば、厚さ $d$ の試料に対し、

$$t_c \ll \frac{d}{\mu E_c} \quad (4.43)$$

となる。この式(4.43)に数値を入れて $E_c$ を概算すると、約 $10^7$  V/cm (=  $10^6$  V/mm =

$10^3$  kV/mm)のオーダーとなる。したがって、バンド幅 $I$ が比較的小さく、トンネル効果が有効に働くようなGeなどの接合の厚さの薄いp-n接合に、逆方向バイアスを与えた時などに、この形が現れる。Geのp-n接合では、厚さがおよそ1000 Åを境として、これ以上では「なだれ破壊」、これ以下では「ツェナー破壊」となることがわかっている。

#### 4.7.4 純熱破壊

この破壊形式は、固体中への電界によるエネルギー注入と格子温度上昇ならびに格子系全体の熱的平衡、不平衡を基礎とする考え方である。

電界 $E$ により、固体に注入されるエネルギーは導電率 $\sigma$ とすれば、単位定積あたり $\sigma E^2$ であり、電界の二乗に比例する。物質粒子の移動であるイオン伝導の時には、これらエネルギーは直ちに格子系に移され、熱伝導によって四方に放射される。この熱放散のほうは、ほぼ加熱痛度の温度 $T$ と周囲温度 $T_0$ との差 $T-T_0$ に比例するとみなせる。一方、電子伝導において電子分布の緩和時間に比べてはるかに緩やかに印加電界が変化するようなときには、電界によって注入されるエネルギーは、イオン伝導の時と同じように直ちに格子系に移されると考えてよい。

図4.23には、ジュール熱による熱平衡の模式図を示す。格子系は注入エネルギーと熱放散とが釣り合うまで温度上昇をする。電界が低ければ釣り合い温度も

低い。しかし、熱発生の方は、電界の二乗に比例するが、熱放射は電界に関係しないため、電界が高くなると、ある釣り合い温度 $T_m$ 以上になり、どのような温度に対しても熱発生の方が熱放射よりも大きくなって平衡状態が達成されず温度は際限なく上昇する。この釣り合いの起こりうる最高の限界の $T_m$ に対応した $E_m$ が破壊電界である。すなわち、この $T_m$ の点では、図4.23に示すように、次の条件を満足している。

$$W(T_m) = H(T_m) \quad (4.44)a$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{T_m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T_m} \quad (4.44)b$$

ここで、 $W$ は発生熱量、 $H$ は放射熱量である。しかし、固体の熱的破壊は、必ずしもすべての温度で熱的並行が成立しない条件式(4.44)を満足しなくても瀬生ずることができる。すなわち、温度上昇を示す式 $W(T_m) = H(T_m)$ のみでも、この到達する釣り合いの温度がある固体特有の限界温度（たとえば、固体の遷移、すなわち融解や分解等が起こる温度）に達すれば、固体は破壊される。このように、熱破壊を決めるには2つの異なった条件がある。

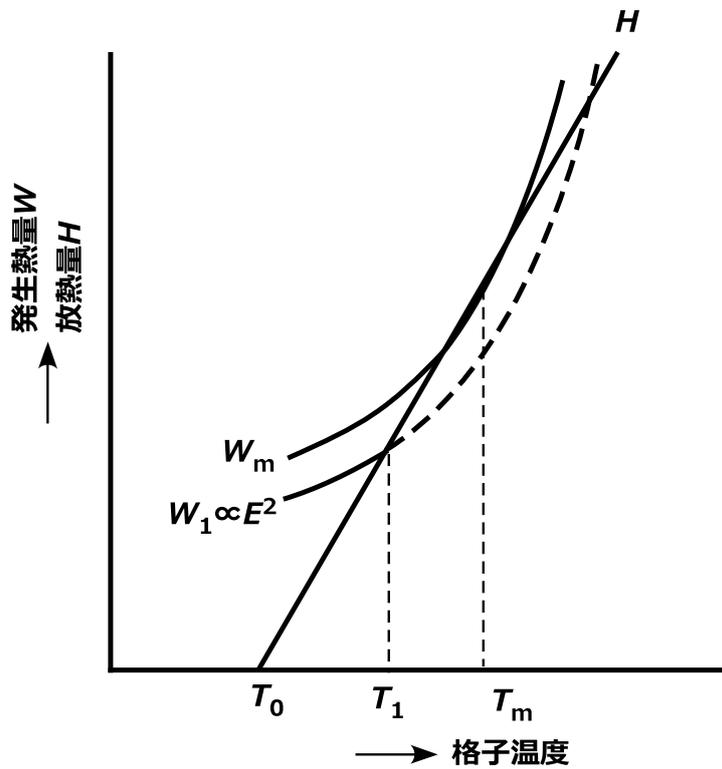


図4.23 ジュール熱による熱平衡の模式図

注入されるエネルギーと放射されるエネルギーの熱並行を示す一般式は、

$$C_v \left( \frac{dT}{dt} \right) - \text{div}(\kappa \text{grad } T) = \sigma E^2 \quad (4.45)a$$

$$\text{div } \sigma E^2 = 0 \quad (4.45)b$$

ここで、 $C_v$ は単位体積あたりの比熱、 $\frac{dT}{dt}$ は単位時間当たりの温度変化、 $\kappa$ は熱伝導率である。式(4.45)aの左辺の題1項は、固体の温度上昇に消されたエネルギー、第2項は熱伝導によって周囲に放射されたエネルギーを表しており、これがジュール熱で発生するエネルギー $\sigma E^2$ と釣り合っていることを示している。

(4.45)bは、電流連続の条件である。 $\sigma$ と $\kappa$ は温度によって変化するが、特に $\sigma$ の温

度依存性は大きい。また、 $\sigma$ は電界の関数でもあるので、式(4.45)a,bをまともに解くことは難しい。式(4.45)a,bの解は、温度 $T$ を時間と場所の関数として与えるが、破壊を考えるときにはその最高温度の生ずる場所について調べればよい。電界を加える方法によって、式(5.63)a,bは、「定常熱破壊」と「衝撃熱破壊」の2つの場合に分けて考えることができる。

#### 4.7.4 (A) 定常熱破壊

常に定常状態が保たれるように、非常にゆっくりと電界を上昇させた場合に相当し、式(4.45)aの中で、第1項の $C_v \left(\frac{dT}{dt}\right)$ が省略される。したがって、

$$-\text{div}(\kappa \text{grad } T) = \sigma E^2 \quad (4.46)$$

となる。いま $x$ - $y$ 方向に広がった板状試料を考え、 $z$ 方向を電界の方向とすれば、熱流は $z$ 方向のみとなり、式(4.46)は一次元の問題となる。

したがって、式(4.36)は、 $j$ を電流密度として、

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sigma \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - j \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right) = 0 \quad (4.47a)$$

$$\sigma \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right) = -j \quad (4.47b)$$

となる。また、 $z = d/2$ の固体表面(温度 $T_1$ )から、温度 $T_0$ の周囲媒質に、単位時間・単位体積あたりに失われる熱量は、温度差 $T_1 - T_0$ に比例し、その比例係数をとすれば、 $\lambda(T_1 - T_0)$ となる。これらは、固体表面の両側から失われるので、全体と

してはこの2倍となる。一方、発生する熱量は、 $j c$  ( $V_0$ は印加電圧) であるので、

$$jV_0 = 2\lambda(T_1 - T_0) \quad (4.48)$$

となる。この $j$ を式(4.47)に代入し、 $z$ で積分すると、

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z} = 2\lambda(T_1 - T_0) \frac{V}{V_0} \quad (4.49)$$

となる。温度分布が、 $z = 0$ を中心とする対象性をもっているので、 $(\frac{\partial T}{\partial z})_{z=0} = 0$ 、

$(V)_{t=0} = 0$ であるので、積分定数はゼロとなる。また、 $j = -\sigma (\frac{\partial V}{\partial z})$ を用い、上記

の積分を考慮すれば、

$$V \cdot dV = \left(-\frac{\kappa}{\sigma}\right) dT \quad (4.50)$$

が得られる。これを中心( $z = 0, T = T_m$ )より、ある点( $z, T$ )まで積分すれば、

$$\int_0^V V \cdot dV = -\int_{T_m}^T \left(\frac{\kappa}{\sigma}\right) dT \quad (4.51a)$$

$$\therefore V^2 = 2 \int_{T_m}^T \left(\frac{\kappa}{\sigma}\right) dT \quad (4.51b)$$

となる。式(4.49)に、式(4.51)からの $V$ を代入し、 $z = 0$ から $z = d/2$ まで積分すれば、

式(4.47)の一般解が得られる。

$$\frac{\lambda(T_1 - T_0)}{V_0} d = \int_{T_m}^T \left( \frac{\kappa dT}{\left\{ \int_{T_m}^T \left( \frac{2\kappa}{\sigma} \right) dT \right\}^{1/2}} \right) \quad (4.52)$$

また、式(4.51)で、 $(V)_{z=\frac{d}{2}} = \frac{V_0}{2}$ ,  $T = T_1$ を代入すると、

$$V_0^2 = 8 \int_{T_1}^{T_m} \left(\frac{\kappa}{\sigma}\right) dT \quad (4.53)$$

となる。以上、定常熱破壊を定める式が得られた。このとき、電極端を最も効率

よく冷却し、 $T_1 = T_0$ とすれば、最高の熱破壊電圧 $V_{0,max}$ が得られる。

$$V_{0,max} = 8 \int_{T_0}^{T_m} \left( \frac{\kappa}{\sigma} \right) dT \quad (4.54)$$

#### 4.7.4 (B) 衝撃熱破壊

熱時定数  $C_v A^2 / \kappa$  に比べて、短い立ち上がり時間を持った電界を印加したときには、熱放射の項が無視されるので、固体は次式によって加熱される。

$$C_v \frac{dT}{dt} = \sigma E^2 \quad (4.55)$$

固体構造が破壊される温度を  $T_m$  として、この式を一定の条件のもとで解けば、衝撃熱破壊電界が求められる。いま、与えられた条件でその定常熱破壊電界  $E_c$  以上の電界  $E_B$  を印加すると格子温度は上昇し、ついに破壊温度  $T_m$  に到達する。それまでの所要時間  $t_B$  は、

$$t_B = \int_0^{t_B} dT = C_v \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\sigma E_B^2} \quad (4.56)$$

となる。  $t_B$  を小さくするためには、高い  $E_B$  を印加する必要があり、あまりに電圧印加時間が短い際には他の破壊機構が優先して生じる。温度が上昇することに伴い  $\sigma$  が上昇するため、同じ電圧パルス幅  $t_B$  に対して破壊電界は下がってくる。

以上のように、熱破壊形式では、  $\partial E_B / \partial T$  が負の勾配を持ち、典型的な高温領域の特性を示す。また、破壊電界の厚さ効果は、電極端における熱放射などの境界条件の取り方で変化し、  $V \propto \sqrt{d}$  や  $V \propto d$  という形となる。格子温度の上昇には熱時定数程度 (数ミリ秒～数秒) の時間を要するため、破壊時間遅れが大きく

なるという特徴がある。

#### 4.7.5 機械的破壊

この破壊形式は、電圧印加に伴う電極間圧力 (マクスウェル応力) の発生によって、誘電体が押しつぶされてしまう過程を取り扱ったものである。一般には、電極間圧力によって試料はわずかに縮み、その応力が外力と釣り合う。しかし、ある程度以上の外力になると、平衡点が消失し機械的に破壊される。この限界の電界が破壊電界である。ただし、本研究で扱ったようなエポキシ樹脂硬化物等の固体誘電体の場合、十分強固であるため、このような破壊形式が生じる前に他の破壊が起こる。

#### 4.8 ランダム分散系での粒子間距離計算 (シミュレーション)

本研究では、粒子の分散系において、一定の粒子径の粒子が均一に分散した系での計算を主に行った。ただし実際の粒子を考えると、ランダム分散の系での検討も重要であると思われる。そこでMonte Carlo法によるランダム分散系で粒子間距離計算 (シミュレーション) を行った。計算条件は、セルのサイズをx軸 : 500、y軸 : 500、z軸 : 500とし、粒子径を各粒子径、粒子数を884個、試行回数を10回とした。具体的な計算コード表については、**4.11 付録**に後述した。

図4.24にはs-ZnOを模擬した直径12  $\mu\text{m}$ の粒子の均一分散系とランダム分散系の粒子間距離計算結果の比較を、図4.25にはMn-FM(i)、Mn-FM(s)、MnMg-FM(i)を模擬した直径4.7  $\mu\text{m}$ 、7.7  $\mu\text{m}$ 、1.7  $\mu\text{m}$ の粒子の均一分散系とランダム分散系の均一分散系とランダム分散系の粒子間距離計算結果の比較を、それぞれ示す。

その結果、図4.24および図4.25より、ランダム分散では均一分散系よりも平均粒子間距離が短くなった。またs-ZnOに関して、SEM像からの実測値 (図2.26、図2.27) は、均一分散系について良い一致を示す。これは、配合している粒子の粒度分布や形状にも関連すると推察される。同様のことが、Mn-FM(i)、Mn-FM(s)、MnMg-FM(i)についても言うことができると推定された。

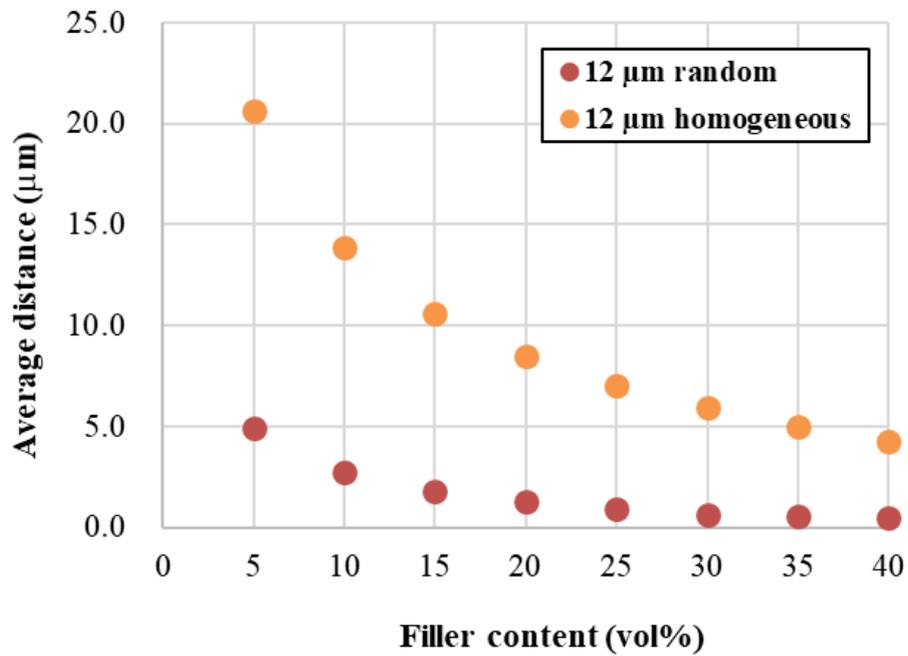


図4.24 均一分散系とランダム分散系の粒子間距離計算結果の比較  
(粒子直径12 μmの場合)

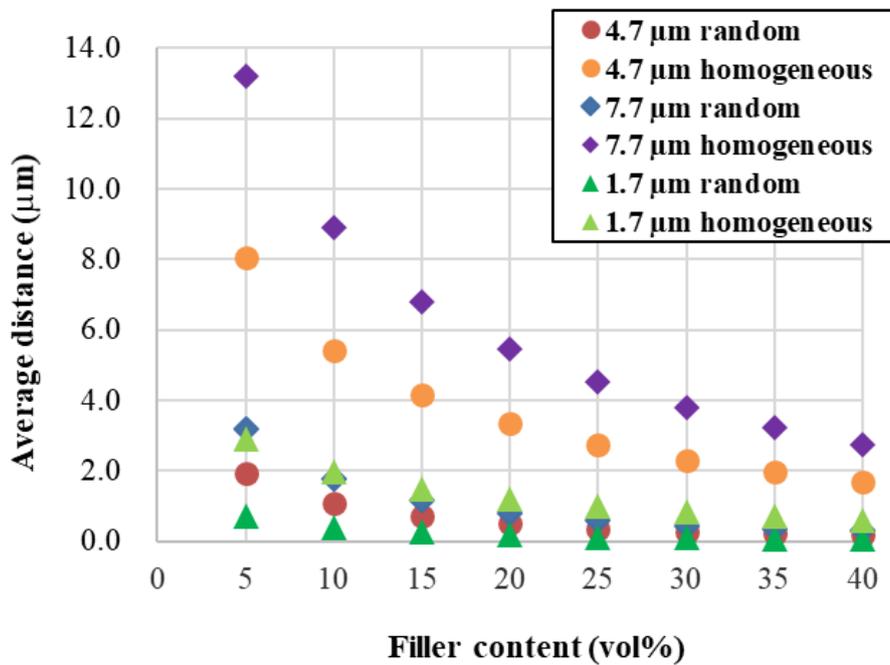


図4.25 均一分散系とランダム分散系の粒子間距離計算結果の比較  
(粒子直径4.7 μm、7.7 μm、1.7 μmの場合)

## 4.9 本章のまとめ

本章では、酸化亜鉛粒子配合系材料および磁性粒子配合系材料について、それぞれで発現する非線形抵抗特性について論じた。その結果、酸化亜鉛粒子配合系と磁性粒子配合系では、非線形抵抗特性の発現メカニズムが異なるという興味深い結果が得られた。

すなわち、酸化亜鉛配合系の非線形抵抗特性発現メカニズムは、酸化亜鉛粒子自体の結晶構造、およびこれらに伴う分極が、イオン伝導、電子伝導に影響を及ぼすことが示唆された。そして、酸化亜鉛粒子を配合した複合材料内では、酸化亜鉛粒子の均一分散および粒子間距離の低減により、良好な非線形抵抗特性が得られることを見出した。

一方、磁性材料配合系の非線形抵抗特性発現メカニズムとして、磁性粒子自体の飽和磁化、残留磁化、保磁力、および粒子形状が関連することが示唆された。そして、磁性粒子を配合した複合材料内では、異常ホール効果 (AHE) による磁束密度増加効果、および粒子の均一分散に伴う粒子間距離低減効果が有力であることを推定した。

#### 4.10 参考文献 (第4章)

- (1) T. Tanaka, A. Matsunawa, Y. Ohki, M. Kozako, M. Kohtoh, and S. Okabe : “Treeing Phenomena in Epoxy/Alumina nanocomposite and Interpretation by a Multi-core Model”, IEEJ Trans. FM, Vol.126, No.11, pp.1128-1135 (2006)
- (2) 八百隆文 : “ZnO系の最新技術と応用”, シーエムシー出版, pp.1-22, pp.214-222 (2017)
- (3) 山本哲也 : “酸化亜鉛の最先端技術と将来”, シーエムシー出版, pp.1-13 (2017)
- (4) 新保正樹 : “エポキシ樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社, pp.337-342 (1987)
- (5) D. Maryenko, A. Mishchenko, M. S. Bahramy, A. Ernst, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, N. Nagaoka, M. Kawasaki : “Observation of anomalous Hall effect in a non-magnetic two-dimensional electron system”, Nature Communications, Vol.10, No.1038, pp.1-7 (2017)
- (6) J. Falson, Y. Kozuka, J. H. Smet, T. Arima, A. Tsukazaki, M. Kawasaki : “Electron scattering times in ZnO based polar heterostructures”, Appl. Phys. Lett., Vol.107, No.082102 (2015)
- (7) D. Maryenko, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki : “Polarization-dependent Landau level crossing in a two-dimensional electron system in a MgZnO

/ ZnO heterostructure”, Phys. Rev. Vol.B90, No.245303 (2014)

(8) K. Kondo : Materia Japan, Vol.48, No.2, pp.55-60 (2009)

(9) 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之 : “誘電体現象論”, 電気学会,  
pp.208-299 (2012)

(10) 家田正之 : “現代 高電圧工学”, オーム社, pp.36-55 (1988)

(11) D. R. Clarke : “Varistor Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, pp. 485–  
502 (1999)

(12) A. Kawamoto, Y. Suzuki, T. Mizutani : “Negative-resistance device using organic-  
dye-doped polymer films”, Thin Solid Films., No. 327, pp. 545-549 (1998)

## 4.11 付録

ランダム分散系のシミュレーションの計算コードの一例を以下に示す。

```
#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<math.h>
#include<time.h>
#include"MT.h"

int main() {
    //変数定義
    int l, j, k, p, q, r, flag, corrsion_count, id_trial, id_current, num_of_trials, num_of_particles, num_of_particles_shadow, max_of_horizontal_axis,
    int *particle_list_shadow_id, **distance_list;
    int random_seed;
    double **particle_list, **particle_list_shadow;
    double particle_list_shadow_temp[4];
    double size_of_cell_x, size_of_cell_y, size_of_cell_z;
    double diameter_of_particle, radius_of_particle, density_of_particles;
    double distance, distance_x, distance_y, distance_z, distance_nearest_neighbor, distance_farthest;
    FILE *file_position_list, *file_result, *file_log;

    //出力先ファイル名定義
    file_position_list= fopen("position_list.csv", "w");
    file_result= fopen("result.csv", "w");
    file_log= fopen("log.txt", "w");

    //乱数の初期化 (シードは時間によって毎回違う値を自動で取得)
    random_seed= (unsigned)time(NULL);
    random_seed= 1463604228;
    init_genrand(random_seed);

    //変数の初期値入力
    num_of_trials= 10;
    size_of_cell_x= 500;
    size_of_cell_y= 500;
    size_of_cell_z= 500;
    diameter_of_particle= 12;
    radius_of_particle= diameter_of_particle*0.5;
    density_of_particles= 0.00000578;
    num_of_particles= (int)round(density_of_particles*size_of_cell_x*size_of_cell_y*size_of_cell_z);
    max_of_horizontal_axis= 100;

    //各ファイルに入力した初期値を記録
    fprintf(file_log, "Random seed: %d\n\n", random_seed);
    fprintf(file_log, "Size of cell\n");
    fprintf(file_log, "X: %6.10f\n", size_of_cell_x);
    fprintf(file_log, "Y: %6.10f\n", size_of_cell_y);
    fprintf(file_log, "Z: %6.10f\n", size_of_cell_z);
    fprintf(file_log, "\n");
    fprintf(file_log, "Density of particles: %6.10f\n", density_of_particles);
    fprintf(file_log, "Number of particles: %d\n", num_of_particles);
    fprintf(file_log, "Maximum of particles: %d\n", max_of_horizontal_axis);
    fprintf(file_log, "\n");
    fprintf(file_log, "Number of trials: %d\n", num_of_trials);
    fprintf(file_log, "\n");

    fprintf(file_result, "Random seed: %d\n\n", random_seed);
    fprintf(file_result, "Size of cell\n");
    fprintf(file_result, "X: %6.10f\n", size_of_cell_x);
    fprintf(file_result, "Y: %6.10f\n", size_of_cell_y);
    fprintf(file_result, "Z: %6.10f\n", size_of_cell_z);
    fprintf(file_result, "\n");
    fprintf(file_result, "Density of particles: %6.10f\n", density_of_particles);
    fprintf(file_result, "Number of particles: %d\n", num_of_particles);
    fprintf(file_result, "Maximum of particles: %d\n", max_of_horizontal_axis);
    fprintf(file_result, "\n");
    fprintf(file_result, "Number of trials: %d\n", num_of_trials);
    fprintf(file_result, "\n");

    fprintf(file_position_list, "Random seed: %d\n\n", random_seed);
    fprintf(file_position_list, "Size of cell\n");
    fprintf(file_position_list, "X: %6.10f\n", size_of_cell_x);
    fprintf(file_position_list, "Y: %6.10f\n", size_of_cell_y);
    fprintf(file_position_list, "Z: %6.10f\n", size_of_cell_z);
    fprintf(file_position_list, "\n");
    fprintf(file_position_list, "Density of particles: %6.10f\n", density_of_particles);
    fprintf(file_position_list, "Number of particles: %d\n", num_of_particles);
    fprintf(file_position_list, "Maximum of particles: %d\n", max_of_horizontal_axis);
    fprintf(file_position_list, "\n");
    fprintf(file_position_list, "Number of trials: %d\n", num_of_trials);
    fprintf(file_position_list, "\n");

    //粒子の座標を格納するparticle_listの準備
    //particle_list: [0]=x座標, [1]=y座標, [2]=z座標, [3]=粒子径
    particle_list= (double**)malloc(sizeof(double*) * num_of_particles);
    for(i=0; i<num_of_particles; i++) {
        particle_list[i]= (double*)malloc(sizeof(double)*5);
    }

    //粒子の座標を周期境界条件を考慮して拡張したparticle_list_shadowの準備
    //particle_list_shadow: [0]=x座標, [1]=y座標, [2]=z座標
    particle_list_shadow= (double**)malloc(sizeof(double*) * num_of_particles * 27);
    for(i=0; i<(num_of_particles * 27); i++) {
        particle_list_shadow[i]= (double*)malloc(sizeof(double)*5);
    }

    particle_list_shadow_id= (int*)malloc(sizeof(int) * num_of_particles * 27);
```



```

        particle_list[i][4]= distance_nearest_neighbor;
        if(distance_farthest<distance_nearest_neighbor){
            distance_farthest=distance_nearest_neighbor;
            fprintf(file_log, "%6.2lf ", distance_farthest);
            fprintf(file_log, "[%6.2lf %6.2lf %6.2lf]", particle_list[i][0], particle_list[i][1], particle_list[i][2]);
            fprintf(file_log, "[%6.2lf %6.2lf %6.2lf]\n", particle_list_shadow[id_nearest_neighbor][0], particle_list_shadow[id_nearest_neighbor][1], particle_list_shadow[id_nearest_neighbor][2]);
        }
    }

    fprintf(file_position_list, "Trial %d\n", id_trial);
    for(i=0; i<num_of_particles; i++){
        for(j=0; j<5; j++){
            fprintf(file_position_list, "%6.10lf, ", particle_list[i][j]);
        }
        fprintf(file_position_list, "\n");
    }
    fprintf(file_position_list, "\n\n");
    //各距離にある粒子対の数をカウント
    for(i=0; i<num_of_particles; i++){
        if((int)round(particle_list[i][4])<=max_of_horizontal_axis){
            distance_list[id_trial][(int)round(particle_list[i][4])]++;
        }
        //max_of_horizontal_axisより大きくなってしまった場合の例外処理
        else{
            distance_list[id_trial][max_of_horizontal_axis+1]++;
            printf("%d\n", id_trial, distance_list[id_trial][(int)round(particle_list[i][4])]);
        }
    }
}

fprintf(file_result, "\n");
for(i=0; i<max_of_horizontal_axis+1; i++){
    fprintf(file_result, "%6d", i);
}
fprintf(file_result, "\n etc.\n");

fprintf(file_result, "\n");
for(i=0; i<max_of_horizontal_axis+1; i++){
    fprintf(file_result, "%6d", i);
}
fprintf(file_result, "\n etc.\n");

for(i=0; i<num_of_trials; i++){
    fprintf(file_result, "%6d", i);
    for(j=0; j<max_of_horizontal_axis+2; j++){
        fprintf(file_result, "%6d", distance_list[i][j]);
    }
    fprintf(file_result, "\n");
}

for(i=0; i<num_of_particles; i++){
    free(particle_list[i]);
}
free(particle_list);

for(i=0; i<(num_of_particles *27); i++){
    free(particle_list_shadow[i]);
}
free(particle_list_shadow);

free(particle_list_shadow_id);
for(i=0; i<num_of_trials; i++){
    free(distance_list[i]);
}
free(distance_list);

fclose(file_position_list);
fclose(file_result);
fclose(file_log);
}

```

計算コードは以上

## 第 5 章

### 結 論

本研究は、(1) 酸化亜鉛粒子配合系の非線形抵抗材料の評価、(2) 磁性粒子配合系の非線形抵抗材料の評価、(3) 酸化亜鉛配合系／磁性粒子配合系の電気伝導メカニズムの検証を目的として行われた。

結論として、本研究で得られた成果を以下にまとめる。

#### (1) 酸化亜鉛粒子配合系の非線形抵抗材料

- ・ s-ZnO単一系では、非線形指数 $\alpha$ が大きく向上する閾電圧 (閾電界) は、およそ 30 vol%だった。またEBDF (絶縁破壊電界) は、35 vol%近傍で最大となった。
- ・ s-ZnO+t-ZnO複合系では、s-ZnO : 20 vol%単一系と比較して、非線形指数 $\alpha$ が向上した。またEBDFも向上した。
- ・ 粒子間距離の計算の結果、電気特性の及ぼすt-ZnO配合による電気特性向上の効果が、粒子間距離の減少によるものである可能性が高い。
- ・ マイクロ酸化亜鉛粒子 (s-ZnO) をウレタン樹脂に複合した場合については、s-ZnO : 30 vol%の系において、ウレタン樹脂のほうがエポキシ樹脂よりも良好な非線形抵抗特性を示すことがわかった。
- ・ ナノ酸化亜鉛粒子を配合した試料については、非線形抵抗が発現するための

パーコレーション閾値は、15 vol%であることがわかった。

## (2) 磁性粒子配合系の非線形抵抗材料

- ・ 攪拌方法の評価では、超音波攪拌の場合に、高い非線形抵抗特性 $\alpha$ が得られた。
- ・ 磁性粒子の種類／配合量の評価では、Mn-FM(i) : 20 vol%の試料で、最大の非線形指数 $\alpha$ が得られた。
- ・ 粒子間距離の計算の結果、不定形の磁性粒子 (Mn-FM(i), MnMg-FM(i)) では、粒子間距離が計算値よりも短くなった。
- ・ 最大の非線形指数 $\alpha$ を示した、Mn-FM(i) : 20 vol%配合試料で、磁束密度、磁束密度増加量ともに最大となった。このことから、磁束密度と非線形抵抗特性の関連が示唆される。

## (3) 酸化亜鉛配合系／磁性粒子配合系の電気伝導メカニズム

- ・ 酸化亜鉛配合系の非線形抵抗特性発現メカニズムとして、酸化亜鉛粒子自体の結晶構造、およびこれらに伴う分極がイオン伝導、電子伝導に影響を及ぼすことが示唆された。そして、酸化亜鉛粒子を配合した複合材料内では、酸化亜鉛粒子の均一分散および粒子間距離の低減により、良好な非線形抵抗特性が得られることを見出した。
- ・ 磁性材料配合系の非線形抵抗特性発現メカニズムとして、磁性粒子自体の飽

和磁化、残留磁化、保磁力、および粒子形状が関連することが示唆された。

そして、磁性粒子を配合した複合材料内では、異常ホール効果 (AHE) による磁束密度増加効果、および粒子の均一分散に伴う粒子間距離低減効果が有力であることを推定した。

本研究により、これまでに明らかにされていなかった、酸化亜鉛配合系／磁性粒子配合系非線形抵抗特性における電気伝導機構 (メカニズム) が詳述された。

今後の複合材料系の動向としては、粒子 (フィラー) については微細化 (ナノ化) が進み、マトリックス樹脂については高機能化 (高熱伝導化、成型容易化) が進んでいるといえる。このような動向もふまえ、たとえば粒子にナノ粒子を用い、マトリックス樹脂にはウレタン樹脂を用いた非線形抵抗材料なども、有望な研究分野であると考えられ、本研究の果たす役割は重要と考えられる。今後の研究では、これまでの成果をふまえて、さらに研究を発展させていきたい。

## 投稿論文・学会発表・特許 一覧

### < 投稿論文 >

- (1) H. Matsuzaki, A. Suzuki, Y. Naka, K.V. Le, T. Sasaki : “Nonlinear resistivity in epoxy composites containing Mn-based ferrite magnetic particles”, J. APPL. POLYM. SCI., Cover Page, Vol. 137, Issue. 2 (2019)
- (2) H. Matsuzaki, Y. Naka, K.V. Le, T. Sasaki : “Nonlinear Resistivity in Epoxy Composites Containing ZnO Particles and Secondary Particles”, IEEJ Trans. FM., Vol. 139, No. 10, pp. 453-460 (2019)
- (3) H. Matsuzaki, H. Ando, M. Shiiki : “Electrical Properties of Functional Composites with Microvaristors and Several Second Fillers”, IEEJ Trans. FM., Vol. 139, No. 2, pp. 66-71 (2018)
- (4) Kenichi Nojima, Xueqin Zhang, Hidehito Matsuzaki, Hideyasu Ando, Motoharu Shiiki, and Masafumi Takei : “Suppression of Metallic Particle Lift-off in GIS by Nonlinear Resistivity Coating”, IEEJ Transactions on Power and Energy, Vol.132, No.12, pp.952-959 (2012)
- (5) 小宮玄, 松崎栄仁, 関谷洋紀 : “シアネート硬化エポキシ樹脂を用いた高熱伝導材料の開発”, ネットワークポリマー, Vol.35, No.2, pp.58-63 (2014)

## <学会発表>

- (1) 2011.09.22 電気学会A部門大会にて口頭発表。
- (2) 2012.09.10 電気電子絶縁材料システムシンポジウム（三島）にて口頭発表。
- (3) 2012.10.13 CEIDP 2012（カナダ・モントリオール）にてポスター発表。
- (4) 2014.06.03 ISEIM 2014（新潟）にてポスター発表。
- (5) 2014.10.21 CEIDP 2014（アメリカ・デモイン）にてポスター発表。
- (6) 2016.06.22 EIC 2016（カナダ・モントリオール）にて口頭発表。  
セッションチェアマンを担当。
- (7) 2017.09.14 ISEIM 2017（豊橋）にて口頭発表。
- (8) 2019.07.03 ICEE 2019（Hong Kong）にて口頭発表。
- (9) 2019.07.22 AMSE 2019（大阪）にてポスター発表。

<特許>

- (1) 2010.12.20 国内登録特許「非直線抵抗材料」 第5269064号
- (2) 2012.07.03 国内登録特許「非直線抵抗材料」 第6009839号
- (3) 2013.12.19 国内公開特許「非直線抵抗塗料、母線および固定子コイル」  
特開2014-156587
- (4) 2013.04.02 国内公開特許「耐アーク性絶縁物、耐アーク性絶縁物の製造  
方法およびガス遮断器」 特開2014-203557
- (5) 2013.04.02 国内公開特許「電気機器用コーティング材、電気機器用コーテ  
ィング材の製造方法および密閉型絶縁装置」 特開2014-204488
- (6) 2017.09.18 国内登録特許「電気機器用コーティング材」 第6202857号
- (7) 2017.10.25 ドイツ連邦共和国 登録特許「電気機器用コーティング材、  
電気機器用コーティング材の製造方法および密閉型絶縁装置」  
登録番号：902013028602.7
- (8) 2017.11.07 アメリカ合衆国 登録特許「非直線抵抗塗料」  
登録番号：9812235

## 謝辞

本研究を進めるにあたり多くの皆様から協力を頂き、本論文を纏めることができました。

まず、テスラメーターを借用させて頂きました株式会社東陽テクニカ・八島滋様および同社の関係者各位に、また磁性フィラーをご提供下さいましたパウダーテック株式会社・杉浦隆男様および同社の関係者各位に、この場を借りまして、深く感謝申し上げます。

次に、本論文を纏めるにあたり、東京理科大学大学院理学研究科・佐々木健夫教授に多くのご指導を賜りました。また佐々木研究室の皆様には、多くのご協力を頂きました。心から感謝申し上げます。さらに、論文作成にあたって、厳しくも暖かいご指導を頂きました東海大学・佐々木政子名誉教授に、心から感謝の意を表します。そして、高電圧絶縁技術に関する本論文について、数々の指針を与えて下さった、故・Steven A Boggs先生に、深い感謝の意を示します。

最後に、社会人博士として大学に通うことにご理解を頂き、背中を押して頂きました、東芝エネルギーシステムズ株式会社・澤史雄様、谷山賀浩様、藤田真史様、および関係者各位に、また国際学会での発表準備や論文投稿にあたって親身にご指導を頂きました、東芝インフラシステムズ株式会社・今井隆浩様に、そし

て精神的な支えとなってくれた両親、叔母、叔父、および親友の各位に、深い感謝の気持ちを伝えたいと思います。

ありがとうございました。

松崎 栄仁