

# 酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの非線形特性を利用した電界緩和技術の開発

## Technical Development of the Electric-field Control by Nonlinear Electrical Properties with ZnO/Epoxy Resin Composites

箕輪昌啓  
Masahiro MINOWA

田中 忍  
Shinobu TANAKA

荻島みゆき  
Miyuki OGISHIMA

川井二郎  
Jiro KAWAI

李 鋒  
Feng LI

今西 晋  
Shin IMANISHI

伊藤一己  
Kazumi ITO

Mahmudul Kabir\*

電力用接続機器の小型・軽量化を実現するために必要な電界緩和技術の一つとして、非線形特性を有する酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの適用を検討した。酸化亜鉛粒子をエポキシ樹脂に分散させたコンポジット材料でも、バリスタ特有の非線形特性が発現することが確認された。このコンポジット材料のキャラクターゼーションについて検討し、バリスタ粒子の分散状態と電気的特性の相関について基本的な知見を得ることができた。得られた非線形特性を積極的に利用することで、これまでよりも小型・軽量の機器設計が可能となり、製品性能においても酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジット適用の効果が確認できた。

The electric-field relaxation is important to reduce the size and weight of the power equipment. ZnO/Epoxy composites with non-linear I-V properties were attempted to reduce the electric field. ZnO/Epoxy composites that ZnO micro varistor particles are dispersed in the epoxy resin, indicated unique non-linear I-V properties as the varistor. From characterization of composites, the fundamental relationship between the dispersed state and electrical properties was revealed.

### 1. はじめに

表1 構造比較<sup>3)</sup>

2011年の東日本大震災以降、電力用接続機器においても安全・安心に配慮した製品開発が求められている。また、環境配慮の側面から絶縁油やSF<sub>6</sub>ガスを使用しない固体絶縁構造の機器に対するニーズは大きい。こうした背景から当社ではエポキシ樹脂を絶縁材料に、シリコンゴムを外被にそれぞれ使用した完全固体絶縁のダイレクトモールド貫通ブッシングや気中終端接続部を製品化してきた。これらの機器は従来の磁器がい管を使用した機器と比較して環境低負荷であり、更に小型・軽量で耐震性能に優れるといった特徴を有している。また、電力機器の設置やリプレースの際、小型・軽量なこれらの機器は施工が容易であり現地作業の省力化やメンテナンス性の改善にも寄与している。例として154 kV 機器用ダイレクトモールドブッシングと従来磁器がい管タイプの構造比較を表1、図1に示す<sup>1)~3)</sup>。

固体絶縁を利用したこれらの機器の設計に際しては、課電時における内部構造の局所的な電界集中をできるだけ排

項目	ダイレクトモールドタイプ (154D-H)	磁器がい管タイプ (PC-227FR)
質量	約 120 kg	約 450 kg
最大直径	310 mm	515 mm
気中側全長	1860 mm	2765 mm
汚損区分	~ 0.12 mg/cm <sup>2</sup>	



図1 従来ブッシングとの比較<sup>3)</sup>

\* 秋田大学大学院

除することが必要である。その為、電界緩和技術は機器の小型化を実現するために欠かすことのできない要素技術となっている。当社では非線形の電流－電圧 (I-V) 特性を有する酸化亜鉛をエポキシ樹脂と混合し、酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットとして利用することにより局所的な電界集中を緩和し、機器の小型化を図ってきた。本報では酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの基本的な電気特性、電力機器応用に際して検討したキャラクタリゼーションの試み、更に製品応用の事例について紹介する。

## 2. 酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの特性

非線形の I-V 特性を有しバリスタとして利用されている酸化亜鉛はビスマス、アンチモン、マンガンといった金属元素が添加された酸化亜鉛粒子 (ZnO マイクロバリスタ) により構成されている<sup>4)</sup>。この ZnO マイクロバリスタを焼結して得られるバリスタ素子は電力機器の避雷器や電子機器のサージアブソーバとして広く用いられている。当社ではこの ZnO マイクロバリスタをエポキシ樹脂に高充填し、機器の高電界部に適時配置することにより電界緩和を図っているが、狙った性能を得るためには ZnO マイクロバリスタのみならず、エポキシ樹脂と混合したコンポジット材料の電気特性を把握することが重要である。

### 2.1 酸化亜鉛 (ZnO) マイクロバリスタの特性

ZnO マイクロバリスタは一般的に図 2 に示すような非線形の I-V 特性を有している。すなわち、低い電圧では絶縁体に近い高抵抗特性を有しほとんど電流を流さないが、ある電圧を超えると急激に抵抗が低下し導電性に近い特性を発現する。この I-V 特性が急激に変化する電圧をバリスタ電圧と呼び、電流が  $1\mu\text{A}$  流れる時のバリスタ電圧を  $V_{1\mu\text{A}}$ 、 $1\text{mA}$  流れる時のバリスタ電圧を  $V_{1\text{mA}}$  と表記する。また、I-V 特性は式 (1) により表すことができる。

$$I = KV^a \quad (1)$$

ここで  $I$  はバリスタに流れる電流値、 $V$  は課電電圧、 $a$  は非線形係数である。バリスタ電圧における  $a$  は式 (2) により得ることができる。一般的に ZnO バリスタ素子の  $a$  の値は 20 ~ 100 程度である。

$$a = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (2)$$

この非線形性は ZnO 粒界における二重ショットキー障壁 (Double Schottky Barrier, DSB) により発現すると言われている。また、バリスタの静電容量  $C$  は DSB の空乏層に起因し、式 (3) の関係が知られている。

$$C^{-2} = \frac{1}{q\epsilon_0\epsilon_rNd} (\phi_0 + V) \quad (3)$$

ここで  $\epsilon_0$  は真空中の誘電率、 $\epsilon_r$  は ZnO 粒子の比誘電率、

$q$  は電荷、 $N_d$  は ZnO 粒子のドナー濃度、 $\phi_0$  は “schottky barrier height”,  $V$  は課電電圧である。よって、バリスタの静電容量  $C$  は課電電圧  $V$  とともに減少することがわかる<sup>4)</sup>。

この ZnO マイクロバリスタの特性を確認するために特殊な装置 (図 3) を利用して ZnO マイクロバリスタ単粒子の I-V 特性、R-V 特性、及び  $C^{-2}$ -V 特性 (10 kHz, 100 kHz, 1000 kHz) を評価した結果を図 4 に示す。これより求められたバリスタ単粒子の  $V_{1\mu\text{A}}$  は 19.4 V、 $a$  は 18.1、 $\phi_0$  は 0.47 V、 $N_d$  は  $1.26 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  であった<sup>5)</sup>。

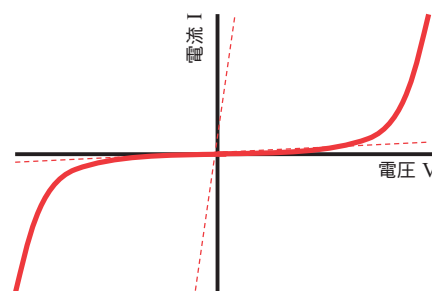


図 2 ZnO マイクロバリスタの I-V 特性

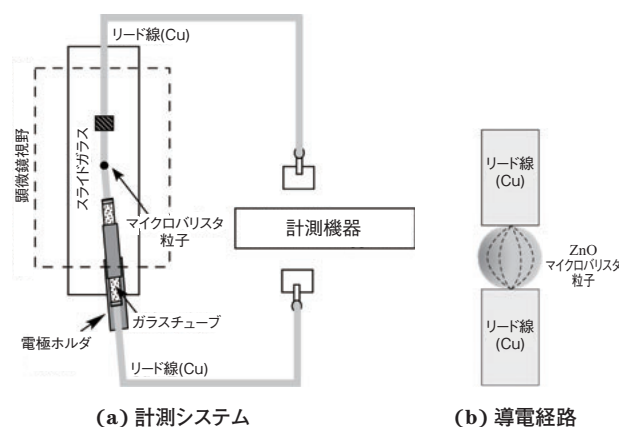
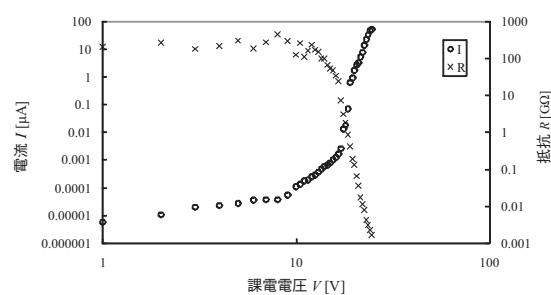
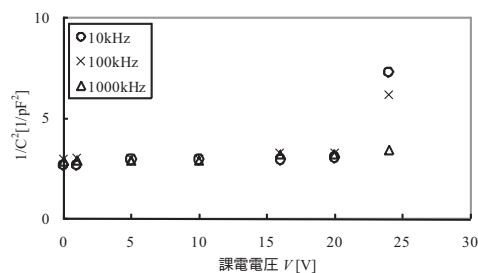


図 3 測定装置<sup>4)</sup>



(a) I-V, R-V 特性



(b)  $C^{-2}$ -V 特性

図 4 ZnO マイクロバリスタ単粒子の I-V 特性<sup>5)</sup>

また、粒径のほかエポキシ含浸の有無、通電履歴、熱処理の条件が異なる ZnO マイクロバリスタ単粒子の I-V 特性を表 2、図 5 に示す。これより、粒子径が 2 倍になった場合、 $\alpha$  は変化せず、 $V_{1\mu A}$  のみが 2 倍に大きくなるのがわかる。更に粒径 50  $\mu\text{m}$  の ZnO マイクロバリスタを 2 個直列に接続したときの I-V 特性を図 6 に示す。この時の  $V_{1\mu A}$  は単粒子の約 2 倍となり、 $\alpha$  は単粒子と同等であった<sup>4)</sup>。また、課電履歴など粒径以外の試料処理条件による I-V 特性への影響はほとんど認められなかった。これは ZnO マイクロバリスタの単粒子同士が接触している場合の特性を理解するうえで非常に重要な情報である。

表 2 粒径の異なる ZnO マイクロバリスタ単粒子の特性<sup>4)</sup>

試料*	エポキシ含浸	通電履歴 (1 mA, 8900 h)	熱処理 (600°C)	$V_{1\mu A}$ [V]	$\alpha$
A25	○	○	○	22.5	12.1
B25	○	-	○	19.6	21.1
C25	-	-	○	19.4	18.1
D25	-	-	-	20.9	16.8
A50	○	○	○	44.5	18.7
B50	○	○	○	40.3	18.8
C50	-	-	○	43.4	12.2
D50	-	-	-	41.8	16.4

\* 試料名の数値は粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を示す。

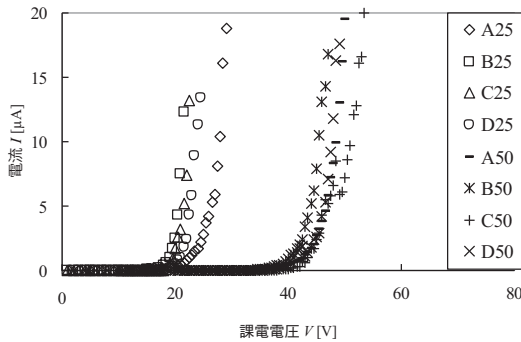


図 5 粒径の異なる ZnO マイクロバリスタ単粒子の I-V 特性<sup>4)</sup>

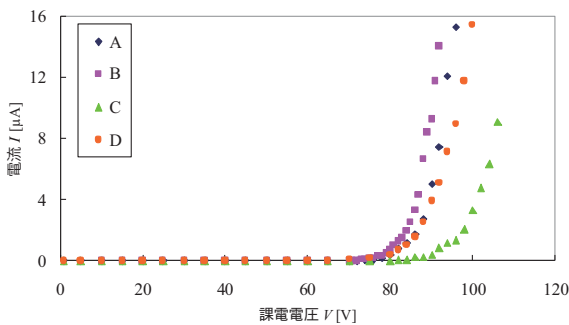


図 6 ZnO マイクロバリスタを 2 個直列に接続したときの I-V 特性<sup>4)</sup>

### 2.2 酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの非線形 I-V 特性

ZnO マイクロバリスタをエポキシ樹脂と混合した系ではバリスタ粒子間の接触状況が ZnO マイクロバリスタ単体の系とは異なることから、当然、電気特性にも差異が生じることが予測される。そこで、エポキシ樹脂に ZnO マイ

クロバリスタを高濃度で混合した酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの I-V 特性を評価した。評価には厚さ 1 mm のシート試料を使用した。非線形 I-V 特性の評価システムを図 7 に示す。本システムにより試料に加える電圧を徐々に増加させながら、電流波形を計測した評価結果を図 8 ～ 図 10 に示す。図 8 より ZnO マイクロバリスタ単体の時と同様、ある電界を境に抵抗値が急激に変化し電流密度が急上昇する傾向が酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットでも認められた。また、図 9 より低電界領域においては主に容量性の電流が観測されたのに対し、高電界領域では図 10 に示した通り伝導性の電流が観測された。また、この I-V 特性から非線形係数  $\alpha$  を算出した値は 19 であった。このことから、本コンポジットがバリスタ特性を有する非線形材料として十分な特性を有することが確認された。

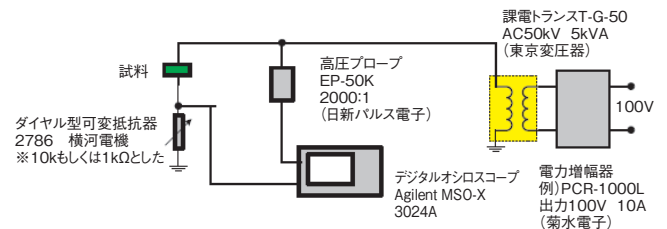


図 7 評価システム

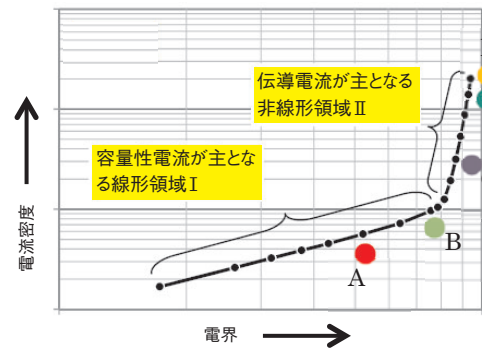


図 8 I-V 特性評価結果

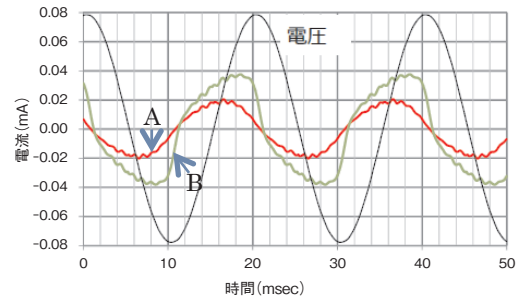


図 9 低電界領域 (図 8 の領域 I の A,B) での電流波形

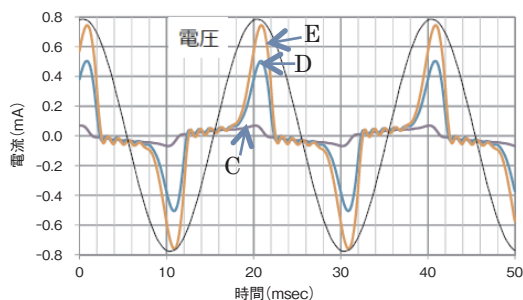


図 10 高電界領域 (図 8 の領域 II の C,D,E) での電流波形

### 3. 非線形 I-V 特性のキャラクタリゼーション

ZnO マイクロバリスタ粒子の非線形 I-V 特性は個々粒子の電気特性により説明できると考えられ、同組成の場合、粒径による特性の変化は 2.1 項で述べたとおりである。エポキシ樹脂と ZnO マイクロバリスタ粒子を混合した系においてはバリスタ粒子単体の特性に加え、樹脂中における粒子の濃度や分散状態が当然のことながらコンポジットの非線形 I-V 特性に影響する。そこで、酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの非線形 I-V 特性を特徴づけるモデルの検討を行った。

#### 3.1 ショットキー型エネルギー障壁モデルによる解析

バリスタの非線形伝導機構を説明するモデルとして式 (4) で示されるショットキー注入伝導がある<sup>6),7)</sup>。

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_s \sqrt{E} - \phi_D}{kT}\right) \quad (4)$$

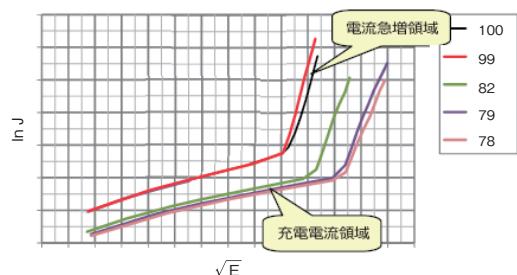
ここで、 $J$  は電流密度、 $A$  と  $\beta_s$  は定数、 $T$  は絶対温度、 $E$

は電界、 $\phi_D$  は金属の誘電体に対する実効仕事関数、 $k$  はボルツマン定数である。これより電界  $E$  の平方根と電流密度  $J$  の対数は直線で示されることがわかる (ショットキープロット)。エポキシ樹脂に対する ZnO マイクロバリスタの濃度を変化させて酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットを作成し、これらの I-V 特性からショットキープロットを行った結果を図 11 に示す。図 11 の凡例の数値は最も高濃度の試料比重を 100 としたときの相対値を示している。電流密度が急上昇する高電界領域において、各々のショットキープロットはおおむね直線で示されており、このことから ZnO マイクロバリスタの特性に起因する非線形伝導特性が酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットでも得られていることが確認された。また、比重の大きな (ZnO マイクロバリスタ濃度の高い) コンポジットほど低電界側で電流密度が急増する傾向が得られており、ZnO マイクロバリスタ粒子間に存在するエポキシ樹脂が試料の非線形伝導特性の抑制に寄与しているものと考えられる。

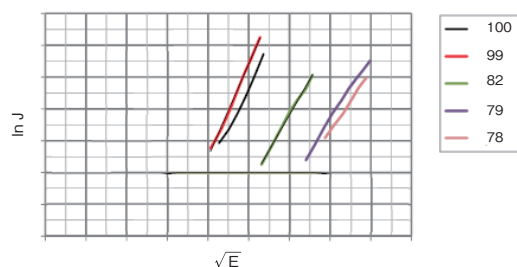
#### 3.2 等価回路モデルによる解析<sup>8)</sup>

ZnO マイクロバリスタとエポキシ樹脂の等価回路を設定し (図 12)、エポキシ樹脂内における ZnO マイクロバリスタの濃度を変化させたときの電気特性を回路シミュレータ (LTSpice) により算出した例を示す。ここでは標準雷インパルス波形 (図 13) をモデルに印加した際、モデル内の各部位において、どの程度の電界が発生するかを時系列的に算出した。印加電圧は 5 kV、10 kV、15 kV の 3 水準とした。

エポキシ樹脂に対する ZnO マイクロバリスタの濃度を低濃度としたときの結果を図 14、同じく高濃度としたときの結果を図 15 にそれぞれ示す。各グラフは試料面の電界分布をヒストグラムとして示している。ZnO マイクロバリスタの濃度が低濃度ときには印加電圧に応じた広範囲の電位分布が得られ、 $10 \times 10^6$  V/m を超えるような電位も認められたのに対し、ZnO マイクロバリスタの濃度が高濃度の時には電位分布は明らかに低電位側にシフトし、 $6 \times 10^6$  V/m を超える電位は発生しないという結果が得られた。これより、一定以上の ZnO マイクロバリスタ濃度を確保することにより電界緩和効果を期待できることが予測される。



(a) 測定全電界域



(b) 高電界部を拡大

凡例の数値は試料の比重 (相対値) を示す。

図 11 ショットキープロット

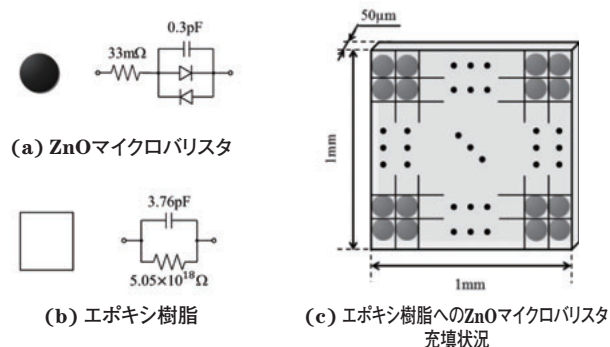


図 12 コンポジットの等価回路モデル<sup>8)</sup>

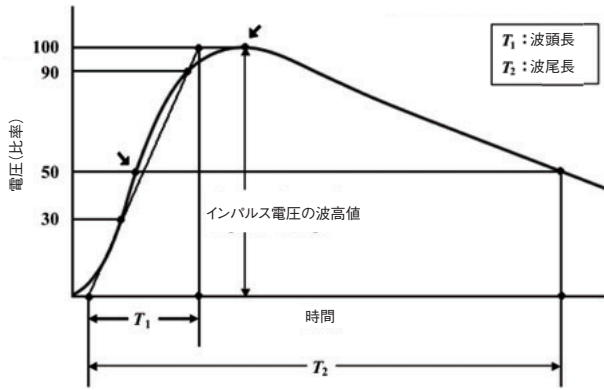


図 13 標準インパルス波形<sup>8)</sup>

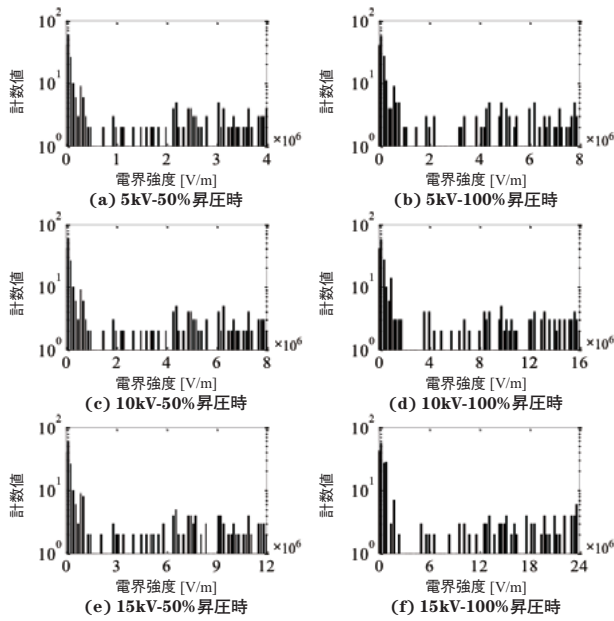


図 14 試料中の電界分布 (低濃度)<sup>8)</sup>

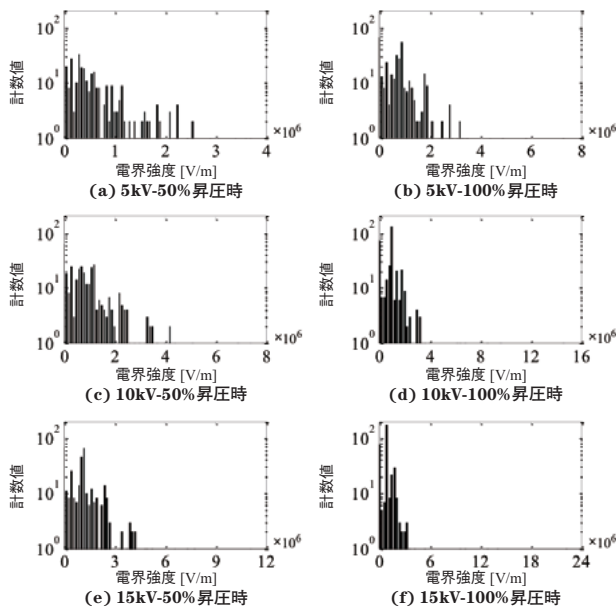


図 15 試料中の電界分布 (高濃度)<sup>8)</sup>

3.3 誘電スペクトルによる解析<sup>9)</sup>

複合体を含めた様々な物質の微小構造や化学的性質を解析する手段として、誘電スペクトル解析が知られている。広帯域の誘電スペクトルを測定し、これを既知の誘電緩和関数に適合させることにより、ZnO マイクロバリスタがコンポジットの誘電特性に与える影響を評価した。

酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットシート試料を用いて誘電スペクトルを計測した例を図 16 に示す。測定にはインピーダンスアナライザ (Solartron1260) と誘電率測定用インターフェイス (Solartron1296) を使用した。この計測結果より式 (5) を用いて“electric modulus”を算出し、さらに Havriliak-Negami 型緩和関数 (式 6) にフィッティングした結果を図 17 と表 3 に示す。

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 - \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 - \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad (5)$$

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^{1-a})^\gamma} \quad (6)$$

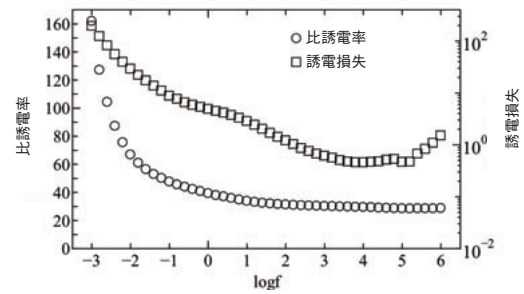


図 16 酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの比誘電率と誘電損失<sup>9)</sup>

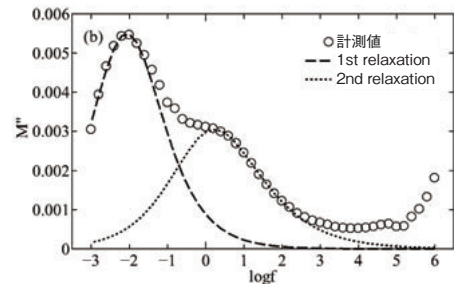
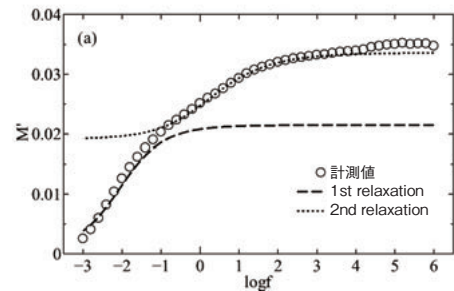


図 17 “electric modulus” と緩和関数へのフィッティング<sup>9)</sup>

表3 Havriliak-Negami 型緩和関数のフィッティングパラメータ<sup>9)</sup>

	$M_{\infty}$	$M_s$	$\Delta M$	$1-a$	$\gamma$	$\tau$
1st relaxation	0.0215	0.00157	0.0199	1	0.609	15.92
2nd relaxation	0.0336	0.0191	0.0145	0.569	0.774	0.100

ここで、 $M^*$ は複素誘電率の逆数、 $\varepsilon^*$ は複素誘電率、 $\varepsilon'$ は比誘電率、 $\varepsilon''$ は誘電損失、 $M'$ は“electric modulus”の実部、 $M''$ は“electric modulus”の虚部、 $\varepsilon_s$ はごく低周波における比誘電率、 $\varepsilon_{\infty}$ はごく高周波における比誘電率、 $\tau$ は緩和時間、 $\omega$ は角周波数、 $a$ と $\gamma$ はDebye型緩和式からの緩和時間の分布をそれぞれ示す。

本報では述べていないが、ZnO粒子を含まないエポキシ樹脂では $M''$ は0.019の程度の値を示した。一方、今回測定したZnO粒子を含んだコンポジットでは $M''$ は最大値で0.005程度と4分の1程度であった。試料の温度が同じ場合、充填するフィラーが多くなると $M''$ は減少する。これはMWS (Maxwell-Wagner-Sillars) 型緩和の特徴であり、得られた誘電スペクトルの緩和はZnO粒子が影響した界面緩和であると考えられる<sup>9)</sup>。

Havriliak-Negami型緩和関数はDebye型緩和から逸脱した歪んだ誘電緩和スペクトルを表現できる。よって、ZnOマイクロバリスタのような非線形の誘電特性を有する粒子を含んだ系の誘電緩和特性を表現するのに適していると考えられる。あらかじめ粒子性状を把握したZnOマイクロバリスタをエポキシ樹脂に混合し、これらの誘電緩和特性を測定し、緩和関数との相関をデータベース化することにより、任意の酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットにおけるZnOマイクロバリスタの分散状態が推定可能になると期待される。また、応用製品の要求性能を満たすために必要な酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの材料設計に利用できると考えられる。

#### 4. 電力機器部品への応用

当社では主絶縁にエポキシ樹脂を使用し、シリコーンゴムの外被をかぶせた完全固体絶縁タイプのブッシング（ダイレクトモールドブッシング）をシリーズ化しており、これらの一部の製品では本報で述べてきた酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットを部分的に適用することにより、機器の大幅な軽量・コンパクト化を実現している<sup>2) 3)</sup>。

##### 4.1 ダイレクトモールドブッシングへの適用例

酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットを適用した場合の電界緩和効果を確認するためにダイレクトモールドブッシングの表面電界分布を解析した（図18）。絶縁体の中で他の部位よりも高電界となるブッシング下部に酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットを適用することにより、当該部位における表面電界を低減できることが確認された。

また、この効果を確認するために154 kVクラスのダイレクトモールドブッシングについて、酸化亜鉛／エポキシ

樹脂コンポジットを用いた時と用いなかった時の交流閃絡電圧を比較し、その効果を確認している。その他の製品性能に関しては本レビュー誌内の別報「154 kV ダイレクトモールド気中終端接続部の開発」を参照されたい。

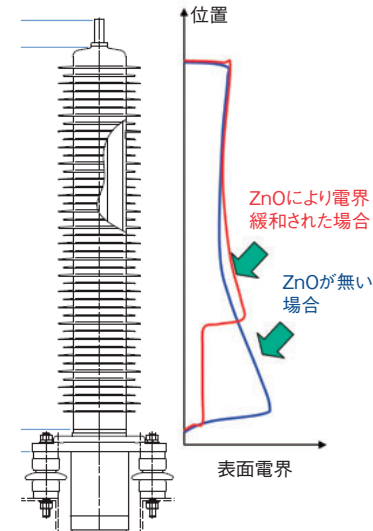


図18 ダイレクトモールドブッシングの表面電界分布

## 5. まとめ

電力用接続機器の小型・軽量化を実現するために必要な電界緩和技術の一つとして、非線形特性を有する酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジットの適用を検討した。酸化亜鉛をエポキシ樹脂に分散させたコンポジット材料でも、バリスタ特有の非線形特性が発現することが確認された。このコンポジット材料のキャラクタリゼーションについて検討し、バリスタ粒子の分散状態と電気的特性の相関について基本的な知見を得ることができた。

得られた非線形特性を積極的に利用することで、これまでよりも小型・軽量の機器設計が可能となり、製品性能においても酸化亜鉛／エポキシ樹脂コンポジット適用の効果が確認できた。

今後は有限要素法を利用したより詳細な製品設計技術の推進、また、コンポジット材料の更なる性能の向上に取り組んでいきたい。

## 参考文献

- 1) 今西 晋, 他: 昭和電線レビュー, Vol.56, No.1, pp.15-19 (2006)
- 2) 昭和電線レビュー, Vol.58, No.1, p.69 (2008)
- 3) 昭和電線レビュー, Vol.61, p.64 (2015)
- 4) Mahmudul Kabir, 他: 電気学会論文誌 A, Vol.132, No.11, pp.938-943 (2012)
- 5) Mahmudul Kabir, 他: IEEJ Trans, No.7, pp.107-108 (2012)
- 6) 電気学会 誘電体現象論, pp.230-233
- 7) 電気学会 放電ハンドブック, 下巻, p.178
- 8) 小野結太, 他: 電気学会論文誌 B, Vol.133, No.11, pp.882-887 (2013)
- 9) 加藤 宗, 他: 電気学会研究会資料, DEI-15-072, pp.13-16 (2015)

昭和電線ケーブルシステム(株)

箕輪 昌啓 (みのわ まさひろ)

技術開発センター デバイス開発グループ長

新製品の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

田中 忍 (たなか しのぶ)

技術開発センター デバイス開発グループ 主任

新製品の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

荻島 みゆき (おぎしま みゆき)

電力システムユニット 品質保証部 品質保証2課 主査

電力ケーブル・機器の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

川井 二郎 (かわい じろう)

電力システムユニット 嘱託

電力ケーブル・機器の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

李 鋒 (り ほう)

電力システムユニット 電力機器技術部 主査

電力機器の開発・設計に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

今西 晋 (いまいし しん)

電力システムユニット 電力機器技術部 主査

電力機器の開発・設計に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

伊藤 一己 (いとう かずみ)

技術開発センター長

秋田大学

Mahmudul Kabir (カビール ムハムドゥル)

博士 (工学)

大学院工学資源学研究科 電気電子工学専攻 講師