

## 論文の内容の要旨

論文題目：酸化亜鉛バリスタ素子の電気特性に影響する因子とそのメカニズムに関する研究

氏名：塚本 直之

### 1. 本論文の目的

本論文にて検討する酸化亜鉛バリスタ素子(ZnO 素子)の電気性能は、インパルス耐量、課電特性及び非オーム性であり、実際の ZnO 素子設計では、限界性能を確認したうえで、ばらつきも考慮し全体の雷防護デバイスの設計を行うことが重要である。本論文は製造条件や試験条件におけるデータばらつきを把握するため、数多くの試料を試験し、これらの調査結果及びメカニズム解明を通じて、ZnO 素子設計パラメータの探索、電気性能に対する組成配合やセラミックス製造方法との関連性を明らかにすることで、最終的に ZnO 素子の性能向上及び最適な設計につなげることを目標とする。

そこで評価される性能ばらつきにおいては、ZnO 素子がセラミックスであるが故、均質性と兼ね合いが議論される。今回は、FDTD による計算（非線形素子の計算）を検討し、正しい計算結果を得ることを確認することも目標としている。また、各メカニズムの考察については、電気的側面だけでなく、材料工学の観点からも考え、電子顕微鏡や元素分析、その他解析手法を使うことでそのメカニズムについての掘り下げを行った。

ZnO 素子を設計、製造、使用するうえで、管理及び考慮されるべき項目及びその目標値を明確にすることを本論文の最終目的とする。

### 2. 繰り返しインパルス耐量及び各種破壊モード

従来のインパルス電流波形（主に規格で規定されている 4/10- $\mu$ s, 8/20- $\mu$ s 及び方形波波形）に加え、新たに 10/350- $\mu$ s 電流波形を追加して、インパルス電流によるバリスタ電圧の破壊モードや劣化挙動を詳細に調査しメカニズムの推定を行った。2ms 長波尾波形では貫通破壊、4/10- $\mu$ s 波形では、機械的破壊及び沿面フラッシュオーバーが発生、10/350- $\mu$ s 波形では貫通破壊と機械的破壊が印加エネルギーに応じて発生するという、波形依存度の大きい結果となった。各破壊モードについての考察を Table 1 に示す。

加えて、バリスタ電圧の低下を示す劣化について、10/350- $\mu$ s と 4/10- $\mu$ s 波形において調査し、インパルス電流値との相関を確認した。また、 $V_{1mA}$  より  $V_{0.01mA}$  のほうがより敏感に変化する。 $V_{1mA}$  がマイナスに変化する条件では、繰り返し印加により破壊するものが出ている。よって、素子に与えるダメージの度合いを測る指標としては最適と考える。しかし、その値自身には繰り返し耐量回数との相関は確認されなかった。よって、劣化と破壊は直接的な相関はないと考えた。

### 3. 単発インパルス耐量及びその電流分布

4/10- $\mu$ s や 8/20- $\mu$ s の短波尾インパルス電流では、バリスタ電圧の低下は単一インパルス電流における単位面積当たりの通過電荷量に依存し、またその挙動は、同じ通過電荷量の 10/350- $\mu$ s や 2-ms 方形波のような継続時間の長い電流波形におけるバリスタ電圧変化の挙動とは異なることを確認した。

スポット電極によるバリスタ電圧分布測定の結果において、素子の外周部の劣化が確認され、その原因が短波尾インパルスによる電流集中にあるとして、その確認のために、電磁界解析による解析を試みた。それで得た結論を以下に示す。

- 実測に基づく非線形  $V-I$  特性を抵抗率-電界特性に変換し、それを関数近似した式を FDTD 解析に用いることによって、ZnO 素子各部の  $x$ ,  $y$  および  $z$  方向の各セルに非線形特性を持たせても、数値不安定を生じることなく計算することが可能となった。
- 非線形セルを、線形抵抗を持つセルで置き換えて構成したモデルの計算結果は、物理的に妥当であった。このため、非線形セルで構成した上記の計算結果も信頼できると考えられる。
- ZnO 素子に短波尾インパルス電流を印加した場合の素子内部の電流分布への表皮効果の影響は無視できる程度に小さいことが明らかになった。現実の ZnO 素子では、電流が端部に集中していると推測される実験結果を報告したが、これは表皮効果によるものではない。
- ZnO 素子の端部の  $V-I$  特性が、その他の部分の特性と若干異なっていると仮定した非線形モデルで FDTD 解析を行った結果では、わずかな特性の変化が電流分布に大きく影響することが明らかになった。現実の素子では焼成条件により、素子表面と内部で  $V-I$  特性にわずかな差が生じたと推測する。

上記を総括すると、バリスタ電圧の低下挙動は、単位面積当たりの電荷量に依存するという仮説を立てたが、短波尾インパルス電流に対するバリスタ電圧の変化挙動と、長波尾インパルス電流に対する挙動は一致するには至らなかった。この理由は、”側面部の  $V-I$  特性の向上“によると考えられる。

### 4. 交流及び直流課電性能

試料条件及び試験条件を変更し、試験結果を解析することで以下のことが分かった。

- 熱処理有無、焼成温度などの製造条件を変化させた試料を用い、課電時の漏れ電流挙動を調査し、分類した。その結果、直流課電、交流課電とも同様の 4 つのモードに分類に集約される。
- 直流課電と交流課電の比較を行い、熱処理に対する漏れ電流変化や課電試験後のバリスタ電圧の変化等が同じ傾向を示すことから、課電電圧の種類が素子の劣化に与える影響に、実用的には大きな差はないことを確認した。ただし直流課電のもとでは、漏れ電流の方向に対して劣化が非対称に進行する。

- 直流課電の場合も、交流課電性能と同じく、熱処理を最適化することで漏れ電流の経時的な増加を防止することができることを確認した。
- 漏れ電流挙動に影響するのは、熱処理以外には漏れ電流の初期値と試験温度である。これらにより、素子が発熱して温度が上昇することが劣化を加速する。
- 劣化に関しては、漏れ電流の挙動より数  $\mu\text{A}$  ~ 数  $\text{mA}$  の範囲でのバリスタ電圧の変化のほうが鋭敏に劣化傾向を反映する。1  $\text{mA}$  よりも低電流でのバリスタ電圧測定、及び直流課電では両方向での測定がより有効である。

## 5. ZnO 素子特性に影響を与える因子とその影響

組成変更検討を通じ、以下の事象を確認することができた。

- ZnO 素子の課電時のワットロス低減の安定化は、ミクロ的には熱処理により粒界層に析出する ZnO を制御し、マクロ的には組成配合や製造プロセスの最適化により  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粒界層並びに粒界多重点の均等分散化を図ることが重要であると考えられる。本研究の成果によって、ZnO 素子の更なる長期課電特性安定化が期待される。
- ZnO 素子における Al 添加による大電流域での非オーム性の向上について、Al 添加量と焼成温度を変えて ZnO 素子を作成し、 $V$ - $I$  特性と静電容量値の測定並びに微細構造観察を行い、大電流域での非オーム性については、微細構造との関連性を基にした考察が重要であることが分かった。すなわち Al 添加によって ZnO の粒成長が抑制されることで、必然的に粒界層厚みの薄層化が進み、全体的に微細構造が均質化され、ZnO 素子内部の高抵抗成分の体積減少につながることから、これによって大電流域での非オーム性が向上すると考える。

第 2 章から第 4 章までは、ZnO 素子の電気特性について素子の因子や試験条件を変化させることでその挙動を確認し、その要因や挙動のメカニズムを論じてきた。本章では、反対に ZnO 素子の設計及び製造因子が各電気特性に与える影響を調査し、相互の関連性を俯瞰し再確認することを目的とし、Table 2 に整理するとともに、具体的な ZnO 素子設計の事例も紹介した。

組成配合や製造プロセス因子は、異なる要求性能に対し影響を及ぼし、トレードオフの関係ではないため、個別に最適化したものが全体最適化につながると考えることができる。理想的な ZnO 素子を、必要な 3 性能（理想的な非線形性、エネルギー処理能力及び長期使用安定性）すべてが優れている素子と定義した場合、その実現のためには、これらに示す組成配合と製造条件のそれぞれの要素技術を最適化することが必須であると考えられる。

また、本論文で得られた各因子が ZnO 素子特性に与える影響については、再現性があることが確認されており、これらの知見によって ZnO 素子がそれぞれの用途に応じて商品・実用化されている。

## 6. 結言

本論文で得られた知見は、今後の雷サージ防護デバイスの性能向上に有効であり、電力供給システムや情報通信システムの信頼性向上の一助となることが期待される。

Table 1. Threal causes and factors for each failure mode

	電流波形	メカニズム	因子
機械的破壊 Mechanical failures	4/10 $\mu$ s, 10/350 $\mu$ s	初期から焼結体に含まれている欠陥がインパルス電流による急激な熱の発生に伴う機械的応力によって成長することによる。	この影響による繰り返し耐量回数は明らかに単位体積当たりのエネルギー耐量に依存する
貫通破壊 Pinhole failures	2 ms 10/350 $\mu$ s	ZnO 素子の電極端部の電流集中により発生する。電流集中点の温度上昇は、負の温度特性によりその点での熱暴走を引き起こす。	単位体積当たりのエネルギー耐量に依存する。インパルス電流印加のインターバルが短い場合や放熱が悪い場合は繰り返し耐量に影響する。
沿面フラッシュオーバー Flashover	4/10 $\mu$ s,	沿面放電の一形態である樹枝状放電痕が認められる。これは高い電界強度の繰り返しで、部分放電が発生し、それが沿面フラッシュオーバーへつながるメカニズムである。	高電圧印加に起因するため、単位厚みあたりの電界強度に依存する。

Table 2 第 2～4 章での研究項目と ZnO 素子因子との関連性

ZnO 素子因子		V-I 特性 (理想的な非線形性)	インパルス耐量 (エネルギー処理能力)		課電特性 (長期使用安定性)
			破壊	劣化	
組成 配合	Bi/Sb の比 及び熱処理条件	◎ (低電流領域の良化)	—	—	◎ (粒界部の微細構造に影響する)
	Al の微量添加	◎ (大電流領域・低電流領域の良化)	○ (制限電圧低下によるエネルギー量低下)	○	—
製造 条件	混合造粒～焼成工程	—	◎ (均等分流通)	◎ (均等分流通)	○ (均等分流通)
	研磨～電極付け工程	—	◎ (沿面フラッシュオーバーや貫通破壊の防止)	—	

※◎…非常に影響を与える ○…影響を与える —…影響は少ない