

博士学位論文審査要旨

2012年10月9日

論文題目： 希土類元素を添加した酸化亜鉛バリスタに関する研究

学位申請者： 加東 智明

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 吉門 進三

副査： 理工学研究科 教授 雨谷 昭弘

副査： 同志社大学 名誉教授 大鉢 忠

要 旨：

送変電機器を雷サージや開閉サージ等の異常電圧から保護する役割を担う避雷器は、現在、我が国を始めとする世界各国において、電力の安定供給に欠かすことが出来ない基本要素となっている。

本論文は、避雷器に搭載される、酸化亜鉛 (ZnO) バリスタの動作開始電圧の増大 (高抵抗化) を目指して研究を行い、得られた成果を生かすことで、避雷器が大幅に小型化した成果をまとめたものである。本論文は全7章で構成される。

第1章では、本研究の背景、避雷器に搭載されたバリスタの変遷について述べ、更に ZnO 素子の優位性と本論文の概要について述べている。

第2章では、ZnO 素子を搭載する最終製品である避雷器について、その役割、動作原理、構成を述べている。

第3章では、ZnO 素子の概要について、電気特性と材料的観点から過去の知見や技術動向も含め述べている。

第4章では、ZnO 素子の高抵抗化について、希土類元素の添加効果を検討し、電気特性に与える影響を中心に検証した結果を述べている。希土類元素添加の効果は、バリスタ電圧の増加量によっておおよそ3つのグループに分けられ、最も効果の高かったグループ (A グループ) の希土類元素は ZnO 粒成長抑制効果を有すること、高抵抗化効果は、それらのイオン半径の大小によって決定され、さらに添加によって、保護レベルの低減に貢献できる大電流域平坦率の低減も合わせて得られることを明らかにした。また A グループの代表として Y_2O_3 を選び、その効果を詳細に調べた結果、 Y_2O_3 は Y-Sb-Zn-Mn からなる粒子 (R 相) を粒界に形成し、 Y_2O_3 添加量を増加させるに従い R 相の量は増加し、その結果、ZnO 平均粒子径は減少してバリスタ電圧が高くなることを明らかにした。

第5章では第4章の結果を踏まえ、 Y_2O_3 を添加した ZnO 素子について、焼結過程を追跡することにより ZnO 粒成長抑制機構の解明を試みた結果を述べている。 Y_2O_3 を添加した ZnO 素子においてバリスタ電圧が高くなる原因は、ZnO 粒成長が、R 相の生成によるピン止め効果によると考え、 Y_2O_3 を添加した ZnO 素子について反応機構を推定している。

第6章では、ZnO 素子高性能化のもう1つのキーワードである低保護レベル化を実現するために、絶縁粒子量低減 ZnO 素子の実現に必要な焼成温度の低温化について述べている。適切な Sb_2O_3 / Bi_2O_3 比を選択することで、低温焼成が可能であることを確かめ、さらに、絶縁粒子低減型 ZnO 素子を試作し、添加物である Ni、Cr の添加効果について検証し、Ni は課電時のもれ電流の安定化に重要な役割を示すことを明らかにしている。Ni を添加することで、Sb スピネル粒子に Co が積極的に取り込まれることを阻止し、その結果、ZnO 粒内に固溶する Co 量が増え、ショットキー

型エネルギー障壁の安定性が保たれ、課電時のもれ電流が増加傾向を示さず安定化することも明らかにした。

第7章では、研究成果をまとめている。

以上述べてきたように、本論文の研究は酸化亜鉛バリスタにおける添加物である希土類元素の役割を、バリスタ電圧の変化と粒界に生成される偏析物との相関性から明らかにしたものであり、将来にわたり高電圧バリスタを作製する明確な指針を与えるものであるので、学術的にも工学的にも高く評価される。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

学力確認結果の要旨

2012年10月9日

論文題目：希土類元素を添加した酸化亜鉛バリスタに関する研究

学位申請者：加東 智明

審査委員：

主査：理工学研究科 教授 吉門 進三

副査：理工学研究科 教授 雨谷 昭弘

副査：同志社大学 名誉教授 大鉢 忠

要 旨：

本論文の提出者は、大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻を1993年3月に修了後、三菱電機株式会社に入社し、材料デバイス研究所、先端技術総合研究所において酸化亜鉛バリスタの開発業務に従事し、優れた研究成果を挙げている。

本論文の主たる内容は、Trans. IEE of Japan、IEEE Trans. Power Delivery、J. Ceram. Soc. Japan に掲載されすでに十分な評価をえている。

本年9月29日午後2時より約2時間20分にわたり提出論文に関する博士論文公聴会が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに公聴会終了後、審査委員により論文に関する諸問題につき口頭試験を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。また、国際学会で英語により2件の講演を行っており、英語の十分な学力を有すると認められる。以上のことから、本学位申請者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分なものであると認める。

博士學位論文要旨

論文題目：希土類元素を添加した酸化亜鉛バリスタに関する研究

氏名：加東 智明

要旨：

本論文は、送変電機器を雷サージや開閉サージ等の異常電圧から保護する役割を担う避雷器に搭載される、酸化亜鉛 (ZnO) バリスタの動作開始電圧の増大 (高抵抗化) を目指して研究を行い、得られた成果を生かすことで、避雷器が大幅に小型化した結果をまとめたものである。

避雷器は現在我が国を始めとする世界各国において、電力の安定供給に欠かすことが出来ないキーデバイスとなっている。避雷器の性能は送変電機器の絶縁設計にも影響を与えることから、その性能は送変電機器の絶縁協調の要となるといっても過言ではない。

避雷器の内部には電圧 (V) - 電流 (I) 特性にユニークな非直線性をもつ ZnO バリスタ (以降、 ZnO 素子と記述) が、適用される系統電圧に応じて積層数を変えて搭載されている。 ZnO 素子は ZnO を主成分とするセラミックス焼結体であり、 $V-I$ 特性に非直線性を与える酸化ビスマス (Bi_2O_3) や酸化アンチモン (Sb_2O_3) を添加し、 $1000^\circ C$ 以上の高温で焼結して作られる。 ZnO 素子は、 1968 年に松下電器産業 (株) (現パナソニック) によって発明・実用化された純国産のデバイスであり、以後、その性能向上を目指し、様々な改善が取り組まれてきた。 ZnO 素子の性能向上は様々なものがあるが、主なものを列記すると、保護レベルの低減、エネルギー耐性の向上、長寿命化が挙げられる。特に保護レベルの低減は、前述の送変電機器の絶縁設計にも影響する重要なパラメータであり、保護レベルを下げることで送変電機器に必要な絶縁距離を短くすることによって、機器を小型化することができる。

また 2010 年には、大容量の電力を効率よく長距離送電ができる $1000 kV$ UHV (Ultra High Voltage) 送電技術において日本の技術が国際規格になるなど、UHV 送電への関心も高まっている。UHV 送電実現のために避雷器に課された課題は、避雷器の小型化であった。前述の通り、UHV 送電のように系統電圧が高くなれば、対応する避雷器に搭載される ZnO 素子の積層数も増加するため、避雷器は大型化すると同時に、避雷器内部の構造も極めて複雑なものとなる。また避雷器が大型化することにより避雷器設置スペースの確保が必要となり、特に山間部等、限られたスペースに建設する日本の変電所の事情からすれば、避雷器の小型化は急務といえるものであった。すなわち、このような背景の元で性能向上のキーワードとして、新たに避雷器の小型化が加わったことになる。

筆者らは避雷器を小型化する、すなわち避雷器に搭載されるZnO素子の枚数を減らすことで避雷器の小型化が達成できると考え、ZnO素子のバリスタ電圧を高くする（高抵抗化する）という新たなコンセプトに基づいて研究を開始した。ZnO素子を高抵抗化する具体的な方法として希土類元素を添加することを発案し、その効果について1990年代から研究を始めた結果を中心に本論文をまとめた。

本論文は計7章で構成される。

第1章は緒言であり、前述の本研究の背景、避雷器に搭載されたバリスタの変遷について述べ、更にZnO素子の優位性と本論文の概要について述べた。

第2章では、ZnO素子を搭載する最終製品である避雷器について、その役割、動作原理、構成を述べた。ZnO素子はその機能から「電圧感知型抵抗可変素子」と表現できる。落雷などの異常電圧が発生すると素早くZnO素子はその電圧を感知し、自らの抵抗を下げることで異常電圧をアースに流すことにより、送電線の電圧上昇を最小限に抑えることが出来る。これによって、送電線に接続された電力機器あるいは家電製品等が、異常電圧による破損、故障から保護される。このような動作時の電圧上昇を保護レベルと呼び、保護レベルが低ければ低いほど避雷器の性能、換言すればZnO素子の性能は優れていると言える。

避雷器の構成では、その構造から(1)がいし型避雷器、(2)GIS (Gas Insulated Switchgear)用タンク型避雷器、(3)配電系統に適用される配電用避雷器の、大きく3つのタイプに分けることが出来ると共に、それぞれのタイプの特徴と構造を中心に述べた。また実際に実用化した高抵抗ZnO素子を搭載した避雷器の適用効果として、どの程度避雷器のサイズが小型化したかについて、实例を交えて詳述した。具体例で言えば、国内で使用されている最高電圧である500 kV用の避雷器では、高抵抗ZnO素子を搭載することで、避雷器の容積を半減することが可能となった。また避雷器の小型化に派生した利点として、引き込み線内部に避雷器を設置した例や、引き込み線の外側に縦置きではなく、横型に設置した例を紹介した。

第3章ではZnO素子の概要について、電気特性と材料的観点から過去の知見や技術動向も含め述べた。ZnO素子はSiC (シリコンカーバイド)等に代表される材料系のバリスタと比較して、バリスタのV-I特性の非直線性を表す指標である、非オーム性指数(α)が格段に大きい特徴を有する。ZnO素子の電気特性について、対応する電流密度が $10^{-6} \sim 10^5$ A/cm²と非常に広範囲に及び、その電流密度の領域から3つの領域に分けられることを述べた。V-I特性において非線形性発現に支配的な導電機構を整理し、最も有力とされている導電機構であるホール誘起ブレイクダウンモデルについて簡潔に述べた。ZnO-ZnO粒界に形成されるショットキー型エネルギー障壁において、界面準位の重要性を述べると共に、界面準位は吸着酸素によって形成され、添加するMn、Coのような遷移元素が界面準位の深さや密度に影響を及ぼしている可能性があることを述べた。

さらに、電流密度の大小によって分けられる3つの領域における $V-I$ 特性の測定について、実際の測定波形を交え測定方法を紹介した。静的な ZnO 素子の性能を表すパラメータとして、バリスタ電圧、小電流域平坦率、大電流域平坦率について、その定義を詳述した。また動的な ZnO 素子の性能を表すパラメータとして、エネルギー耐量や課電寿命特性についても、性能向上に必要な要素を詳述した。

第3章では、電気特性だけでなく、材料的な観点から ZnO 素子の原材料、プロセスについても述べた。特に Bi_2O_3 は ZnO 素子の非直線性を生み出すキーマテリアルであり、 Bi_2O_3 が多くの結晶構造をとることから、結晶構造とその特徴をまとめた。また、これまでの研究成果から、 ZnO 素子の焼結中の反応機構、結晶相の変化を整理し、 $ZnO-ZnO$ 粒界の構造についても、既報の論文から分析・観察結果を紹介した。

第4章では、 ZnO 素子の高抵抗化について、高抵抗化達成のための考え方、これまでの取り組みの結果を述べ、希土類元素の添加効果を検討し、電気特性に与える影響を中心に検証した結果を述べた。希土類元素によって高抵抗化の効果はバリスタ電圧の増加量によっておおよそ3つのグループに分けられ、最も効果の高かったグループ(Aグループ)の ZnO 粒子径は、希土類元素無添加素子と比べて小さく、Aグループの希土類元素は ZnO 粒成長抑制効果を有すること、高抵抗化効果の大小は、添加した希土類元素のイオン半径の大小によって整理でき、イオン半径が 0.095 nm を境とすること等の知見が得られた。希土類元素の添加によって、保護レベルの低減に貢献できる大電流域平坦率の低減も合わせて得られることが明らかとなった。

またAグループの代表として Y_2O_3 を選び、その効果を詳細に調べた結果、希土類元素(Y)は $Y-Bi-Sb-Zn-Mn$ からなる柱状の粒子(R相)を粒界に形成し、その元素構成比はおおよそ $13:3:13:8:1$ [atom. %] であること、 Y_2O_3 添加量を増やすとそれに従いR相の数は増加し、 ZnO 平均粒子径は減少してバリスタ電圧が高くなることを明らかにした。

第5章では第4章の結果を踏まえ、 Y_2O_3 を添加した ZnO 素子について、焼結過程を追跡することにより ZnO 粒成長抑制機構の解明を試みた結果を述べた。 Y_2O_3 添加および無添加の ZnO 素子を作製し、それらのデータを比較した結果、 900°C 付近でR相が生成すると同時に、 Y_2O_3 を添加した試料では ZnO の粒成長が抑制されていることが判明した。この結果から、 Y_2O_3 を添加した ZnO 素子においてバリスタ電圧が高くなった原因は、 ZnO 粒成長が、R相の生成によるピン止め効果によって抑制されたことによるものであると考えた。また、実験結果をもとに、 Y_2O_3 を添加した ZnO 素子について推定される反応機構を述べた。

第6章では、 ZnO 素子高性能化のもう1つのキーワードである低保護レベル化を実現するために、絶縁粒子量低減 ZnO 素子の実現に必要な焼成温度の低温化について、その実現可能性に対する基礎的な検討を行った結果について述べた。絶縁粒子量低減 ZnO 素子の実現には、焼成温度の低温化が不可避であるが、実験により適切な Sb_2O

Bi_2O_3 比を選択することで、 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 程度までの低温焼成が可能であることを確かめた。また更に、絶縁粒子低減型ZnO素子を試作し、添加物であるNi, Crの添加効果について検証し、Niは課電時のもれ電流の安定化に重要な役割を示すことを明らかにした。材料分析の結果、NiはCoの偏析状況を大きく変化させることが明らかになったことから、Niを添加することで、Sbスピネル粒子にCoが積極的に取り込まれることを阻止し、その結果、ZnO粒内に固溶するCo量が増え、ショットキー型エネルギー障壁の安定性が保たれることで、課電時のもれ電流が増加傾向を示さず安定化することを明らかにした。