

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7657331号
(P7657331)

(45)発行日 令和7年4月4日(2025.4.4)

(24)登録日 令和7年3月27日(2025.3.27)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 101/12 (2006.01)	C 0 8 L 101/12
C 0 8 K 3/22 (2006.01)	C 0 8 K 3/22
C 0 8 K 3/01 (2018.01)	C 0 8 K 3/01
H 0 1 C 7/10 (2006.01)	H 0 1 C 7/10
H 0 1 C 7/12 (2006.01)	H 0 1 C 7/12

請求項の数 13 (全23頁)

(21)出願番号	特願2023-575151(P2023-575151)	(73)特許権者	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(86)(22)出願日	令和4年12月21日(2022.12.21)	(74)代理人	100118762 弁理士 高村 順
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/047193	(72)発明者	神野 勝也 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
(87)国際公開番号	WO2023/140034	審査官	西山 義之
(87)国際公開日	令和5年7月27日(2023.7.27)		
審査請求日	令和5年12月28日(2023.12.28)		
(31)優先権主張番号	PCT/JP2022/002377		
(32)優先日	令和4年1月24日(2022.1.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非線形抵抗樹脂材料、非線形抵抗体、過電圧保護装置および非線形抵抗樹脂材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

閾値未満の電圧が印加されると絶縁性を示し閾値以上の電圧が印加されると導電性を示す非線形抵抗特性を有する複数の第1の粒子と、

半導電性または導電性の第2の粒子を含み、複数の前記第1の粒子のうちの一部または全部の表面の少なくとも一部を覆う第1の樹脂相と、

前記第1の粒子および前記第1の樹脂相以外の部分に形成される空隙を埋めるとともに絶縁性を有する第2の樹脂相と、を備え、

隣り合う前記第1の粒子同士は、前記第1の樹脂相を介して互いに結着されるとともに電氣的に接続されていることを特徴とする非線形抵抗樹脂材料。

【請求項2】

前記非線形抵抗樹脂材料に占める前記第1の粒子の体積割合は、25vol%以上74vol%以下であり、

前記第1の樹脂相に占める前記第2の粒子の体積割合は、1vol%以上40vol%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非線形抵抗樹脂材料。

【請求項3】

前記非線形抵抗樹脂材料に占める前記第2の粒子の体積割合は、0.2vol%以上2vol%以下であり、

前記非線形抵抗樹脂材料に占める前記第2の樹脂相の体積割合は、前記非線形抵抗樹脂材料に占める前記第1の樹脂相の体積割合よりも大きいことを特徴とする請求項2に記載

の非線形抵抗樹脂材料。

【請求項 4】

前記第 2 の粒子の平均粒径は、前記第 1 の粒子の平均粒径の $1 / 10$ 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の非線形抵抗樹脂材料。

【請求項 5】

粒度分布が異なる 2 種類以上の前記第 1 の粒子を備え、

前記第 1 の粒子全体の粒度分布は、前記第 1 の粒子が存在する割合が極大となる 2 つ以上の極大値を有していることを特徴とする請求項 4 に記載の非線形抵抗樹脂材料。

【請求項 6】

平均粒径が異なる 2 種類以上の前記第 1 の粒子を備え、

少なくとも 1 種類の前記第 1 の粒子は、前記第 2 の粒子を含んだ前記第 1 の樹脂相により覆われていることを特徴とする請求項 5 に記載の非線形抵抗樹脂材料。

10

【請求項 7】

少なくとも 1 種類の前記第 1 の粒子は、前記第 2 の粒子を含まない第 3 の樹脂相により覆われていることを特徴とする請求項 6 に記載の非線形抵抗樹脂材料。

【請求項 8】

前記第 1 の粒子は、酸化亜鉛または炭化ケイ素を 80 wt % 以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非線形抵抗樹脂材料。

【請求項 9】

前記第 1 の粒子は、2 つ以上の 1 次粒子の凝集体であることを特徴とする請求項 1 に記載の非線形抵抗樹脂材料。

20

【請求項 10】

前記第 1 の粒子を構成する 1 次粒子の平均粒径は、 $20 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の非線形抵抗樹脂材料。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の非線形抵抗樹脂材料と、

前記非線形抵抗樹脂材料に取り付けられた複数の電極と、を備えることを特徴とする非線形抵抗体。

【請求項 12】

被保護機器に過電圧が印加されることを防止する過電圧保護装置であって、

請求項 11 に記載の非線形抵抗体と、

前記被保護機器に電氣的に接続された配線と、を備え、

複数の前記電極のうち少なくとも 1 つは接地され、複数の前記電極のうち少なくとも 1 つは前記配線に接続されていることを特徴とする過電圧保護装置。

30

【請求項 13】

閾値未満の電圧が印加されると絶縁性を示し閾値以上の電圧が印加されると導電性を示す非線形抵抗特性を有する複数の第 1 の粒子と、半導電性または導電性の第 2 の粒子を含む第 1 の樹脂相とを混合して、前記第 1 の樹脂相で複数の前記第 1 の粒子のうちの一部または全部の表面の少なくとも一部を覆う混合工程と、

前記第 1 の樹脂相で覆われた前記第 1 の粒子を備える非線形抵抗樹脂材料を所定の形状に成形する加圧成形工程と、

40

成形された前記非線形抵抗樹脂材料に、絶縁性を有する第 2 の樹脂相を複合化する複合化工程と、

を含むことを特徴とする非線形抵抗樹脂材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非線形抵抗特性を有する非線形抵抗樹脂材料、この非線形抵抗樹脂材料を用いた非線形抵抗体、この非線形抵抗体を備える過電圧保護装置および非線形抵抗樹脂材料の製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来、高電界部分を有する機器においては、電界が許容値を下回るように設計が行われている。電界が許容値よりも小さければ小さいほど、絶縁距離を縮めることができるため、機器の小型化を進めることができる。そのため、電界を緩和することは、機器の小型化に繋がる。

【0003】

従来、電界を緩和する技術として、閾値未満の電圧が印加されると絶縁性を示し閾値以上の電圧が印加されると導電性を示す非線形抵抗特性を有する非線形抵抗樹脂材料を機器の高電界部分に配置する技術が知られている。このような非線形抵抗樹脂材料として、例えば、特許文献1には、非線形抵抗特性を有する粒子に半導電性ウイスカと1種類の樹脂とを配合した電界緩和剤が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2015-101714号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に開示された電界緩和剤では、半導電性ウイスカが樹脂全体に分散しているため、十分な導電性を得るためには、多量の半導電性ウイスカを添加する必要がある。しかし、半導電性ウイスカの添加量が増えれば増えるほど、半導電性ウイスカが連なりやすくなり、厚み方向に通電しやすくなる。これにより、設計上の非線形抵抗特性より抵抗値が低下してしまい、電界緩和剤が絶縁体として機能すべき条件で絶縁体としての機能が低下するおそれがある。なお、厚み方向とは、XYZ座標のZ方向を意味し、例えば、非線形抵抗樹脂材料にプレス加工を行った場合のプレス方向であり、非線形抵抗樹脂材料を塗工した場合の非線形抵抗樹脂材料の膜厚の厚み方向である。

20

【0006】

本開示は、上記に鑑みてなされたものであって、絶縁体として機能すべき条件で絶縁体としての機能の低下を防ぐことができる非線形抵抗樹脂材料を得ることを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本開示にかかる非線形抵抗樹脂材料は、閾値未満の電圧が印加されると絶縁性を示し閾値以上の電圧が印加されると導電性を示す非線形抵抗特性を有する複数の第1の粒子と、半導電性または導電性の第2の粒子を含み、複数の第1の粒子のうちの一部または全部の表面の少なくとも一部を覆う第1の樹脂相と、第1の粒子および第1の樹脂相以外の部分に形成される空隙を埋めるとともに絶縁性を有する第2の樹脂相と、を備えている。隣り合う第1の粒子同士は、第1の樹脂相を介して互いに結着されるとともに電氣的に接続されている。

【発明の効果】

40

【0008】

本開示によれば、絶縁体として機能すべき条件で絶縁体としての機能の低下を防ぐことができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施の形態1にかかる非線形抵抗樹脂材料を模式的に示した図

【図2】図1に示されるA部の拡大図

【図3】実施の形態1における第1の粒子と第1の樹脂相とを模式的に示した図

【図4】図3に示されるB部の拡大図

【図5】実施の形態1にかかる非線形抵抗樹脂材料の第1の粒子の電流 - 電圧特性と、絶

50

縁体に近い状態の材料の電流 - 電圧特性と、導電体に近い状態の材料の電流 - 電圧特性とを示した図

【図 6】実施の形態 1 の変形例 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料を模式的に示した図

【図 7】図 6 に示される C 部の拡大図

【図 8】実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料を模式的に示した図

【図 9】実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料の通電経路を示した図

【図 10】実施の形態 1 の変形例 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料を模式的に示した図

【図 11】実施の形態 2 にかかる過電圧保護装置と被保護機器との接続例を模式的に示した図であって、閾値未満の電圧が印加されたときを示した図

【図 12】実施の形態 2 にかかる過電圧保護装置と被保護機器との接続例を模式的に示した図であって、閾値以上の電圧が印加されたときを示した図

【図 13】実施の形態 2 にかかる過電圧保護装置の非線形抵抗体を模式的に示した図であって、実施の形態 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料を用いた非線形抵抗体を示した図

【図 14】実施の形態 2 にかかる過電圧保護装置の非線形抵抗体を模式的に示した図であって、実施の形態 1 の変形例 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料を用いた非線形抵抗体を示した図

【図 15】実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料を模式的に示した図

【図 16】実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料の第 1 の粒子の粒度分布を示した図

【図 17】実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料の第 1 の粒子の混合割合と充填率との関係を示した図

【図 18】実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料の通電経路を示した図

【図 19】実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料の第 1 の粒子の電流 - 電圧特性と、実施の形態 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料の第 1 の粒子の電流 - 電圧特性とを示した図

【図 20】実施の形態 3 の変形例にかかる非線形抵抗樹脂材料を模式的に示した図

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、実施の形態にかかる非線形抵抗樹脂材料、非線形抵抗体、過電圧保護装置および非線形抵抗樹脂材料の製造方法を図面に基づいて詳細に説明する。

【0011】

実施の形態 1 .

図 1 は、実施の形態 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 を模式的に示した図である。図 2 は、図 1 に示される A 部の拡大図である。図 1 に示すように、非線形抵抗樹脂材料 1 は、複数の第 1 の粒子 2 と、複数の第 1 の粒子 2 のうちの一部または全部の表面を覆う第 1 の樹脂相 3 とを備えている。第 1 の樹脂相 3 は、本実施の形態では複数の第 1 の粒子 2 のうちの全部の表面を覆っている。隣り合う第 1 の粒子 2 同士は、第 1 の樹脂相 3 を介して互いに結着されるとともに電気的に接続されている。非線形抵抗樹脂材料 1 のうち第 1 の粒子 2 および第 1 の樹脂相 3 以外の部分には、空隙 4 が形成されている。空隙 4 は、非線形抵抗樹脂材料 1 の外縁と第 1 の粒子 2 との間に形成されている。また、図 2 に示すように、空隙 4 は、隣り合う 3 つの第 1 の粒子 2 で囲まれた部分に形成されている。なお、図 1 では、同じ粒径の第 1 の粒子 2 が規則正しく整列した状態を図示しているが、複数の粒度分布を有する第 1 の粒子 2 を用いた場合には、大小様々な第 1 の粒子 2 が密に結着した状態になる。

【0012】

図 3 は、実施の形態 1 における第 1 の粒子 2 と第 1 の樹脂相 3 とを模式的に示した図である。図 4 は、図 3 に示される B 部の拡大図である。図 3 に示される第 1 の粒子 2 は、閾値未満の電圧が印加されると絶縁性を示し閾値以上の電圧が印加されると導電性を示す非線形抵抗特性を有する。すなわち、第 1 の粒子 2 は、閾値電圧 V_{th} を境として、絶縁体と導電体とに可逆的に変化する特性を有している。そのため、一般的な材料はオームの法則に従うのに対し、第 1 の粒子 2 はオームの法則に従わず、通称「バリスタ」と呼ばれる。特に、第 1 の粒子 2 のような粒子形状のバリスタは、「マイクロバリスタ」と呼ばれる。

【 0 0 1 3 】

図 5 は、実施の形態 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 の第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性と、絶縁体に近い状態の材料の電流 - 電圧特性と、導電体に近い状態の材料の電流 - 電圧特性とを示した図である。図 5 の横軸は電流 (A) であり、縦軸は電圧 (V) である。図 5 に示される線 L 1 は、第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性を表している。図 5 に示される線 L 2 は、絶縁体に近い状態の材料の電流 - 電圧特性を表している。図 5 に示される線 L 3 は、導電体に近い状態の材料の電流 - 電圧特性を表している。

【 0 0 1 4 】

図 5 に示すように、第 1 の粒子 2 は、図 5 中のドットハッチングで表された小電流領域 R を超えたところにある閾値電圧 V_{th} を境として、電気抵抗が変わり、急激に電流が流れることが分かる。すなわち、第 1 の粒子 2 は、印加される電圧が閾値電圧 V_{th} よりも小さいと絶縁性を示すが、印加される電圧が閾値電圧 V_{th} よりも大きいと電気抵抗値が急激に減少し、導電性を示す。第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性は、オームの法則に従う絶縁体に近い状態および導電体に近い状態の電流 - 電圧特性とは異なることが分かる。

10

【 0 0 1 5 】

本開示において非線形抵抗特性を数値化した非線形抵抗指数は、閾値電圧 V_{th} において電気抵抗が急激に変わるときの程度を表し、電流 - 電圧特性の 2 点の傾きより求められ、一般的に下記の式 (1) で表される。

$$\text{非線形抵抗指数} = (\log I_2 - \log I_1) / (\log V_2 - \log V_1) \cdots (1)$$

【 0 0 1 6 】

非線形抵抗特性が良いほど非線形抵抗指数は大きくなる。図 5 中の線 L 1 に示される第 1 の粒子 2 のような閾値電圧 V_{th} を境として急激に電流が流れる場合は、非線形抵抗特性が良く非線形抵抗指数は大きいと言える。一方で、図 5 中の線 L 2 に示される非線形抵抗特性が小さく絶縁体に近い状態の材料では、非線形抵抗特性が悪く非線形抵抗指数が小さいと言える。また、図 5 中の線 L 3 に示される非線形抵抗特性がなく導電体に近い状態の材料では、非線形抵抗特性がなく非線形抵抗指数が小さいと言える。

20

【 0 0 1 7 】

図 3 に示される第 1 の粒子 2 には、主成分に、数種類の副成分を微量添加して焼成した材料が用いられる。第 1 の粒子 2 の組成によって、閾値電圧 V_{th} の大きさ、絶縁体のときの体積抵抗、非線形抵抗特性といった性能をコントロールすることができる。第 1 の粒子 2 の主成分には、例えば、酸化亜鉛または炭化ケイ素が用いられる。第 1 の粒子 2 の非線形抵抗特性を十分に確保する観点から、第 1 の粒子 2 は、酸化亜鉛または炭化ケイ素を 80 wt % 以上含むことが好ましい。第 1 の粒子 2 の主成分には、炭化ケイ素に比べて非線形抵抗特性が高い酸化亜鉛を用いることが好ましい。第 1 の粒子 2 の副成分としては、例えば、酸化ビスマス、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ケイ素が挙げられ、用途に応じて組成を調整する。

30

【 0 0 1 8 】

ここで、第 1 の粒子 2 の製造方法について説明する。第 1 の粒子 2 の主成分を酸化亜鉛粉末とする場合を想定する。まず、主成分となる酸化亜鉛粉末 95.8 mol % を秤量する。次に、副成分として、酸化ビスマス 0.5 mol %、酸化アンチモン 1.2 mol %、酸化クロム 0.5 mol %、酸化ニッケル 0.5 mol %、酸化マンガン 0.5 mol %、酸化コバルト 0.5 mol %、酸化ケイ素 0.5 mol % を秤量し、秤量した副成分を酸化亜鉛粉末に添加する。これらの原料を、水を媒体として粉碎するとともに混合する。このとき、原料が均一にかつ同じ平均粒径となるように、原料を粉碎するとともに混合することが好ましい。続いて、粉碎かつ混合した原料を 100 以上の高温の雰囲気中にスプレー噴射して、原料を噴霧乾燥させる。これにより、酸化亜鉛粉末、酸化ビスマス、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ケイ素などの原料が均一に凝集した球状の顆粒が得られる。続いて、顆粒を匣鉢に入れて 1200 の温度で焼成する。焼成した後の顆粒は、凝集しているため、凝集を解す圧力を加えて解砕を行う。以上の工程により、非線形抵抗特性を有する第 1 の粒子 2 が得られる。

40

50

【 0 0 1 9 】

第 1 の粒子 2 は、酸化亜鉛または炭化ケイ素の 1 次粒子が集まった球状をしており、実際には微小な凹凸は見られるものの概ね球状である。第 1 の粒子 2 の粒径は、水を媒体として粉碎かつ混合するときの固形分濃度、スプレー噴射するときの圧力などにより調整可能であり、非線形抵抗樹脂材料 1 の用途に合わせて適宜変更すればよい。第 1 の粒子 2 の主成分を構成する 1 次粒子の平均粒径は、非線形抵抗特性となる閾値電圧 V_{th} の大きさ、第 1 の樹脂相 3 との密着力の観点から、 $20 \mu m$ 未満であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

第 1 の粒子 2 には、球状が一部破碎された酸化亜鉛または炭化ケイ素が用いられてもよい。一部破碎とは、酸化亜鉛または炭化ケイ素が 1 次粒子まで粉碎されることなく、酸化亜鉛または炭化ケイ素の 1 次粒子の凝集が残っている状態を意味する。言い換えると、第 1 の粒子 2 は、2 つ以上の 1 次粒子の凝集体であってもよい。このような第 1 の粒子 2 を用いると、球状の第 1 の粒子 2 を使用した場合に比べて、非線形抵抗特性については劣るものの、製造時の破碎処理時の圧力の自由度が増すため、第 1 の粒子 2 の生産性の向上を図ることができる。また、第 1 の粒子 2 には、部分的に凝集が解れていない酸化亜鉛または炭化ケイ素が用いられてもよい。このような第 1 の粒子 2 を用いても、製造時の破碎処理時の圧力の自由度が増すため、第 1 の粒子 2 の生産性の向上を図ることができる。ただし、一部破碎された酸化亜鉛または炭化ケイ素、あるいは、部分的に凝集が解れていない酸化亜鉛または炭化ケイ素を用いると、樹脂との混合時の粘度が上がるため、第 1 の粒子 2 に用いる酸化亜鉛または炭化ケイ素は、非線形抵抗樹脂材料 1 の用途に応じて適宜選択すればよい。

【 0 0 2 1 】

図 3 に示される第 1 の樹脂相 3 は、各第 1 の粒子 2 の表面の少なくとも一部を覆うとともに半導電性または導電性を有する。図 4 に示すように、第 1 の樹脂相 3 は、第 1 のマトリックス樹脂 3 1 と、導電性または半導電性を有する複数の第 2 の粒子 3 2 とを含有している。

【 0 0 2 2 】

第 1 のマトリックス樹脂 3 1 には、溶媒に不溶な樹脂が用いられてもよいが、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール、ポリ乳酸などの溶媒に可溶な樹脂が用いられるのが好ましい。例えば、ポリビニルアルコール樹脂の溶媒には水、ポリビニルブチラールの溶媒にはエタノール、ポリ乳酸の溶媒にはクロロホルムが使用できる。溶媒の安全性および作業性の観点から、第 1 のマトリックス樹脂 3 1 にはポリビニルアルコール樹脂を用いるのが好ましい。本実施の形態では、第 1 のマトリックス樹脂 3 1 にポリビニルアルコール樹脂を使用した。

【 0 0 2 3 】

第 2 の粒子 3 2 には、例えば、金属粉末、カーボン粉末、導電性セラミック粉末が用いられる。混合のしやすさの観点から第 2 の粒子 3 2 にはカーボン粉末を用いるのが好ましい。本実施の形態では、第 2 の粒子 3 2 にカーボン粉末を使用した。

【 0 0 2 4 】

第 1 の樹脂相 3 は、図 3 に示されるように第 1 の粒子 2 の表面全体を覆っていてもよいが、必ずしも第 1 の粒子 2 の表面全体を覆う必要はなく第 1 の粒子 2 の表面の少なくとも一部を覆っていてもよい。第 1 の樹脂相 3 は、隣り合う第 1 の粒子 2 同士を後工程で結着させる観点から、第 1 の粒子 2 の表面の 50% 以上を覆っていることが好ましく、第 1 の粒子 2 の表面の 70% 以上を覆っているとより好ましい。第 2 の粒子 3 2 の平均粒径は、第 1 の粒子 2 の平均粒径の $1/10$ 以下であることが好ましい。このような大小関係にすると、第 2 の粒子 3 2 で第 1 の粒子 2 の表面を覆いやすくなる。

【 0 0 2 5 】

図 2 に示すように、各第 1 の粒子 2 は、第 1 の樹脂相 3 を介して隣の第 1 の粒子 2 に接触する接触部 2 1 と、隣の第 1 の粒子 2 に接触しない非接触部 2 2 とを有している。接触部 2 1 は、第 1 の樹脂相 3 を介して隣の第 1 の粒子 2 に電氣的に接続される部分である。

10

20

30

40

50

本明細書において「電氣的に接続」とは、隣り合う第1の粒子2同士が第1の樹脂相3を介して導通している状態を意味する。隣り合う第1の粒子2の接触部21同士は、第1の樹脂相3を介して互いに結着されている。本明細書において「結着」とは、隣り合う第1の粒子2のそれぞれに第1の樹脂相3が密着しながら硬化することにより、隣り合う第1の粒子2同士が第1の樹脂相3を介して繋がっていることを意味する。第1の樹脂相3は、第1の粒子2の微小な凹凸に入り込み、アンカー効果のような物理的な結合で第1の粒子2に付いている場合もあれば、吸湿による水分の影響により水素結合のような化学的な結合で第1の粒子2に付いている場合もある。隣り合う第1の粒子2の接触部21同士の間には、薄い状態の第1の樹脂相3が存在する。

【0026】

非線形抵抗樹脂材料1に占める第1の粒子2の体積割合が小さいと、第1の粒子2同士の結着が容易ではなくなる。そのため、第1の粒子2同士の結着のしやすさと最密充填の観点から、非線形抵抗樹脂材料1に占める第1の粒子2の体積割合は、25vol%以上74vol%以下であることが好ましい。第1の樹脂相3に占める第2の粒子32の体積割合が1vol%未満であると、導通する成分が不足することにより第1の粒子2同士の密着が不十分となり絶縁体に近づく可能性がある。一方で、第1の樹脂相3に占める第2の粒子32の体積割合が40vol%を超えると、導通する成分が過剰となり、導電体に近づく可能性がある。そのため、第1の樹脂相3に占める第2の粒子32の体積割合は、1vol%以上40vol%以下であることが好ましい。また、非線形抵抗樹脂材料1に占める第2の粒子32の体積割合は、0.2vol%以上2vol%以下であることが好ましい。非線形抵抗樹脂材料1に占める空隙4の体積は、非線形抵抗樹脂材料1に占める第1の樹脂相3の体積よりも大きいことが好ましい。

【0027】

次に、図1から図4を参照して、本実施の形態にかかる非線形抵抗樹脂材料1の製造方法について説明する。非線形抵抗樹脂材料1の製造方法は、混合工程と、加圧成形工程と、硬化工程とを含んでいる。なお、これらの工程は一例であり、非線形抵抗樹脂材料1の製造方法を限定する趣旨ではない。

【0028】

混合工程は、閾値未満の電圧が印加されると絶縁性を示し閾値以上の電圧が印加されると導電性を示す非線形抵抗特性を有する複数の第1の粒子2と、半導電性または導電性を有する第1の樹脂相3とを混合して、第1の樹脂相3で複数の第1の粒子2のうちの一部または全部の表面の少なくとも一部を覆う工程である。混合工程では、まず図3に示される第1の粒子2と図4に示される第1のマトリックス樹脂31であるポリビニルアルコール樹脂と第2の粒子32であるカーボン粉末とを秤量した後に混合する。本実施の形態では、ポリビニルアルコール樹脂には、三菱ケミカル株式会社製「GL-05」を使用した。本実施の形態では、カーボン粉末には、株式会社高純度化学研究所製「CCE03PB」を使用した。混合方法は、特に限定されず、公知の混合方法の中から適宜選択すればよい。本実施の形態では、機械を用いて第1の粒子2と、5wt%水溶液とした液体状態の第1のマトリックス樹脂31と、第2の粒子32とを均一に混合した。第1の粒子2が潰れないように混合する際の圧力をコントロールすることが好ましい。混合工程により、図1に示される第1の樹脂相3で覆われた第1の粒子2を備え、かつ、成形前の非線形抵抗樹脂材料1を得られる。

【0029】

加圧成形工程は、第1の樹脂相3で覆われた第1の粒子2を備える非線形抵抗樹脂材料1を所定の形状に成形する工程である。成形方法は、特に限定されず、作製したい非線形抵抗樹脂材料1の形状に応じて公知の成形方法の中から適宜選択すればよい。例えば、第1の樹脂相3で覆われた第1の粒子2を備える非線形抵抗樹脂材料1を金型内に充填し、プレス装置で非線形抵抗樹脂材料1に成形圧力を加えて非線形抵抗樹脂材料1を所定の形状に成形してもよい。また、ガス圧を上げることにより非線形抵抗樹脂材料1に成形圧力を加えて非線形抵抗樹脂材料1を所定の形状に成形してもよい。本実施の形態では、非線

10

20

30

40

50

形抵抗樹脂材料 1 を金型内に充填し、非線形抵抗樹脂材料 1 に成形圧力を加えて非線形抵抗樹脂材料 1 を所定の形状に成形した。

【 0 0 3 0 】

硬化工程は、所定の形状に成形した非線形抵抗樹脂材料 1 を加温して硬化させる工程である。非線形抵抗樹脂材料 1 を加温して硬化させることにより、図 2 に示されるように隣り合う第 1 の粒子 2 が第 1 の樹脂相 3 を介して結着するとともに電氣的に接続される。非線形抵抗樹脂材料 1 の硬化方法は、特に限定されず、公知の硬化方法の中から適宜選択すればよい。以上の工程により、非線形抵抗樹脂材料 1 が製造される。

【 0 0 3 1 】

次に、本実施の形態にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 の効果について説明する。

10

【 0 0 3 2 】

本実施の形態では、図 1 に示すように、非線形抵抗樹脂材料 1 は、閾値未満の電圧が印加されると絶縁性を示し閾値以上の電圧が印加されると導電性を示す非線形抵抗特性を有する複数の第 1 の粒子 2 と、半導電性または導電性の第 2 の粒子 3 2 を含む複数の第 1 の粒子 2 のうちの一部または全部の表面の少なくとも一部を覆う第 1 の樹脂相 3 とを備えている。また、本実施の形態では、図 2 に示すように、隣り合う第 1 の粒子 2 同士は、第 1 の樹脂相 3 を介して互いに結着されるとともに電氣的に接続されている。このようにすると、半導電性または導電性を有する第 1 の樹脂相 3 が連なることを抑制して、厚み方向に通電しにくくなる。これにより、設計上の非線形抵抗特性より抵抗値が低下することを抑制して、非線形抵抗樹脂材料 1 が絶縁体として機能すべき条件で絶縁体としての機能の低下を防ぐことができる。

20

【 0 0 3 3 】

本実施の形態では、図 4 に示すように、第 1 の樹脂相 3 は、半導電性または導電性の第 2 の粒子 3 2 を含んでいる。また、本実施の形態では、非線形抵抗樹脂材料 1 に占める第 1 の粒子 2 の体積割合は、 $25 \text{ vol} \%$ 以上 $74 \text{ vol} \%$ 以下であり、第 1 の樹脂相 3 に占める第 2 の粒子 3 2 の体積割合は、 $1 \text{ vol} \%$ 以上 $40 \text{ vol} \%$ 以下である。このようにすると、非線形抵抗樹脂材料 1 の非線形抵抗特性を十分に発揮させることができる。

【 0 0 3 4 】

本実施の形態では、非線形抵抗樹脂材料 1 に占める第 2 の粒子 3 2 の体積割合は、 $0.2 \text{ vol} \%$ 以上 $2 \text{ vol} \%$ 以下であり、非線形抵抗樹脂材料 1 に占める空隙 4 の体積は、非線形抵抗樹脂材料 1 に占める第 1 の樹脂相 3 の体積よりも大きい。このようにすると、非線形抵抗樹脂材料 1 の非線形抵抗特性を十分に発揮させることができる。

30

【 0 0 3 5 】

本実施の形態では、第 2 の粒子 3 2 の平均粒径は、第 1 の粒子 2 の平均粒径の $1/10$ 以下であることにより、第 2 の粒子 3 2 で第 1 の粒子 2 の表面を覆いやすくなる。

【 0 0 3 6 】

本実施の形態では、第 1 の粒子 2 は、酸化亜鉛または炭化ケイ素を $80 \text{ wt} \%$ 以上含むことにより、第 1 の粒子 2 の非線形抵抗特性を十分に確保することができる。

【 0 0 3 7 】

本実施の形態では、第 1 の粒子 2 は、2 つ以上の 1 次粒子の凝集体であることにより、製造時の解砕処理時の圧力の自由度が増すため、第 1 の粒子 2 の生産性の向上を図ることができる。

40

【 0 0 3 8 】

本実施の形態では、第 1 の粒子 2 の主成分を構成する 1 次粒子の平均粒径は、 $20 \mu\text{m}$ 未満であることにより、第 1 の粒子 2 と第 1 の樹脂相 3 との密着力を高めることができる。

【 0 0 3 9 】

次に、図 6 および図 7 を参照して、実施の形態 1 の変形例 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 A について説明する。図 6 は、実施の形態 1 の変形例 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 A を模式的に示した図である。図 7 は、図 6 に示される C 部の拡大図である。変形例 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 A は、第 2 の樹脂相 5 を備える点が前記した実施の形態 1

50

の非線形抵抗樹脂材料 1 と相違する。変形例 1 では、前記した実施の形態 1 の非線形抵抗樹脂材料 1 と重複する部分については、同一符号を付して説明を省略する。なお、図 6 および図 7 は、図 1 および図 2 で空隙 4 であった部分が、第 2 の樹脂相 5 で埋められている状態を表している。図 6 および図 7 には、説明の便宜上、符号 4 と符号 5 とを併記する。

【0040】

第 2 の樹脂相 5 は、非線形抵抗樹脂材料 1 A のうち第 1 の粒子 2 および第 1 の樹脂相 3 以外の部分に形成される空隙 4 を埋めるとともに絶縁性を有する。非線形抵抗樹脂材料 1 A に占める第 2 の樹脂相 5 の体積割合は、非線形抵抗樹脂材料 1 A に占める第 1 の樹脂相 3 の体積割合よりも大きいことが好ましい。

【0041】

第 2 の樹脂相 5 は、第 1 の樹脂相 3 と非相溶であればよい。第 2 の樹脂相 5 には、例えば、エポキシ、ポリカーボネート、ポリプロピレン、アクリル、フェノール、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、不飽和ポリエステル、ポリイミド、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体が用いられる。これらの樹脂は、それぞれ単独で使用されてもよいし、2 種類以上が使用されてもよい。また、これらの樹脂を溶剤に溶かしたワニス、第 2 の樹脂相 5 に用いられてもよい。例えば、第 1 の樹脂相 3 にポリビニルアルコールを使用した場合には、取り扱い性の観点から、第 2 の樹脂相 5 にエポキシ樹脂を使用することが好ましく、本変形例でもエポキシ樹脂を使用している。本変形例では、エポキシ樹脂の主剤には、ナガセケムテックス株式会社製「CY230」を使用した。本変形例では、エポキシ樹脂の硬化剤には、ナガセケムテックス株式会社製「HY951」を使用した。本開示者の実験および研究によれば、第 2 の樹脂相 5 を備える非線形抵抗樹脂材料 1 A と第 2 の樹脂相 5 を備えない非線形抵抗樹脂材料 1 とで電流 - 電圧特性に差が見られないことが確認されている。これは、第 2 の樹脂相 5 を備える非線形抵抗樹脂材料 1 A と第 2 の樹脂相 5 を備えない非線形抵抗樹脂材料 1 とで通電経路に変化はないからであると推測される。

【0042】

第 2 の樹脂相 5 を備える非線形抵抗樹脂材料 1 A を製造する場合には、前記した硬化工程の後に、複合化工程を行う。複合化工程は、成形された非線形抵抗樹脂材料 1 A に、絶縁性を有する第 2 の樹脂相 5 を複合化する工程である。すなわち、硬化工程後の非線形抵抗樹脂材料 1 A に液体状態の第 2 の樹脂相 5 を含浸して、第 2 の樹脂相 5 で空隙 4 を埋める。複合化工程では、真空下で行うことでより細かい空隙 4 まで含浸することが可能である。複合化工程の後には、第 2 の樹脂相 5 を含む非線形抵抗樹脂材料 1 A を加温して硬化させる硬化工程を新たに行う。

【0043】

本変形例では、非線形抵抗樹脂材料 1 A が、第 1 の粒子 2 および第 1 の樹脂相 3 以外の部分に形成される空隙 4 を埋めるとともに絶縁性を有する第 2 の樹脂相 5 を備えることにより、機械的な強度がより一層高い構造体を作製することができる。また、高電界が印加されたときの内部放電の発生を抑制できる。

【0044】

次に、図 8 および図 9 を参照して、実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 B について説明する。図 8 は、実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 B を模式的に示した図である。図 9 は、実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 B の通電経路 Z を示した図である。変形例 2 では、前記した実施の形態 1 の非線形抵抗樹脂材料 1 と重複する部分については、同一符号を付して説明を省略する。

【0045】

非線形抵抗樹脂材料 1 B は、粒径が異なる複数の第 1 の粒子 2 を備えている。第 1 の粒子 2 の平均粒径は、特に制限されないが、本実施の形態では 50 μm である。第 1 の粒子 2 は、前記した実施の形態 1 で記載された原料をスプレー噴射して原料を噴霧乾燥させることで製造される。第 1 の粒子 2 の粒度分布は、原料をスプレー噴射するときのスプレー噴射量によって変えることができる。スプレー噴射量が少なく、液滴のサイズが小さいほど第 1 の粒子 2 の粒径も小さくなる。図 9 に示すように、隣り合う第 1 の粒子 2 同士が第

10

20

30

40

50

1の樹脂相3を介して互いに結着されることにより、第1の粒子2同士を電氣的に接続する通電経路Zが形成される。本変形例でも、前記した実施の形態1と同一の効果を奏することができる。

【0046】

図10は、実施の形態1の変形例3にかかる非線形抵抗樹脂材料1Cを模式的に示した図である。図10に示すように、非線形抵抗樹脂材料1Cは、第2の樹脂相5を備える点前記した実施の形態1の変形例2にかかる非線形抵抗樹脂材料1Bと相違する。非線形抵抗樹脂材料1Cは、第1の粒子2および第1の樹脂相3以外の部分に形成される空隙4を埋めるとともに絶縁性を有する第2の樹脂相5を備えていてもよい。

【0047】

実施の形態2.

次に、図11から図13を参照して、実施の形態2にかかる過電圧保護装置6について説明する。図11は、実施の形態2にかかる過電圧保護装置6と被保護機器7との接続例を模式的に示した図であって、閾値未満の電圧が印加されたときを示した図である。図12は、実施の形態2にかかる過電圧保護装置6と被保護機器7との接続例を模式的に示した図であって、閾値以上の電圧が印加されたときを示した図である。図13は、実施の形態2にかかる過電圧保護装置6の非線形抵抗体61を模式的に示した図であって、実施の形態1にかかる非線形抵抗樹脂材料1を用いた非線形抵抗体61を示した図である。実施の形態2では、前記した実施の形態1と重複する部分については、同一符号を付して説明を省略する。なお、図11および図12に示される矢印Yは、電氣の流れを表している。

【0048】

図11および図12に示される過電圧保護装置6は、被保護機器7に過電圧が印加されることを防止する装置である。図11から図13に示すように、過電圧保護装置6は、非線形抵抗体61と、被保護機器7に電氣的に接続された配線63とを備えている。図13に示される非線形抵抗体61は、前記した実施の形態1にかかる非線形抵抗樹脂材料1と、非線形抵抗樹脂材料1に取り付けられた複数の電極62と、を備えている。

【0049】

非線形抵抗樹脂材料1の形状は、特に制限されないが、本実施の形態では円柱状である。電極62の数は、特に制限されないが、本実施の形態では2つである。電極62は、非線形抵抗樹脂材料1の短手方向の両端部に沿って取り付けられている。電極62の形状は、特に制限されないが、本実施の形態では円状である。2つの電極62を区別する場合には、一方の電極62を電極62aと称し、他方の電極62を電極62bと称する。電極62aは配線63に接続され、電極62bは接地されている。電極62には、例えば、常温で硬化可能な銀ペースト、耐熱性が十分であればアルミニウムの溶射材料が用いられる。非線形抵抗体61は、図11および図12に示される過電圧保護装置6に内蔵される。

【0050】

過電圧保護装置6と被保護機器7とは、電氣的に並列に接続される。図13に示される一方の電極62aに課電、他方の電極62bを接地し、課電側の電極62aに過電圧が印加されることがある場合、図11に示される閾値未満の電圧が印加されたときには非線形抵抗体61の非線形抵抗樹脂材料1が絶縁体となるのに対して、図12に示される閾値以上の電圧が印加されたときには非線形抵抗体61の非線形抵抗樹脂材料1が導電体となり、端子間電圧を下げて被保護機器7を保護することができる。

【0051】

図14は、実施の形態2にかかる過電圧保護装置6の非線形抵抗体61を模式的に示した図であって、実施の形態1の変形例1にかかる非線形抵抗樹脂材料1Aを用いた非線形抵抗体61を示した図である。非線形抵抗体61は、前記した実施の形態1の変形例にかかる非線形抵抗樹脂材料1Aと、非線形抵抗樹脂材料1Aに取り付けられた複数の電極62と、を備えている。非線形抵抗樹脂材料1Aが第2の樹脂相5を備える場合でも、本実施の形態と同様の効果を奏することができる。つまり、一方の電極62aに課電、他方の電極62bを接地のように、電極62a、62b間に電位差を設けて電界を印加する非線

10

20

30

40

50

形抗体 6 1 に、実施の形態 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1、実施の形態 1 の変形例 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 A、実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 B または実施の形態 1 の変形例 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 C を使用することができる。

【 0 0 5 2 】

実施の形態 3 .

次に、図 1 5 から図 1 9 を参照して、実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D について説明する。図 1 5 は、実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D を模式的に示した図である。図 1 6 は、実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D の第 1 の粒子 2 の粒度分布を示した図である。図 1 7 は、実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D の第 1 の粒子 2 の混合割合と充填率との関係を示した図である。図 1 8 は、実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D の通電経路 Z を示した図である。図 1 9 は、実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D の第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性と、実施の形態 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 の第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性とを示した図である。実施の形態 3 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D は、粒度分布が異なる 2 種類の第 1 の粒子 2 を備える点が前記した実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 B と相違する。実施の形態 3 では、前記した実施の形態 1 の変形例 2 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 B と重複する部分については、同一符号を付して説明を省略する。

10

【 0 0 5 3 】

図 1 5 に示される非線形抵抗樹脂材料 1 D は、粒度分布が異なる 2 種類以上の第 1 の粒子 2 を備えている。非線形抵抗樹脂材料 1 D は、平均粒径が異なる 2 種類以上の第 1 の粒子 2 を備えている。本実施の形態では、平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 と平均粒径が 2 0 μm の第 1 の粒子 2 とを混合した場合であって、かつ、平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 の粒度分布と平均粒径が 2 0 μm の第 1 の粒子 2 の粒度分布とが異なる場合を例示する。以下、平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 を大粒子 8 と称し、平均粒径が 2 0 μm の第 1 の粒子 2 を小粒子 9 と称する場合もある。図 1 5 では、大粒子 8 と小粒子 9 とを区別するために、大粒子 8 を白抜きで図示し、小粒子 9 にハッチングを付している。小粒子 9 は、大粒子 8 同士の間隙 4 に入り込んでいる。小粒子 9 は、大粒子 8 同士の間隙 4 を埋めるように配置されている。なお、第 1 の粒子 2 の平均粒径は、例示した数値に限定されない。

20

30

【 0 0 5 4 】

図 1 6 の A 線は、平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 の粒度分布を示している。図 1 6 の B 線は、平均粒径が 2 0 μm の第 1 の粒子 2 の粒度分布を示している。図 1 6 の C 線は、第 1 の粒子 2 全体の粒度分布を示している。図 1 6 の横軸は第 1 の粒子 2 の粒径 (μm) であり、図 1 6 の縦軸は各粒径の第 1 の粒子 2 が占める割合 (%) である。平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 の粒度分布と平均粒径が 2 0 μm の第 1 の粒子 2 の粒度分布とは、互いに異なっている。第 1 の粒子 2 全体の粒度分布は、第 1 の粒子 2 が存在する割合が極大となる 2 つの極大値 P を有している。換言すると、第 1 の粒子 2 全体の粒度分布を、横軸を所定の粒径で区分し、縦軸を各粒径の第 1 の粒子 2 が占める割合とする粒度分布曲線で示す場合において、粒度分布曲線は、2 つの極大値 P を有する形状である。

40

【 0 0 5 5 】

図 1 7 には、平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 の混合割合 (vol %) と第 1 の粒子 2 の充填率 (vol %) との関係を示している。図 1 7 の横軸は平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 の混合割合 (vol %) であり、図 1 7 の縦軸は第 1 の粒子 2 の充填率 (vol %) である。第 1 の粒子 2 の充填率とは、非線形抵抗樹脂材料 1 D に占める第 1 の粒子 2 の体積割合のことを意味する。図 1 7 から明らかなように、平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 の混合割合が 6 0 vol % において、第 1 の粒子 2 の充填率が極大となった。なお、平均粒径が 5 0 μm の第 1 の粒子 2 の混合割合が 6 0 vol % の場合には、平均粒径が 2 0 μm の第 1 の粒子 2 の混合割合は 4 0 vol % となる。

【 0 0 5 6 】

50

次に、本実施の形態にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 D の効果について説明する。

【 0 0 5 7 】

図 8 に示される実施の形態 1 の変形例 2 のように、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 のみを使用する場合、すなわち粒度分布が 1 種類の第 1 の粒子 2 を使用する場合には、隣り合う第 1 の粒子 2 同士の間隙 4 が大きくなる。これに対して、図 15 に示される本実施の形態のように、非線形抵抗樹脂材料 1 D は粒度分布が異なる 2 種類の第 1 の粒子 2 を備え、第 1 の粒子 2 全体の粒度分布は第 1 の粒子 2 が存在する割合が極大となる 2 つの極大値 P を有していると、粒径が大きな大粒子 8 同士の間隙 4 に粒径が小さな小粒子 9 が入り込む。そのため、隣り合う第 1 の粒子 2 同士の間隙 4 が小さくなるか、または、無くなるため、第 1 の粒子 2 の充填率を高められる。そして、粒径が大きな大粒子 8 同士の間隙 4 に粒径が小さな小粒子 9 が入り込むことにより、第 1 の粒子 2 同士の結着面積を増やすことができる。その結果、図 18 に示すように、第 1 の粒子 2 同士を電氣的に接続する通電経路 Z が増える。すなわち、通電は第 1 の粒子 2 の結着部分を介して行われるため、第 1 の粒子 2 同士の結着面積を増やすことで、第 1 の粒子 2 同士を電氣的に接続する通電経路 Z を増やすことができる。通電経路 Z が増えると、閾値電圧 V_{th} を超えた後の電流領域において、多くの電流を流すことができる。

10

【 0 0 5 8 】

図 19 の線 L 1 ' は、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 の混合割合が 60 vol % かつ平均粒径が $20 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 の混合割合が 40 vol % の場合、すなわち第 1 の粒子 2 の充填率が極大となる場合における非線形抵抗樹脂材料 1 D の第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性を示している。図 19 の線 L 1 は、図 5 に示される L 1 と同一であり、実施の形態 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 の第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性を示している。図 19 から明らかなように、線 L 1 ' の傾きは、線 L 1 の傾きよりも小さい。換言すると、本実施の形態では、線 L 1 の傾きをさらに小さくして線 L 1 ' にできる。そのため、本実施の形態では、前記した実施の形態 1 に比べて、非線形抵抗樹脂材料 1 D の非線形抵抗特性をさらに向上させて、非線形抵抗樹脂材料 1 D の非線形抵抗指数をさらに大きくすることができる。

20

【 0 0 5 9 】

図 20 は、実施の形態 3 の変形例にかかる非線形抵抗樹脂材料 1 E を模式的に示した図である。図 20 に示すように、非線形抵抗樹脂材料 1 E は、第 1 の粒子 2 および第 1 の樹脂相 3 以外の部分に形成される空隙 4 を埋めるとともに絶縁性を有する第 2 の樹脂相 5 を備えていてもよい。

30

【 0 0 6 0 】

非線形抵抗樹脂材料 1 D は、本実施の形態では粒度分布が異なる 2 種類の第 1 の粒子 2 を備えたが、第 1 の粒子 2 の充填率を高められるようであれば、粒度分布が異なる 3 種類以上の第 1 の粒子 2 を備えていてもよい。換言すると、非線形抵抗樹脂材料 1 D は、粒度分布が異なる 2 種類以上の第 1 の粒子 2 を備えていてもよい。なお、第 1 の粒子 2 全体の粒度分布は、第 1 の粒子 2 が存在する割合が極大となる 2 つ以上の極大値 P を有していてもよい。

【 0 0 6 1 】

平均粒径が $50 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 が第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 により覆われて、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 が第 1 の樹脂相 3 により覆われていなくてもよい。このようにしても、図 19 に示される線 L 1 から線 L 1 ' に向かうように第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性が向上することが本開示者の実験および研究により確認されている。なお、第 1 の粒子 2 同士の結着が不十分であった場合には、図 20 に示されるように平均粒径が $20 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 が第 2 の粒子 3 2 を含まない第 3 の樹脂相 10 により覆われてもよい。第 3 の樹脂相 10 の組成は、第 2 の粒子 3 2 を含まない点以外は、第 1 の樹脂相 3 の組成と同一でもよい。一方、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 が第 1 の樹脂相 3 により覆われず、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ の第 1 の粒子 2 が第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 により覆われていてもよい。このようにしても、図 19 に示される線 L 1 から

40

50

線 L 1' に向かうように第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性が向上することが本開示者の実験および研究により確認されている。なお、第 1 の粒子 2 同士の結着が不十分であった場合には、平均粒径が 50 μm の第 1 の粒子 2 が第 2 の粒子 3 2 を含まない第 3 の樹脂相 1 0 により覆われてもよい。以上のとおり、非線形抵抗樹脂材料 1 D が、平均粒径が異なる 2 種類の第 1 の粒子 2 を備える場合には、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 は第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 により覆われて、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 は第 1 の樹脂相 3 により覆われていないか、または、第 2 の粒子 3 2 を含まない第 3 の樹脂相 1 0 により覆われていてもよい。このようにすると、第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 の使用量を減らしたり、第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 の処理量を減らしたりするため、非線形抵抗樹脂材料 1 D の生産性の向上を図ることができる。また、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 が第 1 の樹脂相 3 により覆われていない場合には、混合工程において、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 と液体状態の第 1 のマトリックス樹脂 3 1 と第 2 の粒子 3 2 とを混合して成形前の非線形抵抗樹脂材料 1 D を作製した後に、この成形前の非線形抵抗樹脂材料 1 D に平均粒径が異なる他の種類の第 1 の粒子 2 を混合すればよい。また、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 が第 3 の樹脂相 1 0 により覆われている場合には、混合工程において、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 と液体状態の第 1 のマトリックス樹脂 3 1 と第 2 の粒子 3 2 とを混合して成形前の非線形抵抗樹脂材料 1 D を作製する工程と、平均粒径が異なる他の種類の第 1 の粒子 2 と、第 3 の樹脂相 1 0 となる液体状態のマトリックス樹脂とを混合して成形前の非線形抵抗樹脂材料 1 D を作製する工程とを別々に行えばよい。そして、別々に作製した成形前の非線形抵抗樹脂材料 1 D を混合すればよい。

10

20

【0062】

非線形抵抗樹脂材料 1 D が、平均粒径が異なる 3 種類以上の第 1 の粒子 2 を備える場合には、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 は第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 により覆われて、少なくとも 1 種類の第 1 の粒子 2 は第 1 の樹脂相 3 により覆われていないか、または、第 2 の粒子 3 2 を含まない第 3 の樹脂相 1 0 により覆われていてもよい。このようにしても、図 19 に示される線 L 1 から線 L 1' に向かうように第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性が向上することが本開示者の実験および研究により確認されている。また、第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 の使用量を減らしたり、第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 の処理量を減らしたりするため、非線形抵抗樹脂材料 1 D の生産性の向上を図ることができる。

30

【0063】

非線形抵抗樹脂材料 1 D が、平均粒径が 1 種類の第 1 の粒子 2 を備える場合には、少なくとも一部の第 1 の粒子 2 は第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 により覆われて、少なくとも一部の第 1 の粒子 2 は第 1 の樹脂相 3 により覆われていないか、または、第 2 の粒子 3 2 を含まない第 3 の樹脂相 1 0 により覆われていてもよい。このようにしても、図 19 に示される線 L 1 から線 L 1' に向かうように第 1 の粒子 2 の電流 - 電圧特性が向上することが本開示者の実験および研究により確認されている。また、第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 の使用量を減らしたり、第 2 の粒子 3 2 を含んだ第 1 の樹脂相 3 の処理量を減らしたりするため、非線形抵抗樹脂材料 1 D の生産性の向上を図ることができる。

40

【0064】

次に、実施例および比較例により、本開示の効果について更に説明する。

【0065】

(材料組成)

表 1 に示す配合量に従って、成形圧力を加えた実施例 1 ~ 4 1 にかかる非線形抵抗樹脂材料および成形圧力を加えなかった比較例 1 ~ 8 にかかる非線形抵抗樹脂材料を作製した。第 1 の樹脂相を構成する第 1 のマトリックス樹脂には、ポリビニルアルコール樹脂 (三菱ケミカル株式会社製「GL-05」) を使用した。第 1 の樹脂相を構成する第 2 の粒子には、カーボン粉末 (株式会社高純度化学研究所製「CCE03PB」) を使用した。第 2 の樹脂相には、エポキシ樹脂 (主剤: ナガセケムテックス株式会社製「CY230」、硬化剤: ナガセケムテックス株式会社製「HY951」) を使用した。実施例 1 ~ 4 1 で

50

は、成形前の非線形抵抗樹脂材料を金型内に充填し、非線形抵抗樹脂材料に 300 kgf/cm^2 の成形圧力を加えて非線形抵抗樹脂材料を成形した。非線形抵抗樹脂材料を加圧することによって、第1の粒子同士が結着されるとともに電氣的に接続される状態となる。非線形抵抗樹脂材料に成形圧力を加えなかった比較例1～8では、第1の粒子同士が結着しておらず電氣的に接続されていない状態となる。実施例1～41にかかる非線形抵抗樹脂材料および比較例1～8にかかる非線形抵抗樹脂材料では、非線形抵抗特性を有する第1の粒子同士の電氣的な接続、加圧、非線形抵抗樹脂材料に占める第1の粒子の体積割合、非線形抵抗樹脂材料に占める第1の樹脂相のマトリックス樹脂の体積割合、非線形抵抗樹脂材料に占める第1の樹脂相の第2の粒子の体積割合、非線形抵抗樹脂材料に占める空隙または第2の樹脂相の体積割合、第1の樹脂相に占める第2の粒子の体積割合、第1の粒子に対する第2の粒子の平均粒径を変えている。

10

【0066】

20

30

40

50

【表 1】

[表1]

	非線形抵抗特性を有する第1の粒子同士との電氣的な接触	加圧	非線形抵抗樹脂材料に占める体積割合(vol%)							第1の樹脂相に占める第2の粒子の体積割合	第1の粒子に対する第2の粒子の平均粒径	非線形抵抗指数	強度	放電開始電界
			第1の粒子	マトリックス				第2の樹脂相						
				マトリックス樹脂	第2の粒子	空隙	第2の樹脂相							
実施例1	あり	あり	74	26	8.3	0.41	17.3	-	4.8	1/10以下	5	3	3	
実施例2	あり	あり	74	26	8.3	0.83	16.9	-	9.1	1/10以下	5	3	3	
実施例3	あり	あり	74	26	8.4	1.68	15.9	-	16.7	1/10以下	5	3	3	
実施例4	あり	あり	74	26	8.7	4.35	12.9	-	33.3	1/10以下	4	3	3	
実施例5	あり	あり	74	26	9.3	9.25	7.5	-	50.0	1/10以下	3	3	3	
実施例6	あり	あり	74	26	8.2	0.04	17.7	-	0.5	1/10以下	3	3	3	
実施例7	あり	あり	25	75	2.8	0.14	72.1	-	4.8	1/10以下	4	4	4	
実施例8	あり	あり	25	75	2.8	0.28	71.9	-	9.1	1/10以下	5	4	4	
実施例9	あり	あり	25	75	2.8	0.57	71.6	-	16.7	1/10以下	5	4	4	
実施例10	あり	あり	25	75	2.9	1.47	70.6	-	33.3	1/10以下	5	4	4	
実施例11	あり	あり	25	75	3.1	3.13	68.8	-	50.0	1/10以下	3	4	4	
実施例12	あり	あり	74	26	13.1	0.44	12.4	-	3.2	1/10以下	4	3	3	
実施例13	あり	あり	74	26	13.2	0.88	11.9	-	6.3	1/10以下	4	3	3	
実施例14	あり	あり	74	26	13.4	1.78	10.8	-	11.8	1/10以下	4	3	3	
実施例15	あり	あり	74	26	13.9	4.63	7.5	-	25.0	1/10以下	4	3	3	
実施例16	あり	あり	25	75	4.4	0.15	70.4	-	3.2	1/10以下	4	4	4	
実施例17	あり	あり	25	75	4.5	0.30	70.2	-	6.3	1/10以下	5	4	4	
実施例18	あり	あり	25	75	4.5	0.60	69.9	-	11.8	1/10以下	5	4	4	
実施例19	あり	あり	25	75	4.7	1.56	68.8	-	25.0	1/10以下	5	4	4	
実施例20	あり	あり	74	26	18.6	0.47	6.9	-	2.4	1/10以下	4	3	3	
実施例21	あり	あり	74	26	18.7	0.94	6.3	-	4.8	1/10以下	4	3	3	
実施例22	あり	あり	74	26	19.0	1.90	5.1	-	9.1	1/10以下	4	3	3	
実施例23	あり	あり	74	26	19.7	4.93	1.3	-	20.0	1/10以下	4	3	3	
実施例24	あり	あり	25	75	6.3	0.16	68.6	-	2.4	1/10以下	4	4	4	
実施例25	あり	あり	25	75	6.3	0.32	68.4	-	4.8	1/10以下	5	4	4	
実施例26	あり	あり	25	75	6.4	0.64	67.9	-	9.1	1/10以下	5	4	4	
実施例27	あり	あり	25	75	6.7	1.67	66.7	-	20.0	1/10以下	5	4	4	
実施例28	あり	あり	75	25	8.4	0.42	16.2	-	4.8	1/10以下	3	3	3	
実施例29	あり	あり	75	25	13.3	0.44	11.2	-	3.2	1/10以下	3	3	3	
実施例30	あり	あり	75	25	18.9	0.47	5.7	-	2.4	1/10以下	3	3	3	
実施例31	あり	あり	75	25	8.4	0.42	16.2	-	4.8	1/10以下	3	3	3	
実施例32	あり	あり	24	76	2.7	0.13	73.2	-	4.8	1/10以下	3	4	4	
実施例33	あり	あり	24	76	4.3	0.14	71.6	-	3.2	1/10以下	3	4	4	
実施例34	あり	あり	24	76	6.0	0.15	69.8	-	2.4	1/10以下	3	4	4	
実施例35	あり	あり	24	76	2.7	0.13	73.2	-	4.8	1/10以下	3	4	4	
実施例36	あり	あり	74	26	8.3	0.41	17.3	-	4.8	1/10を超える	4	3	3	
実施例37	あり	あり	25	75	2.8	0.14	72.1	-	4.8	1/10を超える	3	4	4	
実施例38	あり	あり	60	40	6.7	0.34	33.0	-	4.8	1/10以下	5	3	3	
実施例39	あり	あり	38	67	4.2	0.21	62.5	-	4.8	1/10以下	5	4	3	
実施例40	あり	あり	74	26	8.3	0.41	-	17.3	4.8	1/10以下	5	5	5	
実施例41	あり	あり	25	75	2.8	0.14	-	72.1	4.8	1/10以下	4	5	5	
比較例1	なし	なし	74	26	8.3	0.41	17.3	-	4.8	1/10以下	2	3	3	
比較例2	なし	なし	25	75	2.8	0.14	72.1	-	4.8	1/10以下	1	4	4	
比較例3	なし	なし	74	26	13.1	0.44	12.4	-	3.2	1/10以下	1	3	3	
比較例4	なし	なし	25	75	4.4	0.15	70.4	-	3.2	1/10以下	2	4	4	
比較例5	なし	なし	74	26	18.6	0.47	6.9	-	2.4	1/10以下	1	3	3	
比較例6	なし	なし	25	75	6.3	0.16	68.6	-	2.4	1/10以下	2	4	4	
比較例7	なし	なし	74	26	8.3	0.41	-	17.3	4.8	1/10以下	2	5	5	
比較例8	なし	なし	25	75	2.8	0.14	-	72.1	4.8	1/10以下	1	5	5	

10

20

30

40

【0067】

(試験方法)

実施例1～41および比較例1～8にかかる非線形抵抗樹脂材料について、以下に示した試験方法により非線形抵抗特性、強度、放電開始電界をそれぞれ測定し、非線形抵抗特性、強度、放電開始電界の評価を行った。各評価は、5段階で記した。数が大きいほど良く、数が小さいほど悪いことを示し、3以上が許容範囲であることを示す。非線形抵抗特性は、非線形抵抗指数で表した。

【0068】

[非線形抵抗指数]

50

得られた非線形抵抗樹脂材料に対して、電圧を印加しながら、通電電流の値を測定して電流 - 電圧特性を取得し、非線形抵抗指数を算出した。

【 0 0 6 9 】

[強度]

得られた非線形抵抗樹脂材料に対して、圧縮を行い、圧縮強度を測定した。

【 0 0 7 0 】

[放電開始電界]

得られた非線形抵抗樹脂材料に対して、電圧を印加して、放電が発生するときの電圧値を測定した。

【 0 0 7 1 】

表 1 から明らかなように、非線形抵抗樹脂材料に成形圧力を加えた実施例 1 ~ 4 1 では、非線形抵抗特性を有する第 1 の粒子同士が結着して電氣的に接続されているため、非線形抵抗指数が 3 以上であり、非線形抵抗特性を示した。一方で、非線形抵抗樹脂材料に成形圧力を加えなかった比較例 1 ~ 8 では、非線形抵抗特性を有する第 1 の粒子同士が結着しておらず電氣的に接続されていないため、非線形抵抗指数が 1 または 2 であり、非線形抵抗特性を示さなかった。このことから、非線形抵抗樹脂材料に成形圧力を加えることによって、非線形抵抗特性を有する第 1 の粒子同士が結着して電氣的に接続されていることが、非線形抵抗特性の向上に有効であることが分かった。

【 0 0 7 2 】

非線形抵抗樹脂材料に占める第 1 の粒子の体積割合が 2 5 v o l % 以上 7 4 v o l % 以下、かつ、第 1 の樹脂相に占める第 2 の粒子の体積割合が 1 v o l % 以上 4 0 v o l % 以下である実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 7、実施例 8、実施例 9、実施例 1 0、実施例 1 2、実施例 1 3、実施例 1 4、実施例 1 5、実施例 1 6、実施例 1 7、実施例 1 8、実施例 1 9、実施例 2 0、実施例 2 1、実施例 2 2、実施例 2 3、実施例 2 4、実施例 2 5、実施例 2 6、実施例 2 7、実施例 3 6、実施例 3 8、実施例 3 9、実施例 4 0、実施例 4 1 では、非線形抵抗指数が 4 以上であった。一方で、非線形抵抗樹脂材料に占める第 1 の粒子の体積割合が 2 5 v o l % 以上 7 4 v o l % 以下ではない、または、第 1 の樹脂相に占める第 2 の粒子の体積割合が 1 v o l % 以上 4 0 v o l % 以下ではない実施例 5、実施例 6、実施例 1 1、実施例 2 8、実施例 2 9、実施例 3 0、実施例 3 1、実施例 3 2、実施例 3 3、実施例 3 4、実施例 3 5 では、非線形抵抗指数が 3 であつた。このことから、非線形抵抗樹脂材料に占める第 1 の粒子の体積割合が 2 5 v o l % 以上 7 4 v o l % 以下、かつ、第 1 の樹脂相に占める第 2 の粒子の体積割合が 1 v o l % 以上 4 0 v o l % 以下であることが、非線形抵抗特性の向上に有効であることが分かった。

【 0 0 7 3 】

非線形抵抗指数が 4 以上の実施例の中で、非線形抵抗樹脂材料に占める第 2 の粒子の体積割合が 0 . 2 v o l % 以上 2 v o l % 以下、かつ、空隙または第 2 の樹脂相の体積が第 1 の樹脂相の体積よりも大きい実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 8、実施例 9、実施例 1 0、実施例 1 7、実施例 1 8、実施例 1 9、実施例 2 5、実施例 2 6、実施例 2 7、実施例 3 8、実施例 3 9、実施例 4 0 では、非線形抵抗指数が 5 であつた。このことから、非線形抵抗樹脂材料に占める第 2 の粒子の体積割合が 0 . 2 v o l % 以上 2 v o l % 以下、かつ、空隙または第 2 の樹脂相の体積が第 1 の樹脂相の体積よりも大きいことが、非線形抵抗特性の向上に有効であることが分かった。

【 0 0 7 4 】

実施例 1 と実施例 3 6 とは、第 1 の粒子に対する第 2 の粒子の平均粒径の違いである。同様に、実施例 7 と実施例 3 7 とは、第 1 の粒子に対する第 2 の粒子の平均粒径の違いである。第 2 の粒子の平均粒径が第 1 の粒子の平均粒径の 1 / 1 0 以下である実施例 1 では非線形抵抗指数が 5 であつたのに対して、第 2 の粒子の平均粒径が第 1 の粒子の平均粒径の 1 / 1 0 を超える実施例 3 6 では非線形抵抗指数が 4 であつた。また、第 2 の粒子の平均粒径が第 1 の粒子の平均粒径の 1 / 1 0 以下である実施例 7 では非線形抵抗指数が 4 であつたのに対して、第 2 の粒子の平均粒径が第 1 の粒子の平均粒径の 1 / 1 0 を超える実

10

20

30

40

50

施例 37 では非線形抵抗指数が 3 であった。このことから、第 2 の粒子の平均粒径が第 1 の粒子の平均粒径の 1 / 10 以下であることが、非線形抵抗特性の向上に有効であることが分かった。

【 0 0 7 5 】

実施例 1 と実施例 40 とは、第 2 の樹脂相で空隙を埋めた状態であるか空隙を埋めていない状態であるかの違いである。同様に、実施例 7 と実施例 41 とは、第 2 の樹脂相で空隙を埋めた状態であるか空隙を埋めていない状態であるかの違いである。第 2 の樹脂相で空隙を埋めていない状態である実施例 1 では、強度および放電開始電界が 3 であったのに対して、第 2 の樹脂相で空隙を埋めた状態である実施例 40 では強度および放電開始電界が 5 であった。また、第 2 の樹脂相で空隙を埋めていない状態である実施例 7 では強度および放電開始電界が 4 であったのに対して、第 2 の樹脂相で空隙を埋めた状態である実施例 41 では、強度および放電開始電界が 5 であった。このことから、第 2 の樹脂相で空隙を埋めることが、強度および放電特性の向上に有効であることが分かった。

10

【 0 0 7 6 】

実施例 40 と比較例 7 との相違、および、実施例 41 と比較例 8 との相違は、第 2 の樹脂相を備えた状態での加圧の有無のみである。実施例 40 , 41 および比較例 7 , 8 のいずれも第 2 の樹脂相を備えることで強度および放電開始電界を高い水準に保つことができるが、非線形抵抗樹脂材料に成形圧力を加えなかった比較例 7 , 8 においては、第 1 の粒子同士が結着しておらず電氣的に接続されていないため、実施例 40 , 41 に比べて非線形抵抗指数が小さい値となった。

20

【 0 0 7 7 】

以上の実施の形態に示した構成は、一例を示すものであり、別の公知の技術と組み合わせることも可能であるし、実施の形態同士を組み合わせることも可能であるし、要旨を逸脱しない範囲で、構成の一部を省略、変更することも可能である。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 8 】

1 , 1 A , 1 B , 1 C , 1 D , 1 E 非線形抵抗樹脂材料、2 第 1 の粒子、3 第 1 の樹脂相、4 空隙、5 第 2 の樹脂相、6 過電圧保護装置、7 被保護機器、8 大粒子、9 小粒子、10 第 3 の樹脂相、21 接触部、22 非接触部、31 第 1 のマトリックス樹脂、32 第 2 の粒子、61 非線形抵抗体、62 , 62 a , 62 b 電極、63 配線。

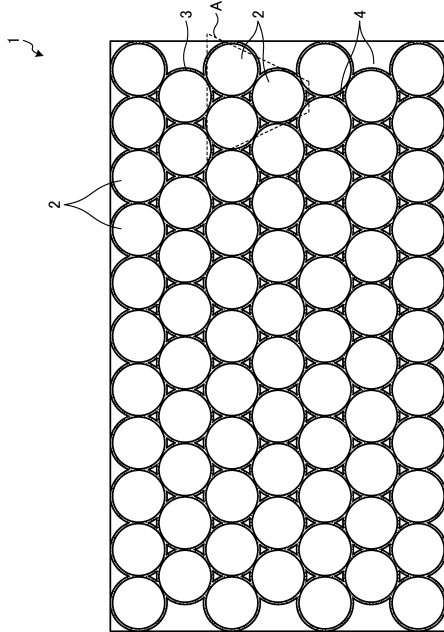
30

40

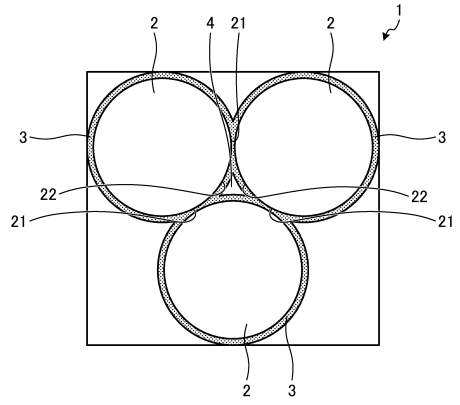
50

【図面】

【図 1】



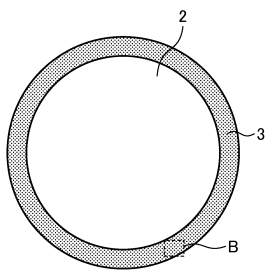
【図 2】



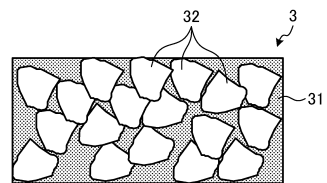
10

20

【図 3】



【図 4】

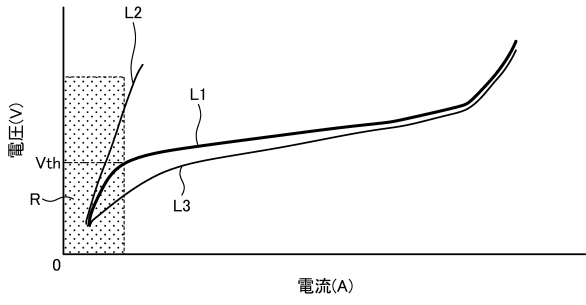


30

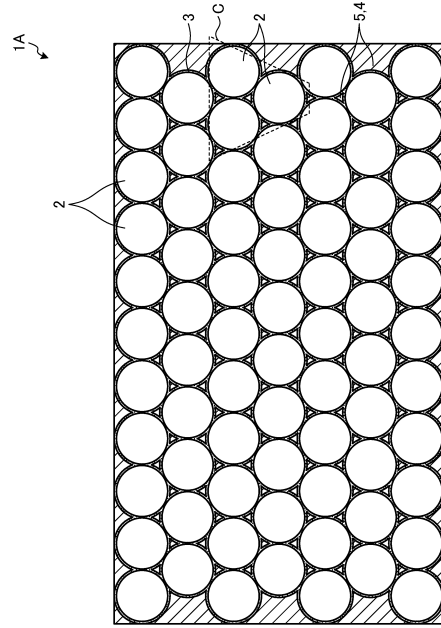
40

50

【図5】



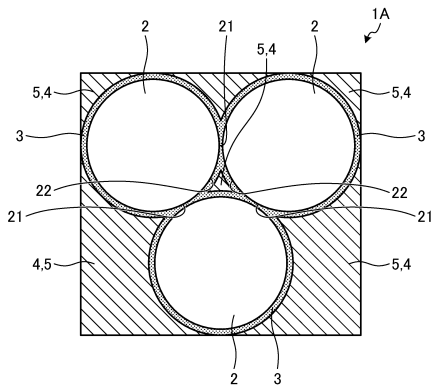
【図6】



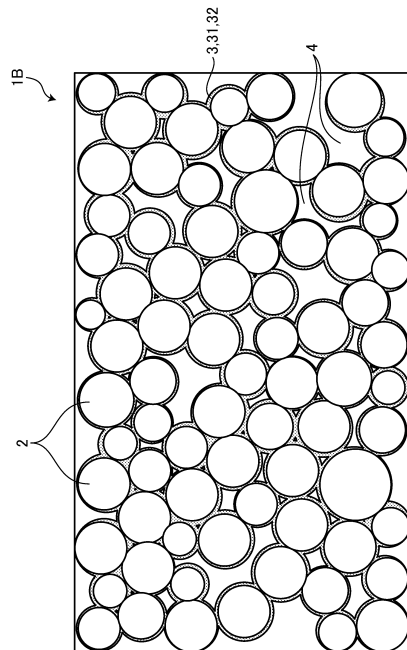
10

20

【図7】



【図8】

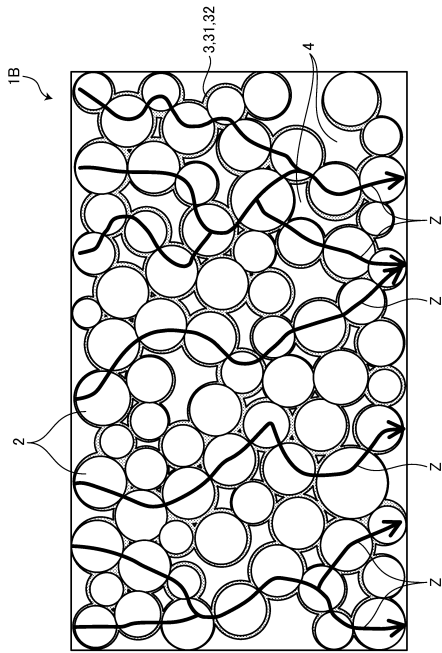


30

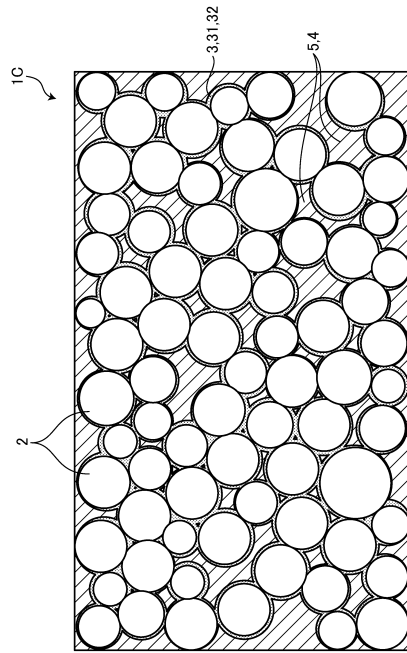
40

50

【図 9】



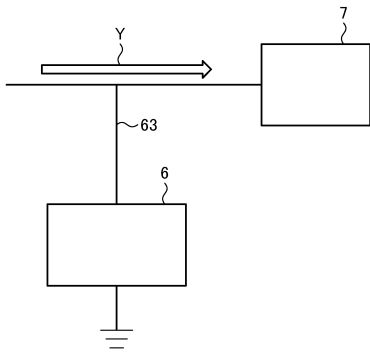
【図 10】



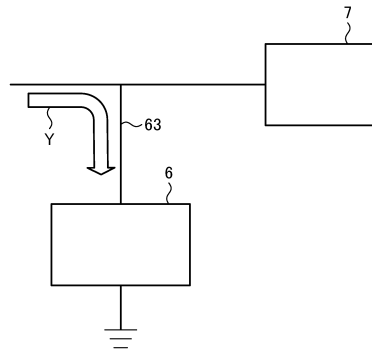
10

20

【図 11】



【図 12】

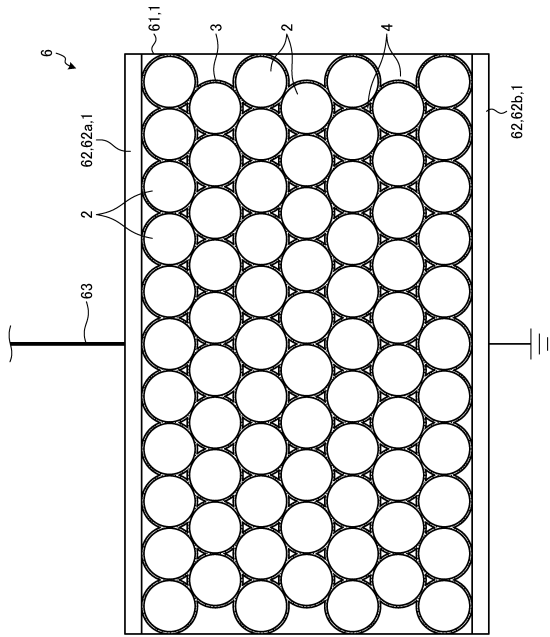


30

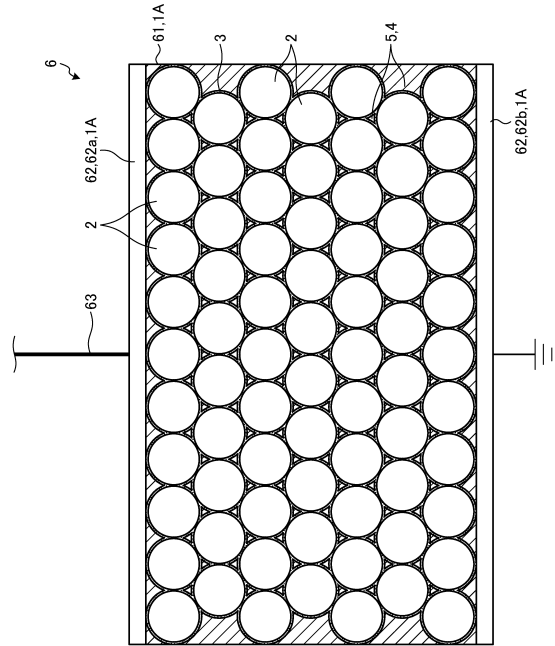
40

50

【図 13】



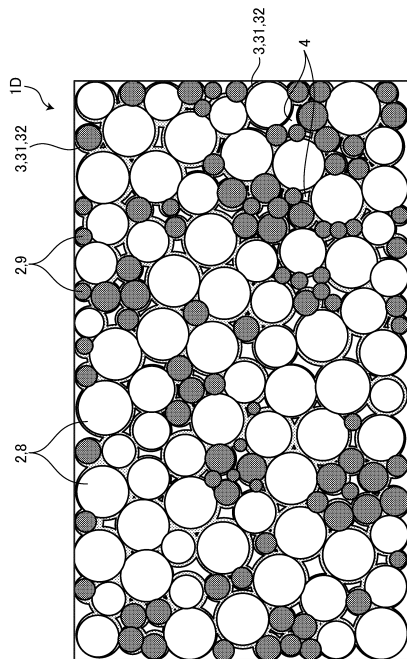
【図 14】



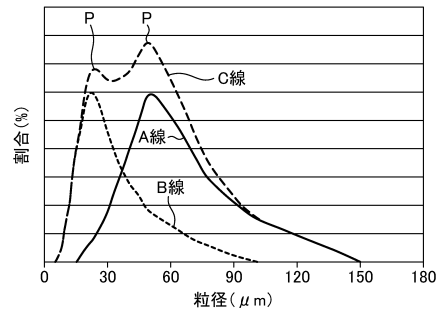
10

20

【図 15】



【図 16】

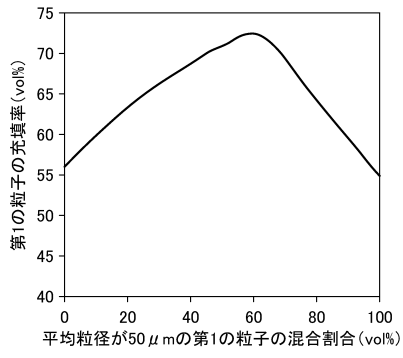


30

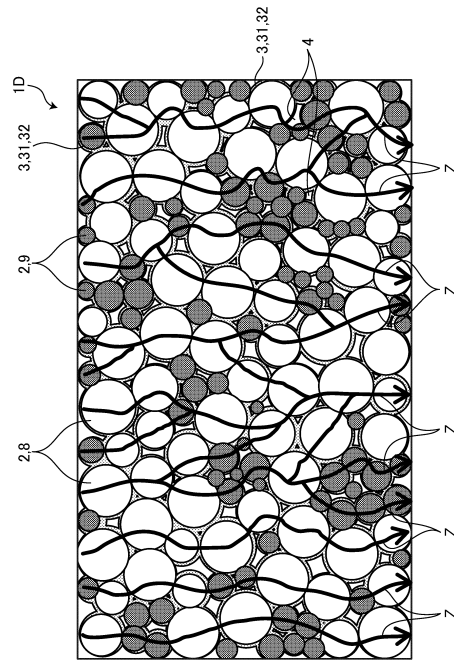
40

50

【図 17】



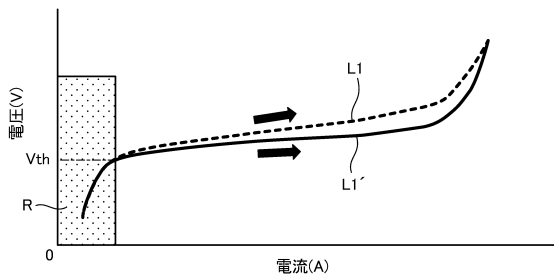
【図 18】



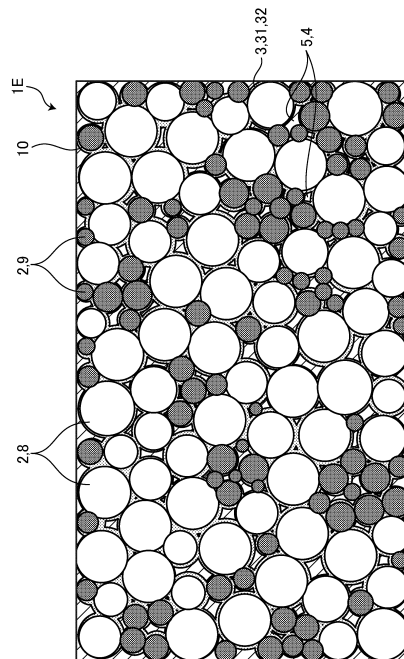
10

20

【図 19】



【図 20】



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2002-506578(JP,A)
特開2014-13786(JP,A)
特開2016-134605(JP,A)
特開2017-69232(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
H01C 7/02 - 7/22