

電子材料としてのセラミックスの特徴……………	61
電子部品用アルミナ セラミックスとその応用例……………	66
圧電セラミックス振動子とその応用……………	71
自消性シールド層入り両面銅張積層板……………	77
難燃性エポキシ封止用成形材料……………	83
H種積層用新耐熱レジン……………	89

電子材料としてのセラミックスの特徴

電子材料としてのセラミックスの特徴を概説した。絶縁材、耐熱性半導体、非線形半導体、イオン導電体など電気伝導性に関するもの、誘電体、圧電体、強誘電体など誘電性に関するもの、低ヒステリシス高透磁率の軟質フェライト、あるいは軽量磁石としての硬質フェライトなど磁性に関するものなど特徴のある性質が生かされて独自の応用分野が開拓されている。セラミックスにおける物性の原因としては、粒子一個一個の単結晶としての性質と、粒子の集合状態によるものとがあるが、特に後者の重要性が強調されるべきである。

電子部品用アルミナ セラミックスとその応用

アルミナ セラミックスは、すべてのセラミックスの中で最も応用面の広い工業材料である。このセラミックスは、当初内燃機関用点火プラグの絶縁材料として開発されたが、機械的特性、電気絶縁性などの一般特性のほかに耐熱衝撃性、耐食性などの諸性能が優れているため、応用面でも絶えず新しい分野に進出してきた。

電子部品関係でも用途は多方面にわたり、その特性についても詳細に究明されてきている。本稿は、最近広く使用されている IC 基板、パッケージ、多層印刷基板、厚膜機能ブロックについて、その実用上の諸特性を紹介した。

圧電セラミックス振動子とその応用

最近、超音波機器などに圧電セラミック振動子が数多く用いられており、電子技術の発展とともにこれらの振動子も高性能化が要望され、電気音響変換効率が大きく、高い電気入力に対して安定な材料の開発が切望されている。このため、従来から広く用いられているチタン・ジルコン酸鉛系固溶体に対し、新たな複合酸化物〔(KY) $\frac{1}{2}$ MnO₃〕を含む 3 成分系固溶体材料を開発した。新材料による振動子は、圧電率 ($d_{33} = 290 \times 10^{-12}$ C/N) が大きく、しかも機械的せん断度 ($Q_m = 800$) が大きいいため、ソナー、超音波洗浄器及び圧電トランスなどの大振幅で振動させる用途に対し、高出力で安定な動作特性を示し、高出力密度化が可能となった。

自消性シールド層入り両面銅張積層板

近年、電子機器の小形化、高密度化が進むに伴い、3、4 層印刷配線板の需要が急増している。自消性シールド層入り MCL (MCL-E-608S, MCL-E-608S4) は、この要求に応ずるために開発されたもので、1~2 層の回路が内装された構造をもっている。一般特性は JIS 規格 GE3, NEMA 規格 FR-4 を十分満足するほか、そり、ねじれ、電気特性ともに経時変化が少なく安定している。この MCL を用いることにより容易に 3、4 層印刷配線板が作れるため、応用分野が拡大されつつあるので、シールド層入り MCL の利点を生かした内層回路 (パターン) の設計基準をまとめた。

難燃性エポキシ封止用成形材料

半導体素子、電子部品の封止用として開発した難燃性エポキシ封止用成形材料 CELF-871B, CELF-770B 及び耐熱衝撃用として開発した CELF-874B, CELF-145B の諸特性について紹介した。これらはいずれも UL 規格 94V-0 の難燃性を満足する。前者は、成形時熔融粘度が低くインサートに悪影響を与えず、しかもばりがほとんど出ない、線膨張係数が従来の市販品に比べ一段と小さい、電氣的性質の吸湿劣化が少ないなどの特長を持ち、極めて過酷な耐湿、耐熱、耐熱衝撃試験にも十分耐え得る高信頼性を持っている。また後者は、冷熱サイクル時における耐き裂特性が抜群に良好である。

H種積層用新耐熱レジン

電子機器、電気機器には各種の積層材料が広く使用されている。最近この分野で小形化、高信頼度化などの観点から、高耐熱積層材料が強く要求されるようになった。これに対処して、筆者らはかねてから積層用耐熱レジンの開発に取り組んでおり、このたび印刷配線板を対象とした難燃、速硬化、低コストのヘテロ環系レジン“IE”及び重電機器用絶縁材料を対象とした高耐熱、高強度、速硬化型の新ジフェニルエーテル系レジン“HD”のそれぞれ特色ある新耐熱レジンを開発した。これらは、いずれも耐熱性に優れているだけでなく、電氣的、機械的特性、耐湿性などの諸点でも優れており、上記したそれぞれの分野で幅広い用途が期待できる。

電子材料としてのセラミックスの特徴

Characters of Ceramics as Electronic Materials

柳田博明* *Hiroaki Yanagida*

The characters of various ceramics are discussed from the viewpoint of electronic material. The ceramics are classified into many a group according to their specific character. The first group concerns with electric conduction and includes electric insulating ceramics, heat resisting semiconductor ceramics, nonlinear semiconductor ceramics, and ionic conductor ceramics. The second one which includes dielectric materials, piezoelectric materials and ferro-electric materials, features dielectric properties. The third includes magnetic ceramics such as soft ferrites with high magnetic permeability and hard ferrites used as light magnets. These specific characters of the ceramics originate from the properties of each ceramic crystal or from those displayed in a certain specific state of aggregates, the latter playing more important role than the former.

1 緒言

材料とは物質のうち所定の形状に加工，あるいは成形することができ，かつ所期の機能を発揮するものを言う。機能としては静的なもの（耐熱，断熱，絶縁など）と動的なもの（各種のエネルギー形態間の変換，反復記憶など）がある。材料として使われる物質には，金属，高分子，セラミックスの3大種があり，それぞれ独自の領域に個性を発揮して使われている。セラミックスを更に分類すると単結晶，ガラス，狭義のセラミックスである焼結体となる。いわゆるセラミック電子材料などといわれているものは，狭義のセラミックスを主体としたものである。粒度を調整した粉体を適当な方法で成形し熱処理をすることにより粒子間の結合を得て，成形体の形状を固定したものが本来のセラミックスである。この手法と無機非金属という物質の本性からいろいろな特徴が生ずるが，本稿は電子材料としてのセラミックスを論ずるのでこの面での特徴と可能性につき概略を述べたい。

2 セラミックスの特徴

2.1 導電機構の多様性

セラミックスにおける化学結合にはイオン結合性の寄与が大きい。イオン自身が荷電粒子であるので，その移動は電気伝導，変位は電気分極の原因となり得る。もちろん，電子あるいは正孔もセラミックスにおける荷電粒子であり，これらの移動あるいは変位が電気現象の原因となることは言うまでもない。これら電子あるいは正孔は，濃度により絶縁体的，半導体的及び金属的な伝導とそれぞれ区別される。イオン伝導あるいは各種の電子伝導のいずれが支配的になるかは結晶構造，温度，圧力，ふんい気，化学組成，格子欠陥濃度などによって変化する。

2.2 使用温度範囲の広さ

セラミックスが熱処理によって得られた材料であることから生ずる特徴の一つは熱的に安定であり，広い温度範囲で使えるということである。熱的な情報を電気に変換するいわゆ

る感熱センサなど，温度あるいは熱を外因因子とする条件での使い方には特に優れている。

2.3 成形性

セラミックスが粉体で成形し，焼結によりその形を固定するプロセスによって得られたものであることから，粉体（あるいはペースト）で成形し得る形状であれば材料として作ることができるため，複雑な形（例えば封管状）も作り得るし，単結晶では得られないような大きさあるいは決まったサイズのを多数作り得る。

2.4 固溶体形成の容易さ

粉体（しばしばミクロン以下の粒径）間の反応により得られる材料であるため，再結晶過程の及ぶ距離が小さい。このため，単結晶育成過程では導入しにくいようなイオンを結晶内に取り込むことができる。このようにして得た固溶体により，導電率，その温度係数，誘電率あるいはその温度係数など，各種の電氣的性質を変化させることができる。また，機械的性質あるいは熱的性質を制御するためにも意識的に固溶体を作ることが行なわれる。図1は，誘電体における一例を示すものである。

2.5 組織制御あるいは接合制御

焼結体は粒子，粒界，空隙からなる多様な組織体である。しばしば粒子と粒界が異物質であることもあり，あるいは同一物質である場合でも電氣的性質の異なるのが当然であるため，焼結体は電氣的性質の異なる物質が分布している材料としてとらえるべきである。この際，粒子内では動きやすい荷電粒子が粒界あるいは粒子表面付近では動きにくくなり，逆に粒子内で動きにくい荷電粒子が粒界あるいは粒子表面では動きやすくなることは焼結体の重要な特徴である。すなわち，同じ化学組成（と思われる）の物質でも，粒径が異なる原料を用い，あるいは焼結過程を制御することにより粒径の異なる焼結体を得たとすると，その電氣的性質が全く異なる場合が多い。例えば単結晶では伝導度の大きい半導体でも焼結体

* 東京大学工学部助教授 工学博士

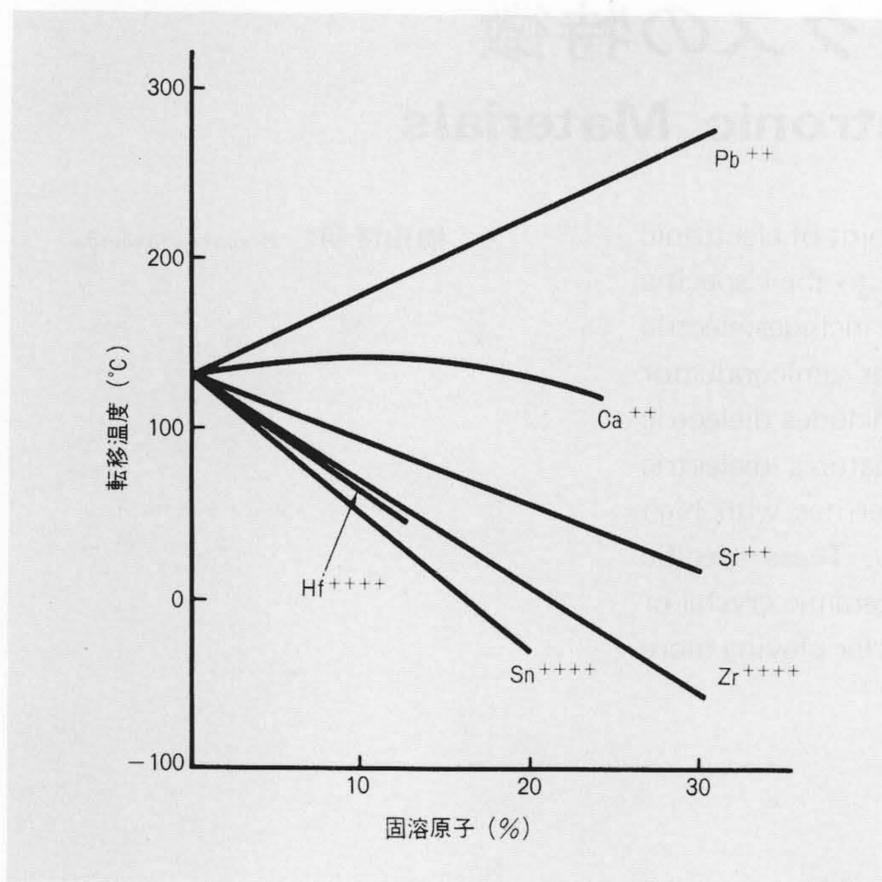


図1 固溶体形成による強誘電体—常誘電体相転移温度の変化
BaTiO₃中のBaをSr, Ca, Pbなどで、あるいはTiをSr, Hf, Zrなどで一部置換固溶させると相転移温度が変化する。

Fig. 1 Change in Ferro-Para Electric Transition Temperature by Formation of Solid Solution

にすると粒界で散乱が起こり電子伝導は小さくなるが、少ない密度しかなかった格子欠陥が、粒界では大きくなって、イオンが動きやすくなるということも起こり得る。導電径路が粒子—粒界—粒子となるか、粒界—粒界となるかは、組織の違いによる。⁽¹⁾

粒子—粒界—粒子の導電径路が支配的な場合、粒子—粒界面には異物質の接合による界面障壁が形成される。焼結体は界面障壁のある接合が無数に内蔵されている組織であると考えべきである。粒界層コンデンサ、セラミックバリスタ、チタバリ系PTCなど、この意味でセラミックス内部の障壁を利用した材料が続々と生まれつつある。これらでは、もし単結晶系の材料で多重接合を得るには極めてプロセスが複雑になるのを単純化している。表1は、組織の示す物性例を示すものである。

2.6 セラミックスにおける等方性と異方性

焼結体を構成する粒子の一つ一つは単結晶として考えることもできる。単結晶は結晶の属性として異方性を持つ（等方性と言われる立方晶系ですら、例えば(100)面と(111)面は異なる性質である）。もし、それぞれの粒子の異方性の方向がランダムに分布していれば、焼結体全体としての異方性はない。焼結体モデルの特質はこの等方性にある⁽²⁾。

一方、焼結体構成粒子の異方性の方向が、焼結体全体として、ある特定の方向を向いているならばこれは異方性である。異方性が意識的に与えられるならば、異方性を特徴とする単結晶物性の代用を果たさせることができる。この例には個々の結晶粒子が強誘電性あるいは強磁性であるものを電場あるいは磁場を印加し分極させて、焼結体全体としても分極方向がそろうようにして異方性を与えるものがある。しかも、用途によっては分極方向（異方性の軸）を焼結体の部分部分で異なるようにすることもできる。

表1 セラミックスにおける組織依存性物性の例 構成要素の一つだけでは示現できず、組み合わせによってのみ出現する物性がセラミックスには多い。

Table 1 Examples of Texture Sensitive Properties in Ceramics

No.	粒 子	粒 界	物 性
1	BaTiO ₃ (n)=Donor	BaTiO ₃ (p?)=Acceptor	PTCサーミスタ
2	BaTiO ₃ (n)=Donor	{ BaTiO ₃ (p?) Bi ₂ O ₃ (特に電極界面)	2段 PTCサーミスタ
3	BaTiO ₃ (n)=Donor	Bi ₂ O ₃ (粒界を完全に埋める。 また、厚さも2の場合より大)	BL コンデンサI
4	SiC (n or p)	粘土焼成相	SiCバリスタ
5	ZnO (n)	Bi ₂ O ₃ (p)	ZNRバリスタ
6	Ta	Al ₂ O ₃	dρ/dT可変
7	強磁性体	常磁性体	硬磁性体

3 セラミックスの機能

3.1 絶縁性

もともとセラミックスが電子材料として使われるようになったのは、その絶縁性においてである。がい子、基板、スペーサなど現在でも重要な用途は多数ある。また誘電性、磁性などを利用する場合にも絶縁性であるほうが望ましい。特に高周波デバイスへ指向する技術の担い手として高周波における絶縁性が求められる。絶縁性を損なう原因としては、結晶の格子欠陥、粒界、付着水分、塩分、表面などがある。絶縁性を目的として材料が作られる限り、格子欠陥は生じにくい物質（原子価の変わりにくい物質、例えばMgO, Al₂O₃, BeO, Si₃N₄, SiO₂, Mg₂SiO₄, MgSiO₃）が選ばれているから、格子欠陥以外の寄与をこの際考慮すべきである。特に焼結程度の悪い材料では付着水分、表面でのガス吸着などによる高周波での誘電損が大きくなるので、絶体避けなくてはならない。しばしば粒界の存在すらが絶縁性を損うものとして忌避されることもあり、この場合に限れば単結晶を切断、加工したものが用いられる。

3.2 絶縁性を用いた記憶機能

絶縁体に強制的に注入された電子あるいは正孔は、今度は絶縁性のためなかなか外に出てこない。絶縁体膜と半導体あるいは金属との接合デバイスにおいて、膜中に注入された電子あるいは正孔が存在するかしないかで接合している半導体の振舞いが異なってくるので、絶縁体膜を記憶素子として使うことができる。

3.3 誘電体

誘電率が小さく高周波絶縁性の良いものは、高周波下での絶縁体あるいはスペーサとして使える。一方、低周波下での用途で大容量のコンデンサとして使われる。チタン酸バリウム系の強誘電体も電場の小さい間では、分極の反転が起きないので誘電率の大きい常誘電体として使える。またBaTiO₃のBaをSr, Caなどで、あるいはTiをSn, Hfなどで置換し固溶体を作ることによって、強誘電体—常誘電体相転移温度を低下させ、室温付近で常誘電体化して使うこともできる（図1参照）。

3.4 強誘電体

チタン酸ジルコン酸鉛など強誘電体を焼結したものを分極

処理したものは異方性がある。異方性の検出法の一つは、偏光方向の変化による。FERPIC (Ferroelectric Picture Device) と呼ばれるイメージメモリなどがこの原理を用いて開発されている(図2参照)⁽³⁾。透明な焼結体を得る技術の進歩により、光学用セラミックスが使われる可能性が増大している。

3.5 焦電体

強誘電体焼結体を一定方向に分極処理したもので、温度を急激に変化させると分極値が変化し、試料の両端に電位差が生ずるようになる。これを焦電性という。温度変化速度が大きければ、温度変化の絶対値は小さくても大きい電位差が生ずるので、温度変化速度のセンサとして使える。ただし、温度変化が大きくてもその速度が小さいような場合には、熱電対などのほうが優れたセンサであり、あくまで温度変化速度のセンサとして焦電体を使うことが必要である。

3.6 圧電体

強誘電体焼結体を分極処理したものに、圧力変化を与えるとその変化速度(衝撃の強さ)に対応して試料の両端(圧電変換係数の異方性によって、どの両端をとるかを決める)に電位差が生ずる。これを圧電性と言う。チタン酸ジルコン酸鉛を主体とする圧電性セラミック(Piezoelectric Ceramics)が機械エネルギーと電気エネルギーの変換を行なうものとして所定の形状、所定の特性をもつ固溶体を作りやすいことから重用されている。PbTiO₃系、PbNb₂O₇系、PbTiO₃-PbZrO₃系、PbTiO₃-Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃系など、1成分系、2成分系あるいは3成分系固溶体など用途に応じ各種の特性値のものが作られている⁽⁴⁾。1成分系以外では、圧電変換係数の大きいのは、相図の境界線付近である。圧電体は、ピックアップ、振動子、共振子、着火素子、圧電トランスなど各種の応用がされている。

圧電トランスの例は図3に示すとおりである。磁気トランスに比べコイルがいらぬ特徴がある。

このほか、電圧による複屈折の変化を利用することもできる。これは前述した強誘電体の複屈折変化が記憶性のものであるのに対し、電圧を除去すると元の値に復元するので応用分野が異なる。複屈折率差 Δn が電圧の1乗に比例するものと2乗に比例するものがある。

3.7 磁性体(フェライト)

交番電場下で使用する磁石、あるいは微小の駆動電流で磁化あるいは反転磁化のできる磁性体を軟磁性体という。これに対し、永久磁石的な使い方をすることのできるものを硬磁性体という。図4はその相違を概略的に示すものである。

軟磁性体としてのセラミック系磁性体の特徴は、電気抵抗が高いことにある。うず電流損が小さいので高周波域まで使える。このため磁心材料、高速メモリコア用など、金属系のものに比べて情報处理的な用途に向いている。軟磁性体としてのセラミックスには、スピネル形フェライト、すなわちZnFe₂O₄とMnFe₂O₄、CuFe₂O₄、CoFe₂O₄、NiFe₂O₄などとの固溶体がいられる。磁化機構がM-O-Mの超交換相互作用によるフェリ的なものであるため、本来磁性体としては用途のないZnFe₂O₄を希釈剤とすることで、かえって残留磁化(B_r、図4参照)の大きいものができる特徴がある。これも固溶体形成の容易さのために合成可能となった材料として理解される。H_cが小さくH-Bの関係が長方形のものは、電子計算機の演算素子として使える。もう一つの軟磁性体としては、R₃Fe₅O₁₂(R=Y, Sc及び希土類元素)で示されるが一ネット形のものがある。RがGdのように磁性イオンである場合、

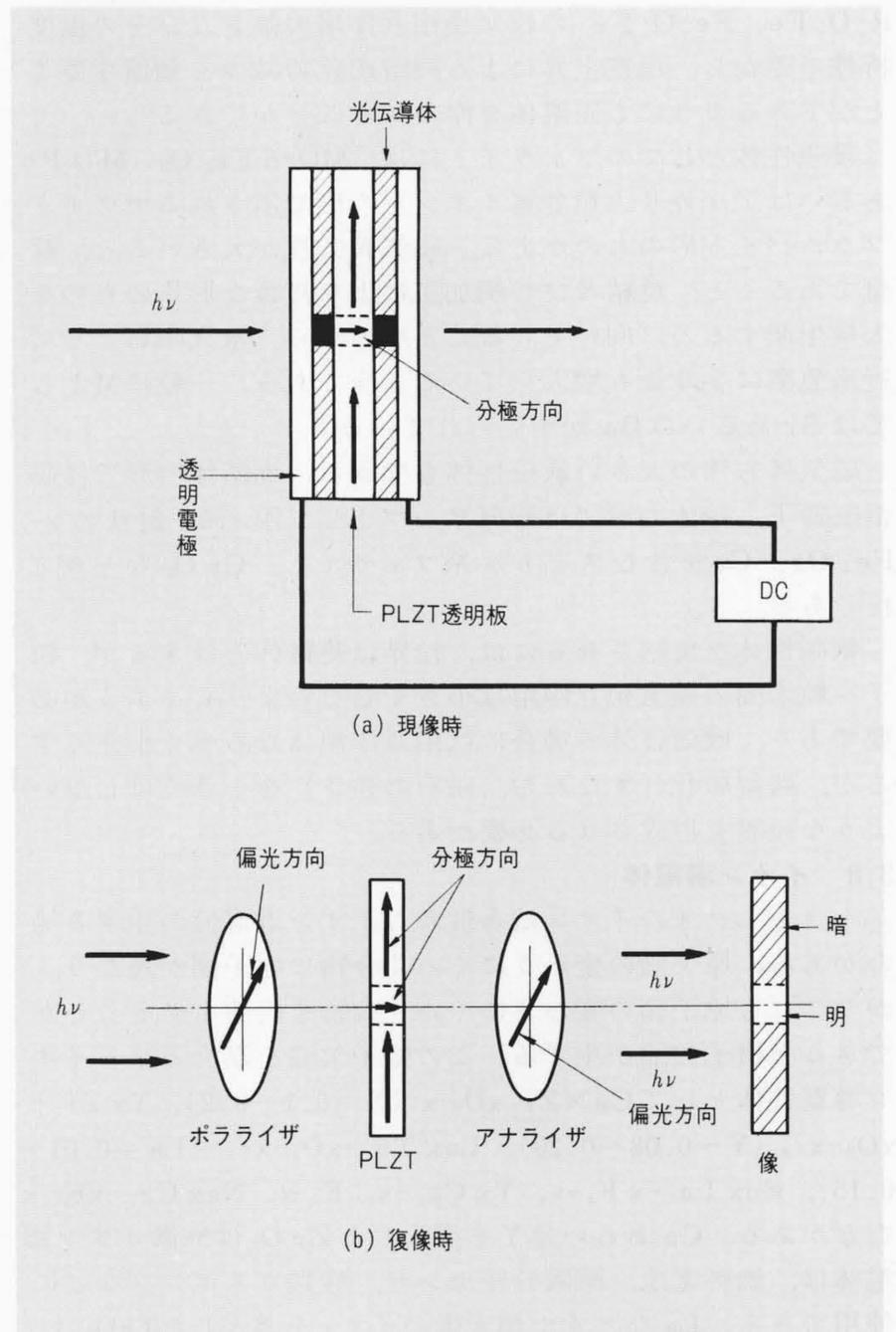


図2 強誘電体画像装置(FERPIC)の概念図 あらかじめ、分極方向を透明板に並行にしておく。次に局所時に分極を板に垂直に与えると、この部分だけ偏光方向と光の方向が一致するので本図の場合明るく見える。

Fig. 2 Schematic Representation of Ferroelectric Picture Device

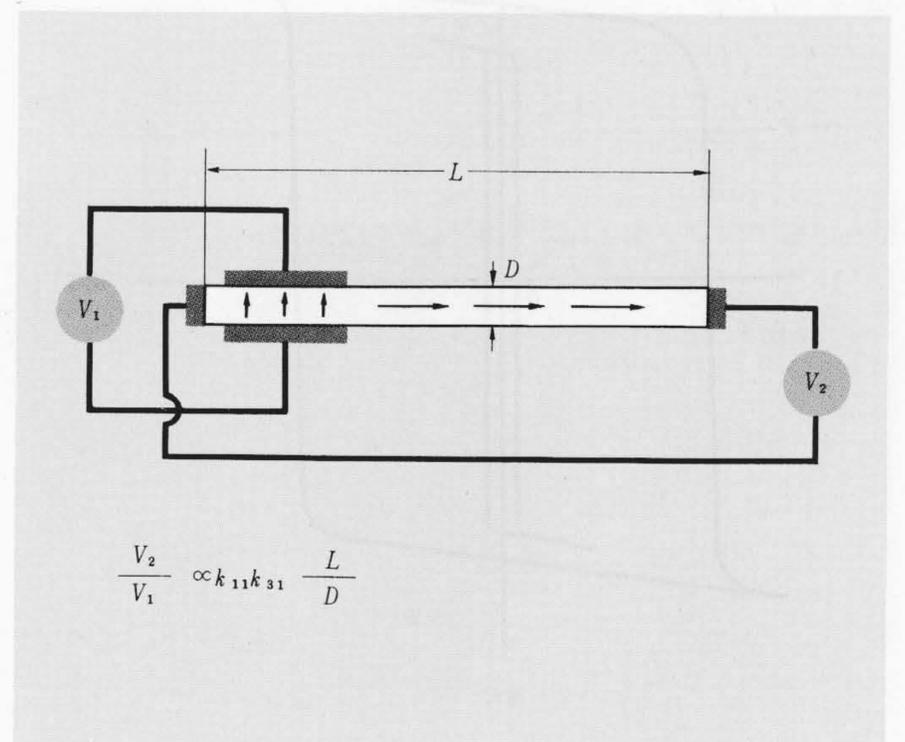


図3 圧電セラミックスを用いたトランス 電極対Aでの分極方向と電極対Bでの分極方向をあらかじめ図のように設定しておく。電圧比は圧電機械結合係数と厚さ対長さの比で定まる。

Fig. 3 Piezoelectric Transformer

R-O-Fe, Fe-O-Fe の超交換相互作用の強さ及びその温度特性の差から、温度上昇による残留磁化の減少を補償することができるようにも固溶体を作らせることができる⁽⁵⁾。

硬磁性体としてのフェライトには、 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (MはPbあるいはアルカリ土類金属イオン) の形で示されるマグネトプラムバイト形のものがある。磁気異方性が大きいこと、軽量であること、焼結及び切削加工により複雑な形状のものを大量生産するのに向いていることなどから、永久磁石として近來急激に生産量も増大しているようである。一般にMとしてはSrあるいはBaが用いられている。

磁気異方性の大きい軟磁性体もできる。焼結体の形では磁歪振動子、粉体の形では磁気テープとして使える。針状の $\gamma-Fe_2O_3$ 、Coを含むスピネル系フェライト、 CrO_2 などがこれである。

軟磁性体を焼結させるには、粒界は絶縁体とはするが、粒子～粒子間の磁気相互作用は小さくしないようなくふうが必要であり、硬磁性体の場合には相互作用はなるべく小さくするが、残留磁化(すなわち、磁石の強さ)を小さくはしないような粒界を形成させる必要がある。

3.8 イオン導電体

セラミックスのイオン結合性からイオン導電性の生ずる場合がある。原子価の変わりにくい化合物に原子価が異なり、かつこれも原子価の変わりにくい化合物を固溶させることができるのと格子欠陥が生ずる。この格子欠陥を媒介とするイオン導電性体として $Ca \times Zr_{1-x}O_{2-x}$ ($X=0.1 \sim 0.2$), $Y_x Zr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($Y \sim 0.08 \sim 0.20$), $La_x Th_{1-x}O_{2-x/2}$ ($La=0.01 \sim 0.15$), $Eu_x La_{1-x}F_{3-x}$, $Y_x Ca_{1-x}F_{2-x}$, $Na_x Ca_{1-x}F_{2-x}$ などがある。CaあるいはYを導入した ZrO_2 は酸素イオン導電体は、燃料電池、酸素分圧センサ、酸素ガスポンプなどに使用できる。Laなど希土類元素のイオンを導入した ThO_2 は、 ZrO_2 系のセラミックスでは電子導電性となりイオン導電性と

みなされないような低酸素分圧下でもイオン導電性が保たれるので、特に低酸素分圧用だけに用いられる。 LaF_3 あるいは CaF_2 系のFイオン導電体はフッ素イオンあるいはガスのセンサ用固体電解質として用いられる。

結晶中に等価の原子位置が数多く考えられるにもかかわらず、実際にはごく一部の位置にしかイオンが存在しているに過ぎない結晶がある。この場合、このイオンは極めて動きやすい。この種のものに $(1+x)Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ (β -アルミナ), $RbAg_4I_5$, Ag_3SI などがある。格子欠陥形のものに比べ低温でもイオン導電性が大きい。 β -アルミナはNa-S電池用固体電解質として、大電力用途に開発が期待されている。またAgイオン導電体は、積分電流計、タイマ、小形電池として用途が開けるものと考えられる。

固体電解質としてのセラミックスの用途が開けるか否かは、実は電極に適当なものがあるかどうかで定まる。電子も化学反応物質も(酸素イオン導電体ならば、 O_2 , O^{2-} , O などのすべてあるいはいずれか)通りやすく、化学的、熱的に安定で、経済的なものが電極として見いだされなければならない⁽⁷⁾。実は、この電子も化学物質も通りやすい物質は電極でもあり解媒でもある。電極では電気化学反応が迅速に行なわれなければ電池の効率は極めて小さくなってしまふ。ほとんどのセンサ、燃料電池、化学ポンプの劣化、トラブルは電極にあるといっても過言ではない。

3.9 電子導電体

原子価の変わりやすい物質では、化学的なふんい気の変化で電気抵抗が変化する。酸化物では、酸素分圧の上昇に伴って抵抗の増加するものに $Zn_{1+\delta}O$, $Nb_{2+\delta}O_5$ などがあり、減少するものに $Fe_{1-\delta}O$, $Mn_{1-\delta}O$ などがある。吸着物質の影響で抵抗の変わるものもある。特に影響を与えやすいガスには O_2 , H_2O がある。これらは化学センサとして使われる可能性がある。次に外部ふんい気によって抵抗が変化しないよう

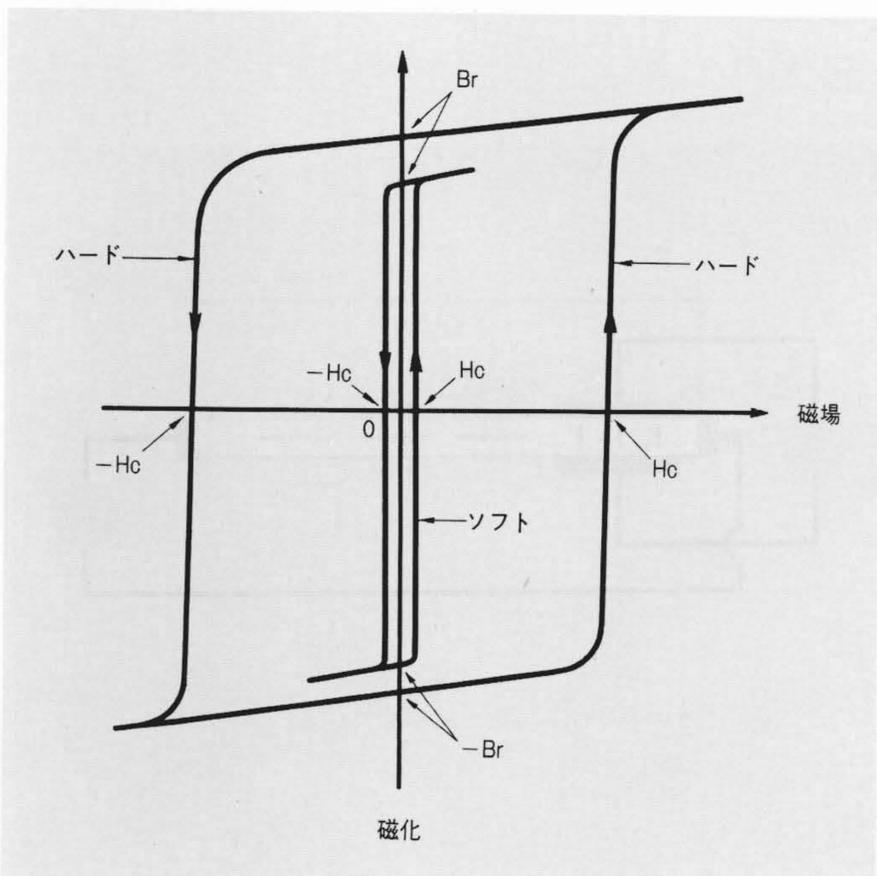


図4 軟磁性体と硬磁性体 小さい磁場変化(Hc小)に追従して磁化あるいは反転できるのが軟磁性体で、これに対し大きい磁場変化(Hc大)に対してのみ磁化の様子を変えられるのが硬磁性体である。

Fig. 4 Difference between Soft and Hard Magnets

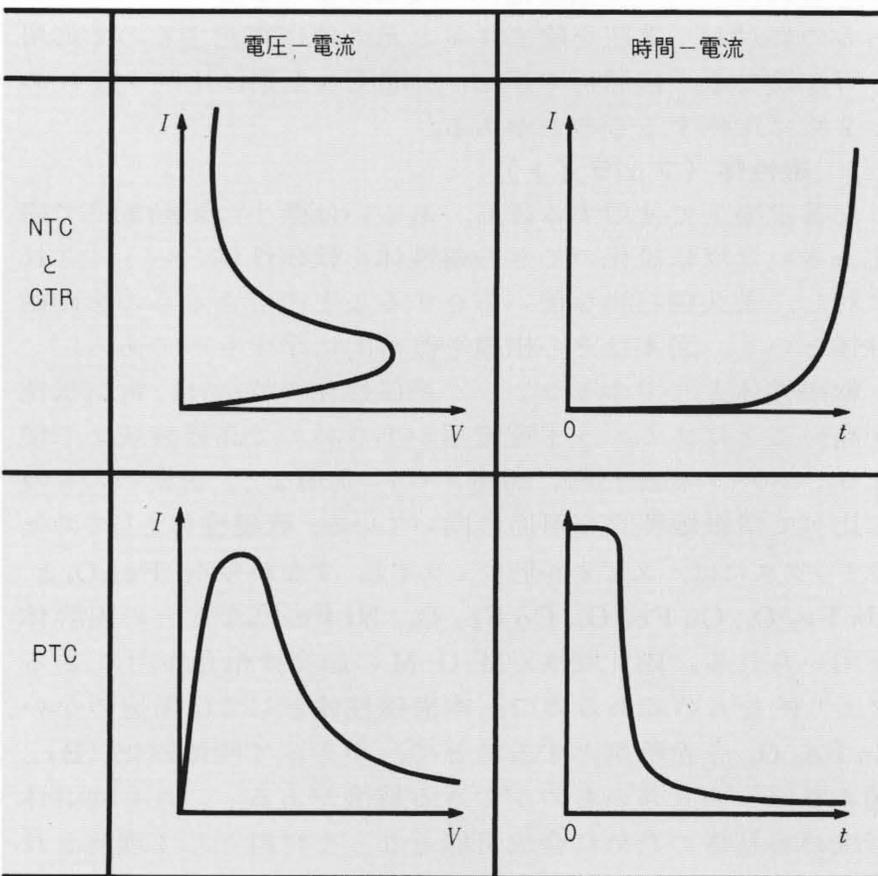


図5 セラミック系サーミスタの比較—NTCとPTC NTC(CTR)とPTCは、温度—抵抗特性が異なるので、電圧—電流、時間—電流特性が対照的になる。

Fig. 5 Ceramic Thermistors-NTC and PTC

に添加物を加えるものがある。ZnOにAl₂O₃、MnOにLi₂Oなどを添加するのがこの例である。ZnOの場合にはAl₂O₃添加量に比例して電子が導電帯に上がる。これを原子価制御と呼び、一般に安定した電子導電性セラミックスを得るのに使われている。

電子導電性セラミックスの特徴の一つに熱安定性があるので用途もこの線に沿ったものが多い。半導体の特徴どおり、温度上昇により抵抗が低下するNTC (Negative Temperature Coefficient of Resistivity) は、温度制御、温度補償、温度スイッチなどに使われる。一般にMn-Co-Ni-Cu-Cr-Fe-O系の酸化物は焼結体物性の制御が比較的容易なのでNTCサーミスタとして使われる。温度上昇過程で相転移を伴い数けたに及ぶ抵抗率の減少が見られるものにVO₂-V₂O₅系のものがある。急激に抵抗が変化するのでCTR (Critical Temperature Resistor) と呼ばれる⁽⁸⁾。NTCサーミスタと同様な使われ方をする以外に、特に鋭敏な相転移温度付近の特性を使って火災報知器、定電力負性抵抗素子としても使われる。

半導性チタン酸バリウムの粒界を絶縁体相にしたものは、120°C付近の相転移温度で急激な抵抗増加を示す。これをPTC (Positive Temperature Coefficient) と称している。図1にも示したようにBaを一部Srで置換すると相転移温度が低下する。70°C付近にしたものは炊飯器などに使われている。このPTCを示すためにはセラミックスの組織が必要である。PTCの電圧-電流特性は、NTC、CTRと対照的になる。また、時間-電流特性も逆になる。図5にこの状態を示す。

セラミック系の半導体がNTCとかPTCのように電圧-電流特性が非線形であることに特徴があるとすると、これを

最も強調したのがバリスタである。SiC-粘土、ZnO-Bi₂O₃の組み合わせによるセラミック複合組織がこれである。臨界電圧までは高抵抗体であり、それを超えると低抵抗体として働くから定電圧回路に使える。単結晶半導体系のものとは異なり焼結体の形状、粒子-粒界の接触数、粒界厚さを変えることにより臨界電圧を変化させることができる。

4 結 言

以上、電子材料としてのセラミックスの特徴について概論した。実に広範囲でそれぞれのセラミック素子が独自の領域を見いだされて使われていることが分かる。これらの一つ一つについても詳しく論述すべきであるが紙数や時間的制約のために意に満たない結果とならざるを得なかった。本稿の意図は、要するにセラミックスがいろいろの面で使われやすい素質のある材料である点を紹介することにある。

参考文献

- (1) 柳田博明, 「セラミックスの組織と電気伝導」 表面9 (5) 257-265 (1971)
- (2) 柳田博明, 桑原誠, 「セラミックスの電子物性の理解に対する試論」, セラミックス 8 (7) 493 (1973)
- (3) G.H.Haertling and C.E.Land, J.Amer. Ceram Soc., 54 (1) 1 (1971)
- (4) 一ノ瀬昇, 「圧電セラミックス」, ニューセラミックスの発展 p.43 化学工業社別冊 16 (22) (1972)
- (5) 関口貞彦, 「フェライト」 同上誌
- (6) 柳田博明, 「イオン導電体とその応用」, 同上誌
- (7) 柳田博明, 化学工業 1970年4月号
- (8) 二木久夫, 「サーミスタとその応用」 日刊工業 (1969)



カーバメイト添加紙の耐熱性

日立製作所 三好 昭

電気学会論文誌 93-A, 38 (昭48-8)

クラフト紙を油浸状態で電気機器に使用すると、通常機器から発生する熱で劣化を生ずる。そしてこの点を改善するためクラフト紙に薬品を添加したり、セルロース分子の一部を化学的に変性したりした、いわゆる化学処理紙が開発され実用に供されている。前者の代表的なものにはアミン添加紙 (Insuldur)、後者の代表的なものにはシアノエチル化紙がある。薬品添加紙については、このほかにモルホリン、オキシアルキルアミン、芳香族ポリアミン、パラトルエンスルホンアミドなどを使用したものがある。

しかしながら、これら薬品の絶縁紙熱劣化防止機構は明らかでない。すなわち、武氏は添加アミン類が炭酸ガスなどの絶縁紙の熱劣化生成物をトラップするためと考えており、白井氏は添加剤がセルロースの酸化生成物と反応して劣化を抑制すると考えている。

ここでは、現在までに発表された添加剤の化学構造の共通点 (窒素含有有機化合物であること) に着目して見いだした新添加剤カーバメイトの各種ふんい気下における挙動、化学構造と絶縁紙劣化防止効果の関係及び劣化反応の反応速度論的考察に関し検討し以下の諸点を明らかにした。

- (1) n-ブチルカーバメイト添加紙の耐熱性、絶縁油に及ぼす影響は、有名なジシアンジアミド添加紙に比べ見劣りがない。
- (2) n-ブチルカーバメイト添加紙の油中劣化は初期油中含水量が多いほど大きい。また窒素共存下に油中加熱すると酸素共存下より小さい。
- (3) カーバメイトの絶縁紙熱劣化防止効果は、水素原子を結合した窒素原子と脂肪族炭化水素部分が関係していることができた。
- (4) 絶縁紙の平均重合度保持率と加熱時間の間には次の実験式が成り立つことが明らかになった。

すなわち、

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{x}{N-x}$$

ただし、 t :劣化時間、 x :初期平均重合度を100%とした場合の重合度低下率、 k :劣化速度定数、 N :初期平均重合度を百分率(100%である)で示したもの。

(5) 劣化速度定数と絶対温度の関係には次式の関係が成立する。

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + A$$

但し、 k :劣化速度定数、 T :絶対温度、 E :活性化エネルギー、 R :ガス定数、 A :定数

この式から活性化エネルギーを求めると、カーバメイト添加紙38.3kcal/mol、クラフト紙20.0kcal/molとなる。

(6) なおn-ブチルカーバメイトの人体及び自然界に及ぼす影響については未検討であり、今後明らかにして行かねばならない。