

氏 名	山 路 昭 彦 やま じ あき ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第1062号
学位授与の日付	昭 和 53 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	稀土類元素添加微結晶粒 BaTiO ₃ 磁器および SrTiO ₃ 境界層磁器の製法とその性質に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 田 中 哲 郎 教 授 川 端 昭 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、Dy のような稀土類元素を添加して微結晶粒化した BaTiO₃ 磁器および SrTiO₃ 境界層磁器の製法と性質、およびそれらのコンデンサ材料としての応用について述べたもので、6章より成る。

第1章は序論で、BaTiO₃ および SrTiO₃ の基本的性質や、稀土類元素を添加した磁器に関するこれまでの研究の概説を行い、本研究の目的と意義について述べてある。

第2章では、稀土類元素を添加した BaTiO₃ や SrTiO₃ の、単結晶および磁器における酸素拡散係数の測定とその結果について述べてある。この測定を行ったのは、境界層誘電体において粒界拡散が大きい役割を果たしており、その拡散係数を明らかにすることが、この種特殊磁器の生成機構や特性の解明に重要であると考えたからである。酸素拡散係数の測定には、¹⁸O をトレーサーとするガス交換法を用い、添加元素としては Gd, Dy, Nb および Cu を用いている。その結果 BaTiO₃ では、単結晶で $D = 1.8 \times 10^{-6} \exp(-24.0 \text{Kcal}/RT) \text{cm}^2/\text{sec}$ 、磁器で $D = 1.4 \times 10^{-4} \exp(-30.8 \text{Kcal}/RT) \text{cm}^2/\text{sec}$ と磁器の方がはるかに大きく、単結晶に比べて磁器の粒界拡散が顕著であるが、SrTiO₃ の場合は単結晶の値 $D = 3.3 \times 10^{-6} \exp(-22.8 \text{Kcal}/RT) \text{cm}^2/\text{sec}$ と磁器の値 $D = 3.6 \times 10^{-7} \exp(-16.0 \text{Kcal}/RT) \text{cm}^2/\text{sec}$ の間に大差はなく、SrTiO₃ 磁器の粒界拡散はあまり顕著でないことを述べている。またいずれの場合にも稀土類元素の添加によって拡散係数が減少することを示している。

第3章では、SrTiO₃ に Dy のような稀土類元素を添加してこれを半導体化した磁器の、粒界のみを選択的に絶縁化した境界層誘電体について述べている。この系の誘電体では BaTiO₃ 系境界層誘電体のように、粒界のみに Cu を拡散させるような拡散過程を必要とせず、焼成過程におけるふん囲気を制御するだけで境界層誘電体化が可能であり、しかも誘電分散周波数が BaTiO₃ 系のものよりはるかに高くなることを示している。さらに SrTiO₃ に約 6 モル%の BaTiO₃ を固溶させて半導体化した磁器は、この種固溶体の全組成中で最低の抵抗率を示し、これを境界層絶縁化して得た誘電体は、最も優れた周波数特性を示し、また温度特性の点でも優れていることを明らかにしている。

第4章では、 BaTiO_3 に Dy を添加して作製した微結晶粒磁器について述べている。この磁器は平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ 程度の微結晶粒から成り、誘電率は通常磁器のそれより著しく大きく、温度や電圧に対する変化は通常磁器のそれに比べて極めて小さい。また磁器の見掛け密度は大きく、高電圧印加によるコロナ雑音も極めて小さいといった種々の特徴をもっていることを示している。また微結晶粒化によって高い誘電率が発生する機構について種々実験的検討を行い、内部応力説を支持する結論に到達し、実験事実を説明しうる新しいモデルの提案を行っている。

第5章では、Dy 添加微結晶粒 BaTiO_3 磁器の高圧コンデンサへの応用について述べてある。電々社の PCM-400M 通信方式において、電力分離濾波器用の高圧コンデンサとして利用するために、特別に設計され製作された3種類の構造をもつコンデンサは、いずれも周囲温度 $0\sim 65^\circ\text{C}$ 、使用電圧 750VDC で、20年間の静電容量変化の許容差 $\pm 15\%$ 以内という要求を満足出来、またその小型化により、従来中継器に占めていた電力分離濾波器部分の空間を半減させることを可能にしている。また信頼性についても検討しており、現段階の推定故障率は定格電圧で約 5 FIT であり、今後の信頼度確認試験により最終的には 1FIT を達成出来るものと推定している。

第6章は結論で、本研究の結果得られた成果の主なものをまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は通信用磁器コンデンサ材料の改善に関するもので、その一つは稀土類元素を添加することによって微結晶粒化した BaTiO_3 磁器が、高圧コンデンサ材料として好ましい特性を有することを実証し、その製法、特性などを明らかにしてその実用化をはかったこと、他の一つは従来の BaTiO_3 を主体とする境界層誘電体の特性改善法として、 BaTiO_3 の代りに BrTiO_3 を用いることにより、簡単なプロセスでより優秀な高周波特性をもつコンデンサ材料が得られることを実証して、その製法や特性を明らかにしたことなどを主な内容とするものである。得られた成果の主なものは次のとおりである。

1) BaTiO_3 に Dy を適量 ($\sim 0.7\ \text{mol}\%$) 添加して焼成すると、高密度の微結晶粒磁器が得られ、その平均粒径は約 $1.5\ \mu\text{m}$ で、誘電率は通常磁器の約2倍の値 (~ 3000) をとり、その温度依存性や電圧依存性は、通常磁器の約10分の1程度と小さくなることを明らかにして、高圧コンデンサ材料としての有用性を確認した。

2) 微結晶粒 BaTiO_3 磁器の高誘電率発生機構について種々実験的検討を行い、内部応力説を支持する結論を得るとともに、実験結果を満足に説明しうる新しいモデルの提案を行った。

3) Dy のような稀土類元素を添加して半導体化した SrTiO_3 を主成分とする境界層誘電体が、 BaTiO_3 を主成分とする従来のものに比べて、製法の点からも特性の面からも優れていることを明らかにした。すなわち SrTiO_3 の場合には、粒界層絶縁化のために、 BaTiO_3 の場合のように特別な金属イオンの拡散過程を必要とせず、還元ふん囲気中で一次焼成を行い、大気中で二次焼成を行うだけで充分であること、得られた材料の誘電率は約 15,000 で、 BaTiO_3 系のものより小さいが、誘電分散周波数が 1 GHz 以上と非常に高いために、高周波コンデンサ材料として優れていることなどを確かめた。なお SrTiO_3 に少量の BaTiO_3 や CaTiO_3 を固溶させることにより、特性をさらに改善しうることを示した。

4) 境界層誘電体の製法に関連して、結晶粒界の拡散現象が重要な役割を果たすことに注目し、磁器における酸素拡散係数を、 ^{18}O をトレーサーとするガス交換法を用いて測定し、その値を単結晶のそれと比較し、 BaTiO_3 では磁器の方がはるかにその値が大きく、粒界拡散が顕著であるが、 SrTiO_3 では磁器と単結晶の間に大差がないことを示し、粒界層絶縁化における両者の差異の原因を明らかにした。

5) 微結晶粒 BaTiO_3 磁器を、電々公社の PCM-400M 通信方式の電力分離濾波器用高圧コンデンサに応用し、その性能を実証するとともに、中継器の小型化と性能向上に寄与した。

これを要するに、本論文は稀土類元素を添加した微結晶粒 BaTiO_3 磁器および SrTiO_3 境界層磁器など、従来のこの種の材料よりはるかに優秀な特性をもつ磁器コンデンサ材料の製法と特性を提示したものであって、学術上實際上貢献するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。