総 説

マルチファンクショナルセラミックス(MFC)の開発*

増山 勝**, 船山 純一**, 山岡 信立**

Masaru Masuyama, Junichi Funayama and Nobutatsu Yamaoka: Developments of Multi-Functional Ceramics (MFC).

MFC based on SrTiO_3 or $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ceramics were developed as a noise and surge absorption element. They have both characteristics of varistor and capacitor. They showed the excellent electrical characteristics such as $\epsilon \approx 10^4$, $\alpha; 10 \sim 20$, the current surge absorption capabilities; 3000 A/cm^2 and so on. The semiconductive ceramic grains and the grain boundaries of a SrTiO_3 ceramic with a BL structure were much effective on these electrical characteristics. So, these electrical characteristics were obtained by controlling the BL structure of $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ base ceramics. The grain sizes of SrTiO_3 ceramics were controlled between $10 \mu\text{m}$ and $150 \mu\text{m}$.

In addition, The increase of the leakage current through a MFC was unobserved after supplying several high surge impulses, while that of a ZnO ceramic varistor was much more in the same condition.

When MFC was applied on a power transformer circuit and a fast rise-up impulse noise were supplied to the circuit, it has been confirmed that the induced noise level observed on a secondary transformer circuit can be depressed to lower level. In consequent, MFC is available to prevent electrical equipments from being damaged by a noise or a high surge energy.

(Received July 8, 1987)

I MFCの開発背景

マルチファンクショナルセラミックス(MFC)は、チタン酸ストロンチウムを主成分とした半導体セラミックスであり、バリスタ機能とコンデンサ機能との両機能を兼ね備えた素子である。

Table 1 は代表的なセラミックバリスタの開発背景を示したものである。電子機器の能動素子が真空管からトランジスタ、IC等の半導体素子になったとき、電子機器のサージに対する耐力は著しく低下した。この時ギャップ式避雷器やSiCバリスタに変わってサージ吸収性に優れたZnOバリスタが開発され急速に普及した。その後ICからLSIとさらにその駆動電圧が低下するに従ってサージのみならず各種ノイズによる電子機器の誤動作が大きな問題となり、サージ対策と同時にノイズ対策が必要となってきた。

チタン酸ストロンチウム系複合機能素子(MFC)はこのような背景の中でノイズまでも吸収するバリスタとして開発された新しいサージ、ノイズ対策部品として注目されている。

チタン酸ストロンチウム系複合機能素子の特徴は、従来の他のバリスタとは異なり大きな静電容量をもったコンデンサ機能と優れたバリスタ機能とを兼ね備えた素子である。

II 複合機能素子(MFC)

II-1 材料とその基本特性

Fig. 1 及び Fig. 2 は複合機能素子の作製工程を示したものである。出発材料は SrTiO_3 またはSrの一部をCaに置換した $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ を主成分とし、これに添加剤を加えた材料からなる。次にボールミルにて混合した後、有機バインダを加え造粒体を作り所定の寸法に成型

Table 1 The developing background of main ceramic varistors.

		SiC	ZnO	SrTiO_3	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$
時代背景	主 な 能 動 素 子	真 空 管	Tr, IC	IC, LSI (駆動電圧の低下)	
	サージ対策の必要性	△	○	○	
	ノイズ対策の必要性	△	△	◎	
主な特性	静 電 容 量	小	中	大	大
	非 直 線 係 数	3~7	20~70	3~15	3~20
	サ ー ジ 耐 量	大	大	大(1800 A/cm^2)	大(3000 A/cm^2)

* 第5回(昭和61年度)技術進歩賞受賞, 1983年9月 Am. Ceram. Soc., Proc. the 5th Meeting on Ferroelectric Mat. and Their appl., Kyoto 1985, Jpn. J. Appl. Phys., 昭和62年6月本協会春季大会にて発表, 昭和62年7月3日受理。

** 太陽誘電(株), 〒370-33 群馬県群馬郡榛名町上里見1660。

Fig. 1 The manufacturing process I of Multi-Functional Ceramics (MFC).

Fig. 2 The manufacturing process II of Multi-Functional Ceramic (MFC).

する。次に $N_2 + H_2$ からなる雰囲気中にて $1380 \sim 1450^\circ C$ において焼成して半導体セラミックスを作製する。次に得られた半導体セラミックスに Fig. 2 に示すように高抵抗化ペーストを塗布し、 $1150 \sim 1250^\circ C$ の大気中にて熱処理を行いペースト成分を熱拡散させる。次にオーミック電極を印刷焼付けして複合機能素子 (MFC) を作製

する。

次にこのようにして得られた半導体セラミックス及び複合機能素子の性質について紹介する。

Photo. 1 は Fig. 1 における焼成温度を変えたときの半導体セラミックスの断面熱エッチング写真を示したものである。焼成温度が $1380^\circ C$ においては平均粒子径は $50 \mu m$ であり粒子は Photo. 1 に示すように不均一な状態である。 $1430^\circ C$ においては平均粒子径は $85 \mu m$ であり粒子は均一な状態となる。 $1470^\circ C$ においては平均粒子径は $100 \mu m$ でありこの状態においても粒子は均一である。このように焼成温度により結晶粒子の大きさと粒子の均一性は決定される。この半導体セラミックスの結晶粒子の大きさは、 $SrTiO_3$ 系 MFC の特性を決定する上で重要なファクターとなっている。

次にこの半導体セラミックスの焼成温度に対する比抵抗の変化を示したものが Fig. 3 である。図からわかるように焼成温度が高くなるに連れて比抵抗は小さくなり、例えば $1380^\circ C$ において $0.2 \Omega cm$, $1430^\circ C$ において $0.07 \Omega cm$, $1470^\circ C$ において $0.06 \Omega cm$ となった。この半導体セラミックスの比抵抗は MFC のバリスタ機能における電圧非直線性とコンデンサ機能におけるインピーダンス特性に重要なファクターとなっていることがわかっている。

次に MFC の性質について紹介する。Fig. 4 は $SrTiO_3$ 系 MFC の粒子の大きさに対する見掛け誘電率 $\epsilon_{S,APP}$, V_{1mA} , α との関係を示したものである。図からわかるように結晶粒子径が大きくなるに連れて V_{1mA} は小さくなり、また $\epsilon_{S,APP}$ は大きくなる。また α は小さくなる。具体的な特性値としては粒子径 $30 \mu m$ で $V_{1mA} = 50 V/mm$, $\epsilon_{S,APP} = 10000$, $\alpha = 15$ が得られ、粒子径 $90 \mu m$ では $V_{1mA} = 12 V/mm$, $\epsilon_{S,APP} = 280000$, $\alpha = 11$, 粒子径 $150 \mu m$

1380°C

1430°C

1470°C

Photo. 1 The micrographs of polished and thermally etched surfaces of semiconductive $SrTiO_3$ ceramics fired at each temperature.

Fig. 3 The resistivity of semiconductive SrTiO_3 samples.

では $V_{1mA} = 7 \text{ V/mm}$, $\epsilon_{S,APP} = 380000$, $\alpha = 10$ が得られる。このように MFC のバリスタ特性及び誘電特性は結晶粒子径によって大きく変化する。

次に SrTiO_3 の Sr の一部を Ca で置換した系の結晶粒子径に対する $\epsilon_{S,APP}$, V_{1mA} , α の挙動を示したものが Fig. 5 である。Sr の一部を Ca で置換すると結晶粒子は小さくなり, Ca の置換量が増えるに連れて結晶粒子は小さくなる傾向にある。結晶粒子に対しての α , V_{1mA} , $\epsilon_{S,APP}$ の挙動は Fig. 4 と同様な傾向である。具体的には $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ では $7 \mu\text{m}$ の結晶粒子径で $\epsilon_{S,APP} = 100000$, $V_{1mA} = 400 \text{ V/mm}$, $\alpha = 20$ が得られる。 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ では $17 \mu\text{m}$ 結晶粒子径で $\epsilon_{S,APP} = 250000$, $V_{1mA} = 75 \text{ V/mm}$, $\alpha = 15$ が得られる。 SrTiO_3MFC と同様に $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3\text{MFC}$ はその結晶粒子の大きさによってバリスタ特性と誘電特性をコントロールすることが可能である。また Sr の一部を Ca で置換することにより結晶粒子の大きさのコントロール範囲が広がり, さま

Fig. 4 The apparent permittivity, the V_{1mA} and the α in relation to the grain size of MFC based on SrTiO_3 ceramics.

Fig. 5 The apparent permittivity, the V_{1mA} and the α in relation to the grain size of MFC based on $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ceramics.

ざまな用途に合った材料特性の選択が可能となる。

次に $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 複合機能素子のコンデンサとバリスタとしての基本的性質について紹介する。

Fig. 6 は $\epsilon_{S,APP}$, $\tan \delta$ のバイアス特性を示したものである。試料は $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ と $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ のそれぞれ代表的な試料を用いた。 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ は電圧が 12 V/mm までは $\tan \delta$ はほとんど変化しないが 12 V/mm を超えると急激に増加する。また $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ では 100 V/mm までは $\tan \delta$ はほとんど変化しないが 100 V/mm を超えると急激に増加する。一方 $\epsilon_{S,APP}$ は $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ では 12 V/mm を超えても $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ では 100 V/mm を超えてもほとんど変化していない。Fig. 7 は Fig. 6 における試料の $V-I$ 特性を示したものである。いずれの試料の $V-I$ 特性も非線形となりバリスタ特性を示していることがわかる。Fig. 6 及び Fig. 7 を具体的にみると $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ では 10^{-7}A の電流点では $700 \text{ M}\Omega$ の絶縁抵抗と $\tan \delta$ が 1% のコンデンサとなっている。さらに電圧が増加して

Fig. 6 The frequency dependence of the apparent permittivity and the dissipation factor of MFC based on $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ceramics.

Fig. 7 The voltage current characteristics of MFC based on (Sr, Ca) TiO₃ ceramics.

10^{-3} A の電流点では $V_{1mA}=200$ V/mm, $\alpha=16$ のバリスタとなっていることがわかる。また, $Sr_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ において 10^{-7} A の電流点では 90 M Ω の絶縁抵抗と $\tan \delta$ が 2% のコンデンサとなる。さらに電圧が増加して 10^{-3} A の電流点では $V_{1mA}=24$ V/mm, $\alpha=13$ のバリスタとなる。また Fig. 6 における $\tan \delta$ の急激な増加は Fig. 7 においていずれも 10^{-6} A 以上の急激な電流の増加領域で生じていることがわかる。

Fig. 8 は $\epsilon_{S,APP}$, V_{1mA} の温度特性を示したもので, 試

Fig. 8 The temperature dependence of the V_{1mA} of MFC based on (Sr, Ca) TiO₃ ceramics.

Fig. 9 The surge current resulting when high energy wave (80/20 μ sec) and supplied 2 times/5 min.

Table 2 Result.

	SrTiO ₃ 系	(Sr, Ca)TiO ₃ 系
粒子径 (μ m)	20~150	5~40
V_{1mA} (V/mm)	7~100	50~400
α	3~15	3~20
$\epsilon(\times 104)$	6~40	1~20
サージ耐量 (A/cm ²)	~1800	~3000

料は $Sr_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ を用いた。 V_{1mA} の温度変化は $-40\sim 85^\circ\text{C}$ において $\pm 5\%$ 以内にあり高温側にて ΔV_{1mA} がプラスであることから高温使用における信頼性の高いものとなっている。一方 $\epsilon_{S,APP}$ の温度変化は $-40\sim 85^\circ\text{C}$ において $\pm 13\%$ 以内にあり通常のコンデンサと比較しても良好なレベルにある。

Fig. 9 は SrTiO₃MFC と (Sr, Ca)TiO₃ 系 MFC とのサージ電流印加特性を示したものである。それぞれの試料は V_{1mA} を合わせてある。図からわかるように SrTiO₃MFC では 1000 A/cm² 以下のサージ電流印加に対して ΔV_{1mA} は、ほとんど変化しない。しかし 1800 A/cm² を超えると急激に変化する。一方 $Sr_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ MFC では 2500 A/cm² 以下では ΔV_{1mA} はほとんど変化しない。しかし 3500 A/cm² を超えると急激に変化する。このように Sr の一部を Ca で置換することによりサージ耐量の大きなバリスタを得ることが可能となる。

以上の結果をまとめると Table 2 のようになり SrTiO₃ 及び Sr の一部を Ca で置換した (Sr, Ca)TiO₃MFC とともにコンデンサ機能とバリスタ機能の両機能を兼ね備えた複合機能素子であることがわかる。

II-2 複合機能と MFC の特徴

MFC はコンデンサ機能とバリスタ機能とを兼ね備えた複合機能素子であることは、これまでに紹介してきた。そこで MFC の複合機能としての特長について以下紹介する。

MFC の機能は Fig. 10 に示す 4 つの機能に代表される。コンデンサ機能としての高周波ノイズ吸収機能, バリスタ機能としてのサージ吸収機能, コンデンサ機能とバリスタ機能とが複合された立上りの早いパルス吸収機能, それに MFC 独自の自己復帰機能がある。ここに

Fig. 10 The 4 functions of "MFC".

Fig. 11 The comparison of frequency characteristics of MFC and capacitors having same capacitance value.

4つの機能についての事例を紹介する。

(a) コンデンサ機能

Fig. 11 は MFC と同じ静電容量をもつフィルムコンデンサ及び半導体コンデンサの 50Ω 系での周波数に対する減衰特性の比較例である。MFC は従来の優れたコンデンサと同等なレベルの特性をもっていることがわかる。

(b) バリスタ機能

Fig. 12 は MFC のサージ吸収機能を示したものであり試料には雷サージ試験に通常使用されている $1.2/50\mu\text{sec}$ の電圧サージ波形で波高値 12 kV の電圧サージを印加した。この結果、図に示されるような制限電圧波形となり、その波高値は 750 V であった。このようにサージに対して MFC は従来のバリスタの吸収性に近い特性をもっている。

(c) コンデンサ機能+バリスタ機能

Fig. 13 は立上りがナノセックオーダーのパルス性ノ

1.2/50 μsec . 電圧サージ波形

SrTiO₃系バリスタによる制限電圧波形例

Fig. 12 The surge absorption characteristics of MFC based on SrTiO₃ ceramics.

イズに対するコンデンサ、ZnO バリスタ、MFC の応答性を比較した例である。試料特性はコンデンサは MFC と同容量、ZnO バリスタは V_{1mA} が同じものを使用した。標準波形としては、図に示されているような 1000 V の波高値の矩形波を用いた。この結果、コンデンサは立上りの dV/dt を小さくするがピーク電圧を押えられない。ZnO バリスタではバリスタ特性により電圧を低く制限できるが、立上がり部分の応答遅れがみられる。一方、MFC は立上がりは dV/dt をコンデンサ機能で低く押え、ピーク電圧をバリスタ機能で低く押えることができる。このように MFC は立上りの早いパルス性ノイ

Fig. 13 The comparison of absorption effect of a MFC, a capacitor and a Zinc Oxide varistor against fast rise-up pulse.

	(Sr,Ca)TiO ₃	ZnOバリスタ
バリスタ電圧	208 V	208 V
非直線係数	17	54
α 10A-100A		
静電容量	12,300pF	1,010pF
tan δ	0.53%	2.1%

素子形状 : 縦長 14mm, 厚み 1.2mm

供試試料の電気的特性

パルス性ノイズ波形

Fig. 14 The variation rate of varistor voltage and leakage current when a 1800A/cm² surge current is applied to a MFC.

ズに対して優れた吸収性をもっていることがわかる。

(d) 自己復帰機能

MFC の自己復帰機能は, SrTiO₃ 系バリスタがもつ独特の性質でサージ吸収後に初期の絶縁抵抗つまり電圧-電流特性に完全に復帰する機能である。この結果, MFC に多数回サージを印加したとき漏れ電流の増大による発熱, 発熱による漏れ電流の増大というループに入って焼損に至る可能性がきわめて少なく高い信頼性を確保することができる。

試験回路

	(Sr,Ca)TiO ₃	ZnOバリスタ	コンデンサ
バリスタ電圧	205 V	205 V	(耐圧2kV)
非直線係数	17.6	58	—
α 10A-100A			
静電容量	10,920pF	1,130pF	10,200pF
tan δ	0.48%	2.2%	0.17%

供試試料の電気的特性

Fig. 16 The test circuit and the electrical characteristics of specimens offered.

Fig. 15 The typical applications of MFC based on SrTiO₃ ceramics.

Fig. 14 は $8/20 \mu\text{sec}$ の標準サージ電流波形で 1800 A/cm^2 のサージ電流を1分間隔にて多数回印加したときの印加回数に対するバリスタ電圧と漏れ電流の変化例を示す。試験試料は, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 系 MFC, ZnO バリスタと同じバリスタ電圧を使用した。

ZnO バリスタのバリスタ電圧は50回までは正の変化を示し, その後, 緩やかに低下し192回でショート状態となった。また漏れ電流は初期段階で15倍まで急激に増加して, その後はほぼ安定するが100回を超えると再び増加した。 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 系 MFC は140回までバリスタ電圧, 漏れ電流共にほとんど変化せず, その後バリスタ電圧の低下と漏れ電流の増大が緩やかに進み, 最終的に202回でショート状態となった。多数回サージを連続印加したとき, このように ZnO バリスタは初期的に漏れ電流が増大するのに対して $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 系 MFC は破壊に至

るまで安定である。

Ⅲ 応 用

Fig. 15 は MFC の代表的な用途を示したものである。用途としては電源一次側, バイパスコンデンサ, コネクタ端子, 外部端子部分, 各種信号ライン, モーター部分誘導性負荷等の用途がある。この中で電源一次側に使用したときの実験例を示す。

Fig. 16 は試験回路及び供試試料の電気的特性を示したものである。巻線比 100:12 のトランスの一次側に試料を接続し, Fig. 16 に示された波形のパルス性ノイズを印加してトランスの二次側に誘起される電圧波形を観測した。Fig. 17 はその結果を示したものである。

吸収素子を接続しないとき二次側には, 印加パルス性ノイズの立上がり起因するピーク電圧 342 V が観測された。 ZnO バリスタを接続したときには, 一次側におけ

Fig. 17 The comparison of voltage wave observed on a primary transforme circuit and a secondary transformer circuit when a fast rise-up impulse noise were supplied to a power.

る印加パルス性ノイズの立上がり部分の応答遅れがあるため、二次側にはこの部分に起因するピーク電圧 130 V が観測された。コンデンサを接続したときには、一次側での立上がりの dV/dt 抑制効果により、二次側でこれに誘起されるピークは低くなるが、一次側での電圧を制限できないため、これに誘起されるピーク電圧 132 V が観測された。一方、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 複合機能素子は一次側での立上がり部分の dV/dt を低減し、かつ電圧を制限することから二次側に誘起する電圧を 74 V と低く抑えることができた。この結果から MFC は立上がりが早く高いピーク電圧をもつパルス性ノイズに対してきわめて良好な吸収性を示し、特に本実験のように電源一次側に用いたとき、このようなノイズに誘起するノイズ電圧を

低く抑えることがわかる。

以上のように複合機能素子 (MFC) は 4 つの機能をもつ新しいタイプの半導体セラミックスで、その用途は非常に広いものとなっている。今後ますます需要が増大するノイズ対策部品の中でさらに大きく発展することと考えている。

文 献

- 1) N. Yamaoka, M. Masuyama and M. Fukui: Am. Ceram. Soc. Bull., **62** [6] (1983).
- 2) D. Kaino, J. Funayama and N. Yamaoka: Jpn. J. Appl. Phys., **24** Suppl. [24-3] (1985), 120.
- 3) 船山, 増山, 戒能, 山岡: 昭和61年電子通信学会総合全国大会, 1-117.