

# 電気・電子材料の評価・管理への 熱分析技術の応用

安福幸雄\*, 谷井 剛\*

(昭和62年7月23日受理, 昭和62年8月25日再受理)

## Application of Thermal Analysis Techniques to Appraisal and Quality Control of Electrical and Electronic Materials

Sachio Yasufuku and Takeshi Tani

Status quo of the application of thermal analysis techniques to the appraisal and quality control of electrical and electronic materials is reviewed. Such thermal analysis techniques as TG, DTA, DSC, TMA, EGA, TSC are dealt with, whereas such electrical and electronic materials as enameled magnet wires, varnishes, epoxide resins, thermoplastic resins including cross-linked polyethylenes, thermosetting resins, mineral base transformer oils, ZnO varistor, rotating machinery insulation systems, printed circuit boards, solder glasses, photoresists, carbon fiber reinforced plastics, electronic ceramics, are investigated by use of the above-mentioned techniques. By taking advantage of these collected data, it is suggested that one can provide a data-base for electrical and electronic materials. Furthermore, it is reasonable to say that when one should develop a new material, one could adopt most suitable thermal analysis technique for its appraisal, referring to the collected data-base. The authors lay particular emphasis on applying extensively these thermal analysis techniques for developing new electronic materials.

### 1. はじめに

最近における熱分析技術の進歩は目覚しく、熱分析機器のハイテク化や低価格化と相まってもはや本技術は成熟し、その応用はルーチン化したと言えよう。広義の熱分析技術の基礎は既に確立し、その応用の対象は工業材料のみならず、バイオのような生体材料をも包含するように拡大の一途をたどっている。当然のことながら電気材料や特に電子材料の評価や品質管理に対する熱分析技術の応用も多岐にわたるために、なかなか全体を把握しにくい状況になってきた。そこで筆者らは分散しているこれらの公表された文献やデータをできるだけ集めてレビューし、これらの材料に対する熱分析技術の応用の全

ぼうを明らかにするとともに、熱分析がこれからの新素材や新機能材料の開発と電気・電子材料としての応用のためのより有力な評価・管理手法でありうることを示唆した。

### 2. 熱分析技術の適用対象とその範囲

この解説では無機と有機の電気材料並びに無機と有機の電子材料を対象として取り扱い、金属材料を除外する。すなわち、エナメル線、絶縁ワニス、エポキシ樹脂、架橋ポリエチレンを含む熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、鋳物系変圧器油、酸化亜鉛バリスタ、回転機絶縁システム、プリント回路基板、はんだガラス、フォトレジスト、ガラス繊維強化プラスチック(CFRP)、電子用セラミックスなどが包含される。また、熱分析技術の範囲は熱重量測定(TG)、発生気体分析(EGA)、示差熱分析(DTA)、示差走査熱量測定(DSC)、熱機械分析(TMA)と熱刺激電流測定(TSC)である。これらの基礎は既に多くの著書や論文に記述されているので<sup>1~6)</sup>、ここでは省略し

\* (株)東芝重電技術研究所: 川崎市川崎区浮島町2番1号 〒210

Heavy Apparatus Engineering Laboratory,  
Toshiba Corporation, 2-1, Ukishimacho, Kawasakiku, Kawasaki 210 Japan

て、それぞれの手法によってえられる測定量から誘導される情報を列挙する。

- (1) TG：熱安定性の評価と耐熱寿命の推定。
- (2) DTA：転移および融解温度と吸着水などの脱離現象の測定。
- (3) DSC：比熱、融解熱、純度の測定と反応の速度論的解釈。
- (4) EGA：熱安定性の評価と耐熱寿命の推定。
- (5) TMA：熱機械的性質と熱膨脹率の測定。
- (6) TSC：双極子分極などから見た転移と融解の観察。

この解説では上記以外の広義の熱分析に包含されるその他の手法を取り扱わない。

### 3. 有機電気材料とTG

電気絶縁材料の熱安定性の評価法は既にIEEE（アメリカ電気電子学会）、IEC（国際電気標準会議）やASTM（アメリカ材料試験協会）によって確立されているが、これらはすべて長時間を要する促進劣化試験の形をとっているため、いわゆる短時間熱安定性試験法の開発が試みられ、電気学会絶縁材料耐熱性試験法調査専門委員会は特に長年月この問題に取り組み、多くの報告書を取りまとめてきた<sup>7-9)</sup>。その主体はTGについてであって、既に本誌上でその概要が報告されている<sup>10)</sup>。そこではTGは有力な手法であるが、データの再現性等に問題が残っており、最も重要な活性化エネルギー $\Delta E$ は複数のTG曲線から求めることが指摘されている。またTGのメーカーによる機差の影響も報告された<sup>11)</sup>。

一般に、熱分解の速度論的解析には小沢の手法が最も適当な方法として適用され、その分解速度が $n$ 次反応か、高分子主鎖の無秩序解裂反応か、または拡散律速反応かを知ることができる<sup>12)</sup>。また比較的妥当な $\Delta E$ 値を求めることもできる。その換算時間 $\theta$ を劣化度と呼び、エポキシ樹脂の劣化度と微分熱重量曲線（DTG曲線）の第1ピークにおける分解速度との相関が認められた<sup>13)</sup>。塩素処理されたポリプロピレンのTG曲線の第2反応について高分子主鎖の無秩序解裂の式を適用した結果、比較的よい適合性が見られた例をFig.1に示す<sup>14)</sup>。次にマレイミド変性エポキシ樹脂のTG曲線を解析した結果 $n$ 次反応に適合し、マレイミド網目のInterpenetrating Network (IPN) 効果の形成によって熱安定性が向上することがわかった<sup>14)</sup>。エポキシ樹脂/ジカルボン酸/DMBA系のDTG曲線をFig.2に示す<sup>15)</sup>。小沢の手法によって計算した $\Delta E$ はいずれの場合も約40 kcal/molとなり、分解反応が同一機構で進んでいることが推定できた。なお各種ポリマーの熱分解反応の速度論的解析の例として、

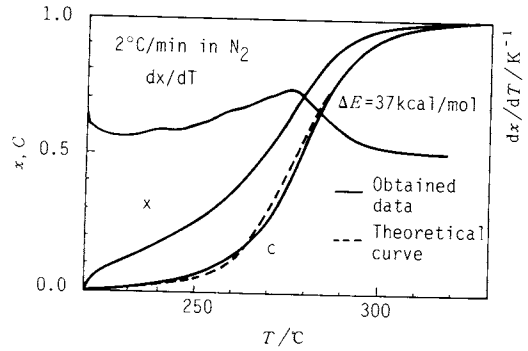


Fig. 1. TG curve vs. theoretical curve based upon random scission for chlorinated polypropylene. The symbols, C, x and T are the conversion, the fractional bond broken and the temperature.

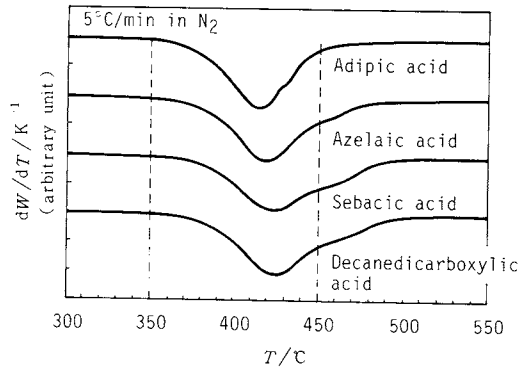


Fig. 2. DTG curves for epoxy resin/dicarboxylic acid/DMBA system.

計算機に取り込んだ測定データと理論を用いて理論微分曲線を求め、さらに理論熱重量曲線を求めて測定データの比較を行なうという反応速度論的解析法（逆算法という）についての報告もある<sup>16)</sup>。

TG法は前記のように短所があり、促進劣化試験から得られた耐熱温度指数(Temperature Index, TI)などの相関も必ずしもよいとはいえない場合もあるので、最近ではEGAによる熱安定性の評価に注力されているのが現状である。

### 4. 有機電気材料とDSC

DSCの応用は多岐にわたっていて、特に高電圧用絶縁体として使用されるオレフィン系ポリマーの結晶の融解現象を追跡してその物性の微小変化を求めたり、このようなポリマー中の微量な水分の存在状態を推定してその絶縁体に及ぼす影響を考察したりしている。すなわち、架橋ポリエチレン絶縁電線ではその製造中および使用中

に受ける加熱効果を定量的に求めることが必要であって、その融点と架橋度の尺度になるキシレン抽出量との直線関係を Fig. 3 に<sup>17)</sup>、その融点以下の温度での再結晶化に基づく第二ピークの発生を利用した熱履歴の推定の一例を Fig. 4 に<sup>18)</sup>それぞれ示す。

また、過酸化物 DCP による架橋反応を追跡した例<sup>19)</sup> や架橋ポリエチレン絶縁電線特有の電気的な劣化現象の

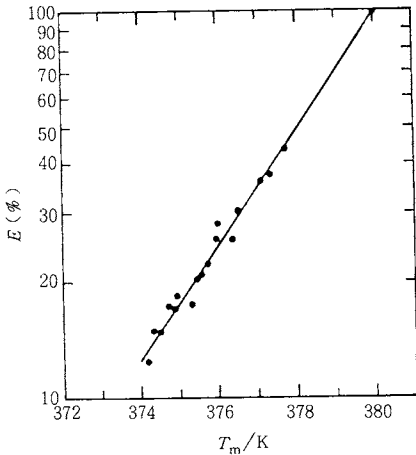


Fig. 3. DSC melting temperature ( $T_m$ ) of cross-linked polyethylene as a function of percent extractables ( $E$ ) (The melting temperature was taken as the maximum peak temperature.)

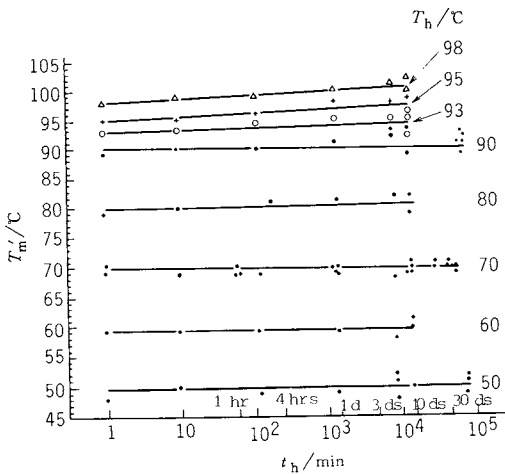


Fig. 4. Estimation of thermal history imposed on crosslinked polyethylene by a new method of subtracting original DSC curve from its annealed DSC curve.  $T_m'$  is the peak temperature obtained by the subtraction, and  $t_h$  and  $T_h$  are the time and temperature of annealing.

一つである水トリリー（水と電界の共存下で、導体表面や絶縁体中から電界方向に樹枝状の微小浸食が生じた劣化痕跡をいう）の発生したそのフィルム中の水分の状態分析の例もある<sup>20)</sup>。さらに、その加速劣化試験における結晶化度等の変化のモニターにも、酸化防止剤の活性度の測定や酸化安定性の評価にも適用された<sup>21)</sup>。

ポリ 4-メチルペンテン-1 (TPX<sup>®</sup>) について始めてえられた結晶化度などを Fig. 5 に示す<sup>22)</sup>。高压コンデンサ用二軸延伸ポリプロピレンフィルムの主ピーク Mp ( $\alpha$  形結晶融点で成膜過程の相違を反映) と副ピーク (配向効果を示して熱処理効果を反映) を Fig. 6 に示す<sup>28)</sup>。ポリエチレン中の Clustered water の検出を Fig. 7 に示す<sup>24)</sup>。

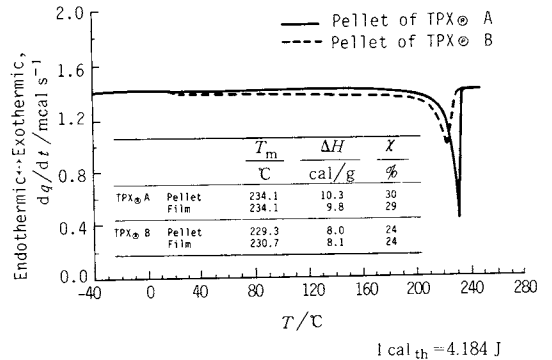


Fig. 5. DSC heating curves for TPX<sup>®</sup> and crystalline m.p./heat of fusion/crystallinity for TPX<sup>®</sup> products. The symbols,  $q$ ,  $t$ ,  $\Delta H$  and  $\chi$  are the heat, the time, the heat of fusion and crystallinity, respectively.

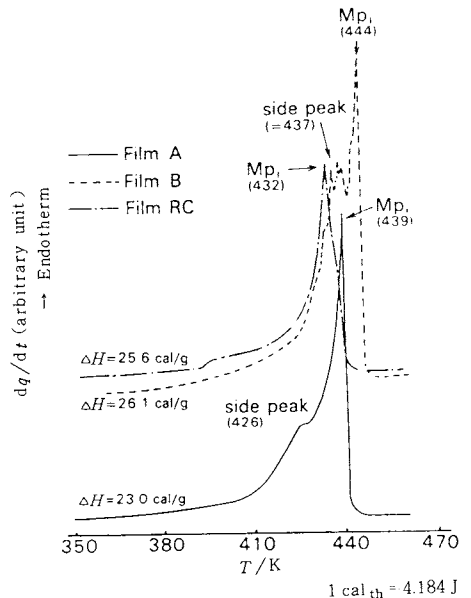


Fig. 6. DSC fusion curves for polypropylene films.

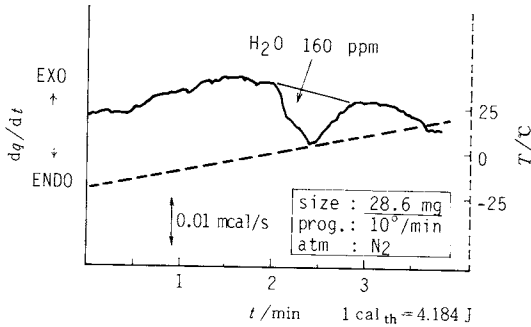


Fig. 7. Estimation of clustered water content in polyethylene by DSC method.

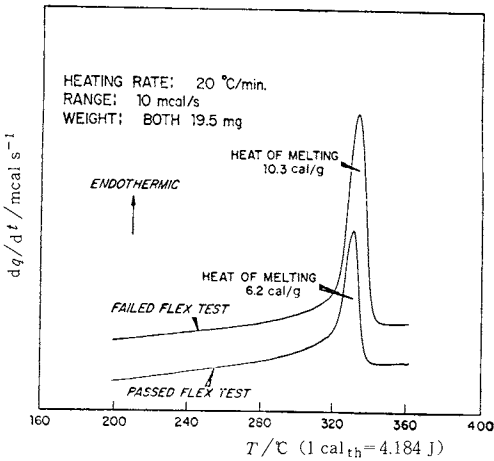


Fig. 8. Characterization of PTFE wire insulation by DSC method.

テフロン絶縁体における大きな融解熱(高い結晶化度)と高い拡張力/低い屈折強度の関係をFig.8に示す<sup>19)</sup>。電気用フェノール樹脂の架橋発熱を密封セル中で測定して、触媒効果の検討と最適温度-時間関係の決定を可能にした<sup>19)</sup>。エポキシ樹脂の硬化反応機構や架橋反応動力学の検討の例もある<sup>25)</sup>。

最後に電気絶縁油への適用の例として、パラフィンワックスの定量<sup>26~28)</sup>や融解析出現象の追跡<sup>29)</sup>と油中水分の存在状態の推定がある<sup>30)</sup>。

### 5. 有機電気材料と EGA

EGA は通常分解ガス中の主成分である炭酸ガスをガスクロマトグラフや赤外線炭酸ガス分析計によって定量することによって実施される<sup>31)</sup>。一般にこの方法によればデータのバラツキが小さく、直線性がよく成立し<sup>31)</sup>、えられた  $\Delta E$  は従来の方法でえられた値とかなりよく一致することがわかった<sup>32)</sup>。EGA から求められる寿命の温度依存性が、熱劣化の見かけの  $\Delta E$  を材料が実使用さ

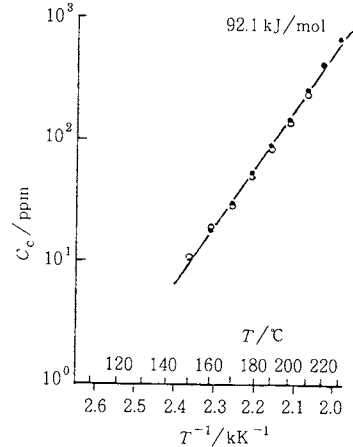


Fig. 9. Temperature dependence of concentration of carbon dioxide evolved from alkyd varnished glass cloth. The ordinate,  $C_c$  is the concentration of CO and CO<sub>2</sub> in evolved gas.

れる温度域からかなりの高温域まで良好に反映しうるとの考えに基づいている。赤外線炭酸ガス分析計によるアルキド樹脂ワニスガラスクロスデータの一例をFig.9に示す<sup>31)</sup>。

かくして EGA による  $\Delta E$  の算出や熱安定性の評価は現状での最も有望な短時間試験の手法として電気学会絶縁材料耐熱性短時間試験方法調査専門委員会で検討され、IEC においても取り上げられて日本の貢献は著しい。

### 6. 有機電気材料と TMA

TMA は単独でなく TG などと併用される。エポキシ樹脂モールドブッシングのモールド条件を決めるために、試作した現物よりいくつかの試料を採取した後、熱膨脹率を求めて、別にえられたガラス転移温度値も利用して最適モールドサイクル条件が確立された<sup>33)</sup>。ポリエチレン熱収縮チューブに適用された例もある<sup>19)</sup>。すなわち、そのキャラクタライゼーションのために TMA を測定し、方向によって微小な相違があること、熱収縮のパターンが明確にえられることを Fig.10 に示す。このように熱機械的性質や熱膨脹率の測定によって品質管理やキャラクタライゼーションを行うことができる。

### 7. 有機電気材料と TSC

すでに高分子の TMA, TSC を中心とした熱分析が本誌上で報告されている<sup>34)</sup>。その中で高分子の機能を高める試みの中で TSC を用いて研究されているものに、添加剤の混入、ランダム共重合体化、ブロック共重合体

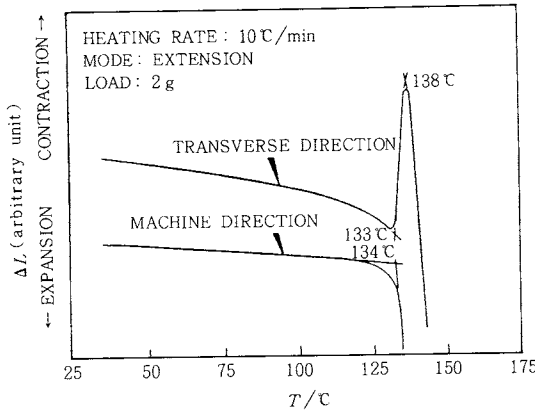


Fig. 10. Characterization of polyethylene heat-shrink wire insulation by TMA. The ordinate,  $\Delta L$ , is the thermal contraction.

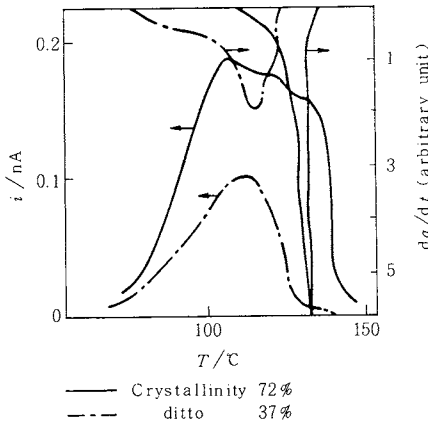


Fig. 11. Relationship between TSC peak temperature and DSC peak temperature for electron-irradiated polyethylene film. The left ordinate,  $i$ , is the thermally stimulated current.

化, 高分子のブレンド, ガラス繊維との複合化などがあ

る<sup>34)</sup>。  
電子線照射したポリエチレンフィルム (結晶化度の異なる樹脂を使用) の TSC のピークが DSC のピークとよい一致を示すことを Fig. 11 に示す<sup>5)</sup>。結晶が融解するとともに TSC も増加していることがわかる。高電圧機器絶縁では複合材料を使用するために, 界面分極を形成するので, TSC のピークの出現によってそれを知ることができる<sup>5)</sup>。シリコン油浸片面アルミニウム蒸着ポリプロピレンフィルム系, NaCl 等の不純物を含有する鉱物/クラフト紙系においてそのようなピークを見出すことができる<sup>5)</sup>。電気絶縁油-高分子系の TSC に関する研究はその緒についたばかりであり, 今後の展開が望

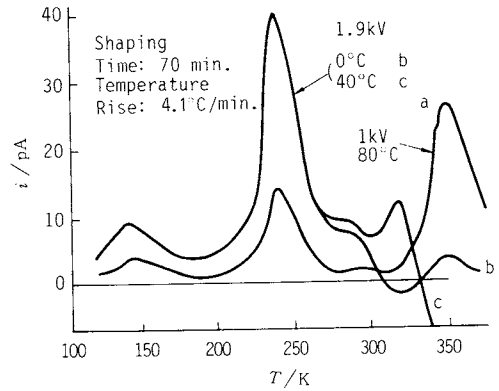


Fig. 12. TSC curves for oxidized high-density polyethylene.

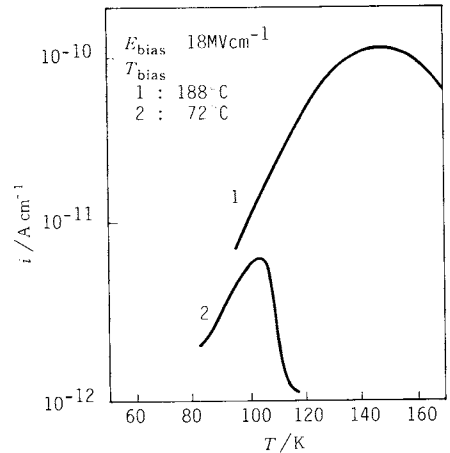


Fig. 13. TSC curves for mica/epoxy resin composite insulation system.

まれる。

高分子絶縁材料の劣化の過程は, 主鎖, 側鎖および各種の置換基や末端基が関与する緩和過程の変化を伴い, 双極子配向に起因する TSC に影響を及ぼす。高密度ポリエチレンをオゾン浴中で酸化させた試料についての TSC を Fig. 12 に示す<sup>5)</sup>。300 K 以下の温度領域に出現する四つのピークはいずれも注入電荷のカルボニル基などのトラップからの解放によると推定される<sup>5)</sup>。その他ポリイミド樹脂, フェノール樹脂, ポリエーテルスルホンなどについての報告もある<sup>5)</sup>。

高電圧回転機複合絶縁には主にマイカ・エポキシ絶縁が用いられており, 界面分極を示す。その TSC を Fig. 13 に示す<sup>5)</sup>。TSC ピーク (1) が, ポリマーマトリックスのガラス転移に関連する双極子配向分極によるピーク (2) の高温側に観測され, この特長なピークは試料中のキャリアが, ポリマーマトリックスとマイカフレーク

の界面に蓄積した界面分極から生じると考えられる。なお、ポリエチレンを代表例として TSC についての研究成果がまとめられている<sup>5)</sup>。また、各種の高分子の TSC 測定論文も集められている<sup>5)</sup>。

### 8. 無機電気材料と DTA

セラミックスへの熱分析の応用についてはすでに本誌上で報告されている<sup>35)</sup>ように、粉末 X 線回折と一緒に用いることによって表りのある状態分析が可能になる。特に融解・転移・分解などの状態変化温度を知ることができる DTA は有力な手段であって、膨大なチャートが集積されている<sup>35)</sup>。しかし、無機電気材料への応用の例は

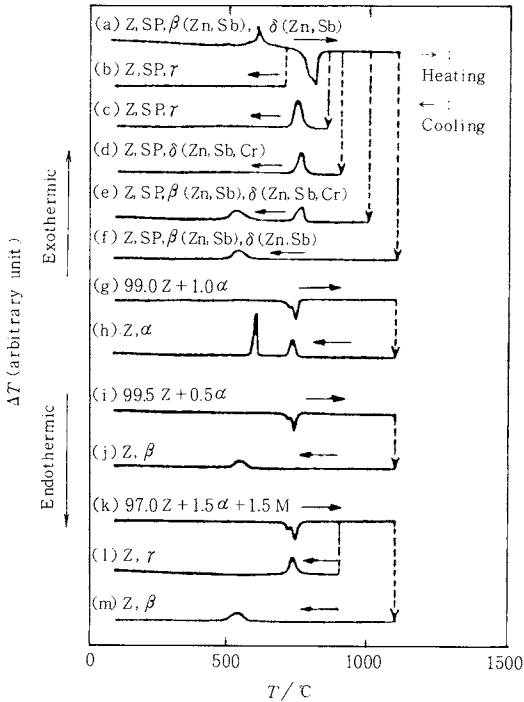


Fig. 14. DTA curves of non-ohmic ZnO ceramics with five additives sintered at 1350°C, and pressed discs of mixtures in the systems ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MnO<sub>2</sub> (a)-(f): Non-ohmic ZnO ceramics with five additives (g)-(m): Pressed discs of mixtures in the systems ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MnO<sub>2</sub> (mol.%)  
 Z: ZnO; SP: Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> spinel; β(Zn,Sb): β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Zn and Sb; δ(Zn,Sb): δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Zn and Sb, δ(Zn,Sb,Cr): δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Zn, Sb and Cr; γ: γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; α: α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M: MnO<sub>2</sub>. The ordinate, ΔT, is the temperature difference.

少なく、バリスター（非直線抵抗体）の一つである ZnO セラミックスへの熱処理効果を DTA で求めた貴重な実例を Fig. 14 に示す<sup>36)</sup>。ZnO に添加された Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の加熱と冷却による相変化などを現わしている。特異的な吸熱および発熱ピークが認められる。これらの相変化や微細構造の変化がバリスターの非直線定数 α と関係づけられて考察された<sup>36)</sup>。

### 9. 有機電子材料と TG

有機電気材料の場合とは異なり、長期間の熱安定性をうんぬんすることは少なく、また分析的手段として用いられる。半導体封止樹脂等用のポリイミドにおける閉環反応性が TG で検討された例を Fig. 15 に示す<sup>37)</sup>。実線はイミド化反応における第一段階反応を、破線は第二段階反応をそれぞれ示し、脱水による重量減少量は最終的に理論脱水量に近くなる。このような方法によって各種のポリアミド酸の反応性を検討した。

次に、TG による熱分解データからアレニウスプロットによる活性化エネルギーを求めてジアミンの構造の相違による耐熱性の優劣が比較された。エポキシプリント配線基板（以下 PCB と略す）のガラス繊維含有量をモニターするのに TG が常用されている<sup>19)</sup>。ここでは空气中でエポキシ樹脂が完全に分解され、ガラス繊維のみが残る。

次にエポキシ PCB における湿気の影響は望ましくないので、その量は TG によって鋭敏に検出される<sup>19)</sup>。窒素ガス中で加熱すると、T<sub>g</sub> 近傍で水分の損失が発生して 100°C 近くで減量は一定になり、水分が 1.2% となった。またポリエステル PCB の重量分析にも応用された。すなわち炭酸カルシウムを含有したポリエステル PCB の TG の例を Fig. 16 に示す<sup>19)</sup>。ここでは 500°C までにポリエステルが分解した後、CaCO<sub>3</sub> が分解し CO<sub>2</sub> を発生する。この重量減から CaCO<sub>3</sub> の配合量を本図のように算出することができ、残りはガラス繊維量となる。類似の方法で PCB 用難燃性ポリエステル（水和アルミナが混入）のポリエステルと水和アルミナ含有量を分析することができる<sup>19)</sup>。これは加熱残が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるために、Al(OH)<sub>3</sub> を逆算することができ、最終的にポリエステル含有量が算出される。

なおエレクトロニクス用にシーリングガラスが使用されるが、これはガラスの輸送を良くするために有機のベヒクルが添加されている。これは完全に揮発しなければならない<sup>19)</sup>。このプロセスを特長づけるために、TG が応用されその含有量と 250°C までに起きる完全な分解（ガラスの転移温度は 340°C である）が確認された。

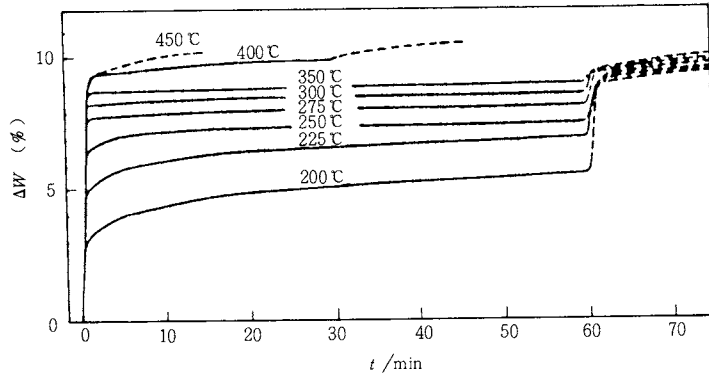


Fig. 15. Weight loss ( $\Delta W$ ) of an aromatic polyamic acid during its imidization reaction.

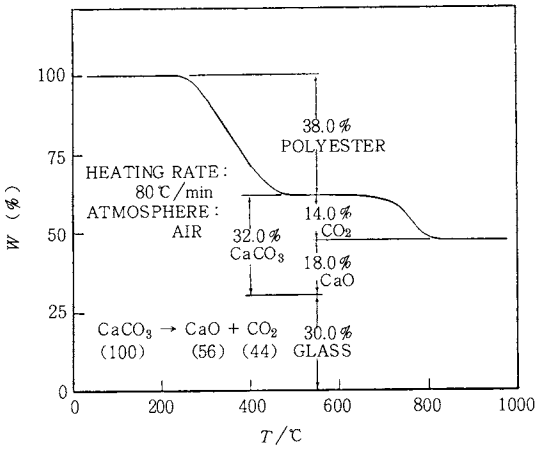


Fig. 16. Analysis of carbonate filled polyester PCB by TG. The ordinate is the weight.

10. 有機電子材料とDSC

近来有機電子材料の評価や管理へのDSCの応用は目覚ましく、ここでその全体を網らすることは不可能であり、文献等で目立ったものに限定する。ICデバイスのフォトレジストのUV照射や加熱した試料のDSC測定によって $T_g$ の変化や感光剤の分解等が検討され<sup>38)</sup>、このような光重合反応を直接モニタすることができるDSC装置も開発された<sup>39)</sup>。電子線感応型レジスト薄膜のDSC測定から基板との間に生じた残留応力の緩和が見出され<sup>40)</sup>、またそのようなレジストの加熱後の冷却速度依存性がFig. 17のように示されてエンタルピー緩和と溶解性の関係が評価された<sup>41)</sup>。

PCB用エポキシプリプレグの架橋とか加速劣化による品質の変化のチェックにも適用され、後者の場合 $T_g$ の上昇等がFig. 18に明りょうに認められる<sup>38)</sup>。PCBの

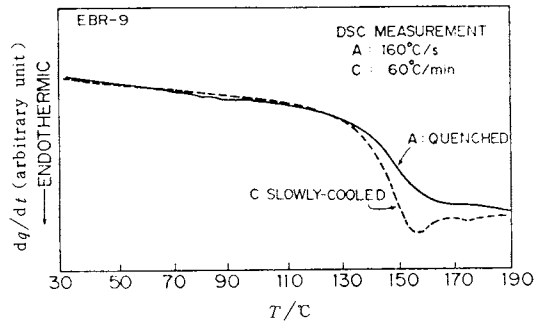


Fig. 17. DSC curves for a highly sensitized electron-beam resist obtained at heating rate of 10°C/min. A: specimen quenched to 20°C from 180°C; C: specimen cooled slowly

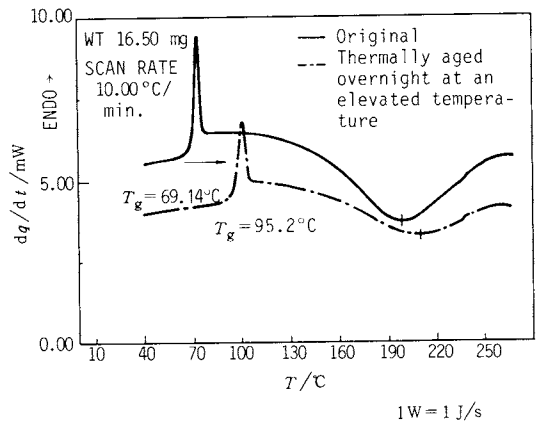


Fig. 18. DSC curves for epoxy prepreg available for PCB, subjected to accelerated thermal aging.

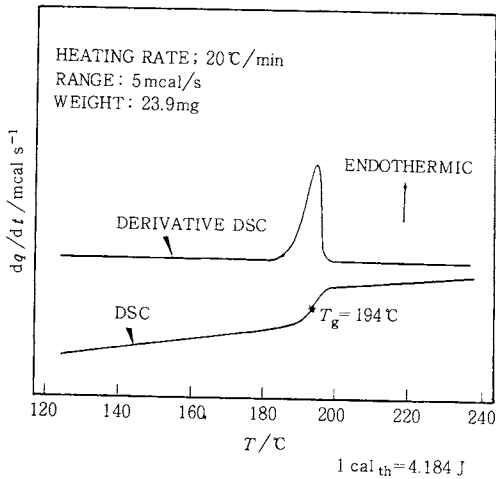


Fig. 19. Determination of glass transition of poly-sulfone PCB using derivative DSC.

$T_g$ はDSCのグラフ上で不明りょうな場合があるので、その第一次導函数のグラフを同時に作成するとよい。一例をポリスルホンPCBの例でFig. 19に示す<sup>19)</sup>。他にエポキシPCBやフレキシブルPCBの例もある<sup>19)</sup>。

液晶ではその転移温度範囲が実用上も重要であって、DSCが常用されており、多数の例がある<sup>41,42)</sup>。

はんだガラスのキャラクタリゼーションにも用いられた<sup>19)</sup>。

航空宇宙材などに用いられている炭素繊維強化プラスチックのモールド時、型の相違がその成型品の $T_g$ に影響することが見出され<sup>43)</sup>、また一般にDSCがその製造条件の維持と品質管理に用いられている<sup>44)</sup>。OA機器やコンピュータなどに用いられる発泡プラスチックのうち、低密度ポリエチレン発泡体における発泡プロセスがDSCでフォローされた<sup>19)</sup>、電子部品用に使用される帯電防止プラスチック(ナイロン6)の中の帯電防止剤の定量も行なわれた<sup>19)</sup>。

### 11. 有機電子材料とTMA

TMAはPCBなどの熱膨脹率を測定するのによく用いられ、エポキシPCBを加熱/冷却後再加熱によるTMAで正確にその熱膨脹率が求められた<sup>38)</sup>。

またPCBの離層温度や離層時間を求める手法も開発されてPCBの評価や管理に用いられた<sup>45)</sup>。ポリエステルやエポキシ系封止樹脂をIC部品に適用する場合に、その熱膨脹率の大きさがその部品と整合することが要求される。したがってTMAの測定は極めて重要であり、ポリエステルの例がある<sup>19)</sup>。その他のモードのTMAの応用についてはここでは省略する。

### 12. 有機電子材料とTSC

発光ダイオード(LED)封止用のポリアミド樹脂硬化エポキシ樹脂の温湿度処理(70°C, 91% RH, 1,000時間)前後におけるTSCの測定結果をFig. 20に示す<sup>6)</sup>。いずれのピークも双極子緩和に起因し、この劣化とともにピーク1( $P_1$ )は減少するの、ピーク2( $P_2$ )は増大する。そして赤外吸収スペクトルより求めた水酸基やカルボニル基の吸収の変化と関係づけられた。また電子デバイスの封止樹脂としてエポキシ樹脂が用いられるが、それに含まれる微量のイオン性不純物が問題となっている。そこで硬化剤の異なるエポキシ樹脂のTSCから求めた放電電荷量とこれらを用いたトランジスタの高温逆バイアス試験後の漏れ電流増加率との間に定性的に良い相関関

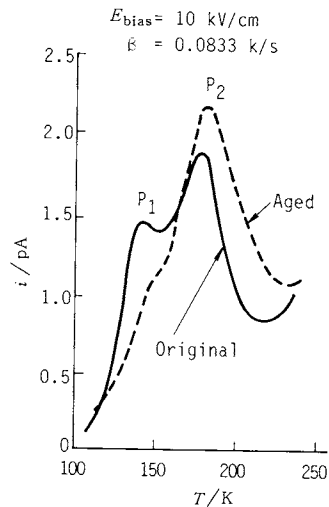


Fig. 20. TSC curves of polyamide cured epoxy resin, subjected to heat/humidity treatment.

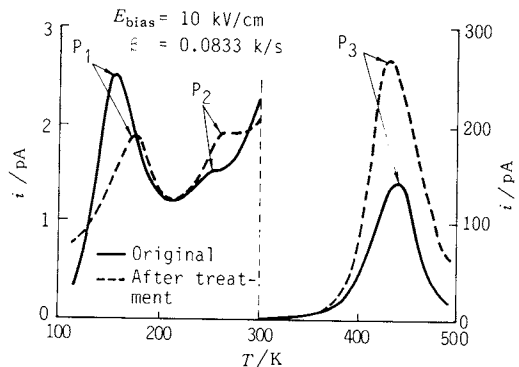


Fig. 21. TSC curves of polyimide resin, subjected to heat/humidity treatment.



係が求められた<sup>5)</sup>。

最後にエレクトロニクスに対するポリイミド樹脂の応用は増大しており、上記のエポキシ樹脂と同様の処理前後のTSCが測定されその結果をFig.21に示す<sup>5)</sup>。いずれのピークも双極子緩和に起因し、処理の前後でそれぞれ変化している。

### 13. 無機電子材料とDTA

エレクトロニクスセラミックスに対する応用の例を挙げると、ICチップのハンダ成分の決定<sup>46)</sup>や液相焼結助剤の探索(例えば、ZnS系、 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_8$ - $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_8$ 系など)などがある<sup>35)</sup>。オプトエレクトロニクス材料として有望な $LiNbO_3$ のキュリー温度がDTAを利用して求められた<sup>46)</sup>。薄膜のキャラクタリゼーションも重要性が急増していて、Fig.22にアモルファスSe薄膜のDTAを示す<sup>46)</sup>。40℃のピークは $T_g$ 、100~150℃の大きなピークは結晶化、220℃付近の吸熱ピークは融解にそれぞれ相当する。なおDTAによって粉体の活性と内部エネルギーの増大や固液系の反応過程も検討されている<sup>46)</sup>。

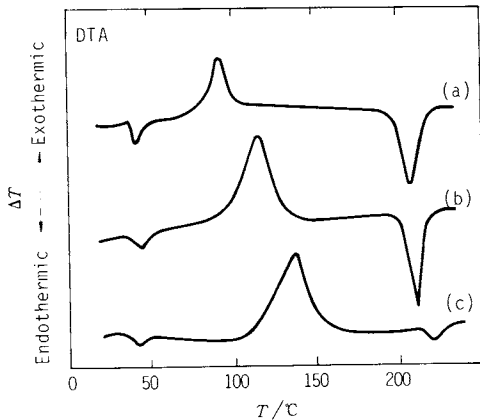


Fig. 22. DTA curves of amorphous Se thin films. (a) substrate alone (b) thin film stripped off from substrate (a) (c) specimen powdered amorphous Se quenched its molten state

### 14. おわりに

本解説では既に熱分析関係の成書<sup>1~4)</sup>に記載されている例を除外して、国内外の関係の技術論文から電気および電子材料に関係した熱分析の実際例を蒐集した。電気および電子材料はそれに対する要求が他の分野の材料と若干異なるために、熱分析の応用の仕方の特異性が見出されることがあるが、本質的には熱分析の手法や技

術的解析は同じであると考えてよい。しかし、いろいろな熱分析の手法を巧妙に駆使することによって、少量の試料で迅速に極めて重要な評価や工程管理および品質管理が可能であり、熱分析機器の価格の低下や自動化と相まってその使用はますますルーチン化と思われる。この解説がそのような技術的進歩の展開に少しでも参考になれば幸いである。最後に筆者らの執筆に対して便宜を与えられた(株)東レリサーチセンター十時稔氏および(株)パーキンエルマージャパンにお礼を申し上げる。

なお、本文中の1 cal は4.184 Jである。

### 引用文献

- 1) 日本熱測定学会編, 熱分析の基礎と応用 (株)科学技術社(1985)
- 2) 経営開発センター出版部, 各種熱分析技術の基礎応用と測定データ集, 工業情報センター出版部(1985)
- 3) 神戸博太郎編, 熱分析, 講談社(1975)
- 4) 十時 稔, 高分子データハンドブック(高分子学会編), 培風館(1986), 684
- 5) 絶縁材料の熱刺激電流と空間電荷調査専門委員会, 電気学会技術報告(Ⅱ部), No.194(1985)
- 6) 小沢丈夫, ふんせき, 186(1987)
- 7) 絶縁材料耐熱性試験法常置専門委員会, 電気学会技術報告(Ⅰ部), No.121(1977)
- 8) 絶縁材料耐熱性試験法調査専門委員会, 電気学会技術報告(Ⅱ部), No.134(1982)
- 9) 卜部恭一, 金子 剛, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-81-22(1981)
- 10) 須納瀬 司, 金子 剛, 熱測定 **10**, 66(1983)
- 11) 佐藤健一, 谷井 剛, 三井久安, 吉田 宏, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-85-24(1985)
- 12) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881(1965)
- 13) 坪根嘉房, 宮崎治雄, 押山 孜, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-85-23(1985)
- 14) 長田慶子, 宮本文行, 渡辺忠勝, 渋谷義一, 第21回熱測定討論会講演要旨集I102A(1985)
- 15) 長田慶子, 宮本文行, 渡辺忠勝, 渋谷義一, 第22回熱測定討論会講演要旨集E203(1986)
- 16) 長田慶子, 渡辺忠勝, 宮本文行, 中島博行, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-85-25(1985)
- 17) M. Duval, H. St-Onge, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-14**, 264(1979)
- 18) 関口 武, 並木幸彦, 昭和電線電纜レビュー, **35**, 89(1985)
- 19) W. P. Brennan, R. B. Cassel, Perkin-Elmer Thermal Analysis Application Study, **1978**, No. 25
- 20) R. A. Weiss, S. H. Shaw, M. T. Shaw, Proc. 16th Electrical/Electronics Insulation Con-

- ference, CH1952-1/83/0000-0003 (1983)
- 21) J. A. Hassell, G. R. Hattery, M. M. Epstein, Proc. 17th Electrical/Electronics Insulation Conference, 2 (1985)
- 22) 安福幸雄, 石岡康昭, 高分子論文集 **42**, 121 (1985)
- 23) T. Umemura, K. Akiyama, D. Couderc, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-21**, 137 (1986)
- 24) H. E. Bair, G. E. Johnson, *Analytical Calorimetry*, Vol. 4, 219 (1977)
- 25) 宮本文行, 長田慶子, 岡 誠次, 中島博行, 第22回熱測定討論会講演要旨集 E 202 (1986)
- 26) T. O. Rouse, Conference Record 1978 IEEE International Symposium Electrical Insulation, CH/1287-2/78/0000-0250 (1978)
- 27) S. Yasufuku, *Sekiyu Gakkaishi* **27**, 525 (1984)
- 28) 安福幸雄, 熱測定 **12**, 161 (1985)
- 29) S. Yasufuku, *Sekiyu Gakkaishi* **28**, 485 (1985)
- 30) S. Yasufuku, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-17**, 466 (1982)
- 31) 金子 剛, 小沢丈夫, 電気学会論文誌 **97-A**, 33 (1977)
- 32) 電気学会絶縁材料耐熱性短時間試験方法調査専門委員会資料, 7-1 (1987)
- 33) R. K. Khattak, E. E. Woods, Proc. 14th Electrical/Electronics Insulation Conference, 79CH1510-7/79/0000-0123 (1979)
- 34) 加藤貞二, 熱測定 **11**, 7 (1984)
- 35) 逸見 博, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 熱測定 **13**, 81 (1986)
- 36) M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 1439 (1979)
- 37) 沼田俊一, 藤崎康二, 金城徳幸, 向井淳二, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-81-78 (1981)
- 38) M. P. DiVito, W. P. Brennan, C. J. Williams, B. Cassel, Perkin-Elmer Applications of Thermal Analysis in the Electronics & Semiconductor Industries, **1986**, No. 1122
- 39) J. E. Moore, S. H. Schroeter, A. R. Shultz, L. D. Stang, "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers" (S. S. Labana ed.) Amer. Chem. Soc. (1976), p. 93
- 40) 野牧辰夫, 重光文明, 第22回熱測定討論会講演要旨集 D 314 (1986)
- 41) P. C. Jain, S. R. S. Kafle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **129**, 199 (1985)
- 42) 国久和子, 文献 2), p. 253
- 43) 大橋秀樹, 老沼 巖, 東芝レビュー **41**, 108 (1986)
- 44) 十時 稔, 高分子・複合材料への応用, 第15回熱測定講習会資料 (1987)
- 45) Y. E. Araktingi, J. Feinberg, M. Plunkett, G. Roth, Proc. 16th Electrical/Electronics Insulation Conference, CH1952-1/83/0000-0003 (1983)
- 46) 桜井 修, 木枝鴨夫, 水谷惟恭, セラミックス **20**, 1030 (1985)

## 入 会 案 内

日本熱測定学会では、(i) 会誌「熱測定」の発行(年4回)、(ii) 熱測定討論会の開催(年1回)、(iii) 「熱測定の進歩」の発行(年1回)、(iv) 熱測定講習会の開催(年1~2回)、(v) 熱測定ワークショップの開催(年1~2回)、(vi) 各国の熱測定学会および国際学術組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)との交流を事業として行ってお

りますほか、BCT 情報収集作業グループ、熱測定応用研究グループ、熱力学データベース作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますので御利用下さい。

会 費 (会計年度は10月1日より翌年9月30日)

正 会 員(個人) 年額 3,000 円

維持会員(法人) " 20,000 円(1万円)以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区本郷 3-32-5 本郷ハイツ 501 号

電話 03-815-8514 振替東京 9-110303