

工業技術院大阪工業技術試験所

山中 裕

### 電気的性質のプロローグ

光学用ガラスがガラスとして目立つのに対して、電気的用途に用いられるガラスは縁の下に隠れていることが多い。というのも、デバイスの主たる機能を担う場合が少ないからである。それでも縁の下の力持ちとしてエレクトロニクス産業の発展と共に数多く利用されてきた原因には、ガラスの絶縁性、誘電性といった電磁氣的性質だけでなく、透明性、熱的安定性、化学的安定性などの物性の総合的な優秀さが挙げられる。更に、熱膨張係数のマッチングなどにみられる物性の調整の容易さ、成形性などが材料としての優位さを保っている。

### 電気が流れる

物質はその導電率の大きさによって、導体、半導体、絶縁体に分けられる。また、その電荷担体の種類によって、電子伝導体、イオン伝導体、電子とイオンの両方が寄与する混合伝導体という分類もなされる。

すべての物質は電子や原子核という荷電粒子から成り立っているので電気を流してもよさそうに思えるが、局所的に束縛されていて動けなければ電流としては取り出せない。

単独の原子では飛び飛びの値しかとれなかった電子のエネルギーが、原子が集まってくることによって実質的にはほぼ連続したエネルギー帯（バンド）を形成する。そして、各バンドへの電子の詰まり具合及びバンド間のギャップの大きさで、電子の動きやすさが大きく異なってくる。

### 電子の動き

この価電子帯、伝導帯、不純物準位などのエネ

ルギー帯理論で金属、半導体、絶縁体の説明はできるが、実際の酸化物などではホッピング機構なども考えられている。

イオン結晶的な絶縁体や半導体の伝導帯における電子は、伝導帯の底付近に存在してその電荷によってまわりの格子を歪ませる。自らの引き起こした格子歪による電気分極と相互作用して、電子はエネルギーを下げ安定化する。この電子と電気分極を伴う格子歪との複合粒子がポーラロンと呼ばれているもので、イオン結晶中の電子は電気分極も伴って移動していく。

格子歪の広がり方が結晶の単位胞より大きい場合は伝導電子としても表わせるが、単位胞より小さなスモールポーラロンでは結晶全体にまたがる平均化されたポテンシャルという考えは適用できなくなり、帯理論も通用しなくなる。

### 電子伝導性ガラス

電子伝導を示すガラスは、金属ガラス、有機ガラスなどを除くと遷移金属酸化物系ガラスとカルコゲナイド系ガラスに大きく分けられる。遷移金属酸化物系ガラスでは、低原子価と高原子価のイオンが酸素を介して電子をやりとりするホッピング機構が考えられている。カルコゲナイド系ガラスでは、価電子帯と伝導帯の間に状態密度のギャップがあるのではなく移動度にギャップがあるタイプの電子伝導と説明されている。

その他、四面体構造をとる共有結合的なアモルファス物質などでも別の伝導機構が考えられており、伝導率の温度依存性にそれぞれの特徴が現れてくる。

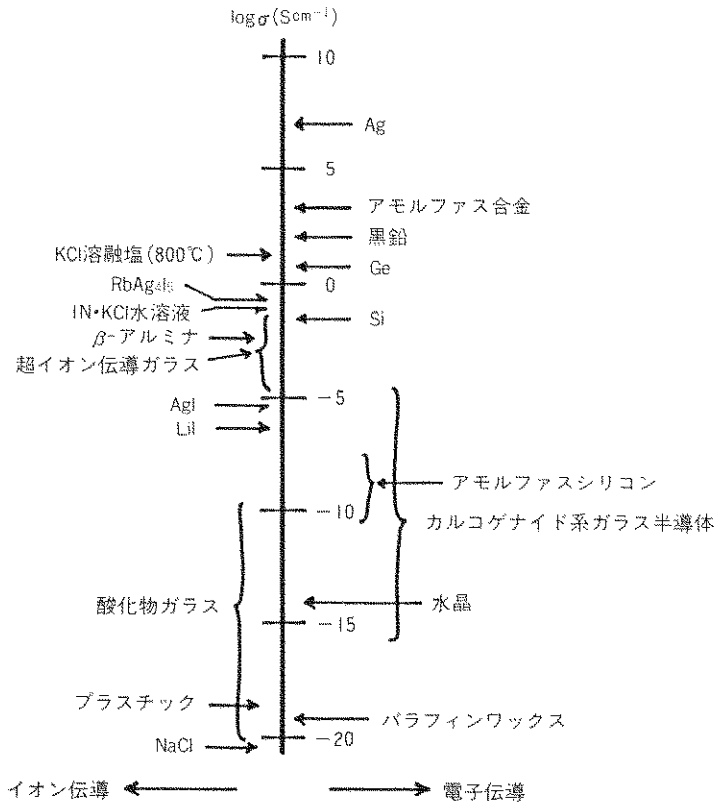


図1 種々の物質の電気伝導度 (25°C) (南らによるまとめ)

### イオンの動き

イオンの移動を考えるとときには電解質の水溶液が思い出されるが、固体中ではイオンが束縛されていて液体中ほど自由には動けない。ところが、格子欠陥などがあると固体中でもイオンが比較的自由に移動でき、融点より低い温度でもイオン導電率の高い物質が存在する。これが固体電解質とか超イオン伝導体と呼ばれているもので、結晶では一次元トンネル構造、二次元層状構造、三次元網目構造など骨格中の特定の空間をイオンが移動するタイプ、イオンサイトの数がイオン数より多いためイオンが位置を簡単に移動できる平均構造を利用したタイプ、不純物導入による空格子点や格子間イオンを利用するタイプなどがある。

### イオン伝導性ガラス

ガラスの場合、特定の空間を確保するのは困難

だが、結晶の欠陥という見方をすれば欠陥のかたまりみたいなものなので、適当なイオンを使うと高いイオン導電率を示しうる。通常はアルカリ金属、銀、銅、タリウムなどの1価のカチオンが最も導電率に寄与する。したがって、一般的な酸化ガラスでは、アルカリイオンの挙動によって電気的性質が支配されている。

### 誘電現象

直流ではほとんど電気が流れない絶縁体でも、電場がかかると正負の電荷が変位して電気分極が生じる。この電気変位（電束密度）と電場を結びつけるテンソル量が誘電率であるが、真空の誘電率との比で表わした比誘電率を等方性としてスカラー量にしたものを単に誘電率と呼ぶことも多い。

電気分極（誘電分極）には、電子分極、イオン分極、配向分極、界面分極の4つの機構がある。

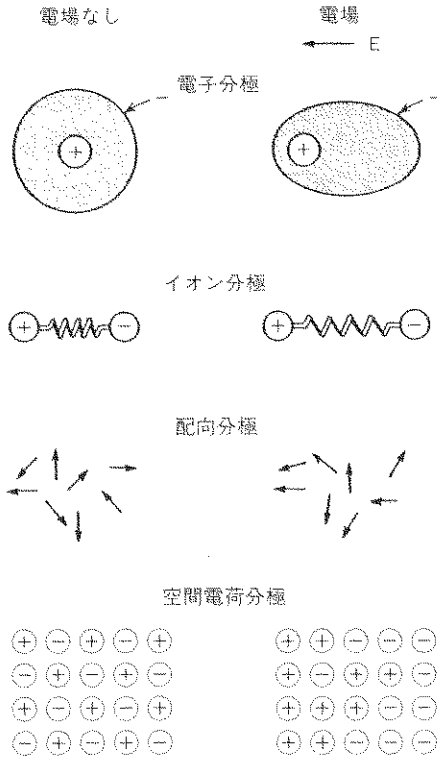


図2 固体中の分極原因。(W.D.Kingeryによる)

分極に要する時間があるため、交流電界では誘電損失が起こる。普通のガラスでは、アルカリイオンの移動に伴う誘電分極による誘電緩和が主である。

#### アルカリ、アルカリ、無アルカリ、...

ガラスの電気的性質は、もちろん骨格構造によって支配されている。しかし、実際の物性は移動する電荷担体によるものなので、特に普通の酸化物ガラスではアルカリイオンの挙動が注目される。

古くから知られている現象に、混合アルカリ効果がある。2種類以上の1価イオンが存在すると単独で存在する場合より導電率が著しく減少する現象のことである。

また、イオンの移動度が拡散係数に比例するという考えからのアプローチもある。イオン導電率はイオン数、電荷及び移動度の積で表わされるの

で、導電率と拡散係数の間にはNernst-Einsteinの式と呼ばれる関係が成り立つとされている。しかし、トレーサー実験から求めた拡散係数と導電率から計算した拡散係数とは必ずしも一致しない。これらの比はHaven比と呼ばれ、伝導機構の考察に用いられている。

実用面では、例えば導電膜コーティングの基板ガラスにアルカリが含まれているとピンホールの発生の原因になったりする。絶縁性の低下、誘電損失の増大などが面倒な問題となる場合は、アルカリを含まないガラスが用いられる。シリカガラスはその中でも特に優秀な性質を持っている。