

# シュウ酸バリウムチタニル熱分解過程の検討

## Study of Thermal Decomposition Process of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate

堀口 睦乃<sup>\*</sup>, 塩谷 匠, 森 充玄

Mutsuno HORIGUCHI<sup>\*</sup>, Takumi SHIOYA and Mitsuharu MORI

シュウ酸バリウムチタニルの熱分解過程を TG - DTA, TG - MS, TOC, FT - IR, XRD 等の分析を行い検討した。その結果から,既に提案されている有力な熱分解過程機構の説が支持されることを明らかにした。この熱分解過程機構は(1)脱水過程,(2)無水シュウ酸バリウムチタニルの分解および無定形の炭酸バリウムと酸化チタンの生成,(3)脱炭酸を伴うチタン酸バリウムの生成からなる。TOC 分析から得られたシュウ酸バリウムチタニルと無水シュウ酸バリウムチタニルの TOC/BT モル比の値は理論値によく一致した。熱分解試料の IC/BT モル比は無水シュウ酸バリウムチタニルから等モルの炭酸バリウムが生成することを示した。無水シュウ酸バリウムチタニルの熱分解の発熱は CO の燃焼に由来し,自己分解反応と考えられる。チタン酸バリウムの生成段階では,試料内部からの CO<sub>2</sub> の発生により吸熱し,比表面積が増大して 100 ~ 200 の細孔が生じることを確認した。

### 1 緒 言

積層セラミックコンデンサの誘電体材料の主原料であるチタン酸バリウムの製造法は,従来の固相法とともに,シュウ酸塩法による合成も実用化されている。シュウ酸塩法の利点は,原料系に由来する不純物が少なく高品位な製品が得られるとともに,その前駆体であるシュウ酸バリウムチタニルから化学量論的なチタン酸バリウムが得られることである。シュウ酸バリウムチタニルの具体的な製造法は,四塩化チタンと塩化バリウム混合溶液を

シュウ酸溶液に添加しシュウ酸バリウムチタニルを生成させる方法<sup>1)</sup>や,四塩化チタンにシュウ酸溶液を添加した後に塩化バリウム溶液を添加する方法<sup>2)</sup>の他,酢酸バリウム,チタンブトキシド,シュウ酸から生成させる方法<sup>3)</sup>も知られている。シュウ酸バリウムチタニル BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O は熱分解によりチタン酸バリウムを生成するが,熱分解条件はチタン酸バリウムの粒度および焼結性に影響しその結果,物性をも左右する。熱分解過程の機構の仮説は,以下に示すように多く提案されている。

- |  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| 1) BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | BaCO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>                                | BaTiO <sub>3</sub>                                      |
| 2) BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | BaTiOC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                  | BaTiO <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> BaTiO <sub>3</sub> |
| 3) BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | BaTiO <sub>5</sub>  | BaTiO <sub>3</sub>                                      |
| 4) BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | BaTiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 1/2 Ba <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> BaTiO <sub>3</sub> |

これらの報告は熱分析(TG - DTA),X線回折(XRD),赤外線吸収スペクトル(FT - IR)などから検討されているが,完全には解明されていない<sup>4)-10)</sup>。

本報では,更に熱分析 - 質量分析(TG - MS),全有機体炭素量(TOC),比表面積,細孔分布等の分析を行い,熱分解過程の機構の解析を行った。

## 2 実 験

### 2.1 試料

試料は日本化学工業製シュウ酸バリウムチタニルを使用した。試料はモトヤマ製超高速昇温電気炉で各設定温度まで加熱し、熱分解試料とした。

### 2.2 測定

TG - DTA 測定には、セイコーインスツルメンツ製 TG/DTA 6300 を使用した。昇温速度 10 /min, 30 - 900 の範囲を Air 200 mL/min と N<sub>2</sub> 200 mL/min 気流下でそれぞれ測定した。

TG - MS 測定には、リガク製 TG 8120 に Hewlett-Packard 製 HP-G 1530 A (GC 四重極 MS) を連結した装置を使用した。TG 昇温速度は 20 /min, 代用 air と He のそれぞれのキャリアーガスを流量 500 mL/min で測定した。(N<sub>2</sub> (M.W. = 28) が CO (M.W. = 28) と同じ質量数で空気中の大量の窒素と CO が判別できないため、He:O<sub>2</sub> = 80:20 からなる代用 air で測定した。)

TOC 測定には、島津製作所製 TOC 5000 A, TOC - SSM 5000 A を使用した。固体試料を測定するため、従来の TOC 装置に熱分解試料測定装置 SSM を接続した。SSM の TC 炉で試料を 900 に加熱し、CO<sub>2</sub> を発生させて TC (全炭素量) を定量する。IC 炉では試料にリン酸

を添加して 200 に加熱分解し、CO<sub>2</sub> を発生させて IC (無機体炭素量) を定量する。TOC (全有機体炭素量) は TOC = TC - IC から算出する。

FT - IR 測定は、日本分光製 FT/IR - 430 を使用した。透過法と拡散反射法 (DR 法) により測定した。透過法では錠剤を作製し測定した。拡散反射法では真空加熱 1 Torr, 130 で測定した。

XRD の測定は、リガク製 RINT 2400 を使用した。管電圧 40 kv, 管電流 60 mA, 20 - 70° の範囲で /2 測定を行った。

比表面積測定は、島津製作所製 Flowsorb - 2300 で測定した。

SEM 観察は、日立製作所製 S - 4500 で行い撮影した。

細孔分布測定は、カルロ・エルバ社製ポロシメーター 2000 で試料密度を 6 として測定した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 TG - DTA および TG - MS 測定

シュウ酸バリウムチタニル BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O の Air 気流下における TG - DTA 測定結果を Fig. 1 に示した。Fig. 1 の TG - DTA 曲線では、140 で 16% の重量減少と吸熱、350 で 38% の重量減少と発熱、725 で 50.5% の重量減少と吸熱を示した。Fig. 2 に、シュウ

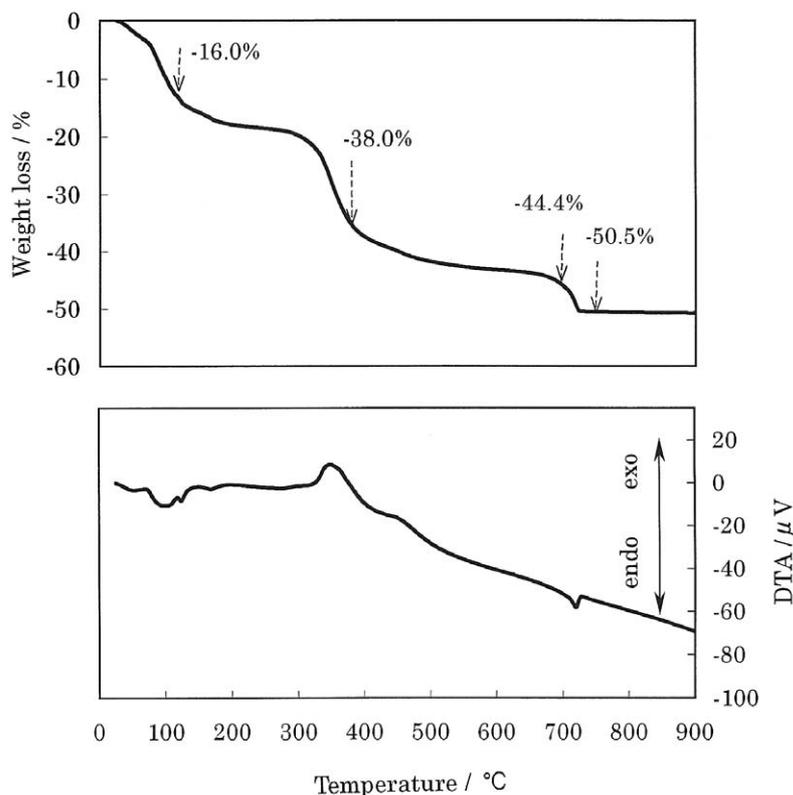


Fig. 1 TG - DTA curves of BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in air.

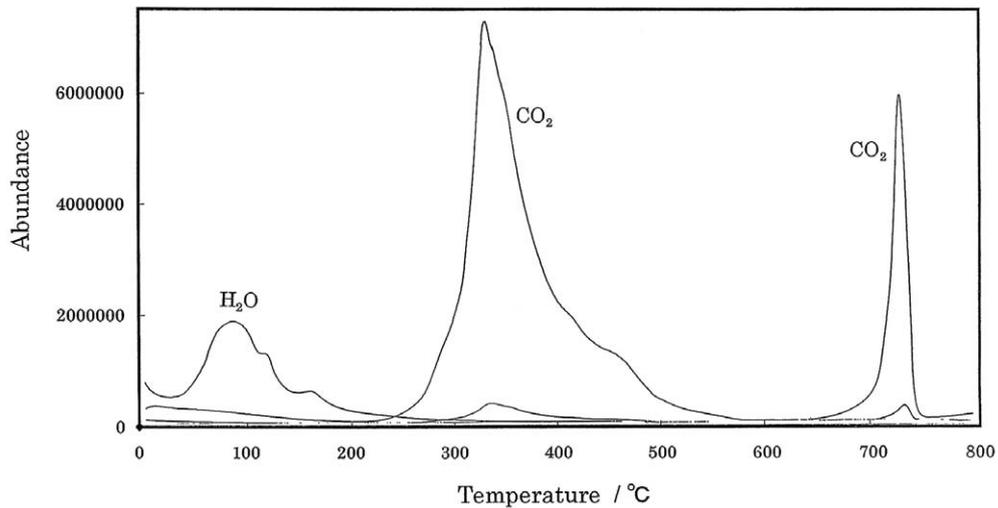


Fig. 2 MS chromatogram of evolved gas from TG of  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in substitute air.

酸バリウムチタニルの代用 Air 気流下でのマスクロマトグラムを示した。Fig. 2 では、140 で水、350 と 725 で  $\text{CO}_2$  の発生が認められた。

この結果、140 では、Fig. 2 の TG - MS から水の発生を確認でき、Fig. 1 の TG 重量減少 16.0 % が  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の水含有理論量 16.0 % と一致し、吸熱することからも、4 水塩が脱離したと考える。この段階を第一段階の分解反応とする。また、350 の重量減少と発熱、 $\text{CO}_2$  の発生は、無水シュウ酸バリウムチタ

ニルの分解に起因すると考えられ、この段階を第二段階の分解反応とする。720 の重量減少と吸熱、 $\text{CO}_2$  の発生は  $\text{BaTiO}_3$  の生成反応が進行するためと予想され、第 3 段階の分解反応とする。

$\text{N}_2$  気流下で測定したシュウ酸バリウムチタニルの TG - DTA 曲線を Fig. 3 に示し、He 気流下で測定した TG - MS イオンクロマトグラムを Fig. 4 に示した。重量減少は Air 気流下と同様の結果であった。DTA は 140 と 720 では吸熱を示し Air 気流下と同様であっ

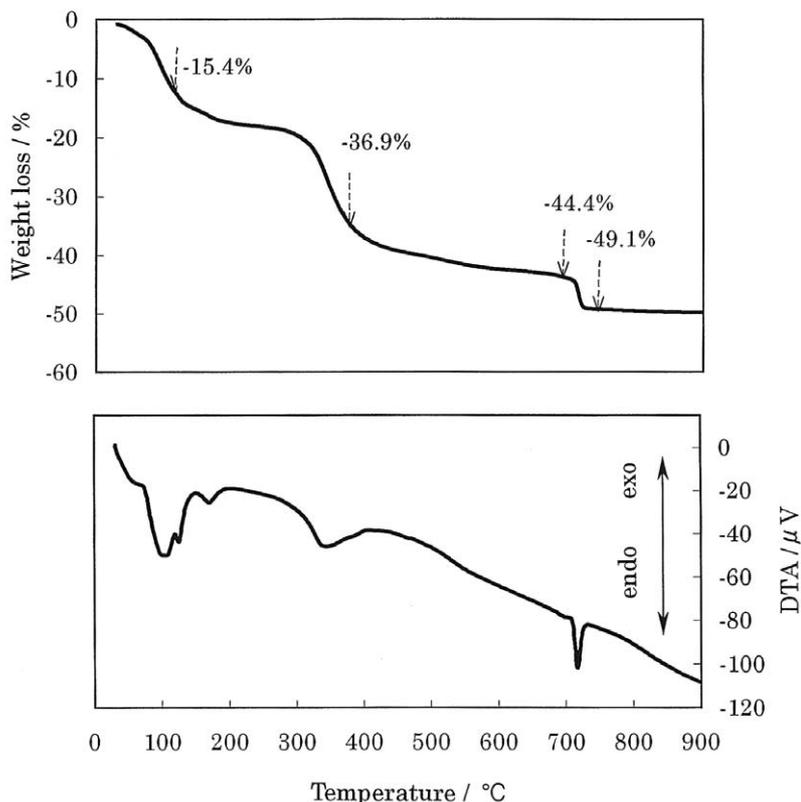


Fig. 3 TG - DTA curves of  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$ .

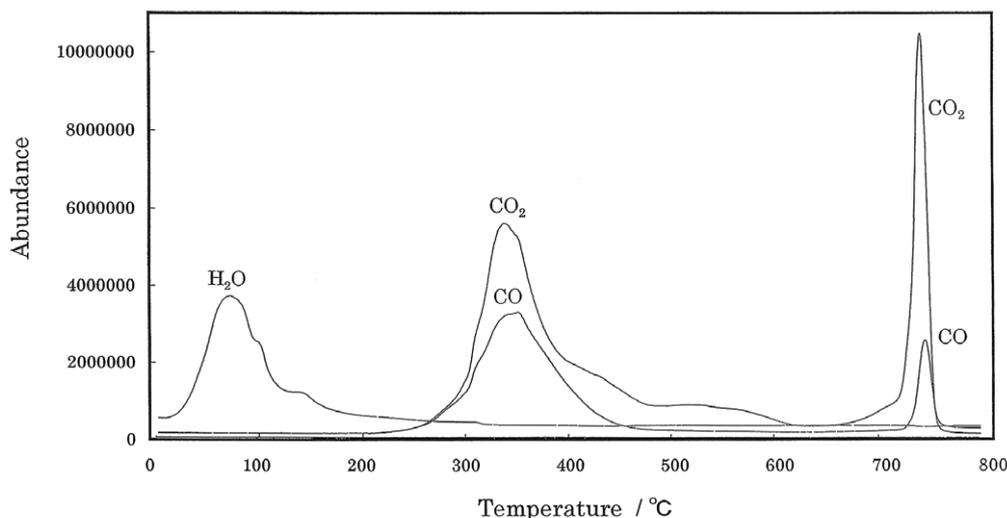


Fig. 4 MS chromatogram of evolved gas from TG of  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in He.

たが、350 °Cでは若干の吸熱を示し、Air 気流中の発熱と異なる結果となった。また、マスキロマトグラムでは、350 °Cと720 °Cで  $\text{CO}_2$  と共に CO の発生が認められた。この結果から、Air 気流下の 350 °Cにおける発熱は、熱分解で発生した CO が酸素と反応し  $\text{CO}_2$  を生成する際の反応熱であると推測できる。また、350 °Cの減量値が Air 気流下と  $\text{N}_2$  気流下で差のないことから、350 °Cの分解反応は酸素を必要としない自己分解反応であると推測した。

### 3.2 TOC 測定

試料の TOC( 全有機体炭素)と IC( 無機体炭素)を測定した結果を、BT( チタン酸バリウム)基準のモル比に換算した。計算式は(1)式、(2)式のとおりで、各試料の強熱減量( Ig - loss : 1200 × 2 時間)の残分を BT とし

て計算する。結果を Fig. 5 に示した。

$$\text{TOC/BT モル比} = \frac{\text{TOC} \times 233.2}{12 \times (1 - \text{Ig-loss})} \quad (1)$$

$$\text{IC/BT モル比} = \frac{\text{IC} \times 233.2}{12 \times (1 - \text{Ig-loss})} \quad (2)$$

シュウ酸バリウムチタニル  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は分子中に Ba, Ti 原子を各 1 個、炭素原子 4 個有することから、BT 基準の理論モル比は 4 となる。この理論モル比は水和している水分量には関与しないので無水物に至るまで理論モル比は 4 である。Fig. 5 の結果では、常温から 250 °Cで TOC/BT モル比は 3.8 を示し、理論モル比から 5 % 低い値であるが対応する値であった。TOC/BT

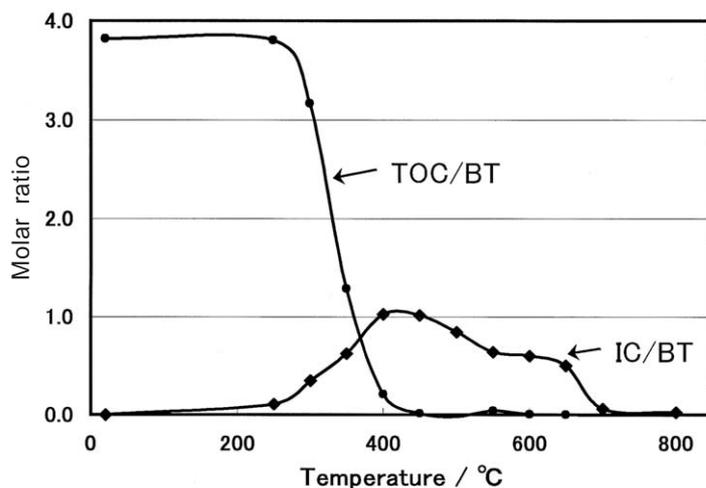


Fig. 5 TOC/BT and IC/BT molar ratio in the decomposition products of barium titanyl oxalate.

モル比は 250 を超えると 3.8 から減少し、450 で 0 となりシュウ酸バリウムチタニルは分解する。その分解と同時に IC/BT モル比は 250 から増加し、400 , 450 で最大値 1 となり、徐々にモル比は低下し、700 で急激に低下し分解した。

以上の結果は、熱分析で示された第二段階の熱分解を説明できる。250 - 400 間の第二段階の熱分解は、無水シュウ酸バリウムチタニルが急激に分解しながら炭酸塩を生成する反応であり、この炭酸塩は炭酸バリウムと考えられ、TOC/BT=4 から IC/BT=1 へ進行することから、 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$   $\text{BaCO}_3$  が成り立つと推測する。

### 3.3 FT - IR 分析

Fig. 6 にシュウ酸バリウムチタニルと熱分解試料の IR スペクトルを示した。Fig. 6 の  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は

$3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1689\text{ cm}^{-1}$ ,  $1418\text{ cm}^{-1}$ ,  $1271\text{ cm}^{-1}$ ,  $813\text{ cm}^{-1}$  に吸収が認められた。 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近は、水の弱い対称、逆対称 OH 伸縮による吸収である。他のピークは、既に報告されているシュウ酸塩のピークと一致し<sup>9), 11) - 12)</sup>, それぞれの帰属は、 $1689\text{ cm}^{-1}$  が  $\text{COO}^-$  の逆対称  $\text{CO}_2^-$  伸縮、 $1418\text{ cm}^{-1}$  が逆対称 CO 伸縮、 $1271\text{ cm}^{-1}$  が対称  $\text{CO}_2^-$  伸縮、 $910\text{ cm}^{-1}$  の弱い吸収が C - C 間伸縮振動で、 $813\text{ cm}^{-1}$  は  $\text{CO}_2^-$  面外変角運動による吸収である。

Fig. 6 の 300 のスペクトルは  $2341\text{ cm}^{-1}$  に鋭く強いピークが現れる以外は  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と同様のパターンであった。この  $2341\text{ cm}^{-1}$  のピークは  $\text{CO}_2$  の非対称伸縮振動の吸収である。この結果は、300 でシュウ酸塩の分解が始まり、分解物である  $\text{CO}_2$  が発生しているが、主成分の構造は変化していないことを示す。Fig. 6 の 450 スペクトルにも  $\text{CO}_2$  は認められ、TG - MS の

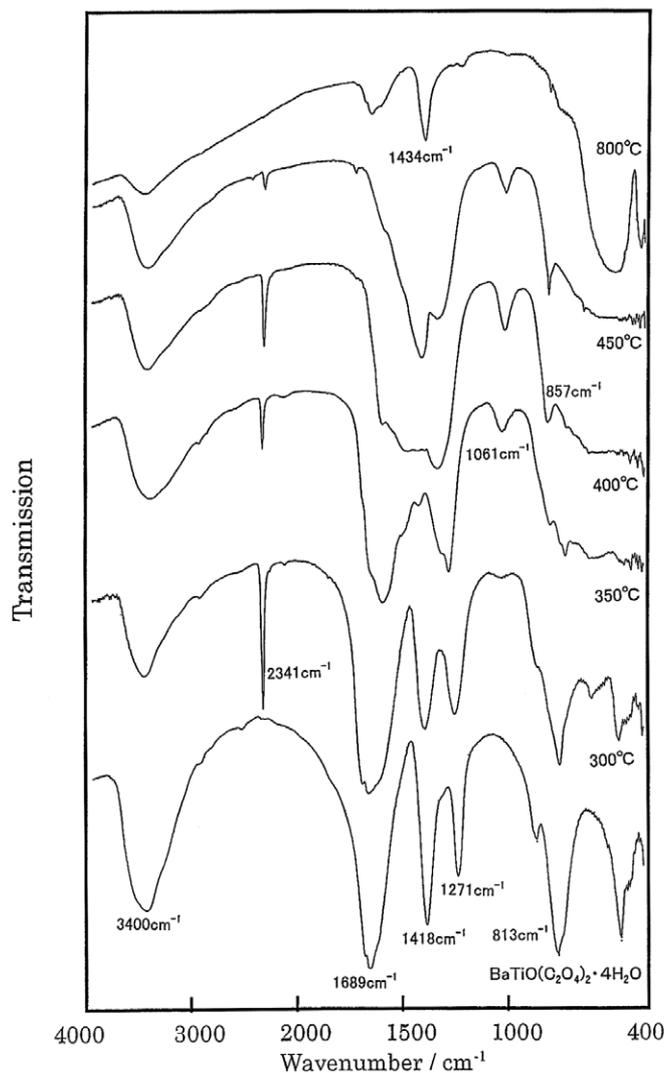


Fig. 6 FT - IR spectra of the decomposition products of barium titanyl oxalate.

結果と一致した。

Fig. 7 に拡散反射法 (DR法) で 450 熱分解試料を測定した結果を示した。Fig. 7 の 130 /1 torr のスペクトルでは、 $3400\text{ cm}^{-1}$  の水の吸収は認められないが、常温常圧で測定した Fig. 7 の 25 /760 torr のスペクトルは  $3400\text{ cm}^{-1}$  の吸収が認められる。この結果は、熱分解試料が常温常圧で水分を吸着することを示し、Fig. 6 の熱分解試料スペクトルに認められた  $3400\text{ cm}^{-1}$  のピークは、水の吸収であり、吸着した水分と推察する。

Fig. 7 の 130 /1 torr スペクトルに認められる  $2341\text{ cm}^{-1}$  のピークは 25 /760 torr と同様のピークであり、熱分解試料に保持されている  $\text{CO}_2$  は 1 torr, 130 では脱離しない強い吸着であった。

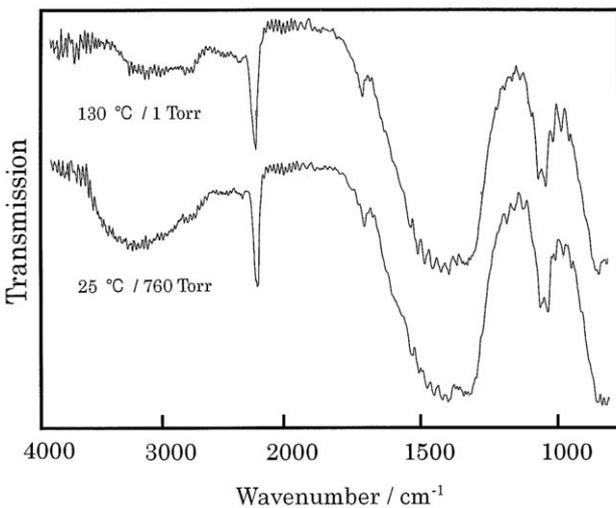


Fig. 7 FT - IR spectra of the decomposition products of barium titanyl oxalate by DR-method.

Fig. 6 の  $350$  ,  $400$  熱分解試料のスペクトルは  $1200 - 1700\text{ cm}^{-1}$  の間のピークが近づくように移動しており  $\text{COO}^-$  の結合状態の変化があることを示唆している。Fig. 6 の 450 では  $1440\text{ cm}^{-1}$  のピークは  $\text{CO}_3^{2-}$  に一致し、 $651\text{ cm}^{-1}$  の吸収は、 $\text{TiO}_2$  の吸収に由来するピークであり、炭酸バリウムと酸化チタンが生成していることを示している。

### 3.4 XRD 分析

Fig. 8 にシュウ酸バリウムチタニルと熱分解試料の X線回折結果を示した。Fig. 8 の  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は複雑であるが再現性の良い図形を示し、久高らによって報告されている化学量論的なシュウ酸塩  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  に一致した。<sup>13)</sup>

Fig. 8 の 250 から 450 熱分解試料まで回折図は無定形を示すが、TOC と FT - IR から炭酸塩が確認されているので、無定形の炭酸バリウムが生成していると推測する。500 から 700 の回折図には炭酸バリウムの弱いピーク (Fig. 8 ) が確認でき、550 から 650 の回折図では酸化チタンと考えられるピーク (Fig. 8 ) がわずかに認められ、700 の回折図ではチタン酸バリウムの非常に強いピーク (Fig. 8 ) が確認できた。

この結果は、熱分析で示された第一段階の分解反応において結晶性をもつチタン酸バリウムチタニルが結晶性を失い無定形化し、第三段階において結晶性のチタン酸バリウムが生成したことを示す。

3.1 から 3.4 節の結果から、熱分解は以下の過程を経て進行すると推測した。

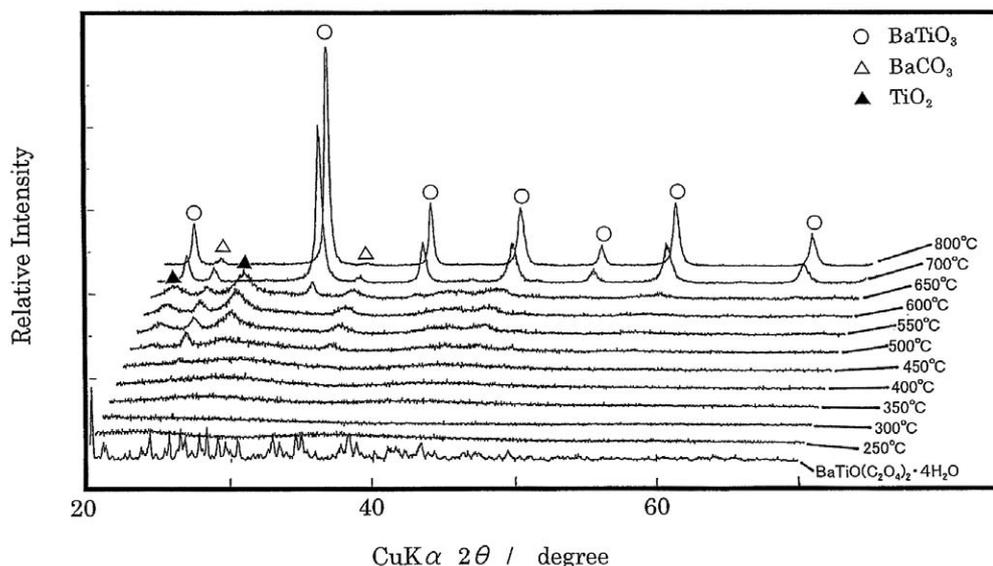
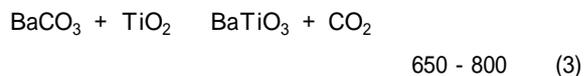
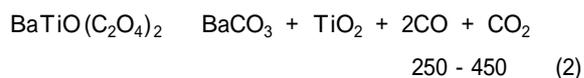


Fig. 8 X-Ray diffraction patterns of the decomposition products of barium titanyl oxalate.



比表面積は常温から 600 °C まで 3 - 5 m<sup>2</sup>/g で、650 °C から増加し始め、700 °C で最大値 18 m<sup>2</sup>/g になった後、800 °C では減少した。500 °C、650 °C、700 °C、800 °C の熱分解試料の SEM 写真を Fig. 10 に示した。500 °C、650 °C では表面に凹凸がなく滑らかであるが、比表面積が最大を示した 700 °C では多数の細孔が確認でき、800 °C では粒成長が認められた。この結果は 700 °C で CO<sub>2</sub> を発生しながら BaTiO<sub>3</sub> を生成する過程で、細孔が生じるかまたは微細な粒子に破壊されていると考えられ、800 °C では粒成長が進行していた。

3.5 比表面積測定, SEM 観察および細孔分布測定  
BET 法による比表面積の測定結果を Fig. 9 に示した。

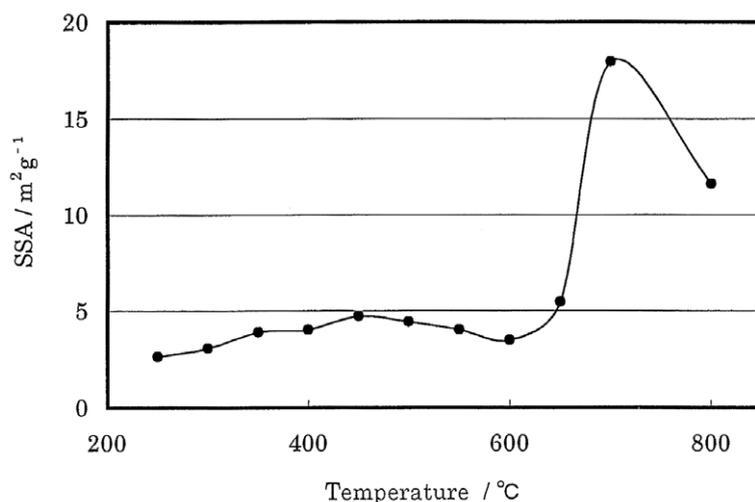


Fig. 9 Specific surface area of the decomposition products barium titanyl oxalate.

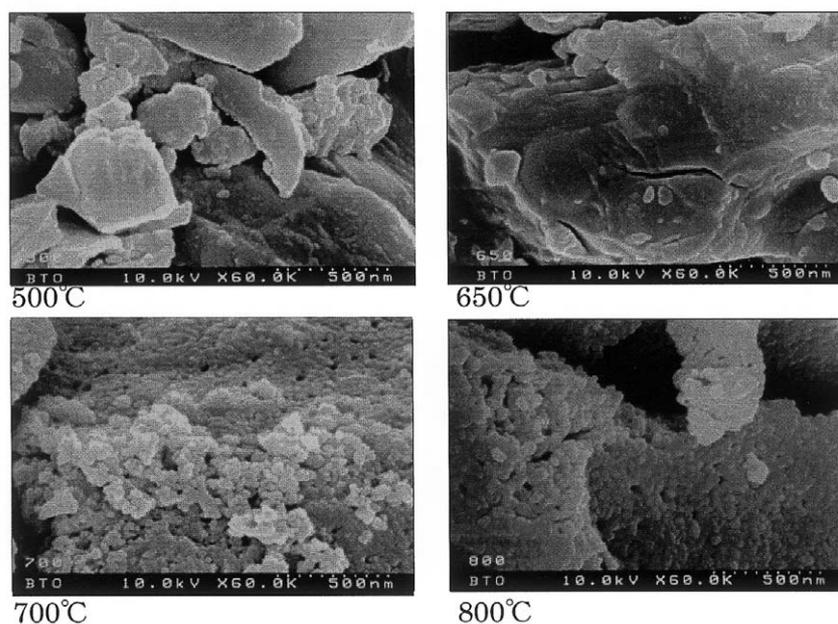


Fig. 10 SEM micrograph of the decomposition products of barium titanyl oxalate.

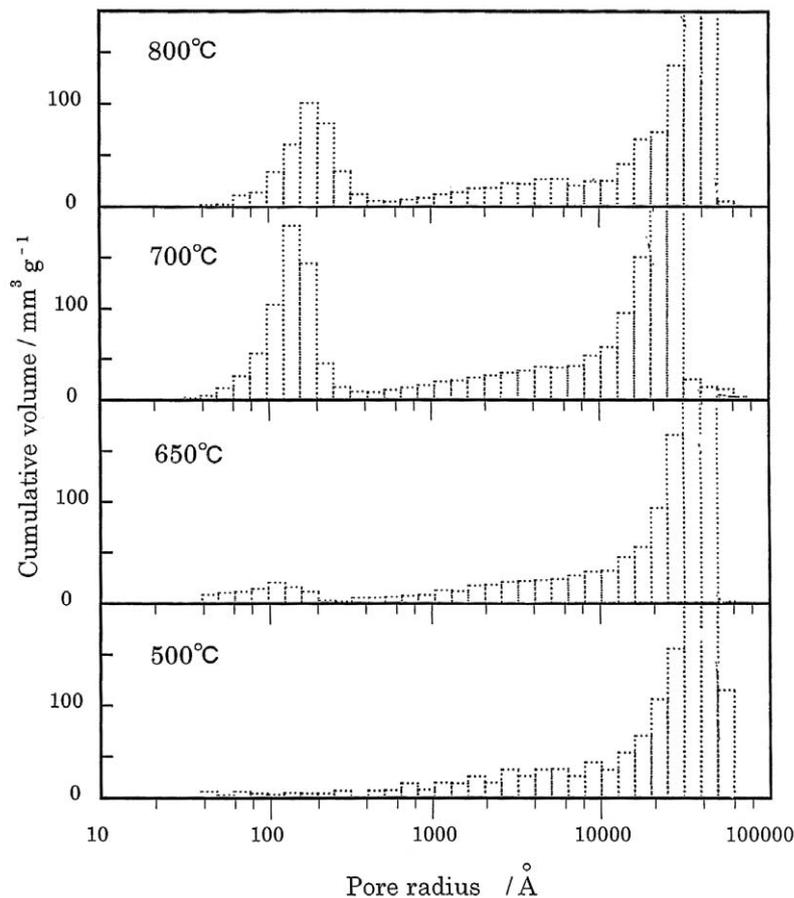


Fig. 11 Pore size distribution of the decomposition products of barium titanyl oxalate.

Table 1 Comparison of specific surface area with BET-method and porosimeter of the decomposition products of barium titanyl oxalate.

Decomposition Temp.	SSA(BET) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	SSA(Porosimeter) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
500°C	4.43	2.13
650°C	5.44	6.71
700°C	17.94	20.91

Fig. 11 にポロシメーターで測定した細孔分布を示した。孔径 10000 - 100000 の大きなピークは、粒子間の空隙に基づくピークである。500 で細孔は認められなかったが、650 では細孔径 200 前後の細孔が僅かに存在し、700 では細孔径の中心が 100 - 200 で、細孔容量は大きく増大した。800 では細孔径中心が 200 に僅かに大きくなり、細孔容量は減少した。800 の細孔径の増大と細孔容量の減少からも比表面積と SEM の結果と同様に粒成長の進行を説明できる。

細孔のモデルを cylindrical としてポロシメーターの結果から比表面積の計算を行った結果を Table 1 に示した。BET 法による比表面積値に近い値であり、700 で急激

に比表面積が増大することを示した。

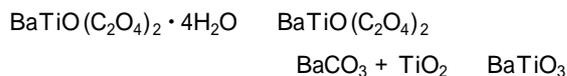
この  $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$  の反応は、DTA の吸熱ピーク、比表面積の急激な増加、細孔の生成から、急激な脱  $\text{CO}_2$  反応で、 $\text{CO}_2$  の発生は試料の内部から起こり、100 - 200 の細孔が生じると推察する。この急激な  $\text{BaTiO}_3$  の生成反応の後に粒成長が始まる。

#### 4 結 論

シュウ酸バリウムチタニルおよび熱分解試料の分析を行い熱分解過程を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 熱分解過程は脱水過程、無水シュウ酸バリウムチタ

ニルの分解および無定形の炭酸バリウムと酸化チタンの生成, 脱炭酸を伴うチタン酸バリウムの生成からなる。



- (2) TOC は試料中の炭素含有量の測定に有効であった。BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O と BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の BT(チタン酸バリウム)を基準とした有機体炭素のモル比 TOC/BT は, 理論値によく一致し, 熱分解試料の無機体炭素のモル比 IC/BT では BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> から等モルの BaCO<sub>3</sub> が生成することを示した。
- (3) TG - MS により, BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の熱分解では CO と CO<sub>2</sub> が発生することを確認でき, 発生する熱は CO の燃焼熱で, この分解は自己分解反応である。
- (4) BaTiO<sub>3</sub> の生成では, 結晶の内部から CO<sub>2</sub> が発生するため, 吸熱し, 急激に比表面積が増大し 100 ~ 200 の細孔が生じた。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり, TG - MS の測定において, 千田サーミック千田哲也氏にご協力いただきました。ここに記して厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) W. S. Clabaugh, E. M. Swiggand, R. Gilchrist, *J. Res. Natl. Bur Stand.* 56, [ 5 ] 289 ( 1956 )
- 2) A. von Hippel, *AFCRL*, 63 ( 1965 )
- 3) H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, [ 10 ] 2795 ( 1996 )
- 4) B. V. Stirzhkov, A. V. Lapitskn, L. G. Vlasov, *Zh. Priklad. Khim.*, 33, 2009 ( 1960 )
- 5) P. K. Gallagher, F. Schrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, [ 12 ] 567 ( 1963 )
- 6) M. N. Swilam, A. M. Gadalla, *J. Brit. Ceram. Soc.*, 174, 159 ( 1975 )
- 7) O. Saburi, *Rep. Murata Mfg., Tech. Lab.*, 6 ( 1961 )
- 8) P. K. Gallagher, F. Schrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, [ 12 ] 644 ( 1965 )
- 9) 飯泉清賢, 藁麦田薫, 久高克也, 窯業協会誌, 92, [ 1 ] 14 ( 1984 )
- 10) 徐健飛, 傅井榮, 林滋生, 菅井幹夫, 中川善兵衛, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, [ 1 ] 27 ( 1999 )
- 11) V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao, A. B. Biswas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 415 ( 1966 )
- 12) J. A. Lercher, C. Colombier, H. Noller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80, 949 ( 1984 )
- 13) K. Kudaka, K. Iizumi, K. Sasaki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61, 1236 ( 1982 )

## Abstract

The thermal decomposition process of barium titanyl oxalate was studied using TG-DTA, TG-MS, TOC, FT-IR, XRD. It was shown clearly that the leading hypothesis of the previously proposed mechanism of thermal decomposition process is supported. The mechanism is shown as follows: (1) dehydration process, (2) decomposition of anhydrous barium titanyl oxalate and formation of amorphous barium carbonate and amorphous titan oxide, (3) crystallization of barium titanate with evolution of CO<sub>2</sub>. The value of the TOC/BT molar ratio by TOC analysis of barium titanyl oxalate and anhydrous barium titanyl oxalate was well in agreement with the calculated value. The IC/BT molar ratio in decomposition products shows clearly that Barium carbonate formed was equivalent molar to Barium titanyl oxalate. The thermal decomposition of anhydrous barium titanyl oxalate can be explained as exothermic reaction based on combustion of CO and self-decomposition reaction. Barium titanate was crystallized with evolution of CO<sub>2</sub> from inside of the sample, endothermic reaction, increase of specific surface area and formation of 100-200 pores.



著者

氏名 堀口 睦乃\*  
Mutsuno HORIGUCHI\*  
所属 電材事業本部  
電材研究部  
回路材料グル-プ



著者

氏名 塩谷 匠  
Takumi SHIOYA  
所属 電材事業本部  
電材研究部  
電子セラミック材料  
グル-プ



著者

氏名 森 充玄  
Mitsuharu MORI  
所属 電材事業本部  
電材研究部  
回路材料グル-プ