

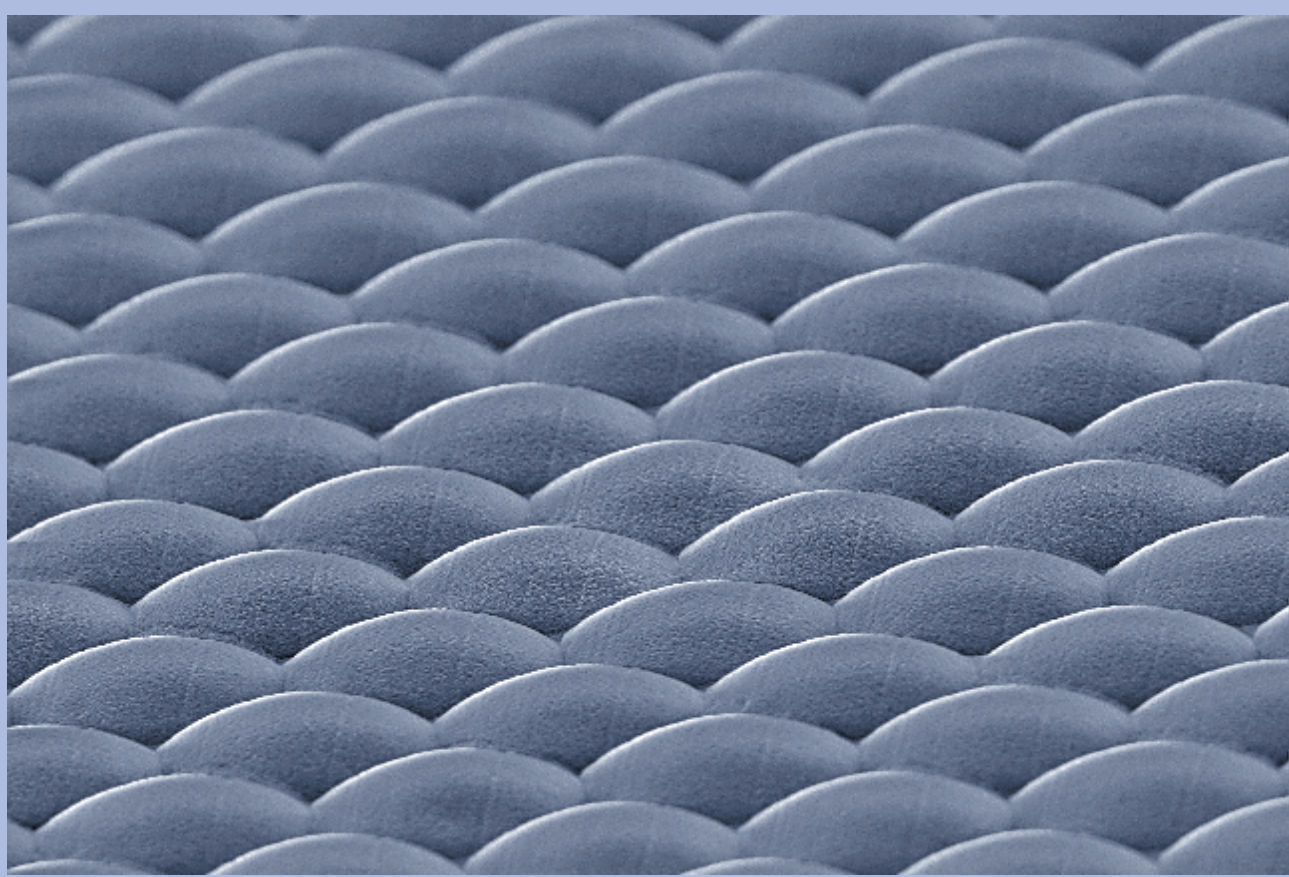
Hitachi Chemical
Technical Report

Hitachi Chemical
Working On Wonders

日立化成

テクニカルレポート

第**54**号 / 2011.9



巻頭言

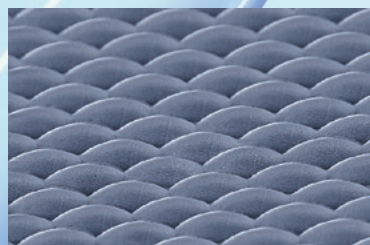
- 日立化成工業の研究開発戦略 4
—時代を拓く優れた技術と製品の開発を通じた社会への貢献—
渡辺 伊津夫 執行役 新事業本部 副本部長 筑波総合研究所 所長

総 説

- サーマルマネジメント材料 6
稲田 禎一 新事業本部 筑波総合研究所
- 最近の粉末冶金技術とその応用製品 13
筒井 唯之 日立粉末冶金株式会社 技術本部

技術レポート

- 高熱伝導金属ベース基板 22
福田 和真 新事業本部 筑波総合研究所
- 耐熱粘着層付フレキシブル放熱基板 24
西村 正人 新事業本部 筑波総合研究所
- ファンモーター用長寿命ヘリカル軸受 26
徳島 秀和 日立粉末冶金株式会社 技術本部
- ターボチャージャ用耐熱材料 28
河田 英昭 日立粉末冶金株式会社 技術本部
- 半導体パッケージ用感光性ソルダーレジストフィルム “FZ シリーズ” 30
名越 俊昌・田中 恵生・吉廻 公博 配線板材料事業部 感光性材料開発部
福住 志津・蔵淵 和彦 新事業本部 筑波総合研究所
- 銅ワイヤパッケージの信頼性と封止材 32
阿部 秀則 機能材料事業本部 電子材料事業部 封止材開発部
- 半導体パッケージ用液状封止材の評価・解析技術 34
鈴木 直也 新事業本部 筑波総合研究所
- ハロゲンフリー高弾性低熱膨張多層材料MCL-E-700G(R) 36
土川 信次 新事業本部 筑波総合研究所
- 耐指紋付与紫外線硬化型ハードコート材 38
中村 武史 機能材料事業本部 樹脂材料事業部 機能性樹脂開発部
- ナノ微粒子交互積層膜の反射防止膜への応用 40
高根 信明 新事業本部 筑波総合研究所



■ 交互積層法により作製した反射防止膜
技術レポート「ナノ微粒子交互積層膜の反射防止膜への応用」(p. 40)

CONTENTS

● Commentary	4
Itsuo Watanabe	

● Thermal Management Materials	6
Teiichi Inada	
● Recent Technology of Powder Metallurgy and Applications	13
Tadayuki Tsutsui	

● Thermally Conductive Metal Substrate	22
Kazumasa Fukuda	
● Thermally Conductive Flexible Substrate with Heat-resistant Adhesive Layer	24
Masato Nishimura	
● Helical-groove Bearing with Long Life for Fan Motors	26
Hidekazu Tokushima	
● Sintered Heat Resistant Material for Turbochargers	28
Hideaki Kawata	
● Photosensitive Solder Resist Film for Semiconductor Package “FZ Series”	30
Toshimasa Nagoshi · Shigeo Tanaka · Kimihiro Yoshizako Shizu Fukuzumi · Kazuhiko Kurafuchi	
● Reliability of Cu Wire Packages and Molding Compounds	32
Hidenori Abe	
● Techniques for Analyzing Underfill Materials for Semiconductor Packages	34
Naoya Suzuki	
● Halogen Free, High Elasticity and Low CTE Multilayer Material 「MCL-E-700G(R)」	36
Shinji Tsuchikawa	
● Anti-Fingerprint UV Curable Hard Coatings	38
Takeshi Nakamura	
● Application of Layer-by-layer Assembled Nanoparticles to Anti-reflection Film	40
Nobuaki Takane	



執行役
新事業本部 副本部長
筑波総合研究所 所長

渡辺 伊津夫

日立化成工業の研究開発戦略 －時代を拓く優れた技術と製品の開発 を通した社会への貢献－

日立化成工業は、1912年(明治45年)に日立製作所において始まった油性ワニス研究を創業とし、1962年に同社から化学部門が独立して設立されました。当社は創業以来、絶縁ワニス、積層板、絶縁ガイシ、カーボンブラシなどの源流製品を発展させて培った、材料技術、プロセス技術、評価技術などの基盤技術を基に新事業・新製品の研究開発を継続して行っています。そしてこれらの基盤技術を融合させるとともに、お客様とのコミュニケーションを充分に活用することによって、「情報通信・ディスプレイ」、「自動車」、「環境・エネルギー」、「ライフサイエンス」の4分野を重点事業領域として事業を展開しています。

特に、お客様とのコミュニケーションの点では、「時代を拓く優れた技術と製品の開発を通して社会に貢献すること」という当社の企業ビジョンの下、前述の幅広い基盤技術と広範な事業領域を組み合わせ、お客様が望む最適材料、最適サービス、最適解を一連のシステムとして提供することを目指すビジネスモデル「マテリアル・システム・ソリューション (Material System Solution, 以下MSS)」と連動した下記の研究開発を推し進めています。

【基盤技術の融合・深耕による新製品創出】

創業以来、多様な技術を融合・深耕することによって、「接着」、「絶縁」、「粘着」、「導電」、「放熱」、「透明」、「耐熱」、「感光」、「微粒子」などの材料技術と、「配合」、「塗工」、「成形」、「表面処理」などのプロセス技術や評価技術を強化し、当社の技術の源泉であるポリマテクノロジー技術に遡って優位性、差別化を発揮する新製品開発と、お客様の価値創造に貢献する当社のビジネスモデル「MSS」に徹し、顧客にソリューションを提供する新製品開発を推進しています。当社の基盤技術を融合した製品開発の例として、「接着」、「絶縁」の機能に「導電」機能を融合した液晶ディスプレイ用回路接続(異方導電)フィルムがあります。この製品は、粘着フィルム技術の半導体用途への展開を図る過程で、見いだされた製品であり、当初は等方性の導電フィルムを狙っていた製品でした。しかし、接着性と導電性がトレードオフの関係にあり、フィルム面内と膜厚方向の導電性が異なるという新しい特性を見いだした結果、従来の「はんだ」技術では困難なミクロンオーダーの微細接続技術を実現する材料として誕生しました。昨年製品化した、液晶ディスプレイの視認性を向上させ、

タッチパネルの衝撃緩和性にも優れた透明層間充填フィルムも、当社がこれまでに培った「接着」、「透明」技術を融合させた製品であり、今後の市場拡大が期待されるタッチパネル用途への展開を推進しています。

【環境・エネルギー分野の研究開発の強化】

当社の売上・利益の牽引役である「情報通信・ディスプレイ」や「自動車」分野は、今後も市場の拡大が見込めるため、引き続き事業の柱として先の当社基盤技術の融合・深耕による新製品開発を推進するほか、今後、大幅な伸びが期待される「環境・エネルギー」分野においても従来以上に注力し、新製品の創出を加速しています。例えば、再生可能エネルギーとして需要が期待されている太陽電池分野では、前述の異方導電フィルムの技術を活かし、タブ線と太陽電池のセル電極を接続する「はんだ」代替用導電フィルムや「耐熱」、「絶縁」の機能を融合した耐熱性絶縁樹脂ペーストを、最近、製品化しています。今後も、太陽電池の変換効率向上に貢献する新製品の開発を進めていきます。また、当社の材料や分析・精製技術を活かした天然物由来材料の開発や社外の研究機関との共同開発を通じた新規コア技術の拡充などによって、「環境・ライフサイエンス」分野で新製品を創出していきます。

【研究開発テーマの早期事業化】

昨年10月に、当社が狙う上記4つの重点事業分野の市場潮流と当社の技術ポテンシャルを勘案して、今後の“伸び筋領域”をテーマとした7つの全社横断の新事業創生プロジェクトを発足させました。また、社長主催の会議によってマーケティングの課題や部門跨りの課題の仕分け、事業部門や製造部門などとの連携強化を促進し、新製品の早期事業化を図っています。

【競争力強化のための知的財産戦略】

以上の研究開発戦略に加え、当社では、知的財産を事業戦略の重要な資産と位置づけ、「事業戦略に対応した有効特許の取得と積極的な活用」という方針に基づき、強固な特許網の構築に努めています。具体的には、前述の当社ビジネスモデル「MSS」の展開する過程で、部材、材料にとどまらず、それを使用するプロセス領域までカバーする特許の取得に努め、その権利化に注力しています。このようにして取得した特許網を、当社の事業戦略と結びつけ、積極的に活用しています。こうした研究開発の成果に関する発明発掘、早期出願・権利化活動を進めてきた結果、今般、パテントリザルト社の発行する「特許の他社牽制力ランキング」において、当社は競合他社と比較して、上位にランクされました。

【おわりに】

私たち日立化成工業は、今後も前述したような研究開発活動を推進することによって、当社の企業ビジョンである「時代を拓く優れた技術と製品の開発を通して社会に貢献すること」の実践に注力し続けたいと考える次第です。

サーマルマネジメント材料

Thermal Management Materials

稲田 禎一 *Teiichi Inada*

新事業本部 筑波総合研究所

地球温暖化から電子機器の発熱、電力不足下の今夏の過ごし方まで、熱エネルギーに関わる難問が山積している。当社は数多くのサーマルマネジメント材料をラインナップしているが、これらを組み合わせて適用することで、これらの問題解決に寄与できないだろうか。本稿では、1)最近の小型電子機器やハイブリッド車で重要になっている放熱材料、2)冷房、暖房などに費やす電力を抑えるために重要な断熱材料、3)廃熱のエネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換モジュールなど、当社の技術を融合したサーマルマネジメント材料の機能、特長について述べ、熱問題解決への取り組みについて論じる。

There are a lot of difficult problems related to thermal energy when trying to solve global warming, heat dissipation from electronic devices, and the shortage of electricity during summer 2011. The integrated thermal management materials of Hitachi Chemical are applicable to solving these problems. In this paper, the features and applications of thermal management materials, such as those used in thermally conductive materials, thermally insulating materials, and thermoelectric modules and devices, are explained. Finally, our approach to the environmental thermal problem is discussed.

1 緒言

熱はいくまでもなく、位置エネルギー、電気エネルギーなどと並ぶエネルギーの一形態である。熱に関する学問、熱力学はワットの蒸気機関を緒にして、「熱エネルギーとはなにか」、「どうすれば最大限活用できるか」との問いかけから20世紀初頭に完成した^{1,2)}。熱力学の法則は、孤立系のエネルギーの総和が一定であることや、不可逆変化の場合、エントロピーが必ず増大することを明確に示しているが、系内の熱の移動速度やエントロピー増大の速度までは規定しない。当社は系の大きさ、構造、使用する素材などを変えることにより、熱流の速度、エントロピー増大の速度を、ある程度自由にコントロールすることができる。本稿の主題であるサーマルマネジメント材料は、この自由度を適切に利用して、種々の効用を与える材料である。当社が研究対象にするのは、主に電子機器、自動車、住宅などに関わる熱問題と材料である。発熱密度が比較的小さいため、サーマルマネジメント材料により熱流を制御しやすい。本稿では、これらの熱制御に役立っている当社の材料の機能、特長を概説する。

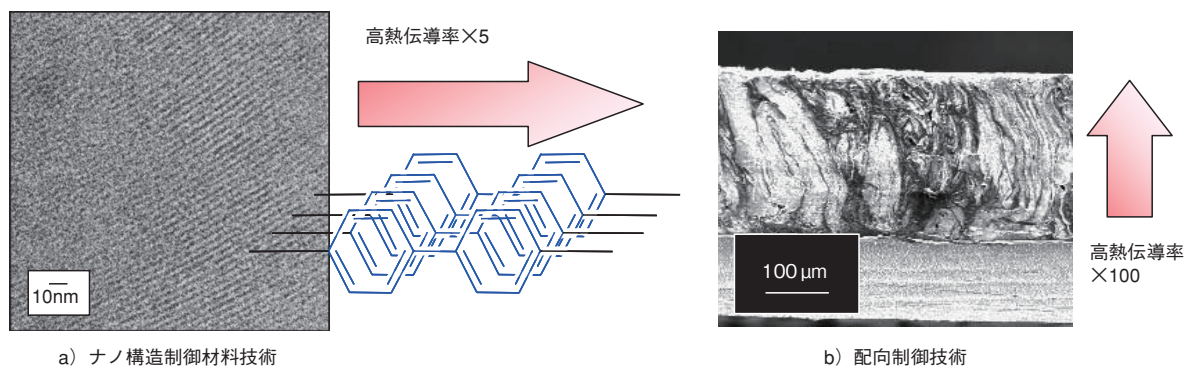
一方、昨今の都市部のヒートアイランド現象、地球温暖化の問題、震災による原子力発電所の事故と電力不足の問題など、極めて大きな熱エネルギーを前にすると、熱を制御することの難しさを感じざるを得ない。これらの前になすすべく立ちすくむのではなく、非力ながらも貢献したいとの気持ちはある。それらの取り組みについても少し論じてみたい。

2 放熱材料

熱の流れをコントロールする材料として、まず、放熱材料について説明する。放熱材料は最近の小型電子機器やハイブリッド車で極めて重要になっている。これはプロセッサやパワー半導体が発する熱を効率よく分散させ、一定以下の温度に抑制することが必須だからである。当社は放熱材料の技術として、図1に示すように、1)ナノ構造制御技術(メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂の分子設計)、2)配向制御技術を有する。

メソゲン骨格を有する高熱伝導エポキシ樹脂は日立製作所と共同で開発した^{3,4)}。この樹脂と当社独自の硬化剤技術、セラミックス系フィラーの高充填技術を組み合わせ、熱伝導率が5~10 W/mKに達する絶縁接着シートを開発した^{5,7)}。代表的な特性を表1に示す。優れた熱伝導性だけでなく、高い耐熱性、接着力を示す。これらの技術の詳細については本誌前号⁶⁾に詳しく述べられているので、ここでは省略するが、現在、量産化を開始し、パワーモジュールやLED照明などの用途に適用され始めた。

図1b)の配向制御技術は、黒鉛粒子を膜厚150~500 μmのシートの上方向に配向させる当社独自の材料・プロセス技術である。図2に示す独自開発した薄片状で高い熱伝導率を有する黒鉛粒子と柔軟樹脂を用い、新規開発したプロセスにより黒鉛粒子をシートの上方向に配向させた。その結果、黒鉛を上方向に配向させたシートは、従来の球状黒鉛粒子を用いた場合や鱗片状粒子が横配向した場合に比べて、数十倍の熱伝導性を発現する^{8,9)}。現在、高性能サーバのCPU(Central Processing



a) ナノ構造制御材料技術

b) 配向制御技術

図1 当社の高熱伝導化の技術

分子設計・合成技術を駆使したナノ構造制御材料技術ならびにコンポジット内の粒子の配向制御技術が当社の高熱伝導化技術の柱である。

Fig. 1 Hitachi Chemical's technologies for high thermal conductivity

Nanostructure controlled materials and particle orientation are our company's base technologies.

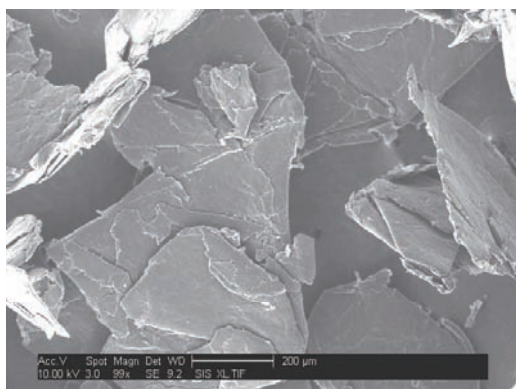
表1 高熱伝導絶縁フィルムの一般特性

優れた熱伝導率を示すほか、耐熱性、接着性なども高いレベルにある。

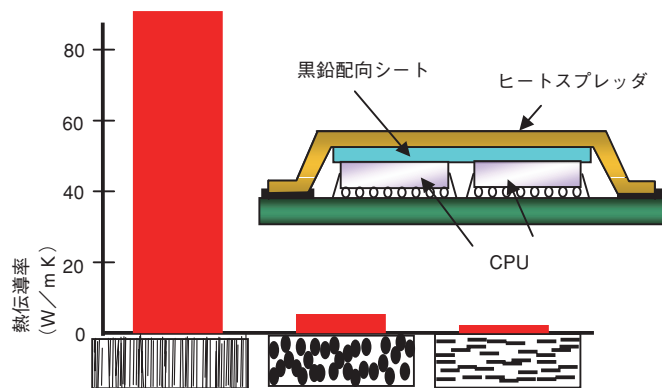
Table 1 General properties of thermally conductive film

Thermally conductive film shows high thermal conductivity and excellent thermal stability and adhesion strength.

特性	単位	5 Wグレード	10 Wグレード	15 Wグレード (開発品)
熱伝導率	W/m K	5.0	8~10	12~15
Xeフラッシュ法 ガラス転移温度	℃	170~180	165~175	175~200
DMA法				
線膨張係数 α_1	ppm/℃	20~22	16~17	16~17
はんだ耐熱性	—	>280℃5分	>280℃5分	>280℃5分
耐電圧	kV/200 μm	>7	>7	>7
弾性率	GPa	9~10	10~12	9~10
ピール強度	kN/m	1.2 (Cu35 μm)	1.2 (Cu35 μm)	0.5~0.9 (Cu35 μm)
屈曲性	mm	Φ50-OK	Φ50-OK	Φ50-OK



a) 黒鉛粒子の形状



b) 黒鉛粒子の形状、配向状態と熱伝導率、およびシート適用箇所

図2 黒鉛粒子形状と熱伝導率、シートの適用例

黒鉛粒子の形状と配向状態により熱伝導率は大きく異なる。

Fig. 2 Graphite particles, the thermal conductivity of a sheet, and an example of application

The thermal conductivity of a sheet strongly depends on graphite particle shape and orientation.

Unit)からの熱放散に適用されているほか、後述する熱電変換モジュールの熱抵抗低減用途にも応用されている。

ほかにも、当社独自の材料技術を組み合わせて、種々の熱伝導性材料を開発上市している。それらに共通するのは、放熱性に加えたプラスアルファの機能である。いくつかの材料について、簡単に紹介したい。

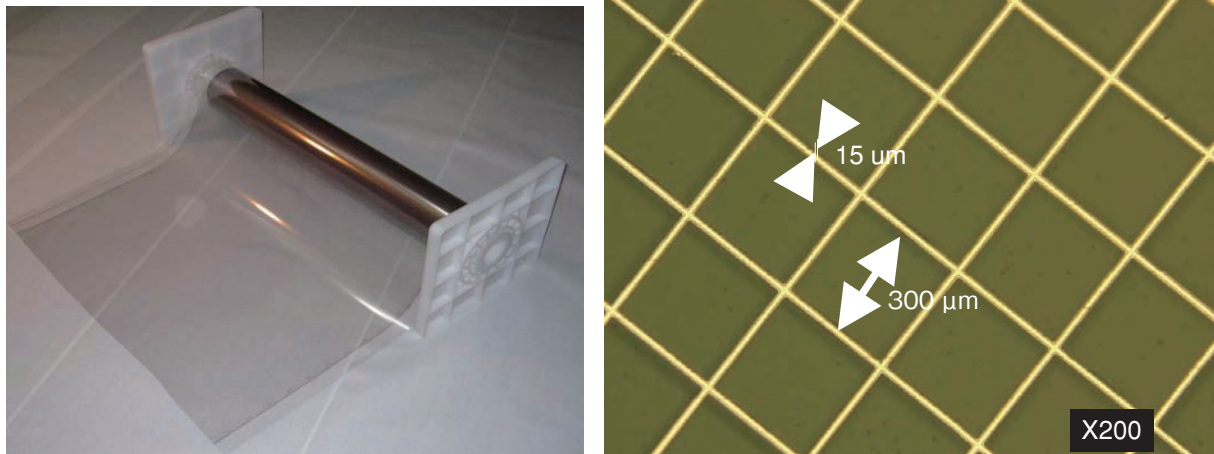


図3 透明ダイボンディングフィルムの外観とパターンの拡大写真図

微細な銅の格子パターンを形成しているため、外観はほぼ透明で、熱伝導率が高い。

Fig. 3 Picture and pattern of transparent thermally conductive film

Because of the fine Cu pattern, the film is transparent and thermally conductive.

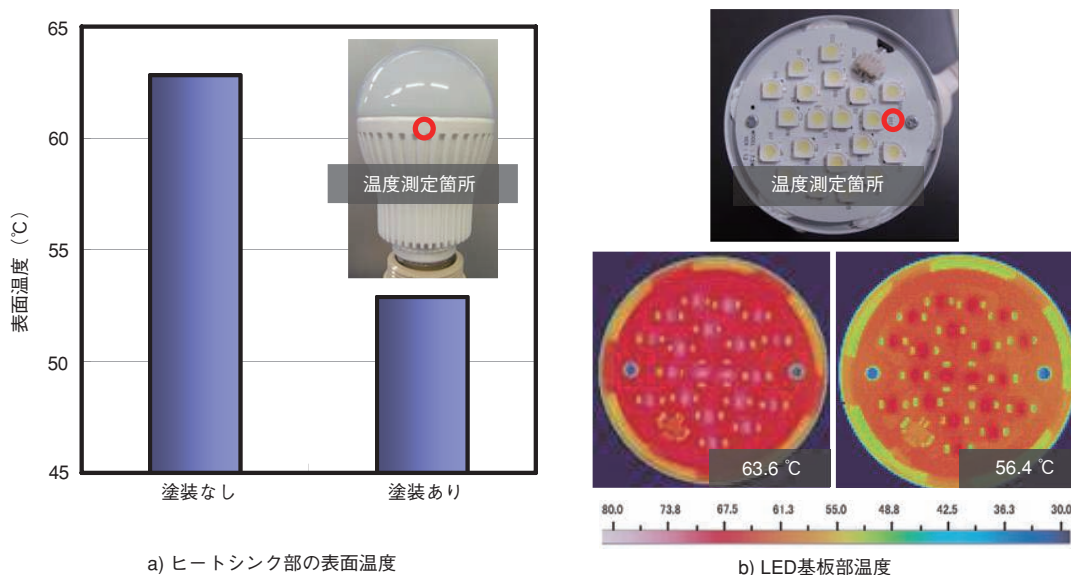


図4 HC-001塗布によるLED電球の熱放散性向上効果

ヒートシンク部で約10℃、基板部で7℃の温度低減効果が得られた。

Fig. 4 Effect of temperature decrease by HC-001 coating on an LED light bulb

Temperature decreasing effects of about 10℃ at the heat sink and about 7℃ at the substrate were achieved.

昨今の省エネルギー化の要請から白熱灯、蛍光灯からLED照明への流れが加速している。LED照明に適用可能な放熱部材としては、前述の高熱伝導エポキシ樹脂を用いた金属ベース基板HT-5100M、薄く放熱性・加工性に優れるフレキシブル放熱基板MCF-5000Iが挙げられる。いずれも本号の技術紹介に取り上げられている。これらのプラスアルファ機能は、基板が薄いため製品を薄型化できる、軽量化できるなど数多くある。また、MCF-5000Iに予め耐熱粘着層をラミネートしたフレキシブル放熱基板(HT-9000ITM)は、従来のように個片化した基板に粘着層を貼付する手間がなく、基板製造プロセスを簡略化できる。これらは基板材料の用途はLED照明だけでなく、小型電源用、車載用、曲面追従性を活かした被服用途など数限りない。

また、フレキシブルで透明な熱伝導シートも新規に開発した。このシートは当社独自のパターンめっき転写法¹⁰⁾を用いて製造され、可視光透過率90%と高い透明性を有する。また、図3に示すように柔軟なポリマーフィルム上に微細な銅メッシュ配線を有するため、フィルムの横方向への熱伝導率は通常の樹脂シートの30倍の6 W/mKでありながら、通常のポリマーフィルムと同等のフレキシビリティを示す。この製品のプラスアルファ機能はLEDなどの照明面にも適用可能な透明性、電磁波シールド機能などである。現在、高い光透過率と熱伝導率の両立が期待される分野へ適用検討中である。

ほかにも、熱伝導率が高いうえ、プラスアルファの機能として柔軟性を付与したメタルベース基板¹¹⁾は、実装部品のはんだ

接続部にかかる応力を低減できるため、車載用基板として10年以上の実績を有する。この柔軟樹脂の技術は、熱膨張係数の異なる材料を貼り付ける用途に広く応用されており、ダイボンディングフィルム¹²⁾、封止フィルム¹³⁾など幅広く応用展開されている。

以上、用途にあわせて、さまざまな放熱材料を提案している。しかし、最近の小型電子機器やLED照明器具では、材料を伝わった熱が機器の外部に逃げにくく、最終的に機器全体が熱くなってしまうとの問題が見られるようになった。

そのような場合、筐体から放射により熱を放散することが必要になる。熱放射はステファン・ボルツマンの式に従うため、高温体の表面を放射率の高い材料(熱放射塗料)でコーティングすることが好ましい。日立化成工材(株)と当社は、放射率、耐熱性に優れ、かつ環境にやさしい水系コーティング材HC-001を開発した。この材料はスプレー塗装などで凹凸ある表面にもコートすることができ、その後乾燥することで、強固な塗膜を形成できる。LED電球のヒートシンク部にHC-001塗布した例を図4に図に示す。塗布により、ヒートシンク部で約10℃の温度低減、LED実装基板部で約7℃の温度低減が見られており、製品寿命の大幅な改善が見込まれる。

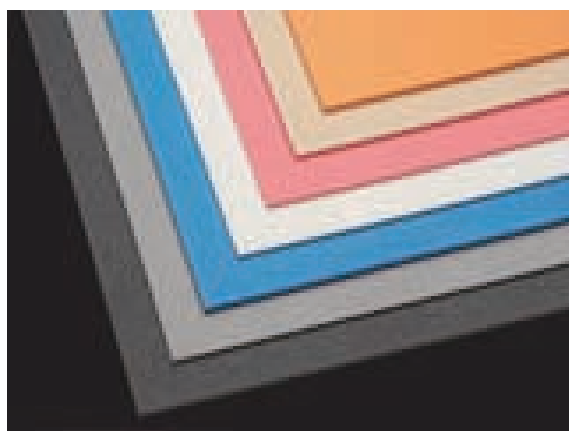
このように今後は高熱伝導材料だけでなく、さまざまな材料を組み合わせ熱の放散経路を確保することが必要になると思われる。そのためには、材料だけでなく、熱に関する基礎物性の測定技術、これをベースにしたシミュレーション技術、組み合わせ設計技術が欠かせない。当社は長年培ってきた実装材料のMaterial System Solution (MSS)技術¹⁴⁾をサーマルマネジメント材料へ展開し、材料の最適な組み合わせ提案を始めている。種々の電子機器において適切な提案をすることで、短期間に材料選定を行うことが可能になると考える。

3 断熱材：エントロピー増大を抑える材料群

これまでの述べた放熱とは全く逆の特性である断熱について論じたい。冷房、暖房などに費やす電力を抑えることは、最重要課題である。しばしば「省エネ」という言葉が使用されるが、熱力学の第一法則から、孤立系の総エネルギーは常に一定であるので、エネルギーを省くことはできない。「省エネ」の本質は、熱力学的には異なる系間の熱流入、流出を抑え、エントロピー増大を抑制することにある。当社は樹脂加工技術をベースにした、断熱材などのエントロピー抑制に寄与する材料群を有する。これらについていくつか紹介する。

系間の熱流入、流出を抑えるには、熱伝導、対流、放射による伝熱を抑制すること、すなわち断熱が必要である。当社は、図5に示す架橋化ポリエチレンフォーム「ハイエチレンS」を有する¹⁵⁾。「ハイエチレンS」の発泡倍率は10~40倍まであり、発泡倍率を選定することで、用途にあわせた最適な断熱性や緩衝性を選択できるほか、一般品に加え難燃品や、耐熱品など種々のラインナップを有する。また、表面に抗菌・防虫機能付の不織布をラミネート加工した「マイルディ」シートは災害緊急避難時のマットとして、体育館など避難所の木質床やコンクリート床からの硬さや底冷えを抑え、居住性の改善に役立つため、東日本大震災を契機に防災用品として再注目されている。

また、断熱塗料¹⁶⁾は塗膜中に断熱作用のある粒子を多く含有するため、通常の塗料の2倍程度の断熱性能を示す。水系エポキシ塗料であるため、室温乾燥するだけで優れた断熱層を形成できる。建築用途だけでなく、スマートフォンなどの小型機器



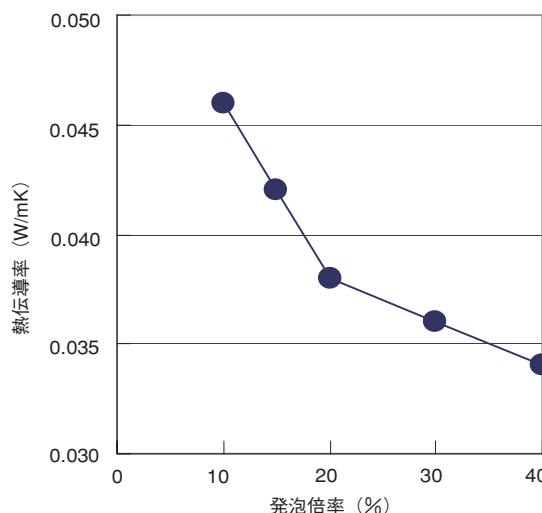
ハイエチレンSの外観

図5 発泡架橋ポリエチレン

ハイエチレンSの外観と熱伝導率発泡率の制御により熱伝導、硬度をコントロール

Fig. 5 Picture and thermal conductivity of cross-linked polyethylene foam Hiethylene S

By changing the foam rate, the hardness and thermal conductivity of the foam are controlled.



の断熱にも適用が期待されている。

上述の材料群は、フーリエの法則（熱流束は温度勾配に比例するとの法則）に従い熱の流れを抑制する。優れた断熱機能を有するが、熱流をコントロールして、室内を一定の温度に保つような機能はない。当社には熱の流入量をコントロールでき、系の温度を制御するインテリジェント材料がある。調光フィルム¹⁷⁾はマイクロカプセル中の異形粒子の配向を制御することにより、色調を濃青色から透明に可逆的に変えることができる。室内に入る入射光を調節することで、同時に流入する熱量もコントロールすることができる（図6）。つまり、調光フィルムは光のコントロールにより快適な空間を提案する製品である。ガラスやポリカーボネート板に調光フィルムをラミネートした調光ガラスや調光パネルがすでに建物や航空機などの窓ガラスに採用されている。意匠性が高く、温度制御にも有効であるため、今後は自動車、船舶、鉄道など多方面への採用が期待される¹⁸⁾。

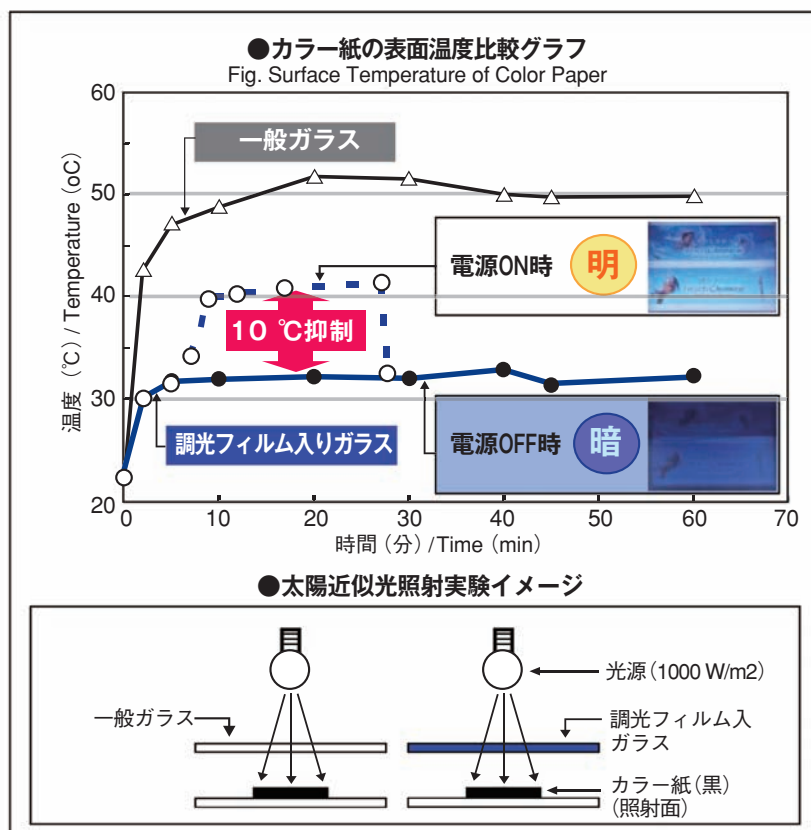


図6 調光ガラス用フィルムの熱制御特性

青色から透明へ色の濃度を切り替え、光の透過率制御により、快適な空間を提案。

Fig. 6 Temperature controllability of active light control film

The active light control film can control room temperature and keep the room comfortable by having the color of its film changed from blue to clear.

4 熱エネルギーの変換に関する材料群

上記の材料群は熱流量を幅広くコントロールすることができるが、最終的に熱エネルギーを再利用することなく、別の低温系に移動している、いわば何ら利用可能なエネルギーを得ることなく、エントロピーを増大させているに過ぎない。今後は熱エネルギーを低温側に移動する際に生じる温度差を利用し、電気エネルギーに変換し再利用することが必要になる。

当社、日立粉末冶金(株)と(財)電力中央研究所は、ベース技術である粉末冶金技術を応用した気密ケース入り高温用熱電変換モジュールを開発してきた^{19,20)}。

図7にその一例を示す。熱源温度600～1000℃で優れた発電性能を示すSiGe系(8.4 W@ΔT=630℃)のほか、汎用元素を用いながらも300～600℃程度ではSiGeよりも優れた性能を示すMg₂Si系などのモジュールを開発している。熱電変換モジュールは深宇宙探査機の電源として利用されてきた信頼性の高い発電装置であるが、今後、自動車や家庭で使用するためには、さらなる高性能化に加え、低コスト化や設置方法の工夫が必要である。熱電変換素子は温度差で発電量が決まるため、熱源とモジュールの間の熱抵抗は小さく、モジュール

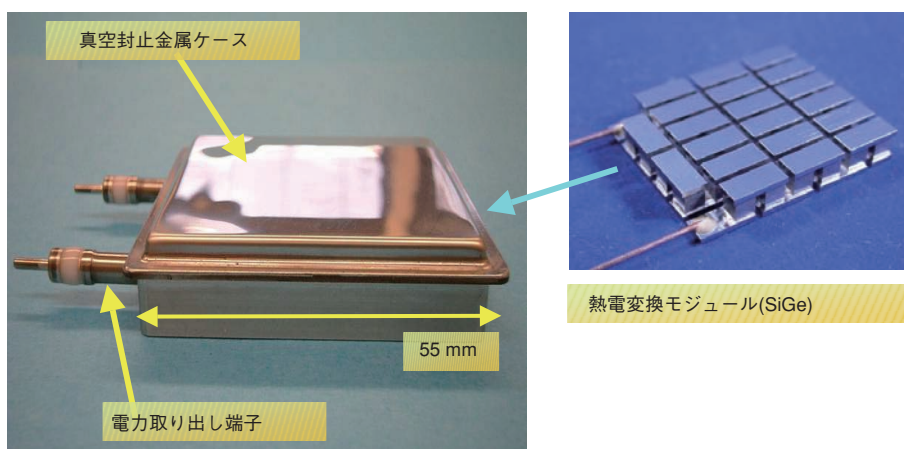


図7 熱電変換素子およびモジュールの外観

独自の真空封止モジュールは、気密性、信頼性に優れる。

Fig. 7 Encapsulated thermoelectric module and device

A thermoelectric module in a vacuum metal case has excellent reliability.

ル内部の熱抵抗は大きくすることが肝要である。熱源に直接接触する受熱方式のモジュールでは、前述の柔軟な黒鉛配向シートを間に挟み接触熱抵抗を下げる方法が実用化されている。今後はモジュールを形成する材料の低熱伝導率化により、モジュール内部のさらなる熱抵抗増大をはかる予定である。

5 環境問題への取り組み

これまでの、電子機器用途を中心に、当社のサーマルマネジメント材料について概説してきた。最後に、微力ながら、CO₂ガス削減、地球温暖化の問題へ当社材料が貢献するすべがないかについて述べていく。

環境対応のサーマルマネジメント材料としては、屋根用の太陽熱反射塗料がある。太陽からの放射エネルギーの半分は赤外線領域の光であり、赤外線を反射することで、室内温度上昇を抑えられることは、従来から知られている。日立化成工材(株)の太陽熱反射塗料ハイスター遮太郎²¹⁾は赤外線を反射する特殊な顔料を含有するため、90%以上の赤外線反射率を実現している。この塗料は水系塗料であり環境にもやさしく、乾燥時間も30分程度と短いため施工性も良い。太陽熱反射塗料の効果を図8に示す。一般塗料に比べて赤外線領域の反射率が3割程度高い。そのため、夏期の太陽光照射を模した試験の結果、塗装なしに比べて25℃、一般塗料に比べて20℃、塗装表面温度を低減することができた。前述の断熱塗料やポリエチレンフォームと組み合わせて、屋根からの熱流入をさらに抑えることも可能である。

さらに、当社は放熱材料を含め配線板材料、封止材、ダイボンディングフィルムなど数多くの電子機器用材料を上市している²²⁾。電子機器、情報通信技術の発展は、

1) ペーパーレス、電子商取引、電子マネーの脱物質化

2) 高度交通システム、燃費向上、電子タグなどの流通システムの効率化

により、2020年に5%のCO₂削減効果((2000年度比、CO₂削減量として、8600万トン)をもたらすと予想されている²³⁾。これだけでは日本政府の削減目標(2020年までに25%削減、1990年比)には及ばないが、25%に対する5%は大きな比率である。サーマルマネジメント材料を含む実装材料は、直接的には地球温暖化への寄与は小さいかもしれないが、間接的に大きく寄与しているのである。このように、当社材料が直接的、間接的に地球温暖化対策に役立つ点は少なくない²³⁾。

一方で材料開発、製造に関わる企業活動自体は、当然、熱、CO₂、廃棄物の発生を伴う。これらの点まで考慮して環境に役立っているかを考える時代に来ている。企業の経済活動と環境負荷については産業連関表(レオンチェフモデル)²⁴⁾を応用して定量的に把握することができる²⁵⁾。材料設計時に適用時の効果と環境負荷を同時にシミュレートし、製品化の是非を早期に判断するシステムについて、筆者は組み合わせ線形計画法などを考案して検討している²⁶⁻²⁸⁾。この研究・開発はまだ、緒についたばかりであるが、真に熱問題に貢献するためには欠かせない観点と思われる。

地球温暖化などの地球規模の熱問題を定量的に把握するための基礎学問は、熱力学に他ならない。温暖化などの環境問題に対して様々な論争があるが、熱力学に基づき精密で客観的な議論をすべき時期に来ている。当社は、熱力学の環境問題への貢献をテーマに昨年行われた国際純正・応用化学連合第21回化学熱力学国際会議²⁹⁾に協賛するなど、環境熱力学の確立に微力ながら貢献している。天皇皇后両陛下ご臨席のもと行われた本会議レセプションには当社のサーマルマネジメント材料を展示した。会議中の国内外研究者とのディスカッションをきっかけに共同研究も進んでいる。

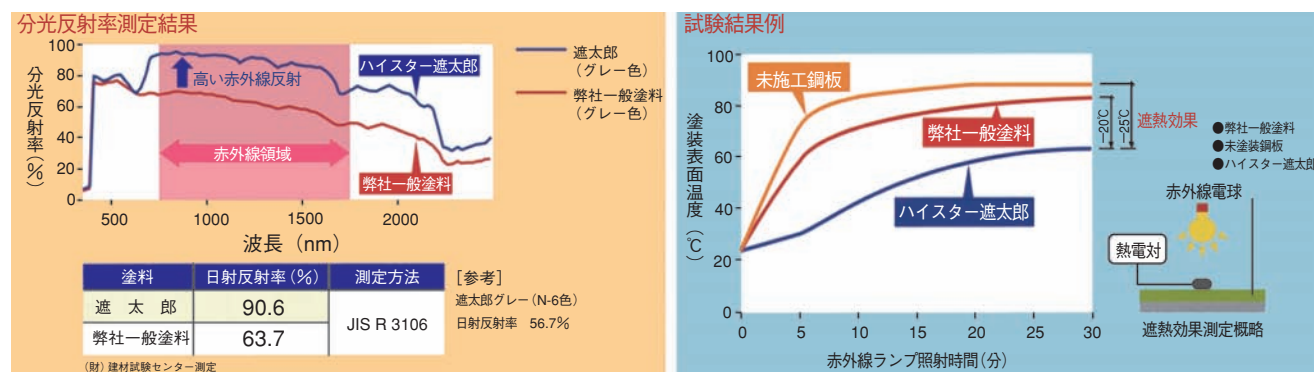


図8 太陽光反射塗料ハイスター遮太郎の遮熱効果

水系塗料に特殊フィラを適用することで、太陽光線(赤外線)を反射して表面温度上昇を抑制できる。

Fig. 8 Thermal insulation property of Hi-star Shataro

Paint with special filler is effective in decreasing the temperature of coated board surface.

前述の国際会議でチェアマンを務めた阿竹徹東京工業大学名誉教授は、エレクトロニクスなどのハイエネルギーの20世紀に対して21世紀はサーマルエネルギーの時代になるに違いないと指摘している³⁰⁾。変換と輸送が容易で電池などで貯蓄も可能な電気エネルギーはハイエネルギーと呼ばれる。それに対して変換効率が悪く、貯蓄も難しいサーマルエネルギーはローエネルギーと呼ばれる。使いにくいエネルギーである熱を無駄なく利用すること、熱の放散、保持を上手く行うことが必要な時代になった。このような時代に役立つサーマルマネジメント材料の一つでも多く提案してゆきたい。また、直接的、間接的にエネルギー問題、地球温暖化をはじめとする環境問題に寄与していきたい。

〔環境熱力学，サーマルマネジメント材料についてご指導いただきました阿竹徹先生は本年8月31日にご逝去されました。謹んでご冥福をお祈りいたします。〕

【参考文献】

- 1) 富永昭：誕生と変遷に学ぶ熱力学の基礎，内田老鶴圃(2003)
- 2) 山口喬：入門化学熱力学改訂版，培風館(1991)
- 3) 赤塚正樹，竹澤由高，C. Farren：放熱性の優れた高次構造制御エポキシ樹脂の開発，電気学会論文誌A，123(7)，pp.687-692(2003)
- 4) M. Akatsuka, Y. Takezawa：Study of high thermal conductive epoxy resins containing controlled high-order structures，J.appl. Polym. Sci.，89(9)，pp.2464-2467(2003)
- 5) 竹澤由高：絶縁エポキシ樹脂のランダム自己配列型高次構造制御による高熱伝導化，高分子 59(2) pp.81-84(2010)
- 6) 竹澤由高：自己配列によって高次構造を制御した高熱伝導エポキシ樹脂，絶縁性と高熱伝導性を両立したコンポジット材料と放熱材料テクノロジー，日立化成テクニカルレポート，53，pp.5-10(2009-10)
- 7) 宮崎靖夫，福島敬二，片桐純一，西山智雄，高橋裕之，竹澤由高：高次構造制御エポキシ樹脂を用いた高熱伝導コンポジット，ネットワークポリマー，29(4)，pp.216-221(2008)
- 8) 山本礼，吉田優香，吉川徹，矢嶋倫明，関智憲，“黒鉛粒子配向制御によるフレキシブル高熱伝導シート”，日立化成テクニカルレポート，53，pp.11-16(2009-10)
- 9) 山本礼，吉田優香，吉川徹，矢嶋倫明，関智憲：黒鉛粒子配向制御によるコンポジットシートの高熱伝導化，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. 13，No. 6 (2010)，pp. 462-468.
- 10) 上原寿茂，登坂実，鈴木恭介，直之進，根岸正実，菊原得仁：パターンめっき転写法による導電性微細パターン形成技術，日立化成テクニカルレポート，53，pp.17-22(2009-10)
- 11) 小畑和仁，長尾賢一，三森誠司，島田靖，稲田禎一：熱伝導性絶縁接着フィルム，日立化成テクニカルレポート，31，pp.33-36(1998-7)
- 12) 稲田禎一：反応誘起型相分離材料を用いたダイボンディングフィルム，高機能デバイス封止技術と最先端材料，(株)シーエムシー出版刊pp.76-89 (2009)
- 13) 岩倉哲郎，稲田禎一：封止フィルムの機能と用途，高機能デバイス封止技術と最先端材料，(株)シーエムシー出版刊pp.90-100 (2009)
- 14) 安田雅昭：電子機器用実装材料システム，日立化成テクニカルレポート，40，pp.7-12 (2003-1)
- 15) 当社H.P.：http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/products/ppcm/016.html
- 16) 水系断熱塗料ハイスター断平，日立化成テクニカルレポート製品紹介，47，pp.35(2006-7)
- 17) 東田修，後藤達志，山崎仁，小川道夫：アクティブ型調光ガラス用フィルム，日立化成テクニカルレポート，49，pp.7-10(2007-7)
- 18) 当社H.P.：http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/products/arp/018.html
- 19) 石井啓：粉末冶金の環境対応への取り組み，日立粉末冶金テクニカルレポート，8，pp.3-8(2009)
- 20) 地主孝広，石島 善三，神戸 満：高温用高性能気密ケース入り熱電変換モジュールの開発，日立粉末冶金テクニカルレポート，8，pp.18-22(2009)
- 21) 水系太陽熱反射塗料ハイスター遮太郎，日立化成テクニカルレポート製品紹介，47，pp.35(2006-7)
- 22) 山本和徳：電子部品とソフトマテリアル，日本ゴム協会誌，79，pp.35-41 (2006)
- 23) 西岡秀三編著：日本低炭素社会のシナリオ 日刊工業新聞社(2008)
- 24) W. Leontief，新飯田宏訳：産業連関分析 岩波書店(1969)
- 25) 吉岡 完治，早見 均，松橋 隆治，大平 純彦著：環境の産業連関分析，日本評論社(2003)
- 26) 稲田禎一，松尾徳朗：弱条件組合せ線形計画法による熱硬化系接着フィルムの特性予測：ネットワークポリマー，36，pp.2-10(2010)
- 27) 稲田禎一：環境に優しいIT機器を支える熱力学と有機材料，環境熱力学ワークショップ「生命，環境，社会 熱力学からの貢献」(熱測定学会)(2010/3/10)
- 28) 稲田禎一，松尾徳朗：Property Optimization of Reaction-induced Polymer Alloy Film by Weak Conditioned Combinatorial Linear Programming Method，国際純正・応用化学連合 第21回化学熱力学国際会議 (2010/8/3)
- 29) 国際純正・応用化学連合第21回化学熱力学国際会議の予稿集，会議報告書など(2010)
- 30) 阿竹徹：熱測定ニューミレニアム，熱測定 27(5) pp.225(2000)

最近の粉末冶金技術とその応用製品

Recent Technology of Powder Metallurgy and Applications

筒井 唯之 *Tadayuki Tsutsui*

日立粉末冶金株式会社 技術本部

粉末冶金は1950年以降のさまざまな産業の発展とともに大きく成長した。特に、豊富で安価な石油資源に支えられ米国で生まれた自動車産業が、その発展の大きな牽引となり、今では生産量の90%以上が輸送用機械部品として適用されている。しかし、石油時代の行き詰まり、百年に一度と言われる経済危機により、自動車が一気に脱石油の流れに転じている中で、環境対応自動車としての省燃費化技術開発が加速している。それを実現させるための軽量、ダウンサイジング、代替燃料などに対応させるべくシステムの構成部品である粉末冶金製品には、さらなる高性能化、高機能化が求められている。また、主力であった内燃機関周辺部品からHEV、EVへの移行機運の高まりにともない、対象製品にも磁性材などの新製品投入が必要である。そしてさらに、新たな成長分野としての情報家電、環境エネルギー、ライフサイエンス分野に着目した次世代機能性粉末冶金製品の発掘への傾注も急務である。本報では、まず粉末冶金技術の特長と動向について簡単に触れ、当社における最近の粉末冶金技術とその応用製品について概説する。

Powder metallurgy has grown with the expansion of various industries since 1950. The expansion of the automotive industry especially, which came from the U.S., has been a big influence. Nowadays, over 90% of powder metallurgy products are used in the transportation market.

Recently, the automotive industry is in the trend of the post-oil due to increasing environmental concerns, and technologies for reducing fuel consumption have been rapidly developed, such as lightweight technology and engine downsizing for environmentally friendly vehicles. To achieve this reduction, powder metallurgy products, which are components of the latest systems, are also required to have higher performance. Moreover, the development of new field products such as magnetic materials is expected to meet the new trends of the automotive industry, electric and hybrid vehicles. Furthermore, the adoption of next generation applications in powder metallurgy is strongly required in growth markets such as information home appliances, sustainable energy, and life sciences.

In this report, the features and trends of powder metallurgy are first described, and the latest technologies and newest application examples in our company are introduced.

1 緒言

1.1 粉末冶金の工程と特長

粉末冶金(Powder MetallurgyまたはP/Mと表現されることもある。)は、原料となる金属粉末粒子同士を焼結という現象にて結合させて素材や部品をつくる材料加工法であり、図1に示される基本工程にて製造される。

P/Mの特長は、以下の5項目があげられる。1)タングステン、モリブデン、タンタルなどの高融点金属や合金をつくることができる。2)超硬合金、サーメット、摩擦材料に代表される金属/非金属の複合材料をつくることができる。3)高熱伝導材料(W-Cu, Mo-Cu)、高比重合金、電気接点材料(Ag-Cu, Cr-Cu)などの互いに溶け合わない金属同士の複合材料をつくることができる。4)含油軸受、フィルタなどの多孔質材料をつくることができる。5)原料粉末を金型でプレス成形するため、工程が単純で経済性に優れる。

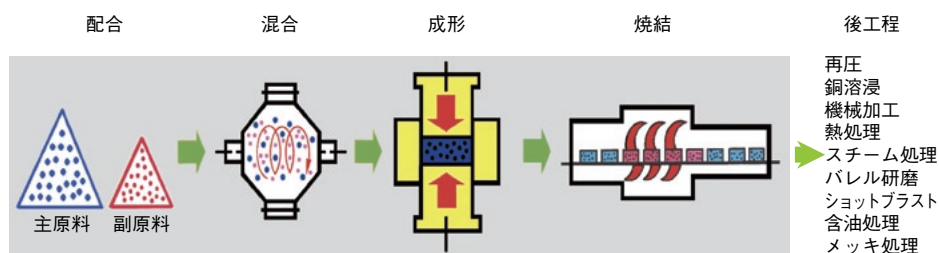


図1 粉末冶金製品の基本製造工程

Fig.1 Fundamental process of powder metallurgy

図2に素形材産業全体における粉末冶金の位置づけを示す。粉末冶金の利用範囲は多様性を示し、高度素形材産業において重要な役割を担っている。それは、成形・焼結することによって直接最終製品(ネットシェイプ)またはそれに近い形状(ニアネットシェイプ)が得られ、さらには合金の組成、材料の組織において大きな自由度を持っているため、一般の溶製鋼(鋼材)では発現し得ない特性が得られるとともに、無駄の少ない経済的な製法であるという独自の長活用できるためである。

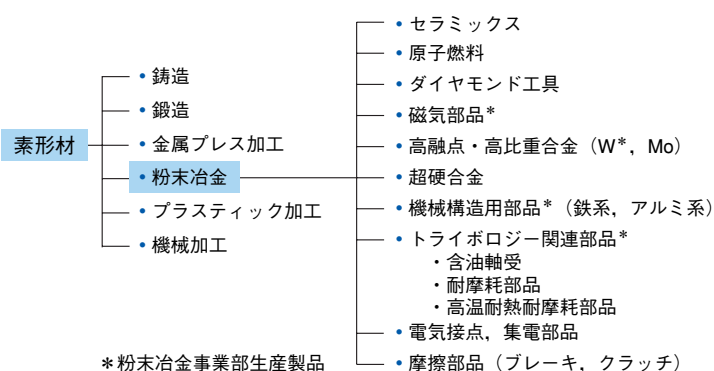


図2 素形材産業における粉末冶金の位置づけ
Fig.2 Position of powder metallurgy in material process technologies

1.2 粉末冶金技術の動向

素形材産業全体においては、粉末冶金が利用される製品は多岐にわたるが、その中で現在、当社が生産する主な粉末冶金製品は、機械構造用部品、トライボロジー関連部品(含油軸受、耐摩耗部品、高温耐熱耐摩耗部品)、磁気部品(軟質磁性材料)である。また、次世代の製品として高機能性部品開発にも取り組んでいる。

1.2.1 機械構造用部品

粉末冶金製品の大部分を占める分野であり、材料としては鉄系合金が主体である。これまで特性向上を目指し、家電品、OA機器、二輪車、農業用機械、自動車部品へとその時代の主力を移しながらも成長し需要を伸ばした。ここ10年の需要の伸張は輸送機械用であり、プーリー、スプロケット、燃費効率向上のための可変動弁機構のエンジン制御系部品を主な製品として1.5倍の成長率を示した。この傾向はHEV、EVへの移行が始まった現在においても暫くは変わらないと予測するものの、より省燃費やクリーン化の加速に対応するため、粉末冶金の製品開発は、高強度材料の適用による部品の薄肉・軽量化、焼結や熱処理による寸法精度劣化の抑制、シンターハードによる熱処理工程の廃止、高強度化元素の中でも安価なCrの積極的採用によるコストパフォーマンス向上などに重点が置かれている。

1.2.2 トライボロジー関連部品

摩擦や潤滑に強く関連する部品であり、溶製鋼では成し得ない粉末冶金独自の合金組成や材料の組織を積極的に利用して成長してきた分野である。当社では、含油軸受と耐摩耗部品、高温耐熱耐摩耗部品を生産している。含油軸受は、家電機器、音響機器、事務用機器、自動車に適用され成長してきたが、最近では省エネ、環境対応として情報通信機器用や建設機械用として、高面圧や低摩擦係数化に対応する高度な技術開発がなされている。耐摩耗材としては、従来鋳物であったバルブガイド、バルブシートが安価で高性能な焼結部品にとって代わり、最近ではエンジンの高性能化、省燃費によるリーン化、代替燃料(FFV)による燃焼環境の変化に対応すべく材料開発が行われている。同様に耐熱耐摩耗材料であるターボチャージャー用材料にも燃焼排気ガス温度の上昇や小型化に対応する新材料の開発が行われている。

1.2.3 磁気部品

近年急速に進みつつある情報通信機器の高速化や高周波化、小型・高密度化、省電力化に対応するために、軟磁性材料に関しては、高透磁率化、低損失化を高周波領域で達成することが求められている。このことは、電子制御がますます高度化する現行自動車から次世代のHEVやEVにかけても同様に高性能な磁性材料のニーズが高まることを意味し、当社では構造用材料と磁性材料の複合焼結磁気部品や高周波領域での低損失の特長を持つ圧粉磁心(SMC)の開発が進んでいる。

1.2.4 次世代高機能性部品

当社が注目する次世代の高機能技術は、近年の情報家電、ライフサイエンス分野におけるマイクロ化である。機械加工や金属射出成形(MIM)では工業的生産が難しいマイクロ部品の成形技術の開発を行っている。もう一つは、環境エネルギー分野に直接貢献できる製品の開発である。環境の世紀を歩む企業として当社では、廃熱の回生エネルギーを取り出す熱電変換技術の開発、その応用製品である熱電変換モジュールの開発を進めている。

これら4分野における材料開発とその適用製品について、以下に述べる。

2.1 機械構造用部品¹⁾

構造用材料は、高強度化を実現する材料開発により焼結部品の適用範囲の拡大に貢献してきた。しかし、その反面、強度の向上は寸法精度の劣化や硬さの向上による加工性の低下などの課題を生じ、焼結材の長所であるニアネットシェイプ成形の特徴を十分に活かすことを困難とした。このような課題に対し、寸法精度に優れた材料を開発し実用化してきた。また、近年のコスト低減の要求や製造工程での省エネルギーを同時に可能とした熱処理工程を不要とするシンターハードニング材を開発し実用化してきた。ここでは、これらの材料および今後の展開について述べる。

2.1.1 高強度材料

高強度を得るための材料開発として、Fe-Cu-C系から始まり、焼入れ性の高い合金元素の添加や、これら合金元素の添加方法の最適化によりその機械的性質を向上させてきた¹⁾。特に1980年代に開発したNi, Cu, Moを純鉄粉に部分拡散させた粉末を主原料とする焼結高強度鋼ENKMA材(Fe-4Ni-1.5Cu-0.5Mo-C)は従来材では到達できなかった強度を達成することを可能とした。この材料は自動車ミッション等の高負荷部品に適用されるなど、焼結製品の適用拡大に大きく貢献した。ENKMA材を適用した製品を図3に示す。

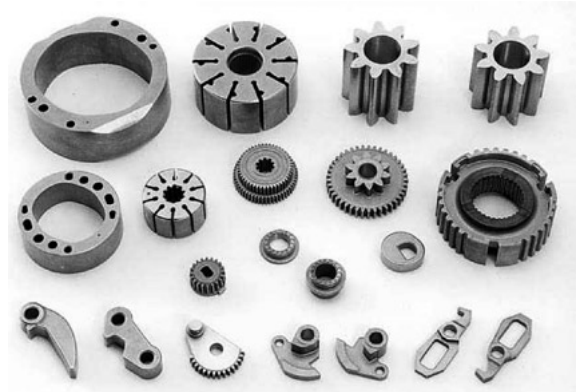


図3 高強度焼結材料を適用した粉末冶金製品

Fig.3 Products made from high strength sintered material

2.1.2 部品の高精度化

焼結高強度材(ENKMA材)の開発により、焼結材の適用製品は大きく拡大したが、本材料は焼結時における収縮量が大きいため、寸法精度が劣り再圧縮や機械加工等の工程を追加する場合があった。

このような工程を廃止することによるコスト低減のために、高強度と高精度を両立させた材料のニーズが高まった。焼結材料の寸法精度への各要因の影響度を調査した結果、影響の大きな要因は成形体密度であった。製品一個内の密度を均一にするための新しい成形技術も開発されているが、密度ばらつきの影響を受けにくい材料の選択も有効な方法である。密度の変化に対し一定の寸法変化率とするために、合金添加方法と合金組成の検討を行いEHA-66材(Fe-0.5Ni-0.5Mo-0.55C)を開発した。本材料の成形体密度と焼結時の寸法変化率の関係を図4に示す。これより、EHA-66材は密度変化に対し傾き θ が小さく、一定の寸法変化率を示し、高い寸法精度と高強度が要求される製品へ実用化されている。

2.1.3 シンターハードニング材

鉄系焼結部品の製造工程において、焼結時の冷却速度で焼入れ組織とし、焼入れ工程を廃止したシンターハードニング材が実用に供されてきた。高強度焼結材の製造工程は、焼結を行うために高温に加熱し、強度向上を目的に焼入れ処理を施すため再び高温加熱する。省エネを含めこの二つの加熱工程を一つとすることにより、工程短縮を図ることができる。焼結の冷却

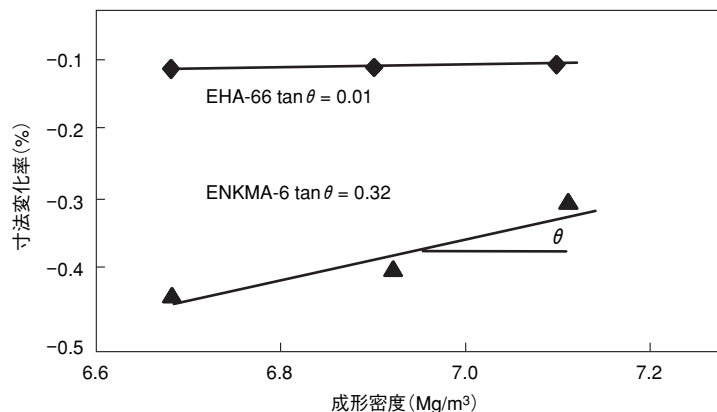


図4 開発材料における成形体密度と焼結後の寸法変化率の関係

Fig.4 Relationship between green density and dimensional change of developed material

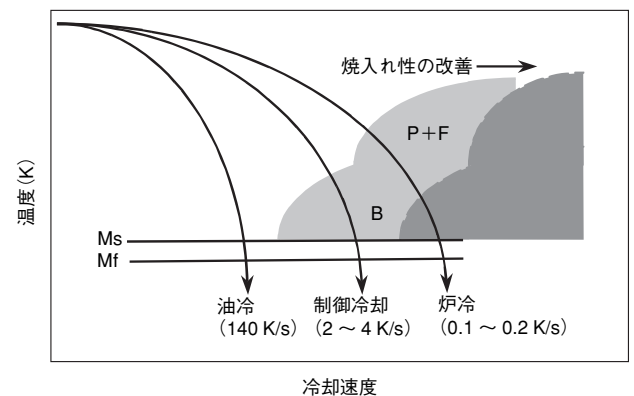


図5 シンターハードニング材におけるCCT曲線の概念図

Fig.5 CCT diagram of sinter-hardening material

過程での焼入れ性を評価し、焼入れ工程を省略できる材料組成の検討を行った。従来の焼結材では、焼結後の冷却過程で焼入れ組織であるマルテンサイト組織を得るためには、急冷装置を備えた炉で焼結を行う必要があった。経済性の面より通常の焼結炉が適用できれば、工程短縮による効果はより高まると考え、通常の焼結炉の冷却速度においてマルテンサイト組織が得られる材料を開発した²⁾。図5はその概念を示す。

焼入れ性を向上させる元素としてNi, Cu, Moを選択して、その添加量および合金添加方法を最適化することにより、通常の焼結炉の冷却速度でマルテンサイト組織を得られるEHS-86材(Fe-6Ni-1Cu-0.5Mo-0.55C)を開発した。図6は開発材の金属組織を示す。これより、EHS-86材は、通常の焼結炉の冷却速度において、マルテンサイト相が得られ、焼入れを行った材料と同等以上の高い強度が得られる。

2.1.4 今後の展開

焼結材料の高強度化のために、焼入れ性改善を目的にNi, Moを添加してきたが、これらの元素は近年高騰しており、また、自動車をはじめ焼結部品の低価格化の要求は一層の高まりを見せている。そのため、より低価格な合金元素で高強度が得られる材料の開発が必要となってきた。Crは鉄鋼材料の焼入れ性を向上させ高強度化に有効な元素であり、価格は安定しているため、Crを有効に活用できれば、より安価な高強度材料を開発することができる。しかしながら、Crは易酸化元素であるため、原料粉末製造時における還元技術、焼結、熱処理時の雰囲気制御技術の開発が今後の課題であり、これらの技術開発を今後進めていく。

2.2 トライボロジー関連部品

トライボロジー用材料は、溶製材では得ることができない成分や金属組織により、粉末冶金の実用化が積極的に図られてきた分野である³⁾。トライボロジー用材料には、大きく分類して焼結材に存在する気孔の内部に含油することを特長とした軸受材料と耐熱耐摩耗材料がある。

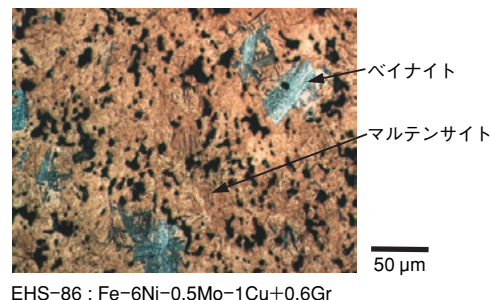
2.2.1 軸受材料⁴⁾

焼結含油軸受は焼結材料の特長の一つである多孔質を利用し、この焼結体の気孔に潤滑油を含浸させて自己給油の状態で使用する軸受である。この特長を利用してあらゆる用途に使用されているが、欠点として、気孔を有するため油圧の逃げがあること、また油の供給量に限界があることなどにより、焼結含油軸受の適用範囲はまだ限られているのが現状である。図7は焼結含油軸受の適用例を圧力Pとすべり速度Vの関係で示したもので、この図から明らかなように、ほとんどの適用例がA領域に入っており、焼結含油軸受の適用範囲はまだ限られているのが現状であった。特に低速回転領域、高面圧領域、高速回転領域で使用できる軸受材および潤滑剤の開発、あるいは軸受形状、軸受構造の開発を行い焼結含油軸受の適用拡大を図った。また、従来のPV領域でも低摩擦係数、長寿命、温度特性の改善等の軸受性能を向上させ、新用途への適用を拡大した。ここでは、高面圧領域で使用される軸受について述べる。

【高面圧用軸受】

低速高面圧条件で使用される用途として、油圧ショベルに代表される建設機械用関節軸受があり、最大で80 MPaの高面圧に達する。このような高面圧条件では、機械的強度も含めFe系軸受が適している。図8は、各Fe系軸受材の限界面圧を示す。比較として、従来使用されていた溶製鋼軸受材の限界面圧を示す。従来の溶製鋼軸受はグリースを塗布して使用していたが、頻繁に給脂しなくてはならず、本試験でもグリースが切れると焼付きに達する。また、従来のFe系焼結材料では摩擦係数も高く、面圧50 MPaを超えると焼付きに至る。

これに対し、新たに開発したEK材は、面圧の増加とともに徐々に摩擦係数は高くなるが、面圧90 MPaでも焼付きに至らない。EK材の金属組織を図9に示す。EK材はマルテンサイト相の基地にCuが分散した組織を持つ軸受材で、高面圧に耐える強度および硬さを有し、かつ軟質なCuによるなじみ性も兼ね備えたバランスの良い材料である⁵⁾。現在、EK材は油圧ショベルの関節軸受として幅広く使用されており、焼結含油軸受の低速高面圧側の適用範囲を大幅に拡大した。



EHS-86 : Fe-6Ni-0.5Mo-1Cu+0.6Gr

図6 シンターハードニング材の金属組織

Fig.6 Microstructure of sinter-hardening material

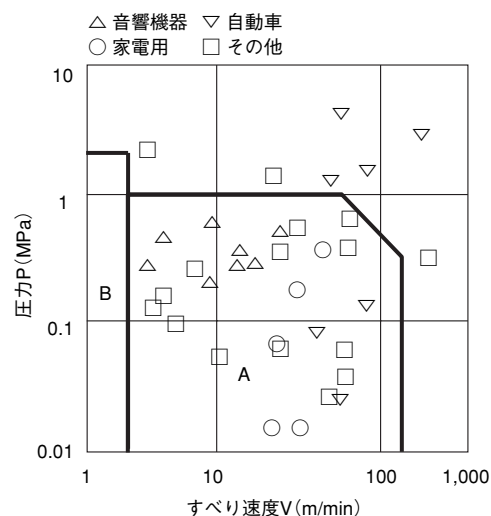


図7 焼結含油軸受の適用範囲

Fig.7 Applications of sintered bearings

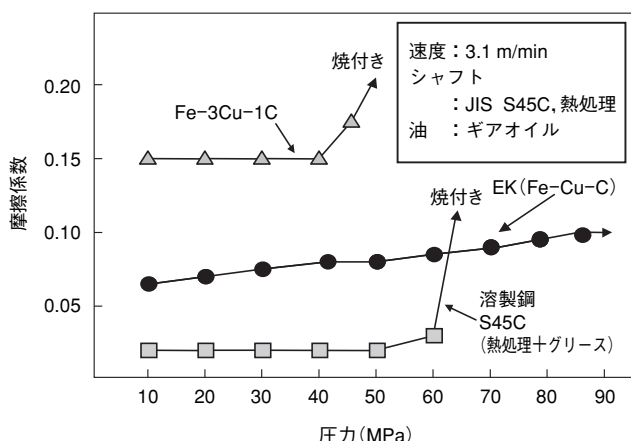


図8 鉄系軸受材料における限界面圧特性
Fig.8 Seizure pressure in ferrous materials

2.2.2 耐熱耐摩耗材料

耐熱耐摩耗焼結合金が広く使用されている代表例として、エンジンの動弁系機構部品であるバルブガイド、バルブシートがあげられる。図10にバルブガイド、バルブシートの使用される部位を示す。1980年代よりエンジンの燃費向上や出力向上にともなう耐摩耗性向上要求、コスト低減要求に対し、これらを両立できる焼結材の採用が拡大してきた。バルブガイドは、バルブの小型化と小径化、ならびに燃費向上対策による排ガスの温度上昇が使用環境の苛酷化をもたらした。また、バルブシートは、ガソリンエンジンの無鉛ガソリンの導入をきっかけに鋳鉄などの従来材では耐摩耗性が不足し、焼結化が進んだ⁶⁾。また、近年ではターボチャージャ部品などの排気系補機部品にも、耐熱耐摩耗焼結材料が使用され始めている。ここでは、これらの材料について述べる。

【バルブガイド材料⁷⁾】

EB-4材を代表とする焼結バルブガイド材の合金設計は、遊離黒鉛による潤滑性、硬質相としてFe-P-C相(MHv1200)の析出、Cu-Sn相分散によるなじみ性によって、優れた耐摩耗性を有し広く使用されている。また、気孔の存在はオイルの保油性を高め、その潤滑効果により焼結バルブガイドが他製法より優れた耐摩耗性を示す大きな要因となっている。図11にEB-4材の金属組織を示す。

【EGR、ターボチャージャ用高Cr耐熱耐摩耗材料】

近年、エンジン環境対応技術の開発はますます重要度を増している。排気ガス再循環(EGR)は、NO_xの低減や燃費向上の目的で多くのエンジンに採用されている。また、ターボチャージャ(以下T/C)も排ガスの清浄化と出力アップの目的で、現在ほとんどのディーゼルエンジンに搭載されている。

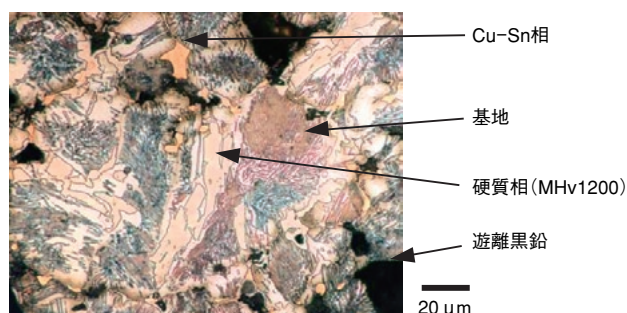


図11 焼結バルブガイド材の金属組織
Fig.11 Microstructure of sintered valve guide material

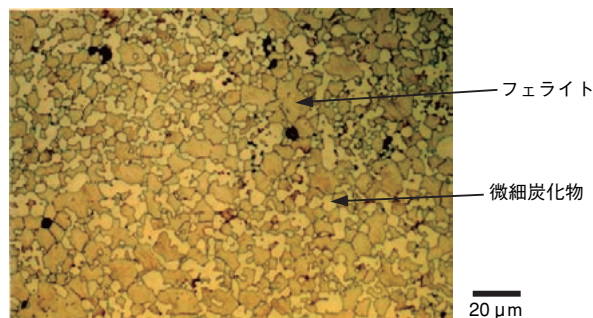


図12 高Cr耐熱耐摩耗焼結材料の金属組織
Fig.12 Microstructure of high-Cr-content sintered material with high heat and wear resistance

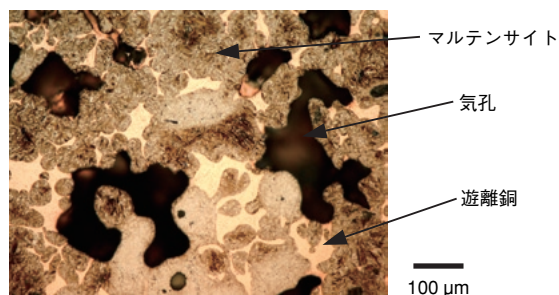


図9 高面圧軸受材の金属組織
Fig.9 Microstructure of sintered bearing for high contact pressure

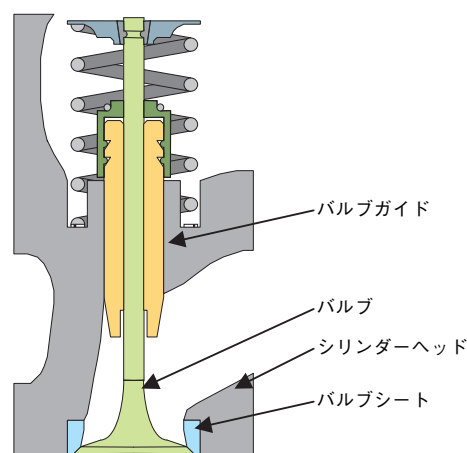


図10 ガソリンエンジンの動弁機構
Fig.10 Valve train system of a gasoline engine

EGRやT/Cのような排気系部品においても、焼結材採用の動きが活発化しており、主にステンレス鋼や高Cr鋳鋼をベースとした耐熱耐摩耗焼結材料が使用されている。今後も排気系補機部品市場の拡大とともに、焼結材料に対するニーズは高まるものと予測される。高Cr焼結材は、より高温環境下での使用を想定して開発された材料であり、図12に高Cr焼結材料EW-50材の金属組織を示す。EW-50材は、約20%Crが含まれる基地に、面積比で30%のCr炭化物が微細かつ均一に分散した材料であり、高Cr鋳鋼に比べて炭化物が微細に析出しているため、基地のCr欠乏層の連続性が無く700℃以上の高温環境下でも優れた耐摩耗性と耐酸化性を示す。

2.2.3 今後の展開

トライボロジー用材料は粉末冶金工法でなければ得ることができない成分や金属組織が得られるため、今まで焼結化が困難な環境への適用を可能とした材料を開発することにより、さらに厳しくなる環境問題に貢献していく。

2.3 磁気部品^⑧

自動車の電動化にともない磁性材料のニーズは高まってきている。粉末冶金工法で生産される磁気部品は三次元の磁気回路を構成できることが最大の特徴であり、通常の粉末冶金工程で製造する焼結磁心材と、焼結しない圧粉磁心材に大別される。焼結磁心材は主に純鉄系材料の高圧縮成形による高密度化により、各種アクチュエータやモータコアに適用されている。一方、圧粉磁心は高比抵抗材料を適用した高周波磁場中での各種リアクトルや高密度成形技術を適用したディーゼルエンジンのコモンレールシステム用インジェクタに使用されている電磁弁用コアなどがある。

2.3.1 焼結磁心材

焼結体の直流磁気特性は、主に材料組成、焼結体密度、および結晶粒度により決まる。純鉄の焼結体は高い磁束密度を示し、この磁束密度は純度と密度に強く関係する。したがって、高純度の鉄粉を用いた高密度焼結体は、高磁束密度を得ることができる。この材料にPを添加すると結晶粒径は粗大化し、高い透磁率が得られる。さらに高い透磁率が得られるFe-Ni系焼結材料は、パーマロイ合金と呼ばれ、磁気シールド材などに利用されている。

焼結体の交流磁気特性は、材料組成や焼結体密度のほか、部品形状にも大きく関連し、交流磁場中で使用されると鉄損が発生する。鉄損は(1)式で示されるように材料特性のほか鉄心材の厚さとも関係する。

$$W = W_h + W_e = k_1 B^{16} f + k_2 B^2 t^2 f^2 / \rho \quad (1)$$

Wh：ヒステリシス損 We：うず電流損 k1, k2：係数

B：磁束密度 f：周波数 t：鉄心の厚さ

ρ ：鉄心材料の固有抵抗

式からも明らかなように、うず電流損は、鉄心の板厚の2乗に比例し増加する。したがって、焼結磁心で適用できる鉄心は一般的に薄肉形状の部品が多い。

図13は、HEV用モータのロータコアで、外周部に純鉄材の焼結磁心材が用いられている。内側部分はモータトルクを直接シャフトに伝達するため高強度が必要となり、Fe-Ni-Cu-C系材料で構成し、焼結拡散接合により一体化している。

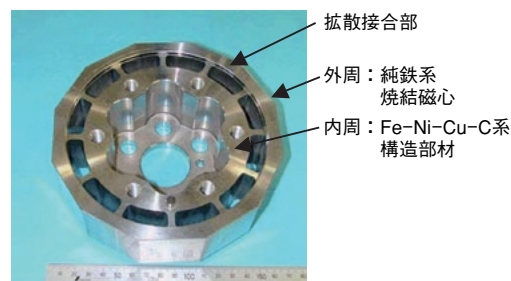


図13 HEV用モータの焼結拡散接合ロータコア

Fig.13 Rotor core for motor of HEV by sintered diffusion bonding

2.3.2 圧粉磁心材

圧粉磁心は100μm程度の磁性粉末粒子をひとつひとつ絶縁し、磁性材の板厚を事実上0.1mm程度にまで低下させることにより、交流磁場内での鉄損を低下させることが可能な材料である。図14は、圧粉磁心の構成要素の概念図を示す。100μm程度の大きさの純鉄粉末表面を無機絶縁物で絶縁し、少量の有機樹脂バインダと混合後、圧縮成形および熱処理することにより製造される。このため、圧粉磁心は焼結磁心材のように焼結工程での緻密化が期待できない。そこで、成形工程で高密度にする必要がある。図15は、各種磁性材料の周波数帯と磁束密度の関係を示す。フェライトは高周波領域でも鉄損が小さいが、磁束密度が低いため鉄心が大型になる欠点がある。また、珪素鋼板の磁束密度は高いが、高周波領域では鉄損が大きくなり使用不可となる。圧粉磁心(SMC)はこれらの両磁性材料の適用を補うことが可能である。

図16に、圧粉磁心材を適用したディーゼルエンジンのコモンレールシステム用インジェクタに使用されている電磁弁用コアを示す。この製品は、ディーゼルエンジンの出力向上と排出ガス中の有害成分の発生抑制を可能とするシステムで、燃料噴射弁を高精度に開閉する電磁部品であり、高磁束密度と低鉄損が求められる。

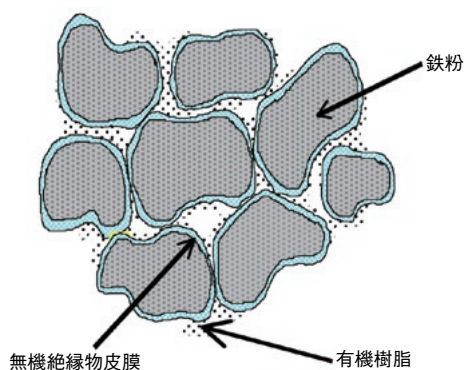


図14 軟質磁性材(圧粉磁心)の構造概念
Fig.14 Construction image of soft magnetic

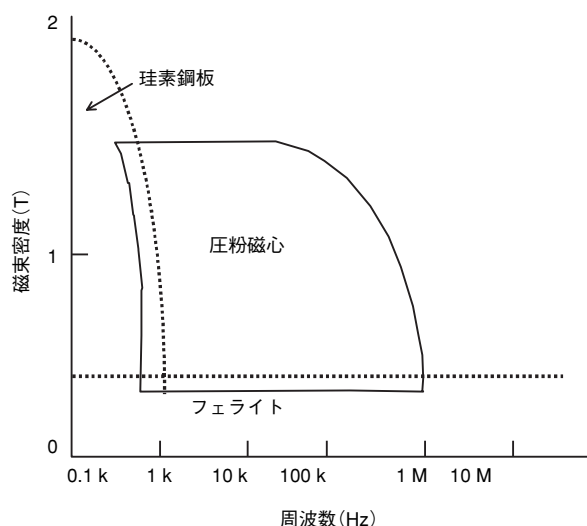


図15 各種磁性材料の周波数帯域と磁束密度の関係
Fig.15 Relationship between frequency and magnetic flux density of each magnetic material



図16 ディーゼルエンジン・インジェクタ用ステータコア
Fig.16 Fuel injector core of a diesel engine

2.3.3 今後の展開

今後さらに、磁気特性の向上を図るとともに、より成形し難い形状のコアのネットシェイプ成形法の開発を進めることにより、今後需要が期待される自動車の電動化に対応する新用途の開拓を図っていく。

2.4 次世代高機能性部品

2.4.1 情報家電、ライフサイエンス分野の新技术 —マイクロ部品の成形技術—

近年、デジタル家電製品、先端医療機器、IT機器におけるデバイスの小型化と高機能化にともない、構成部品に対するマイクロ化の要求が増大している。しかし、原料粉を金型にフリー充填する従来の押型成形法では、粉体同士あるいは金型との間に発生する摩擦抵抗やファンデルワールス力、エアの影響により、小型・薄肉の要求に応えることができなかった。そこで、当社では、複雑形状部品の造形に優れる金属射出成形(MIM)の原料に着目し、加熱した押型内でバインダの可塑性を利用した流動成形による新しい粉末成形法を開発した。

図17にマイクロ部品の成形工程を示す。流体である原料の移動距離を極力短くし、圧力損失を最小化した成形方法である。これにより、従来の粉末冶金法における微小歯車の限界であったモジュール0.1⁹⁾を凌駕するモジュール0.025のマイクロ歯車や複雑形状の軸付二段マイクロ歯車の成形を可能とした。

図18に本成形法で製作したマイクロ歯車の外観を示す。

図19には今後の粉末冶金法における成形技術と材料技術のトレンドを示す。当社の開発した技術により、従来の成形、加工技術では不可能であった微小サイズ領域を生産性の高いレベルで達成可能と考える。また、微小金型加工技術やナノ結晶粉末との組み合わせにより、超高強度などの高性能発現なども期待できる。

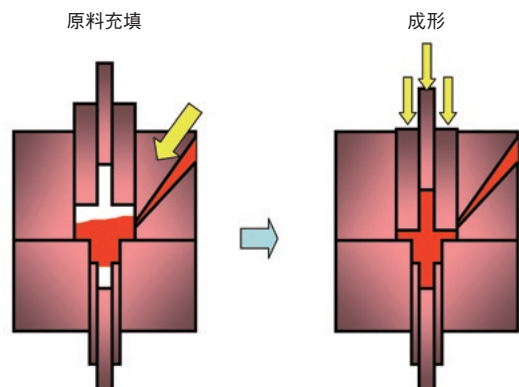


図17 マイクロ部品の成形工程
Fig.17 Developed compacting process for micro parts

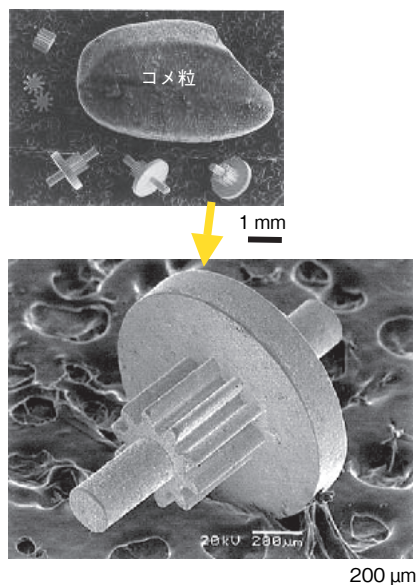


図18 マイクロ歯車の外観
Fig.18 Appearance of micro gears

大きさ	1 nm DNA	可視光	1 μm 毛細血管	細胞脈	1 mm	1 m
応用分野	マイクロセンサ 医療機器 医療・精密機器 産業機械 自動車					
マイクロ成形	LIGA・電子ビーム・イオンビーム ナノ粉末 ← 微細金属粉末 ← 粉末冶金用金属粉末					
ナノ組織	ナノ・アモルファス 微細結晶 従来結晶サイズ					

図19 粉末冶金法における成形技術と材料技術のトレンド
Fig.19 Trends of compacting and material technologies in P/M

2.4.2 環境エネルギー分野の新技术 — 熱電変換モジュールの開発^{10),11)} —

熱を利用している製鉄，精錬，セラミックス，熱処理業界をはじめ当社のような粉末冶金製品の製造においては相当量の廃熱があり，回生エネルギーとして取り出す研究を加速している。当社でもそれに対応できる環境エネルギー分野の新製品と位置づけて，熱電変換技術の開発を行っている。

熱電変換とは熱電半導体を用いて熱エネルギー（温度差）を直接電気エネルギーに変換する技術（熱電発電またはゼーベック発電などとも呼ぶ）であり，500℃付近の高温領域での未利用エネルギーを有効活用する唯一の手段として期待されている技術である。しかし，高温下での使用に耐える熱電変換モジュールを構成するためには，各部材にかかる熱応力や部材間の拡散，雰囲気ガスによる腐食など解決すべき問題が多い。そこで，当社ではこれらの課題を克服した気密ケース入りのSi-Geモジュールを開発した（図20）。

本モジュールは熱電半導体にSi-Geを用い，高温側650℃（ ΔT ：630℃）において8.4 Wの発電性能を示し（図21），1,400回の熱サイクル性，900 hの連続使用耐久性を確認した。現在は高性能Mg₂Si素子を用いたモジュール開発を進めている。

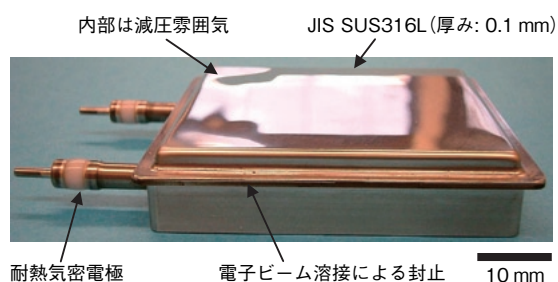


図20 気密性ケース入りSi-Ge熱電変換モジュール
Fig.20 Encapsulated Si-Ge thermoelectric module

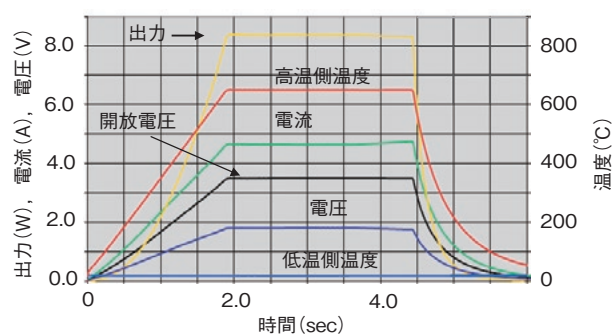


図21 気密性ケース入りSi-Ge熱電変換モジュールの発電性能
Fig.21 Generation performance of encapsulated Si-Ge thermoelectric module

3 結 言

当社の粉末冶金製品は，粉末冶金技術特有の材料特性と経済性の両立により，機械構造用部品，トライボロジー関連部品を中心に大きく成長してきた。今後は自動車の変革とグローバル対応に合わせた製品開発，非自動車の成長分野へも目を向けしていく必要がある。それには，原料や材料開発だけではなく，材料の特性を最大限に発揮できる品質の安定した安価な生産技

術開発も平行して実施していかなければならない。時として、安く作ることに特化した研究開発になりがちであるが、粉末冶金は粉体を原料にして溶製材にない特性を得られる独自製法であることを大いに活用し、お客様の潜在ニーズの発掘による高付加価値製品の開発に邁進したい。

市場は、「環境」抜きには語れない時代を迎えている。当社でも、持続可能な社会を目指して、新たに環境行動計画の推進が始まった。そこでは環境適合製品を全社で2011年度までに72%まで引き上げる目標を設定している。その中で粉末冶金製品は重要な役割を担い、現行自動車エンジンの高効率化に貢献できる機械構造用部品やトライボロジー関連部品、HEVやEVなどの次世代自動車の動力変革に対応する磁気部品、廃熱エネルギー回生技術に有効な熱電変換製品などの新技術開発により、世界に認められる「環境に調和するモノづくり」に大きく貢献したい。

【参考文献】

- 1) 筒井唯之：“構造材料の開発動向および今後の展望”，日立粉末冶金テクニカルレポート，No.7(2008)pp.2-6
- 2) Tadayuki Tsutsui, Kei Ishii, Sumihisa Kotani, Junichi Kamimura：“Development of High Strength PM Steel without Quenching Process”，Proceeding of the 1998 Powder Metallurgy World Congress, EPMA, 2(1998) pp.607-612
- 3) 三浦秀士監修：“粉末冶金の科学”，内田老鶴圃，(1996)pp.2-12
- 4) 四方英雄：“焼結含油軸受けの技術変遷”，日立粉末冶金テクニカルレポート，No.2(2003)pp.2-8
- 5) 柳瀬剛，宮坂元博：“高面圧かつ低速の条件下におけるFe-Cu-C系焼結材料の摺動特性”，日立粉末冶金テクニカルレポート，No.1(2002)pp.19-23
- 6) 遠藤弘之：“内燃機関用部品の生産技術開発に関する基礎的研究”，(2005)pp.68-120
- 7) 河田英昭，眞木邦雄：“耐熱・耐摩耗性焼結合金の最近の動向”，日立粉末冶金テクニカルレポート，No.6(2007)pp.2-8
- 8) 浅香一夫，石原千生：“軟質磁気部品・材料の技術動向”，日立粉末冶金テクニカルレポート，No.4(2005)pp.5-9
- 9) 日本粉末冶金工業会：“平成21年度日本粉末冶金工業会年報”，(2010)pp.25-26.
- 10) 石井啓：“粉末冶金の環境対応への取り組み”，日立粉末冶金テクニカルレポート，No.8(2009)p.7
- 11) 地主孝広，石島善三，神戸満：“高温用高性能気密ケース入り熱電変換モジュールの開発” 日立粉末冶金 テクニカルレポート，No.8(2009)18, pp.21-22

高熱伝導金属ベース基板

Thermally Conductive Metal Substrate

福田 和真 *Kazumasa Fukuda*
新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

LED市場の拡大に伴い¹⁾、高輝度LEDの需要が高まっている。輝度を上げたLEDは発熱量が増加し、その熱によってLEDの劣化が加速されるという問題がある。LEDの劣化を抑制するためには、熱を効率的に逃がし、LEDの温度を低減する必要がある。当社は独自の高熱伝導性樹脂を用いて、熱伝導率5 W/mKの高熱伝導絶縁シート「HT-5100S」ならびに銅箔とHT-5100S、アルミ板を積層した、高熱伝導金属ベース基板「HT-5100M」を開発した。HT-5100Sは高い柔軟性を有し、シートとしての取り扱いが容易である。また、HT-5100Mは優れた放熱性ばかりでなく、高い接着強度、絶縁性を有する。

Due to the strong demand for saving energy, the light-emitting diode (LED) market is growing rapidly. High-power LED devices especially are strongly needed. To disperse the heat from LED devices, thermally conductive metal based printed wiring board is also strongly needed. By applying our novel thermally conductive epoxy resin technology, a thermally conductive adhesive sheet "HT-5100S" and a metal substrate "HT-5100M" were developed. HT-5100S has high flexibility, so it is easy to deal with as a sheet. HT-5100M has not only an excellent heat dissipation property but also an excellent insulation property and adhesion strength.

2 特長

- ・従来の熱伝導性絶縁シートの熱伝導率(1~3 W/mK)に比べ、高い熱伝導率(5 W/mK)を持つ。
- ・HT-5100Sは、半硬化(B-ステージ)状態で高い柔軟性を備えており、曲げ加工性、打ち抜き加工性に優れる。
- ・HT-5100Mは、高い絶縁性、接着強度、絶縁破壊電圧を有し、長期絶縁信頼性に優れる。

3 開発の経緯

従来、高熱伝導シートは高熱伝導性セラミックス系フィラを樹脂中に高充填することで作られていた。金成の経験式²⁾によれば、コンポジットの熱伝導率向上には、フィラの熱伝導率を高めても効果は小さく、フィラの高充填率ならびに樹脂の熱伝導率向上が有効である(図1)。しかし、フィラを高充填したコンポジット材は、接着強度や絶縁性の低下が生じる。当社は、メソゲン骨格を有する独自の高熱伝導エポキシ樹脂を開発し³⁾、さらに開発樹脂中への高熱伝導フィラの分散方法を検討することで、高熱伝導絶縁シートおよび高熱伝導金属ベース基板の開発に着手した。

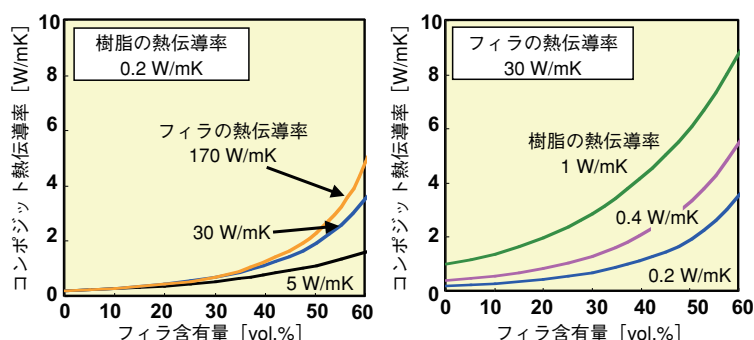


図1 コンポジット材料の熱伝導率のフィラ充填量依存性
Fig. 1 Dependence of resin thermal conductivity on filler content.

4 技術内容

汎用樹脂と熱伝導性フィラで構成されるコンポジットの熱伝導率は約3 W/mKであるが、当社独自の高熱伝導樹脂をコンポジット化したHT-5100Sの熱伝導率は5 W/mKに達する。また、従来の高熱伝導樹脂は結晶性が高いため、B-ステージシートを脆弱化させやすいが、当社が独自開発したフェノール樹脂を組み合わせることで結晶性を制御し、熱伝導性と柔軟性を両立することができた。その結果、HT-5100Sは高い柔軟性を示し(図2)、B-ステージシートとしての取り扱い性は良好である。

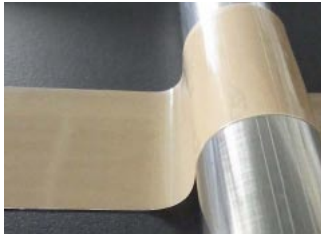


図2 HT-5100S(B-ステージ)の柔軟性
Fig. 2 Flexibility of HT-5100S (B-stage).

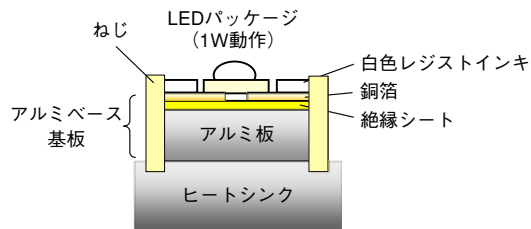
表1 高熱伝導金属ベース基板HT-5100Mの諸特性

Table 1 Properties of HT-5100M

項 目	測定条件	単位	HT-5100M
熱伝導率	Xeフラッシュ法	W/mK	5.4
銅箔ピール強度	25 ℃	kN/m	1.5
はんだ耐熱性	300 ℃	s	>120
体積抵抗率	25 ℃	$\Omega \cdot \text{cm}$	$>1.0 \times 10^{15}$
絶縁破壊電圧	常態	kV	>3.0
Tg	DMA (tan δ) 1.5 Hz	℃	165

HT-5100Sを絶縁層とした金属ベース基板HT-5100Mの一般特性を表1に示す。HT-5100Mは高い熱伝導率だけでなく、優れた絶縁性や接着強度を示す。また、優れた耐熱性を有するので、LED用途のみならず、パワーモジュール、車載用基板としての応用も可能である。

HT-5100MにLEDを実装し、点灯時の温度を測定した(図3)。従来の2 W/mKの基板と比較して、HT-5100MはLEDの温度を7℃低減できる。アレニウス則から算出すると、従来品に比べ、HT-5100MはLEDの寿命を約1.5倍向上できると推測される。



項 目	単位	絶縁シート	
		従来品	HT-5100S
熱伝導率	W/mK	2	5
パッケージ温度	℃	86.1	78.7

図3 LED放熱試験結果

Fig. 3 Result of LED heating test

5 今後の展開

- ・ 金属ベース基板，絶縁シート，金属箔付絶縁シート，各形態での販売
- ・ パワーモジュール実装基板など，他方面への展開

【参考文献】

- 1) 田村喜男: ディスプレイサーチレポート (2010)
- 2) 金成克彦: 高分子, 26, pp. 557-561 (1977)
- 3) 竹澤由高: 高分子, 59, pp. 81-84 (2010)

耐熱粘着層付フレキシブル放熱基板

Thermally Conductive Flexible Substrate with Heat-resistant Adhesive Layer

西村 正人 Masato Nishimura
新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

昨今の省エネルギー化の要請から白熱灯、蛍光灯からLED照明への流れが加速している。これまで、高出力LEDはアルミニウム板を片面に配したメタルベース配線板に実装されてきた。メタルベース配線板は放熱性に優れる一方で、剛直で厚いなどのデメリットがあった。放熱性とフレキシビリティを両立した基板材料があれば、携帯機器の小型化、テレビの薄型化、照明器具の意匠性アップなどに大きく貢献できると予測される。当社は、極薄で信頼性に優れる絶縁材料と耐熱粘着層を組み合わせることで、フレキシブル放熱基板を開発したので、以下に報告する。

Due to the strong demand to save energy, incandescent lamps and fluorescent lights are being substituted by LED light bulbs. Such high power devices are mounted on metal-based printed wiring board (PWB). The metal-based PWB has excellent thermal conductivity, but its rigidity and thickness are disadvantageous. If thermally conductive and flexible PWB were developed, it would be very effective for developing smaller mobile equipment, thinner TVs, and sophisticated light equipment. We developed novel flexible-PWB material with high thermal conductivity and a heat-resistant adhesive layer to attach the PWB onto chassis easily.

2 耐熱粘着層付フレキシブル放熱基板の特長

- ・絶縁性を維持しながら絶縁膜を10 μmまで薄化することにより、放熱性を膜厚25 μmの従来品比、2.5倍に改善した。
- ・耐熱樹脂層付金属セパレータを有するため、耐熱粘着層を積層したまま回路加工と実装工程を通すことができる。
- ・耐熱粘着層をあらかじめ積層しているため、実装後にセパレータを剥離するだけで固定が可能である。

3 研究の経緯

当社は極薄多層配線板材料として、高多層可能なMCF-5000Iシリーズを上市した。MCF-5000Iは絶縁層厚さが10 μmと極めて薄いがポリイミド(PI)のイミド化率を高めているために耐熱性と絶縁性が高く、寸法安定性に優れ、GHz帯での誘電特性が安定している。また、PIに柔軟な骨格と剛直な骨格をバランス良く導入しているため、無粗化銅箔に対しても高いピール強度を示す(表1)。MCF-5000Iは従来のフレキシブル配線板に比べて放熱性が2.5倍と優れていることから、放熱用途にも有用であるので、放熱用途でのアプリケーションにも適用を試みた。

表1 極薄配線板材料MCF-5000ID(銅箔/絶縁層10 μm/銅箔)の特性

Table 1 Properties of MCF-5000ID (Cu foil/insulator(10 μm)/Cu foil)

項 目	熱抵抗	無粗化銅箔ピール	はんだ耐熱性	体積抵抗率	絶縁破壊電圧
	0.3 °Ccm ² /W	1 kN/m	>5 min at 300 °C	2×10 ¹⁵ Ω・cm	2.7 kV

4 技術内容

従来のメタルベース配線板は剛直で厚く、筐体にはねじ止めされていた。それに対して、MCF-5000Iは軽く、薄いというメリットがあるが、一方でたわみやすくねじ止めでは筐体へ密着できないという課題を有する。ねじの代わりに放熱粘着テープ(TIM)で筐体に固定することを試みたが、LED実装後のMCF-5000IにTIMを積層する際に、貼付圧力で配線板が変形するなどの問題が生じた。一方、MCF-5000IとTIMを積層した後にLED実装した場合、はんだ実装の工程を通した後に、セパレータの熱収縮や溶融などの問題が発生した。当社はこの課題を解決するために、回路加工やリフローの工程に耐える新規な耐熱・耐薬品TIMを開発し、これをMCF-5000Iにラミネートした極薄配線板材料(HT-9000ITM)を上市した(図1)。

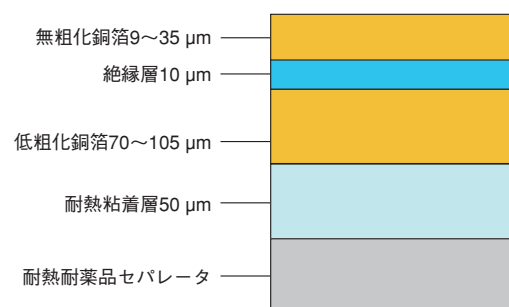


図1 HT-9000ITMの断面図
Fig. 1 Cross-section of HT-9000ITM

具体的には、1)独自の耐熱ポリマーと放熱性無機フィラーを組み合わせた耐熱樹脂層と2)耐アルカリ、耐酸性、耐熱性に優れたセパレータを用いることで、上記の問題を解決した。粘着層の特性としては、市販のTIM(2.5℃cm²/W、0.7kN/m)と同等レベルの放熱性を示すほか、ピール強度は2倍以上の値を示す(表2)。また、粘着層の高温耐久性が高いため、発熱素子(抵抗)を実装したHT-9000ITMのプリント配線板(PWB)とヒートシンクの温度差は高温放置試験後(150℃1000h)も一定である(図2)。さらに、HT-9000ITMはLED実装後も円筒型や曲げ加工された筐体に接着可能なため、例えばLED照明での照度の広範囲化や意匠性の向上に貢献できる(図3)。また、HT-9000ITMは刃型切断が可能なために製品間隔を空けずにPWBを配列でき、PWBの取り数向上に有効であり、かつ廃棄物量を低減できる(図4)。さらに、HT-9000ITMは従来のメタルベース配線板の厚さの1/6程度であるため、TVなどの薄型化、狭額縁化にも寄与する。

表2 HT-9000ITMの耐熱粘着層の特性
Table 2 Properties of heat-resistant adhesive layer of HT-9000ITM

項 目	熱抵抗	ピール強度(対Al)			体積抵抗率	
		試験前 (貼合より室温72 h後)	-50℃⇔125℃ 1000サイクル後	85℃85%RH 1000 h後	試験前	-50℃⇔125℃ 1000サイクル後
	2.5℃cm ² /W	1.6kN/m	2.0kN/m	2.5kN/m	2×10 ¹³ Ω・cm	6×10 ¹² Ω・cm

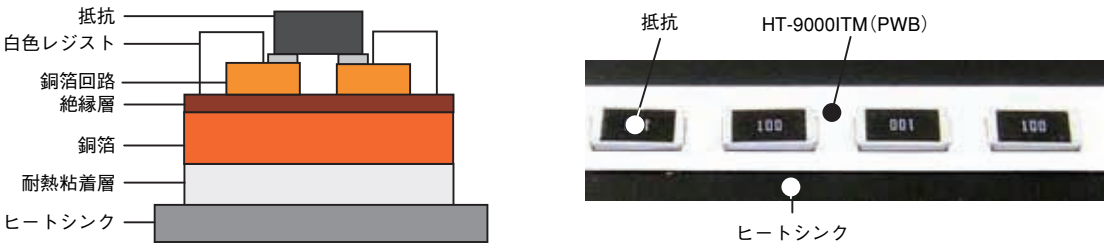


図2 放熱特性評価サンプルの構成
Fig. 2 Sample for measuring difference in temperature between PWB and heat sink

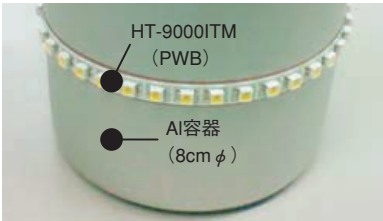


図3 HT-9000ITMによるフレキシブルLEDライトバーの使用例
Fig. 3 Flexible-LED light bar using HT-9000ITM on an Al vessel

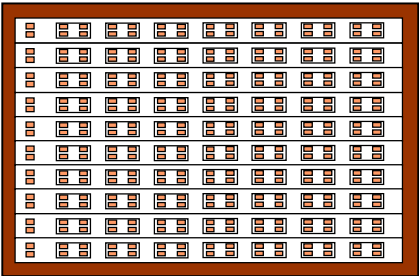


図4 HT-9000ITM内のPWB配置例(切断用余白なし)
Fig. 4 Arrangement of PWB in HT-9000ITM without causing the blank to split

5 今後の展開

・LEDバックライトユニット，LED照明用途にサンプルワーク中

【参考文献】

・MCF-5000Iシリーズ 製品紹介，日立化成テクニカルレポート，51号, p.33(2008)

ファンモータ用長寿命ヘリカル軸受

Helical-groove Bearing with Long Life for Fan Motors

徳島 秀和 Hidekazu Tokushima
日立粉末冶金株式会社 技術本部

1 概要

近年、ファンモータはパーソナルコンピュータ用のみならずゲーム機や映像機器用にも搭載され、需要は拡大傾向にある。ファンモータの使用環境温度は、80～100℃と高く、また運転時間が長いので、耐久性の良い軸受が求められている。このような長寿命仕様の用途には従来以上の油消耗低減を図ることが焼結軸受には必要である。そこで、焼結軸受の寿命向上を図るため、シール機能を有する内径ヘリカル溝軸受および低蒸発損失の含浸油を開発した。開発品は従来の焼結軸受に比較し、約2倍の耐久性を示し、従来、転がり軸受が使用されている長寿命仕様のモータへ適用が可能となった。

Fan motors have been used in personal computers, game machines, and image equipment in recent years, and the market for fans has been expanding. Because fan motors are used for a long period of time under high temperatures such as those ranging from 80 to 100 °C, the bearings used in the fan must have high durability. The key factor for sintered bearings in motors having such a long life is decreasing oil loss during operation. To achieve this goal, we developed oil that has a low evaporation loss at a high temperature. Furthermore, a bearing with helical grooves to prevent oil escape was developed. The developed bearing showed about two times the durability when compared with the conventional sintered bearing under high temperature. This indicates that the bearing is suitable for fan motors and can be used to replace the conventional bearings widely used in fan motors currently.

2 本技術の特長

- ・ヘリカル溝軸受はモータ軸との境界に存在する油の流れを制御し、シール機能を具備することでモータ筐体からの流油を低減できる。
- ・新含浸油は高温環境において蒸発損失が少ないため、環境温度の高いモータに適する。
- ・これらの技術を組み合わせた軸受は従来の2倍以上の耐久性を示す。

3 開発の経緯

ファンモータ用軸受は寿命の長短によって棲み分けされており、長寿命モータには転がり軸受が、比較的短寿命のモータには焼結軸受が使用されている。

焼結軸受は軸の回転に伴い、軸受体内に含まれる含浸油が気孔を通じて滲み出し、軸と軸受の間で油膜を形成するため、運転中良好な潤滑が維持される。運転停止後は滲み出た油は気孔を通じて再び軸受体内に戻される。従って、焼結軸受の寿命向上には油消耗率の低減が大きな課題の一つである。

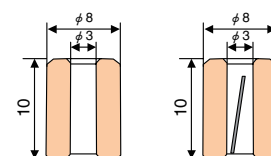
近年の長寿命仕様ファンモータ用には、5万時間以上に及ぶ耐久性が軸受に求められている。この要求には従来以上の油消耗低減を具現化した焼結軸受の開発が必要である。ファンモータにおける含浸油の消耗は、主に高い環境温度と摩擦熱の発生により、含浸油の粘度が低下し、軸受外への漏れ、および含浸油自体の蒸発損失によって生じる。当社はこれらの課題を解決するため、シール機能を有する内径ヘリカル溝軸受および低蒸発損失の含浸油を開発した。

4 技術内容

(1) ファンモータ用ヘリカル溝軸受

図1は従来焼結軸受(a)と開発したヘリカル溝軸受(b)の概略形状を示す。ヘリカル溝軸受は、モータの閉塞側に向かう油の流れを作ること、流出側に油が漏れるのを防止している。また、潤滑性に影響するヘリカル溝の因子として、傾斜角度、溝面積率が挙げられ、傾斜角は10°前後において良好なシール性が得られ、溝面積率は約10%において油保持性が良好となる。また、モータ閉塞側を連通させ、流出側を連通しない溝とすることでシール性をさらに高めている¹⁾。

開発したヘリカル溝仕様は傾斜角度10°、溝面積率10%、溝本数3本である。



(a) 従来焼結軸受 (b) ヘリカル溝軸受
図1 ファンモータ用焼結軸受

Fig. 1 Sintered bearing for fan motor

(2) 新含浸油の蒸発特性

一般的なファンモータ用の焼結軸受の含浸油は、ポリアルファオレフィンベースの化学合成油が主流である。しかし、高温時のベース油の蒸発損失が多いため、環境温度の高いモータには使用できなかった。そこで、ベース油には蒸発損失に優れるポリオールエステル油を選定し、高温環境での酸化劣化を防止するための添加剤を検討し、含浸油の耐熱性向上を図った。図2は150℃環境における含浸油の蒸発量の推移を示す。新含浸油は従来含浸油と比較し、約40%蒸発損失を低減しており、環境温度の高いモータに適する。

(3) ファンモータ実機での耐久性

ファンモータ実機での耐久試験結果を図3に示す。図は試験時間と電流値変化を整理したものである。試験時間と従来焼結軸受(a)+従来含浸油は5,000時間経過後、従来焼結軸受(a)+新含浸油は7,000時間経過後に電流値変化率が10%を越えている。これに対し、ヘリカル溝軸受(b)+新含浸油は9,500時間経過後も5%以下と小さい値を示しており、耐久性に優れることがわかる。図4は同試験時の軸受の油消耗率の推移である。油消耗率の低減が電流値変化率の低減、すなわち軸受の長寿命化に寄与していることがわかる。ヘリカル溝軸受(b)+新含浸油は、軸受外への油漏れが少なく、また含浸油自体の蒸発損失が少ないため、油消耗を低減したものと推察する。開発品は従来の2倍以上の耐久性を示し、長寿命仕様のモータに適用可能である。

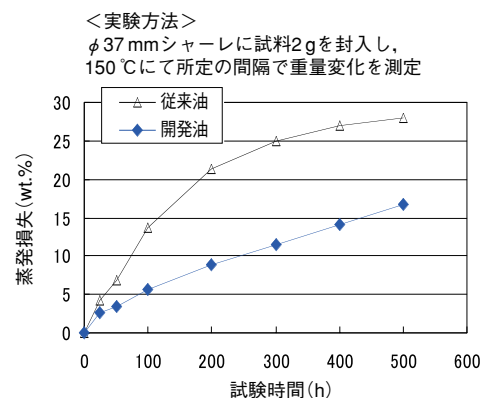


図2 試験時間と蒸発量の関係

Fig. 2 Relationship between test time and evaporation loss of oil

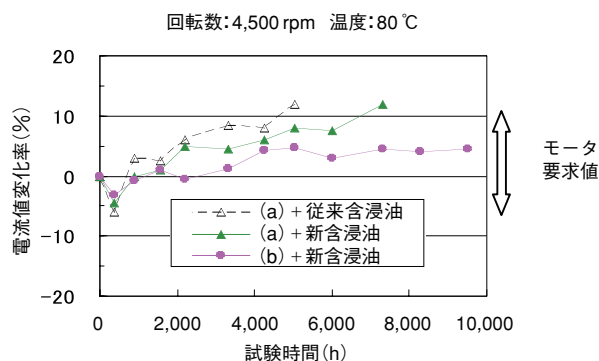


図3 試験時間とモータ電流値変化率の関係

Fig. 3 Relationship between test time and change rate of motor current

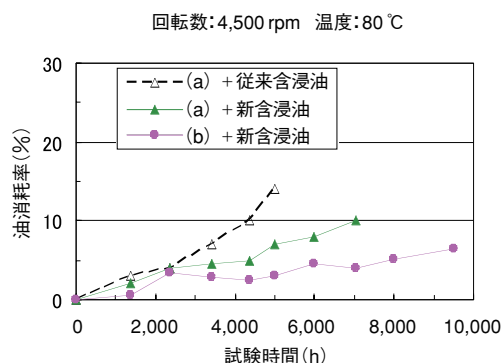


図4 試験時間と油消耗率の関係

Fig. 4 Relationship between test time and oil loss

5 今後の展開

転がり軸受が使用されている長寿命仕様のファンモータ軸受としての用途展開。

【参考文献】

- 1) 柳瀬剛：“長寿命ファンモータ用軸受の開発” 日立粉末冶金テクニカルレポート, No.9, pp.20-23 (2010)

ターボチャージャ用耐熱材料

Sintered Heat Resistant Material for Turbochargers

河田 英昭 Hideaki Kawata
日立粉末冶金株式会社 技術本部

1 概要

近年、環境問題を背景として、ハイブリッド自動車や電気自動車が市場に投入され始めている。しかし、当面はガソリン自動車やディーゼル自動車が依然として主流であると考えられる。このような状況において、エンジンの排気量を20～50%低減する、いわゆるダウンサイジングによりターボチャージャの市場が急速に成長している^{1)～5)}。ターボチャージャ部品には高温下で優れた耐摩耗性が必要なため、高Cr鋳鋼に代表される耐熱鋳造材が一般に用いられてきた。一方、焼結材料はポーラスなため耐熱性が劣るとされてきたが、液相焼結による緻密化および微細粒状炭化物の分散により耐熱鋳造材を上回る耐熱性、耐摩耗性を有する高Cr焼結合金を開発した。

Recently, hybrid and electric vehicles have appeared on the market because of an increase in environmental consciousness. However, vehicles with gasoline and diesel engines are still expected to be the main transporters for several years. Given this situation, the turbocharger market has rapidly expanded because it enables engines to be downsized, which means a 20 - 50% reduction in the displacement of combustion engines. Since high wear resistance under high temperatures is required for turbocharger applications, heat-resistant wrought steels, such as high Cr cast iron, have been used mainly in turbochargers. In contrast, sintered materials are regarded as insufficient heat resistant materials because they are porous. In this report, new high Cr sintered material with heat and wear resistance superior to conventional wrought materials is described. The material was developed by both densification via liquid phase sintering and dispersion of fine particle shape carbides.

2 ターボチャージャ用耐熱材料の特長

- ・液相焼結の適用により気孔を低減し、内部への酸化の進行を防止。
- ・微細粒状炭化物を分散させることで、耐酸化性低下を最小限としつつ高耐摩耗性を維持。
- ・多量のCrを含有させることで、安定した不働態酸化皮膜を形成させ、高耐酸化性を確保。

3 開発の経緯

ターボチャージャ用の部品は、高温の排気ガスに曝され、かつ部品によっては他部品と摺動を伴うことから優れた耐熱性、耐摩耗性が必要とされる。一方、焼結材料は内部に気孔を有するため、例えば溶製材と比較すると耐熱性に劣る。そのためターボチャージャ部品には溶製材が広く使用されており、特に高い耐熱性と耐摩耗性が必要となる部位においては高Cr鋳鋼と呼ばれる材料が主流であった。

しかし、焼結材料にはニアネットシェイプによるコスト低減の可能性がある、性能が同等以上となる新材料の開発は成長市場であるターボチャージャ部品への参入の機会になると考えた。

4 技術内容

開発材は、不働態酸化皮膜の形成のためにCrを多量に含有させることを基本設計とし、目標特性はターボチャージャ市場で一般的な高Cr鋳鋼と同等以上に設定した。特性達成のポイントを以下に示す。

(1) 液相焼結による高密度化

焼結材が有する気孔は高温環境下ではデメリットになることが多い。内部酸化の発生によって、大きな強度低下、寸法膨張が生じるからである。一般的に焼結材料の焼結は固相温度域で行われるが、開発材は液相を発生させる焼結、いわゆる液相焼結を適用することで高密度化を達成し、内部への酸化の進行を防止している。一般的な焼結材の気孔率は10%程度であるのに対し、開発材の気孔率は3%である。

(2) 粒状炭化物の分散による耐摩耗性向上、耐酸化性確保

開発材は高Cr鋳鋼と同様に炭化物を分散させることで耐摩耗性の向上を図った。ただし、開発材の炭化物は微細な粒状形

状とすることで、炭化物周辺に形成されるCr欠乏層を非連続とし、Cr欠乏層から優先的に進行すると考えられる酸化を進みにくくしている。また、これがネットワーク状炭化物を分散する高Cr鋳鋼を上回る性能の大きな要因と考えられる。

さらに、開発材はC含有量を高めることで、炭化物の分散量を高Cr鋳鋼の面積率で約2倍とし、優れた耐摩耗性を達成した。

図1に耐摩耗性の比較、図2に耐酸化性の比較結果を示すが、いずれの特性も開発材は高Cr鋳鋼より優れていることが確認できる。図3に開発材の金属組織を示す。

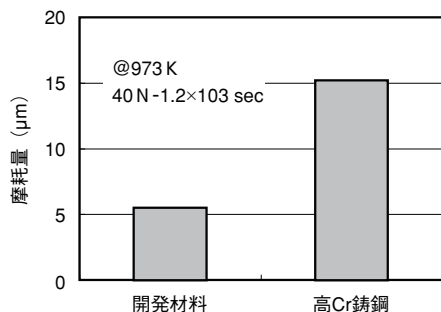


図1 ロール・オン・ディスク摺動摩耗試験結果
Fig. 1 Results of wear test

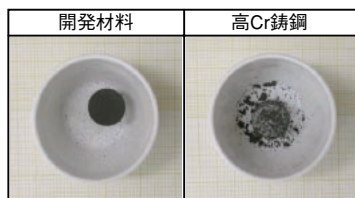


図2 酸化試験後のサンプル外観
(1273 K, 3.6×10^5 sec, 大気中)
Fig. 2 Appearance after oxidation test

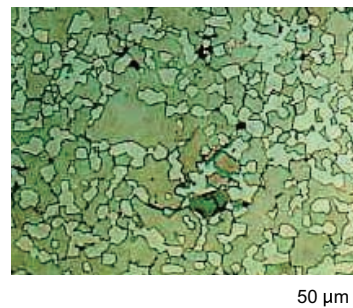


図3 金属組織
Fig. 3 Microstructure

本開発材はすでに市場で採用されているが、さらなる拡大のために取り組んでいる課題を以下に示す。

- ・高耐摩耗性の追求(炭化物の分散量や粒径の最適化)
- ・耐酸化性の追及(基材組成の最適化)
- ・高温下における剛性の向上

【参考文献】

- 1) 飯塚清和他：「乗用車向け小型ターボチャージャの開発」, ターボ機械第37巻第7号, pp.49-53 (2009)
- 2) 「燃費のための過給エンジン」, Automotive Technology 9月号, pp.38-55 (2010)
- 3) 山口寛昌他：「ターボチャージャの現状と動向」, エンジンテクノロジーレビュー第1巻第3号, pp.22-27 (2009)
- 4) 大迫雄志他：「自動車用高性能・高信頼性VGターボチャージャの開発」, 三菱重工技報Vol.43, No.3 p.31 (2006)
- 5) 小池篤史：「ターボ過給機の技術動向」, エンジンテクノロジーレビュー第2巻第5号, pp.36-42 (2010)

【出願特許】

特許第3784003号

半導体パッケージ用感光性ソルダーレジストフィルム“FZシリーズ”

Photosensitive Solder Resist Film for Semiconductor Package “FZ Series”

名越 俊昌 *Toshimasa Nagoshi* 田中 恵生 *Shigeo Tanaka* 吉廻 公博 *Kimihiro Yoshizako*

配線板材料事業部 感光性材料開発部

福住 志津 *Shizu Fukuzumi* 蔵淵 和彦 *Kazuhiko Kurafuchi*

新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

半導体パッケージのフリップチップ(FC)接続端子のファインピッチ化に伴い、パッケージ基板の最外層に用いられるソルダーレジストは、高解像性に加え、薄膜対応が要求されている。また、パッケージ基板の高密度化に伴い、これまで以上にファインな配線上でのHAST耐性、高多層基板でのクラック耐性が要求されている。当社では、膜厚精度、表面平坦性の点で有利なフィルムタイプの感光性ソルダーレジスト“FZシリーズ”を上市しているが、最近、次世代半導体パッケージ用に従来品よりも高いガラス転移温度(Tg)、低い線熱膨張係数(CTE)で高機械物性、かつ薄膜での無電解めっき耐性(ENIG, ENEPIG, Sn)に優れたFZ-2700Gを開発したので以下に紹介する。

With the advancement of fine pitch connection for flip chips (FC) in semiconductor packages, higher resolution and thinner resists are required to solder the resist used for the outermost layer on the package substrate. In addition, tolerance to highly accelerated steam and temperature (HAST) in finer pitch fabrication and crack resistances on multi-layer substrates are also strongly required due to the high density of the package. The solder resist film “FZ series” has been launched, having the advantage of thickness accuracy and surface flatness of the resist. For next-generation FC packages, we developed a new model, “FZ-2700G,” which has higher Tg, lower CTE, and excellent mechanical properties. Furthermore, it has excellent plating resistance with a thinner resist.

2 FZ-2700G の特長

- ・高純度エポキシ樹脂とナノフィラーを採用。薄膜形成性、ファインピッチHAST耐性に優れる。
- ・高Tg、低CTEでかつ高機械物性であることから熱衝撃試験時のクラック耐性に優れる。
- ・薄膜時においてもENIG(無電解Ni/置換金)、ENEPIG(無電解Ni/Pd/置換金)、無電解Snめっきに対応可能。

3 開発の経緯

半導体の高集積化に伴って、チップの単位面積辺りのI/O端子数は増加している。そのため、図1に示すようにFC接続端子のファインピッチ化、バンプの小径化によりソルダーレジストは薄膜化が進行し開口パターンの高解像性と高い位置精度が必要となっている。また、同時にパッケージ基板の配線のファイン化が進行する。加えて、FC接続部分のコプラナリティの精度達成のためパッケージ全体として、そりに対する要求が高まっている。このような動向におけるソルダーレジストに対する要求特性を以下に示す。

- | | |
|----------------------|-----------|
| 1) ダイレクトイメージ(DI)露光対応 | 2) 薄膜対応 |
| 3) ファインピッチHAST耐性 | 4) クラック耐性 |

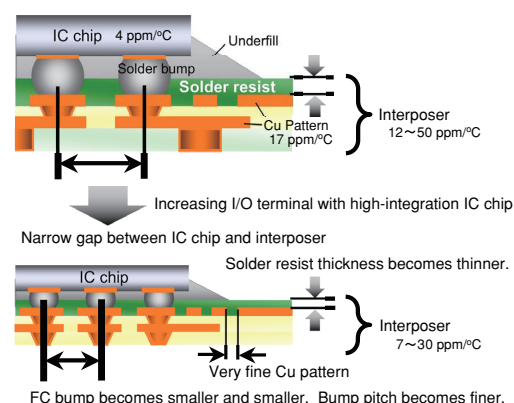


図1 FCパッケージの高密度化

Fig. 1 Technical trend of FC-PKG

4 技術内容

(1) 材料設計コンセプト

上記要求特性を満足させるために試みた樹脂設計のコンセプトを以下に示す。

- ①高Tgかつ低CTEの新規な樹脂の適用
- ②薄膜時のCu配線の酸化の抑制(新規酸化防止剤の適用)
- ③フィラー粒径の小径化、ナノフィラーの採用(最大粒径<2 μm)
- ④エポキシ樹脂の高純度化による不純物(Cr, Br)の低減(表1)

(2) DI露光対応

開口パターンの位置精度の点から露光方式はマスク露光からDI露光へ移行しつつある。図2にDI露光によって得られた開口パターンを示す。高照度のスキャン露光に対応するため、ベース樹脂の高感度化と光重合開始剤を最適化した。その結果、感度は従来品(300~600 mJ/cm²)に比べ2倍以上に向上した。また、フィラー粒径の小径化により次世代のソルダーレジスト開口(SR Opening)サイズに対応した解像性も確認された。

(3) 薄膜時におけるめっき耐性

ソルダーレジストの膜厚が薄くなった際の問題として、ENIG、ENEPIGや無電解Snめっき後、開口部周辺に白化(White ring)が発生する現象がある。各膜厚においてENIG耐性を評価した結果を図3に示す。FZ-2700Gは薄膜でも白化現象が発生しないように樹脂設計されている。

(4) ファインピッチHAST耐性

国際半導体技術ロードマップ(ITRS)によって次世代パッケージ基板のデザインルールは、ハイエンドで2012年以降のライン/スペースが8 μm/8 μmと予測されている。2014年以降は6 μm/6 μmに達すると推定され、配線間に形成されるソルダーレジストは配線間をまたぐ凝集物を含まず、かつ僅かなマイグレーションも起こさない優れたHAST耐性が必要となる。図4にFZ-2700GのHASTを行った結果を示す。従来品は、10 μm/10 μmで150時間前後に、8 μm/8 μmで50時間全後に絶縁抵抗値の低下が見られるのに対し、FZ-2700Gは400時間後も絶縁抵抗値の低下は見られず優れたHAST耐性を示した。くし型部分の断面を観察すると400時間後のマイグレーションの発生量が従来品の短絡発生時(38, 157時間)より少ないことから、マイグレーションの発生が従来品に比べ大きく抑制されていると考えられる。FZ-2700Gはフィラー粒径から考察すると、ライン/スペースが6 μm/6 μmのくし型配線でもHAST耐性を満足すると予想される。

(5) 機械特性

FZ-2700GはTgが138 °C(TMA法)と高く、また、引張り強度(95 MPa)、伸び率(4.7%)といった機械特性に優れている。実際にFC-BGAパッケージ基板にFZ-2700Gを形成して、チップ実装後、吸湿リフローサイクル試験や温度サイクル試験を行ってクラック耐性が優れていることを確認した。

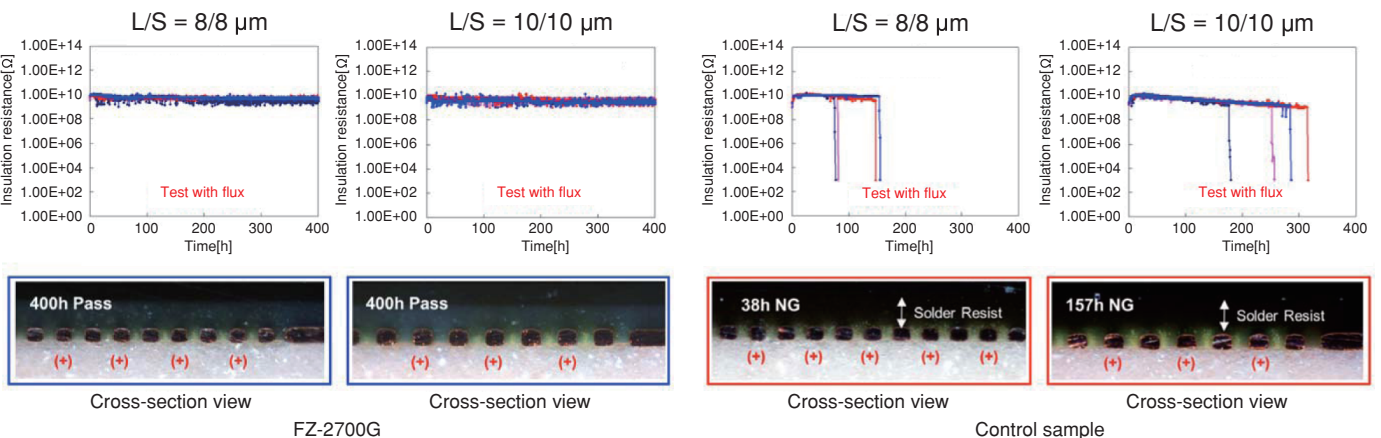


図4 ファインピッチHAST結果(ライン/スペース=8/8 μm, 10/10 μmくし型配線パターン)

Fig. 4 Fine pitch HAST result (Line/Space = 8/8 μm; 10/10-μm comb pattern)

表1 不純物ハロゲン物質の定量

Table 1 Determining halogen impurities

Solder resist	Coupled combustion method	
	Cl content (ppm)	Br content (ppm)
FZ-2700G	180	10
Control sample	720	320

Exposure energy: 150 mJ/cm²

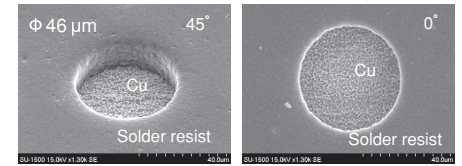


図2 DI露光による開口パターン

Fig. 2 SR opening pattern exposed by DI machine

Thickness	FZ-2700G	Control sample
10 μm	 No white ring	 White ring
15 μm	 No white ring	 No white ring

図3 無電解Ni/Auめっき耐性の評価結果

Fig. 3 Evaluation result of ENIG resistance

5 今後の展開

- ・次々世代向け感光性ソルダーレジストフィルムの開発(FZ-3100Gの開発)
- ・高放熱性付与の検討

銅ワイヤパッケージの信頼性と封止材

Reliability of Cu Wire Packages and Molding Compounds

阿部 秀則 Hidenori Abe

機能材料事業本部 電子材料事業部 封止材開発部

1 概要

金ワイヤに比べ銅ワイヤは耐湿信頼性に劣るが、不良メカニズムや因子に関しては十分な情報がなく、当社では、銅ワイヤを使用した場合の耐湿信頼性の劣化に関し、各種要因検討を行った。その結果、封止材の抽出液中の塩素イオン量が耐湿不良発生の主要因であり、pH値は副要因であることがBias HAST実験にて確認され、化学モデルシミュレーションでも検証された。また、Pd被覆銅ワイヤの使用により、耐湿信頼性の向上を確認した。クラックと腐食が、陽極でのオープン不良の原因であり、シミュレーションにより、銅比率の高い合金と銅比率の低い合金の形成が予想され、銅比率の高い合金種が、塩素イオンによって腐食されると推定された。

Cu wire has poorer humidity reliability than Au wire. However, sufficient information regarding failure mechanisms and negative factors was not available. We explored the factors of humidity reliability failure for Cu wire packages. As a result, extracted chlorine ions from molding compounds were found to be a major factor, while the pH of extracted water was found to be a minor factor through a Bias-HAST and chemical model simulation. Pd-coated Cu wire improved humidity reliability performance. Cracks and corrosion were the root causes for open failure at positive pads. A simulation suggested that the formation of Cu-rich inter metallic compound (IMC) and Cu-poor IMC and the Cu-rich IMC was corroded by chlorine ions.

2 本技術の特長

- ・封止材の抽出液中の塩素イオン、pHが耐湿信頼性に与える影響を明らかにし、銅ワイヤ対応封止材を開発した。
- ・ワイヤ種など、封止材以外の要因が耐湿信頼性に与える影響を明らかにした。
- ・化学モデルシミュレーションにより、塩素イオンによるCu/Al合金の腐食メカニズムを推定した。

3 開発の経緯

近年、金価格の高騰により、金ワイヤから銅ワイヤへの切り替えが加速している。従来、銅ワイヤは金ワイヤに比べ電気伝導性や熱伝導性が優れることから、パワー用途ディスクリートでは太線の銅ワイヤが使用されていたが、近年の銅ワイヤへの切り替えは、金価格上昇による低コスト化を目的として、BGAも含めたICパッケージでの1 mil以下の細線が多くなっている。

従来、銅ワイヤの高温放置における接合信頼性に関する研究は多く報告されているが、多くは、封止前の状態での検討であり、また、耐湿信頼性(Bias HAST, uHAST(=バイアスなし), PCT)に関する報告は少ない。銅は金に比べ化学的安定性が低いことから、銅ワイヤでの信頼性の知見の蓄積が少ないことが、銅ワイヤ適用の障害の一つとなっていた。当社では、耐湿信頼性の結果に影響を与える因子を特定するとともに、化学モデルシミュレーションの手法を取り入れて耐湿信頼性における不良メカニズムの推定を行った。

4 技術内容

(1) Bias HAST評価

封止材種を変更して、Bias HAST評価を行った結果を図1に示す。低塩素イオン、高pHが耐湿信頼性向上に有効であった。また、Pd被覆銅ワイヤを用いることで、ベア銅ワイヤで不良が発生した脱ハロBでも336hをパスした。

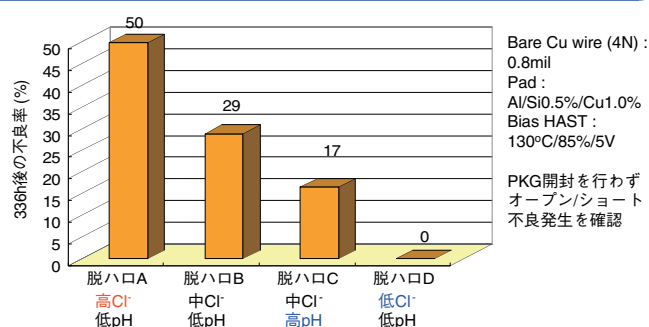


図1 封止材種の耐湿信頼性への影響

Fig. 1 Effect of molding compound type on humidity reliability

(2) 化学モデルシミュレーション

図2に示すように、化学モデルシミュレーションにより、ボンディング時に銅比率の高い合金の一つである Cu_3Al_2 と銅比率の低い合金の一つである CuAl の形成が予測され、合金種によって塩素イオンとの反応性が異なることがわかった。

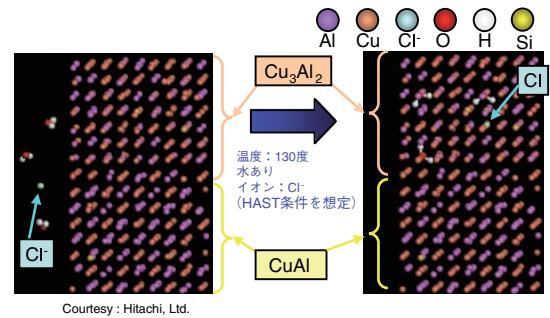


図2 Cu/Al合金種と塩素イオンの反応概略図

Fig. 2 Reaction schematic between Cu/Al IMCs and chlorine ion

各合金と塩素イオンの反応性を見積もるために、塩素イオンの脱離エネルギーを各種合金に関して計算した。図3に示すように、銅比率の高い合金種が塩素イオンによって腐食されると推定される。

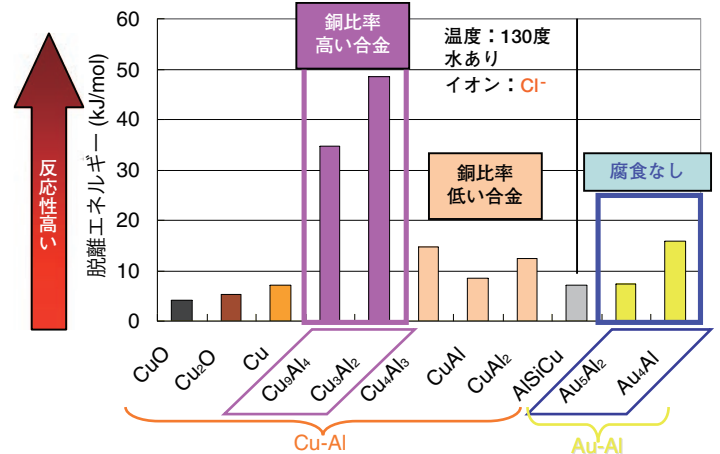


図3 各合金の塩素イオンとのHAST条件下での反応性

Fig. 3 Reactivity between each IMC and chlorine ions under HAST condition

5 今後の展開

- ・さらに耐湿信頼性に優れた封止材の開発。
- ・Pd被覆銅ワイヤの耐湿信頼性不良発生メカニズムの解明。

【参考文献】

- 1) F.W. Wulff, C.D. Breach, D. Stephan, Saraswati, K.J. Dittmer and M. Garnier, Further Characterisation of Intermetallic Growth in Copper and Gold Ball Bonds on Aluminium Metallisation. 2005. www.kns.com
- 2) Tomohiro Uno, et al., Surface-Enhanced Copper Bonding Wire for LSI, ECTC2009

半導体パッケージ用液状封止材の評価・解析技術

Techniques for Analyzing Underfill Materials for Semiconductor Packages

鈴木 直也 Naoya Suzuki
新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

半導体パッケージの微細化・薄型化に伴って、パッケージ反りや接続信頼性の要求を満足することが難しくなっている。そのため、パッケージ反りや温度サイクル時のバンプ歪を高精度に予測し、改良指針を材料設計にフィードバックすることが重要となる。

本報では、FC-BGA (Flip Chip-Ball Grid Array)を対象に、アンダーフィル材の影響を評価および解析し、パッケージ反りやバンプ歪解析の高精度化を図った。以下、結果を詳細に述べる。

Semiconductor packages tend to become miniaturized and thinner. In parallel, problems such as increasing package warpage or depression in interconnection reliability are exposed. Therefore, it is important to predict warpage and bump strain with a high degree of accuracy and to implement these predictions in the design of material properties. In this work, we focused on underfill materials for FC-BGA. We simulated and evaluated the influence of material property. As a result, we improved analysis precision in terms of warpage and bump strain.

2 本技術の特長

- ・アンダーフィル材の粘弾性挙動を考慮することで、パッケージ反りを高精度に予測できる。
- ・接続信頼性評価と歪解析から算出した疲労寿命則により、バンプの寿命予測が可能になる。

3 研究の経緯

FC-BGAの構造を図1に示す。FC-BGAは、役割の異なる多数の材料から構成されている。チップサイズやバンプピッチは、それぞれ大型化・狭ピッチ化する傾向にあり、反りの増大や接続信頼性の低下が懸念される。また、狭ピッチ化に伴って、チップと基板の間隔(ギャップ)も狭くなり、ボイド(気泡)なくアンダーフィル材を充填することが難しくなっている。このような背景から、高精度な評価および解析技術による改良指針の早期提案が求められている。

そこで、FC-BGAを対象にアンダーフィル材の影響を解析するとともに、TEG (Test Element Group) 評価による解析結果の検証を行い、パッケージ反りやバンプ歪解析の高精度化を図ることにした。

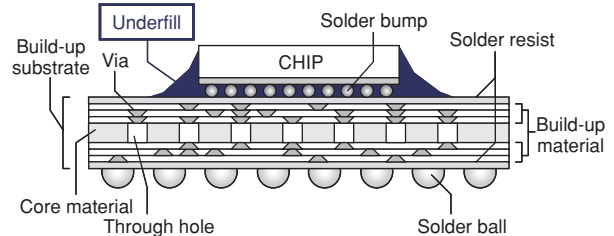


図1 FC-BGAの構造
Fig. 1 Structure of FC-BGA

4 技術内容

(1) 評価および解析方法

図2にパッケージ反りおよび温度サイクル性評価に用いたFC-BGAの外観を、表1に仕様概略を示す。

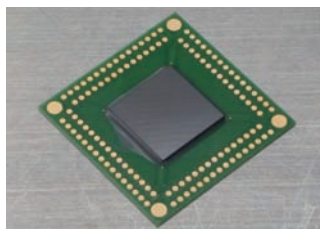


図2 評価に用いたFC-BGAの外観
Fig. 2 Overview of FC-BGA for evaluation

表1 評価に用いたFC-BGAの仕様
Table 1 Specifications of FC-BGA for evaluation

Item	Specification
Chip size	20.0×20.0×0.8 mm
Bump pitch	150 μm pitch area array
Bump count	16900 bumps
Substrate size	45.0×45.0×0.9 mm
Underfill	CEL-C-3730S
Core material	E-700G(R)
Solder resist	SR7300G

図3に解析モデルを示す。本モデルを用いてパッケージ反りおよび温度サイクル時のバンプ歪を解析した。図4に解析に入力したアンダーフィル材の物性を示す。各周波数での粘弾性測定結果を用いてマスターカーブを作成し、解析に導入した。

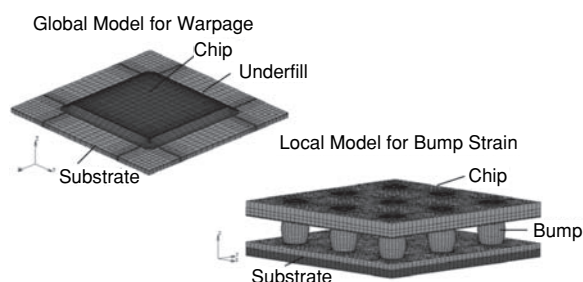


図3 解析モデル

Fig. 3 Simulation model for FEM analysis

(2) 検討結果

図5にパッケージ反りの評価結果と解析結果との比較を示す。粘弾性解析結果は実測結果と各温度で精度良く一致している。このことから、パッケージ反り解析の高精度化には、アンダーフィル材の粘弾性挙動を考慮することが有効である。

図6に温度サイクル時のバンプ歪解析事例を示す。バンプ歪はチップ端部で大きくなる傾向にある。そこで、各種アンダーフィル材について、チップ端部のバンプ歪と接続信頼性の関係を調べた。結果を図7に示す。バンプ歪が小さくなるに従って、接続信頼性が向上することがわかる。この結果から、バンプの疲労寿命則を導出し、バンプの寿命予測が可能となった。

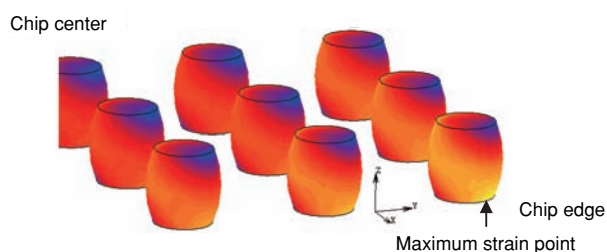


図6 バンプ歪解析事例

Fig. 6 Illustration of bump strain simulation

今後、本評価・解析技術を後工程および前工程材料の高信頼化設計に活用するとともに、応力および樹脂流動の評価・解析技術を構築する。

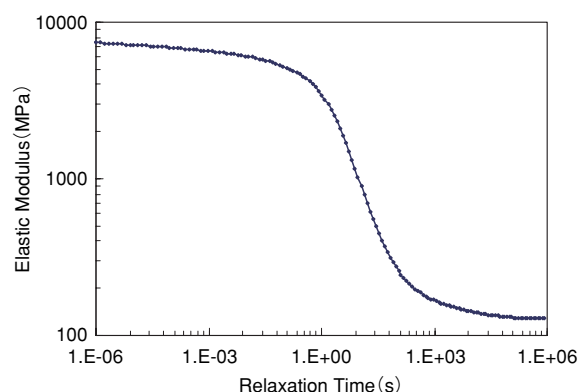


図4 解析に入力したアンダーフィル材の物性

Fig. 4 Underfill property imported to simulation

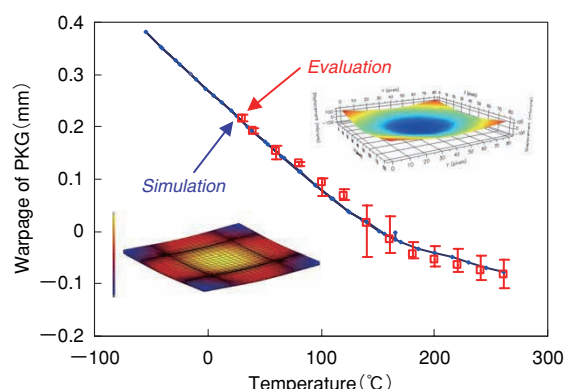


図5 評価結果と解析結果の比較

Fig. 5 Comparison of warpage with simulation and evaluation

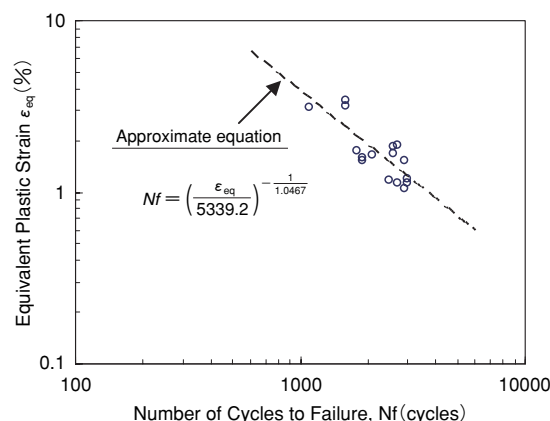


図7 バンプ歪と接続信頼性の関係

Fig. 7 Relationship between bump strain & reliability

5 今後の展開

- ・半導体パッケージ用材料のMSS (Material System Solution) 推進
- ・応力および樹脂流動の評価・解析技術の構築

【参考文献】

- 1) 村上謙吉：レオロジー基礎論，pp.151-161 (2008)
- 2) John H. Lau：Flip Chip Technologies, pp.26-61 (1998)

ハロゲンフリー高弾性低熱膨張多層材料MCL-E-700G(R)

Halogen Free, High Elasticity and Low CTE Multilayer Material 「MCL-E-700G(R)」

土川 信次 Shinji Tsuchikawa
新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

電子機器の薄型化および高機能化に伴い、半導体パッケージも基材の薄型化が不可欠となっている。しかし薄型化によりはんだ実装時に反り量が増大し、接続信頼性が低下することが問題となっている¹⁾。そこで当社では、はんだ実装時の反り特性に優れることを目的に、低熱膨張率と高弾性率、および高いガラス転移温度などを発現する新規な熱硬化性樹脂について検討し、この熱硬化性樹脂を適用した低反り性のパッケージ基板材料MCL-E-700G(R)を開発、上市した。MCL-E-700G(R)は、熱分解温度が高く耐熱性にも優れビルドアップ構造に適するなどの利点も有し、薄型化が進む本技術分野に貢献できる材料として注目されている。

Currently, the thickness of base materials in semiconductor packages is becoming thinner and thinner due to the progressive miniaturization of high-performance electronic equipment. However, thinner base materials may cause poor connection reliability due to increased warpage from soldering. To solve this problem, new thermosetting resins having a low coefficient of thermal expansion (CTE), high modulus, and high glass transition temperature were researched. As a result, we developed a novel base material named “MCL-E-700G(R)” that is expected to be applicable to high heat-resistant thin packages having a build-up structure with low warpage.

2 MCL-E-700G(R)の特長

- ・ X, Y方向の熱膨張係数が小さく、弾性率が高いことから大幅な反り低減を可能にする。
- ・ 熱分解温度が高く耐熱性に優れ、ビルドアップ構造に適する。
- ・ ドリル加工性に優れ、プロセスコスト低減が可能である。
- ・ ハロゲン系難燃剤、アンチモンおよび赤リンを使用せずに難燃性UL94V-0を達成する環境対応材である。

3 開発の経緯

当社ではこれまでに、パッケージ基板の反り要因をシミュレーション解析し、基材を低熱膨張率化および高弾性率化することで反りを低減できることを見いだしている²⁾。基材を低熱膨張率化および高弾性率化する手法には、無機充填剤を多量に配合する手法もあるが、この手法は穴あけ時のドリルビットへの負荷が大きくなるため、ドリル加工時の課題が多い。そこで、従来の熱硬化性樹脂に比べ高弾性および低熱膨張性を発現する新規な熱硬化性樹脂を適用し、従来の基材よりも高弾性や低熱膨張性を発現する基材の開発を図ることとした。

N原子を含有する環構造を主骨格とする熱硬化性樹脂は、高弾性、低熱膨張性、および高難燃性などを発現するが、配線板材料として使用するには溶剤溶解性が不足したり、成形や加熱硬化時に高温を要するなどの課題を有する。そこで当社は、溶解性を高めるための置換基や、比較的低温で硬化反応が進行する反応性基を樹脂構造中に導入することにより上記の問題点を解決し、パッケージ基板材料MCL-E-700G(R)を開発した。

4 技術内容

(1) MCL-E-700G(R)の特性

パッケージ基板材料MCL-E-700G(R)、およびガラス基材にSガラスを使用したMCL-E-700G(RL)の特性を表1に示す。E-700G(R)およびE-700G(RL)は従来の基材に比べ弾性率やガラス転移温度が高く、低熱膨張性を有する。また、熱分解温度が高くビルドアップ耐熱性に優れ、セミアディティブ工法によるビルドアップ構造に適し、配線の微細化、高密度化にも対応できる。

(2) TEG基板の反り特性

次に、3次元パッケージであるPoP(Package on Package)構造のTEG基板を作製し、リフロー処理した際の反り量を測定した。結果を図1に示すが、PoPの下段パッケージ側および上段パッケージ側のどちらも、基材にE-700G(R)、E-700G(RL)を用いたものは反り量が大幅に低減されていることがわかった。これは、E-700G(R)、E-700G(RL)の低熱膨張化および高弾性率化による効果と考えられる。

表1 MCL-E-700G(R), E-700G(RL)の特性
Table 1 Properties of MCL-E-700G(R) and E-700G(RL)

項 目		条件	単位	E-700G(R)	E-700G(RL)	高Tg FR-4
ガラス転移温度		TMA(引張)	℃	250-270	250-270	165-175
		TMA(圧縮)		220-240	220-240	165-175
		DMA		295-305	295-305	200-220
熱分解温度		TGA(Td5)	℃	400-420	400-420	340-360
熱膨張係数	X, Y	α 1(引張)	ppm/℃	7-9	5-7	13-15
		α 2(引張)		5-7	5-7	10-12
		α 1(圧縮)		10-12	8-10	13-15
		α 2(圧縮)		4-6	3-5	10-12
	Z	α 1(圧縮)		15-25	15-25	23-33
		α 2(圧縮)		90-120	90-120	140-170
銅箔ピール強度		12 μm(Std)	kN/m	0.9-1.1	0.9-1.1	0.8-1.0
曲げ弾性率		A	GPa	32-34	34-36	23-28
耐熱性	T-288	TMA	min	>60	>60	>60
セミアディティブ工法 ビルドアップ耐熱性		260℃リフロー	cycle	>20	>20	>10

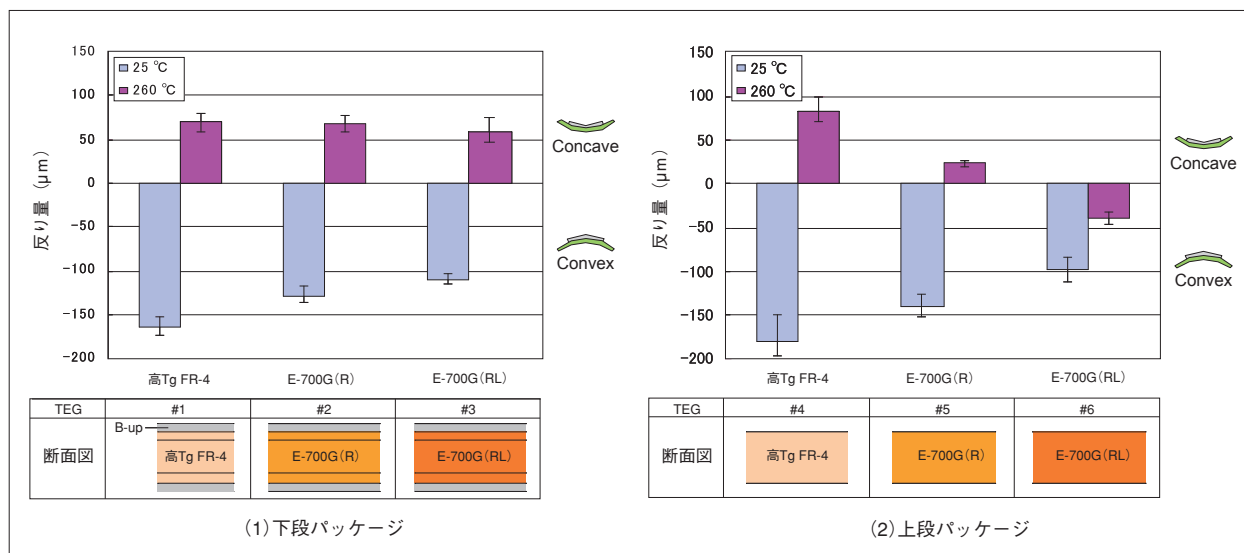


図1 実TEG(PoP)基板による実測結果
Fig. 1 Measuremental results for test element group

5 今後の展開

- ・高接着性プロファイルフリー箔の適用による微細化対応検討
- ・新世代対応材(熱膨張率: 3-5 ppm/℃, 弾性率: 35-40 GPa)の開発

【参考文献】

- 1) 春日亮: パッケージ技術動向, エレクトロニクス実装学会誌, No.5, pp.353~357(2007)
- 2) 森田高示: 日立化成テクニカルレポート, 51, pp.29~32(2008)

耐指紋付与紫外線硬化型ハードコート材

Anti-Fingerprint UV Curable Hard Coatings

中村 武史 Takeshi Nakamura

機能材料事業本部 樹脂材料事業部 機能性樹脂開発部

1 概要

近年、タッチパネルはカーナビ、スマートフォン、タブレットPCなどのコンシューマー製品に幅広く搭載されるようになり、その市場規模は年々拡大している¹⁾。タッチパネルへの入力には主に人の指によるので、タッチパネルへの指紋付着による視認性の低下が問題となっている。そのため、指紋による汚れが付着し難い、拭き取りやすい、また目立たないタッチパネル表面のハードコート処理技術が重要となっている。

本稿では、ハードコート表面を親油性にして指紋が拭き取りやすく、かつ目立たないハードコート材を開発したので、以下詳細を述べる。

Recently, touch panels have been applied to a wide range of consumer products such as car navigation systems, smart phones, and tablet PCs, and the market has been expanding year by year. As input is achieved mainly by touching with a finger, there is a strong need to solve the problem of fingerprints.

In this report, the development of new hard coatings by making a lipophilic surface is described. These coatings enable fingerprints to be wiped off easily, making them indiscernible.

2 開発品の特長

- ・親油性基をアクリル樹脂に導入することで、指紋の主成分であるオレイン酸の接触角が従来品の 22° から 8.5° になる。
- ・ハードコート表面の親油性の発現によって、視認性が飛躍的に向上する。

3 開発の経緯

図1にタッチパネルの断面図を示す。ハードコートは主にカバーフィルムの傷付き防止と汚れ防止のために施されているが、近年では特に汚れ防止の要求が高まっている。

従来のハードコート材では、フッ素²⁾、シリコン系材料などを使用してハードコートの表面を撥水・撥油性にし、指紋の汚れを防止することが一般的である³⁾。しかし、この方法では図2に示すように指紋を拭き取った後も、指紋が外光の乱反射によって目立ちやすいことを確認した。

そこでハードコートに対する指紋の接触角を低下させることで、外光の乱反射を抑制でき、指紋が目立たなくなると考え、検討を行った。

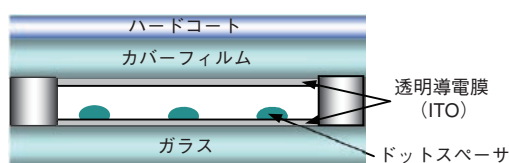


図1 タッチパネルの断面図⁴⁾

Fig. 1 Cross section of touch panel

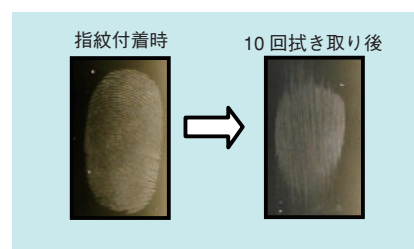


図2 撥水・撥油ハードコートの耐指紋評価

Fig. 2 Anti-fingerprint property of water and oil repellent hard coating

4 技術内容

(1) 樹脂設計

図3に開発したハードコート材の模式図を示す。本ハードコート材は系内に弊社独自の合成技術によって親油性基を導入し、この親油性基がUV硬化後に、ハードコートとして親油性になる分子構造とした。また、ハードコートの硬度および基材に対する密着性を確保するために弊社保有の反応性二重結合を導入したアクリル樹脂を基本の樹脂骨格とした。

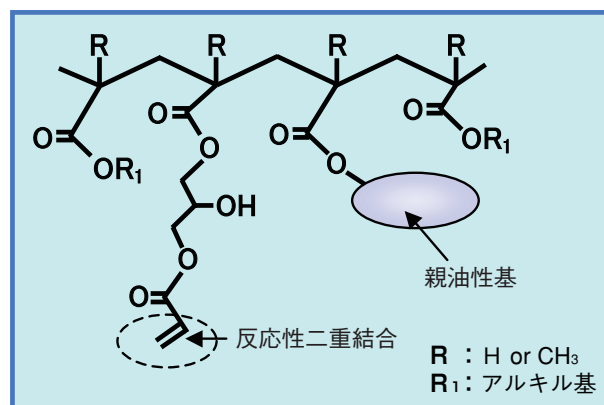


図3 開発品の模式図

Fig. 3 Illustration of developed hard coating

(2) 耐指紋評価

図4に開発した親油性のハードコートと従来ハードコートとの表面状態を比較した結果を示す。従来のハードコートは指紋の主成分であるオレイン酸の接触角が22°であり、時間が経過してもその値に変化はほとんど見られない。一方、開発品は初期の接触角が8.5°で、60秒後には接触角がさらに低下し、オレイン酸とより親和していることがわかる。

次にオレイン酸の接触角とヘイズによって、親油性と視認性との関係を調べた。その結果を図5に示す。従来品の視認性は指紋拭き取り後のヘイズが1.5%で劣っているが、開発品は拭き取り後のヘイズが0.3%であり、視認性が良好であった。オレイン酸の接触角が約10°以下になると拭き取り後のヘイズは0.5%以下になり、指紋が目立たなくなる領域があることがわかった。

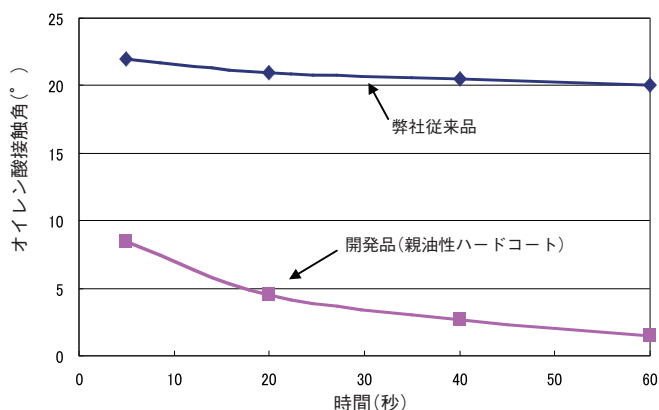


図4 オレイン酸接触角によるハードコート材の親油性比較

Fig. 4 Comparison of the lipophilic properties of hard coatings by using oleic acid contact angles

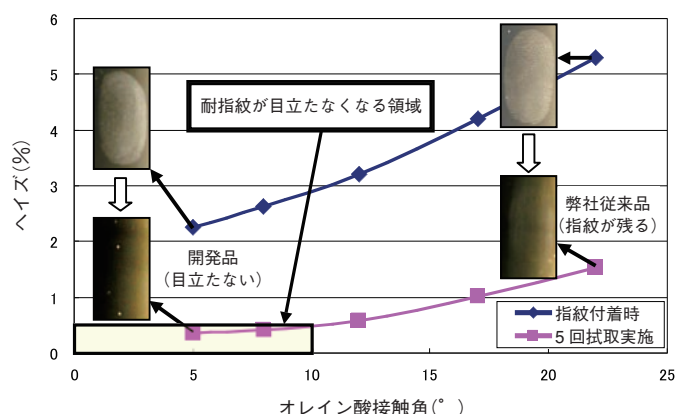


図5 オレイン酸接触角とヘイズの関係

Fig. 5 Relation between oleic acid contact angle and haze

5 今後の展開

- ・高硬度化の検討(鉛筆硬度 5 H以上)
- ・ガラス基材への適用

【参考文献】

- 1) 妹尾：月刊ディスプレイ，vol.16，No.12，pp.6-9(2010)
- 2) 特開2000-144097
- 3) 松尾：耐指紋・擦傷性の付与と防汚技術および定量評価方法，29-34，技術情報協会(2010)
- 4) 大久保：日経エレクトロニクス，137(2006)

ナノ微粒子交互積層膜の反射防止膜への応用

Application of Layer-by-layer Assembled Nanoparticles to Anti-reflection Film

高根 信明 *Nobuaki Takane*
新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

反射防止 (AR) 膜は、フラットパネルディスプレイの外光映りこみ防止やカメラレンズの内部反射によるゴースト、フレア防止のために必須の部材となっている。本稿では、シリカナノ微粒子とポリカチオンを用いた交互積層法に着目し、単層のAR膜に必要な低屈折率膜の形成条件を探索した。その結果、シリカナノ微粒子のゼータ電位を制御することで、屈折率1.32以下の超低屈折率膜を作製した。

Anti-reflection film in flat panel displays is indispensable for reducing the reflection of incident light and eliminating the ghost and flare phenomena that occur in a camera lens. In this report, an alternate layer-by-layer assembly of silica nanoparticles with polycations was investigated to create a super-low refractive index material for single-layer anti-reflection film. Materials with a refractive index lower than 1.32 can be fabricated by controlling the zeta-potential on silica nanoparticles.

2 本技術の特長

- ・交互積層法を用いた、屈折率1.32以下の超低屈折率膜作製方法を見いだした。
- ・シリカナノ微粒子のゼータ電位を制御することで屈折率を低減することが可能である。
- ・本薄膜は、透明かつ波長依存性の少ない、反射防止機能を有する。

3 開発の経緯

レンズ光学系には感度、解像性、乱反射によるフレア、ゴースト対策、誤動作防止のための必須の膜として、AR膜が形成されている。しかし近年、これらのレンズは、薄型軽量化、単レンズ化、低コスト化要求によりガラスからプラスチックへの材質変更、また、球面から非球面・高曲率の形状への複雑化が進み、従来のAR膜形成方法であるスパッタや蒸着などのドライプロセスでは膜厚精度の不足や製膜コスト比率の増加、という問題が顕在化している。

一方、ナノメータースケールの薄膜を溶液から形成する方法として、交互積層法が提案されている(図1)。これは、正電荷と負電荷を持つ電解質の水溶液に基材を交互に浸漬することで基板上に静電的引力によって吸着したカチオンとアニオンの組が積層して複合膜が得られるものである^{1) 2)}。この方法は、ウェットプロセスでありながら、基材の形状追従性に優れ、さまざまな基材に均一な膜形成が可能である。そこで、交互積層法での反射防止膜の形成方法開発を試みた。

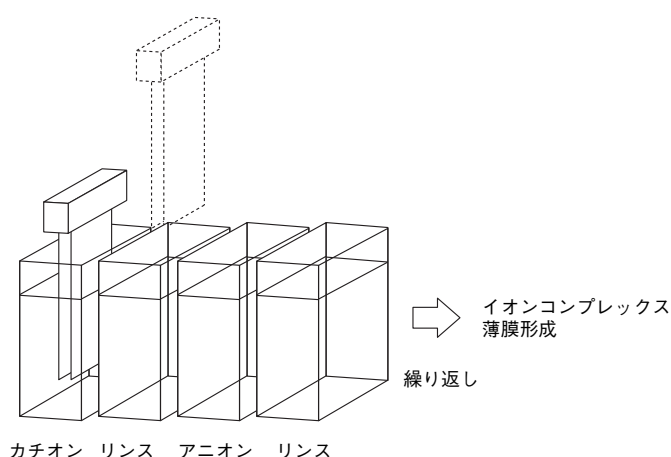


図1 交互積層法を示す概念図

Fig. 1 Layer-by-layer assembly process (image)

4 技術内容

(1) 研究方法

低屈折率膜は空気(屈折率=1)をシリカバルク中に含ませた多孔質構造を形成することで達成できる^{3) 4)}。そこで、ナノシリカ微粒子とポリカチオンを用い、交互積層膜を形成した。シリカナノ微粒子分散液は分散安定性を得るために、ゼータ電位の絶対値を高めるように調製されている。実際には、アルカリまたは酸を添加してゼータ電位を高く保持している。今回、図2に示すように、アルカリ性側で分散した分散液のpHを低下させれば、ゼータ電位の低減に伴い、薄膜の屈折率が低下することがわかった。

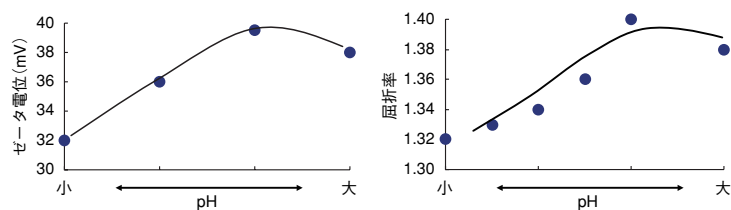


図2 屈折率のpH依存性

Fig. 2 Dependence of refractive index on pH

(2) 考察

ゼータ電位の低減に伴い、粒子同士の静電的な反発が減少することで、分散液中での粒子の凝集が起こる。今回、ゼータ電位の低減により、超低屈折率膜が得られた要因として、分散液中で不規則な形状の凝集体が生成し、それらが、吸着過程において、互いに立体障害を起こして基板に膜を形成するため、と推定する(図3)。



図3 分散状態と膜構造の概念図

Fig. 3 Dispersion condition and film structure

(3) 反射防止膜への応用

今回開発した形成条件を用いて作製した薄膜は、単層で色つきがないという特徴を持ち、最小表面反射率0.1%以下、可視光領域(400 nm～700 nm)において1%以下の反射防止機能を持つことがわかった(図4)。これは、従来から真空プロセスで用いられるフッ化マグネシウム(MgF₂)で形成したものと比べ、十分に低い反射率を示す。

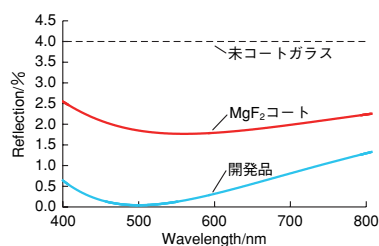


図4 反射スペクトルの比較

Fig. 4 Comparison of reflection spectra

また、マイクロレンズ形状へAR膜を形成した結果、図5に示すような、良好な形状追従性を示すことがわかった。得られた膜は多孔質の構造であり、膜強度の低さと防汚性がないことから、デバイス内部に装填される光学レンズへの適用が考えられる。

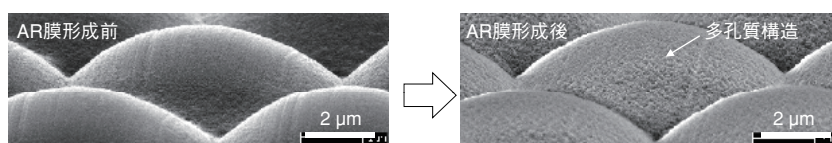


図5 AR形成したマイクロレンズ(SEM像)

Fig. 5 AR-coated micro-lens (SEM image)

5 今後の展開

- ・微粒子薄膜の機械強度(硬度)の向上
- ・交互積層法を用いた機能性薄膜の応用製品探索
- ・量産プロセスへの適用

【参考文献】

- 1) G. Decher et al., "Thin Solid Films," 210/211,(1992)831
- 2) 国際公開W003/082481 A1(2003)

- 3) Y. Lvov et al., "Langmuir," 13,(1997)6195
- 4) Bravo J, Zhai L, Wu ZZ, et al., "Langmuir," 23,(2007)7293

編集後記

1983年に創刊され、技術論文誌の色彩を濃く残してきた「日立化成テクニカルレポート」の編集方針を、今般あらためて議論する機会に恵まれました。本テクニカルレポートを発行する目的は、当社が、グローバル社会の多種多様なご要求、ご要望にお応えできる、研究開発型企業であることを、世の中にご理解いただくことであろう、と思っています。

今号から、編集方針と誌面構成を全面的に改訂いたします。

巻頭言では、当社の事業だけでなく、研究開発、生産技術などに関するビジョンとその実現方法を掲載します。総説では、過去の市場動向、あるいは技術動向を俯瞰したうえで、市場や技術の将来を展望します。続いて、技術レポートでは、研究開発担当者が、新製品、改良製品、開発技術、基盤技術などを紹介いたします。ここでは、開発コンセプト、製品の機能や特性のご紹介にとどまることなく、技術内容を体系化、さらには抽象化して、読者の方々に感心していただけるレベルを目指すことにいたします。

今回の改訂を通じて、私どもが目指す姿を、より広範囲の方々に、より深くご理解いただければ幸いです。

MK

お問い合わせ先

- ・掲載事項に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスのお問い合わせフォームをご利用くださるか、または下記事務局までお問い合わせください。

お問い合わせページアドレス：

<https://www.hitachi-chem.co.jp/cgi-bin/contact/other/toiawase.cgi>

編集委員

山本和徳	南沢寛	片寄光雄	児嶋充雅	石橋浩之	市村茂樹
板橋雅彦	中村吉宏	横家泰彦	荻野晴夫	安田雅昭	岩田輝彦
高水洋次郎	小野学	篠崎明	石井啓	板谷英貴	大森英二
相原章雄	長谷川雅之	関泰幸	山口正憲	青柳壽和	

日立化成テクニカルレポート 第54号

2011年9月

日立化成工業株式会社

〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号(新宿三井ビル) 電話(03)3346-3111(大代表)

事務局 新事業本部 電話(03)5381-2388

金文錫

制作協力 日立インターメディックス株式会社

〒101-0054 東京都千代田区神田錦町二丁目1番地5 電話(03)5281-5001(ダイヤルイン案内)

©2011 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan(禁無断転載)