

# 無機材料の開発動向と当社の対応

## Development Trend of Inorganic Materials and Our Developments

石橋 浩之 *Hiroyuki Ishibashi* 川合 潔 *Kiyoshi Kawai* 立園 信一 *Shinichi Tachizono*  
機能材料事業本部 無機材料事業部 無機材料開発部

単結晶材料、セラミック材料、ガラス材料などの無機材料は、近年、半導体、自動車、ライフサイエンスなどの重要部品、デバイスとして欠くことのできない材料となっている。当社の例としては、GSO、LGSO単結晶がPET装置用シンチレータとして採用され、高熱伝導SiCや低熱膨張セラミックスが露光装置の構造部材として実用されている。一方、バナジウム系低融点ガラスは電子部品の耐湿封止材として今後の拡大が期待される。これら無機材料の開発動向を、当社の対応を交え概観する。

Inorganic materials such as single crystals, ceramics and glass have been used as key products and devices in semiconductor, automobile and life-science fields in recent years. Our GSO and LGSO single crystal products are used as scintillators in PET medical imaging equipment, while our high-thermal conductive SiC ceramics and low thermal expansion ceramics are used as structural materials in lithography equipment. Our vanadium-based low melting glass paste is expected to have wide-ranging applications as a moisture-resistant sealing agent for electronic devices. Recent development trends in inorganic materials and our developments are described.

### 1 緒言

多くの分野で欠くことのできない無機材料、その特質すべき多様性は、構成元素の種類が多いことや、元素の化学結合がイオン結合と共有結合の2種類が混ざったものであることから説明できる。さらにこの無機材料を、原子の3次元的配列の規則性、結晶性の観点からを見ると、単結晶材料、セラミック材料、ガラス材料に分けることができる。すなわち材料全体が単一の結晶からできている固体が単結晶であり、反対に原子が不規則に配列した固体をガラス(非晶質)と呼ぶ。一方セラミックスは多くの結晶の集まり(多結晶)であり、サブミクロン~数十ミクロン程度の粒径の結晶が集まったものである。これらの無機材料は、近年、半導体、自動車、ライフサイエンスなどの重要部品、デバイスとして欠くことのできない材料となっている。

当社の例としては、GSO( $Gd_2SiO_5:Ce$ )、LGSO( $Lu_{2-x}Gd_xSiO_5:Ce$ )単結晶が画像診断装置PET(Positron Emission Tomography)の $\gamma$ 線検出用シンチレータとして採用され、高熱伝導SiCや低熱膨張セラミックスが半導体露光装置の構造部材として実用されている。また、バナジウム系低融点ガラスは電子部品の耐湿封止材として今後の拡大が期待されている。これらの無機材料は、いずれも高温で溶融、合成されることから、当社の源流にある材料技術、高温処理技術をベースに開発が進められている。本稿では、単結晶材料、セラミック材料、ガラス材料の最新動向を概観し、当社の対応を述べる。

### 2 単結晶材料

#### 2.1 単結晶材料の最新動向

単結晶材料で最も大きな市場は半導体Siである。2010年の生産量は8,000トンを超える。Siはウエハーに加工され、半導体デバイス作成の基板材料として用いられる。多くの半導体デバイス向けSiウエハーはCZ法(Czochralski法)で育成された単結晶が用いられる。CZ法Siの技術進歩は大口径化と言えるが、現在は $\phi$ 300mm単結晶が量産されている。今後は、半導体プロセスの大口径化に連動して $\phi$ 450mm化が進むと考えられる。FZ(Floating Zone)法で育成されたSiは高純度や無欠陥が要求されるパワーデバイス向けや赤外線光学関係、X線関係の部品、放射線検出器向けに用いられる。市場急拡大の太陽電池用Siは、多結晶が主流である。

単結晶市場でSiに次ぐ材料は水晶( $SiO_2$ 単結晶)である。圧電性結晶である水晶は、周波数制御、選択デバイス、各種センサとして広い分野で応用されている。また最近では、複屈折性、偏向特性、旋光特性などを利用して、各種カメラやDVDなどのピックアップレンズに使用されている。水晶は水熱合成法で育成される。今後も水晶デバイスは小型化と高性能化が進み、高品質な水晶が要求されると考えられる。同じ圧電性単結晶として、 $LiTaO_3$ (LT)、 $LiNbO_3$ (LN)単結晶も安定した市場を形成している。これらは、SAW(Surface Acoustic Wave、表面弾性波)素子として携帯電話の高周波フィルターとして使用されている。

次いで大きな市場は、GaAsやGaPなどの化合物半導体単結晶である。育成方法としては、光学素子用GaAsは水平BR法(ブリッジマン法)、高周波素子用GaAsはLEC(Liquid Encapsulated Czochralski)法で従来育成されていたが、最近ではVGF(Vertical

Gradient Freeze)法が主流となっている。GaAsは今後、スマートフォンや無線ネットワークで用いられる高周波デバイスの需要拡大で大きな成長が期待できる。パワーデバイス分野でSiに代わる大きな市場が期待されているSiC単結晶の開発も盛んに行われている。

サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)は、青色や白色LED製作に必須な GaN成長用基板として用いられ、照明用LED市場の拡大に伴い需要が急拡大している。サファイアは、ベルヌーイ法、キロボラス法、CZ法、HEM(Heat Exchanger Method)などの方法で育成される。サファイア単結晶は、その用途によって使用されるウエハーの面方位や口径が異なり、LED用は $\phi 2\sim 4$ インチC面ウエハーが、SOS(Silicon on Sapphire)デバイス用は $\phi 6$ インチR面ウエハーが用いられる。今後は、需要増加に呼応して大口径化が進むと思われる。

## 2.2 放射線検出用シンチレータ単結晶

2002年の保険適用以降、医療用画像診断装置PET(Positron Emission Tomography)が国内でも急速に普及し、そこに使われるシンチレータ材料の需要が拡大している。当社は従来からPET用シンチレータ単結晶を手がけ、日本で最初にBGO( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ )を量産化し、さらに新たなシンチレータとしてGSOを開発した。GSOは世界で初めて実用化したCeを発光中心とするシンチレータである。従来のNaI: TlやBGOに比べ、Ceを発光中心とすることで高速化を達成し、PETの高性能化を実現している。

最新のTOF-PET(Time of Flight PET)では、LSO( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ )、LGSO、LYSO( $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}$ )などが実用されている<sup>1)</sup>。いずれもCeを発光中心とすることで優れた時間特性を実現している。図1に当社の $\phi 90$ -LGSO単結晶の写真を示す。

PET普及による市場拡大をきっかけに、新たなシンチレータ単結晶の開発が盛んである。当社も北海道大学と共同でGPS( $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ )を開発した。GPSは高い蛍光出力からエネルギー分解能に優れ、蛍光減衰時間も50~100 nsと短い。GPSは放射性同位元素を含まないことから、医療画像診断装置SPECT(Single Photon Emission Computed Tomography)など、多方面での応用が期待される<sup>2)</sup>。

シンチレータのほかの用途としては、各種サーベイメータ、放射線を使った石油探査ツール、物理研究用検出器などがある。最近話題のCERN(欧州原子核研究機構)でのヒッグス粒子の発見には、約8万本のPWO( $\text{PdWO}_4$ )シンチレータを搭載したCMS検出器の貢献が挙げられる<sup>3)</sup>。

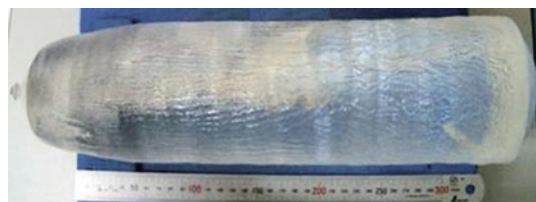


図1  $\phi 90$ -LGSO単結晶  
Figure 1  $\phi 90$ -LGSO single crystal

## 2.3 当社単結晶材料の将来展開

近年パワーデバイス用SiC単結晶やLED用サファイア単結晶など、地球環境負荷低減につながる材料の開発が注目されている。当社はこれら環境に適合した新しい単結晶材料の開発で社会に寄与したいと考える。また実用化中の単結晶に関しては、加工中のロス低減やリサイクルを進め、省資源・資源循環を積極的に推進していく考えである。

# 3 セラミックス

## 3.1 セラミック材料の動向

現在セラミックスは、鉄などの金属材料、プラスチックなどの有機材料と並んで必須の工業材料と言える。一般にセラミックスはイオン結合や共有結合など、強い結合力の多結晶体からなるため、融点が高く、化学耐食性、強度、硬度も高く、安定していることが特徴だが、もろいという欠点を持つ。

主要な工業用セラミックスとしては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの単一成分酸化物、 $\text{BaTiO}_3$ 、PZT( $\text{PbO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 系)などの複合酸化物、SiC、 $\text{B}_4\text{C}$ などの炭化物、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、BNなどの窒化物などがあり、これらの多くはクラーク数の大きな元素で構成され、地球環境に優しい材料と言える。

多結晶体であるセラミックスは、構成物質が同じでも、微構造の違いや、添加物、焼結条件などによって異なった機能・特性を発現させることができる。そのような特長を生かして、化学組成、微細構造、形状および製造工程を精密に制御して、目的の機能を発現させたセラミックスのことを、特にファインセラミックスと言う。ファインセラミックスは、機能性ファインセラミックスと構造用ファインセラミックスに大別でき、最先端部材、最先端製品の材料として、その用途は多岐にわたる。

一例として当社 $\text{ZrO}_2$ 強化 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスの課題であるもろさを大幅に改善した材料で、摩耗特性に優れるだけでなく耐衝撃性にも優れ、各種粉砕機や摩耗部品に採用されている。また当社のSiCセラミックスは、高硬度、高熱伝導性を持ち、自動車用ポンプシールとして実用されている。硬質なSiCと軟質なカーボンを組み合わせることで摺動面に液だまりが形成され、潤滑効果が大きくなるという特長を持つ。

### 3.2 半導体装置用セラミックス

半導体デバイスは、パソコン、携帯電話、ゲーム機などのエレクトロニクス製品に適用され、IT 技術の進展とともに、自動車、家電などに適用が広がっている。半導体デバイスの集積度はデザインルールに従って年々高密度化され、生産性向上はシリコンウエハーの大口径化で実現している。これら半導体デバイスを製造する半導体製造装置には、高剛性、高熱伝導性、低熱膨張性および優れた耐薬品性などの特徴を生かして、セラミックスが多く実用されている。

例えば半導体製造装置では、位置決め精度やスループットなどの向上のために高い比剛性を有する低熱膨張 (Low CTE) セラミックスが求められている。この要求に対応するため当社では焼結助剤や添加物などの最適化を行い、室温付近での熱膨張係数がゼロとなる低熱膨張セラミックスを開発した。当社低熱膨張セラミックスの外観を図 2 に、熱膨張のデータを図 3 に示す。この低熱膨張セラミックスの実用化に際しては、その熱膨張係数の安定性や再現性を見るため、熱膨張係数を高分解能かつ信頼性高く計測できることが重要となる<sup>4)</sup>。そこで当社は産業技術総合研究所と共同で、低熱膨張セラミックスの熱膨張係数を高精度かつ簡便に測定する方法を開発した。その結果、室温付近で熱膨張係数の絶対値が 20 ppb/K 以下の低熱膨張セラミックスを安定して供給することが可能となり、半導体露光装置の高精度化に寄与できていると考える。

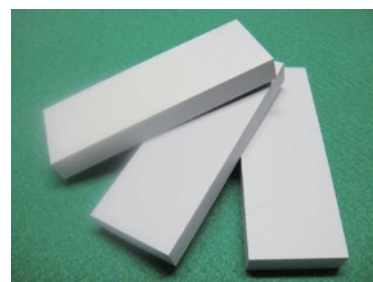


図 2 当社の低熱膨張セラミックス  
Figure 2 Low CTE ceramics

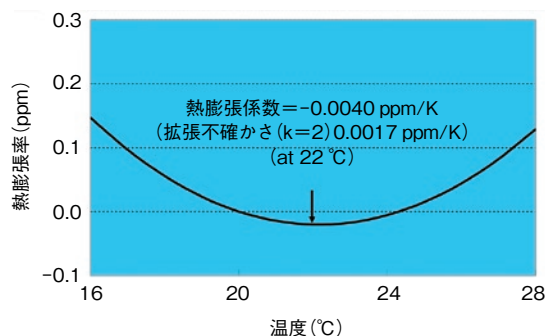


図 3 低熱膨張セラミックスの熱膨張  
Figure 3 Thermal expansion for low CTE ceramics

### 3.3 当社セラミック材料の将来展開

当社セラミック材料は、前述のように用途に応じて加工を施した構造用セラミックスを中心に展開してきたが、今後はその表面を化学修飾させ、あるいは樹脂と融合させることで新たな機能を発現させ、新たな用途開拓を進める計画である。また、ロスを低減するためのニアネットシェイプの技術や、エネルギー負荷低減のための低温焼結技術等の製造技術向上を進め、地球環境に優しいモノづくりをめざしていきたい。

## 4 ガラス

### 4.1 ガラス材料の動向

ガラス材料はガラス転移現象を示す。すなわちガラス転移温度以上で固体から粘りのある液体に変わり、ガラス細工によっていろいろな形にできるところに特徴がある。また一般的に透明、絶縁、錆びない、曲がらないがもろい、という特性が挙げられる。このような特徴からガラスは、窓ガラスや鏡、コップやビン、蛍光灯やテレビ画面、自動車用ガラスなど身近で使われている。加えて近年、上記の基本的な性質をベースに、組成の自由度、成形性、高強度・耐久性、機能付加性などの機能を付与し、エレクトロニクス、オプティクス、ディスプレイ、ストレージ、エネルギーといった多くの産業分野で利用されている。これら高機能化したガラスをニューガラスと言う。

ニューガラスが活躍している用途としては、オプティクス、特に光通信の分野では、伝送用光ファイバ、ファイバ増幅器、非線形光学ガラスなどが挙げられる。紫外域での透過率に優れる合成石英ガラスやフッ化物ガラスは、半導体露光装置の IC フォトマスクや、投影レンズに実用されている。ディスプレイ分野では、液晶の拡大に伴いガラスの需要が拡大している。建築・自動車分野では、遮熱高断熱複層ガラス、調光ガラス、紫外線カットガラスなどが使われ、エネルギー分野では、薄膜太陽電池用基板ガラスや燃料電池用ガラス膜が実用されている。

### 4.2 低融点ガラス

水晶振動子、IC セラミックパッケージ、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)、半導体センサなどの電子部品は、有害な鉛を多く含む低融点ガラスや高価な金スズはんだを用いて 400 °C 以下の低温で気密封止されることが多い。鉛系低融点ガラスは、低温化を図るためにフッ素を含有し、そのフッ素が揮発しやすいため真空封止が適用できない。また、一般にガラスの低温化は耐湿性などの信頼性を低下させる。一方、金スズはんだは環境負荷に配慮された信頼性の高い材料である。また真空封止できることから、高い性能と信頼性が要求される電子部品の低温気密封止材料として採用されている。このような背景から環境

やコストに配慮した上で、400℃以下の低温封止が可能であり、しかも高い性能と信頼性が得られ、さらに小型化できる新規封止材料の出現が要求されていた。そこで当社は、日立製作所日立研究所と共同で、350℃から400℃の低温で封止でき、有害な鉛等の規制物質を含有しないバナジウム系低融点ガラスを開発した。

従来のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を多く含むガラスはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>結晶に類似した層状構造を有し、その層間に粉碎雰囲気や溶剤中の水分子が容易に入り込み、層間力が弱まり、構造崩壊が発生する問題があった。そこで本開発ではバナジウムイオンの価数制御により水分子にアタックされにくい三次元網目構造へと変化させた。そしてその網目構造の隙間にイオン半径の大きい元素や低融性の元素などを多数導入することによって、低温化させるとともに結晶化を防止し、しかも耐湿性などの信頼性を飛躍的に向上した。開発ガラスの外観を図4に、各種低融点ガラスの封止温度と熱膨張係数の関係を図5に示す。従来の鉛系、ビスマス系およびスズ系の低融点ガラスでは、封止温度の低下とともに熱膨張係数が大きくなる傾向がある。また、ビスマス系とスズ系では400℃以下の低温封止が達成できていない。

当社で開発した環境適合バナジウム系低融点ガラスは、現在、粉末あるいはペーストの形態でサンプル提供中である。表1に開発品の特性を示す。今回開発したガラスは、熱膨張係数を幅広く調整可能で、セラミックス、ガラス、金属、半導体と整合できるため、さまざまな電子部品への適用が期待される。

### 4.3 当社ガラス材料の将来展開

開発したバナジウム系低融点ガラスは、環境負荷低減が図れる材料であるばかりでなく、各種レーザーなどの光源でも加熱できる特徴を有しており、耐熱性の低い素子や基板などのパッケージ全体を加熱することなく、本製品だけを加熱接着できる。今後はこの特徴を生かした素子や金属の熱劣化を防止できる部分加熱封止・接合へ展開する計画である。

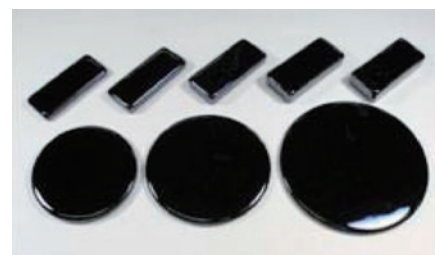


図4 開発ガラスの外観写真  
Figure 4 Samples of V-based glasses

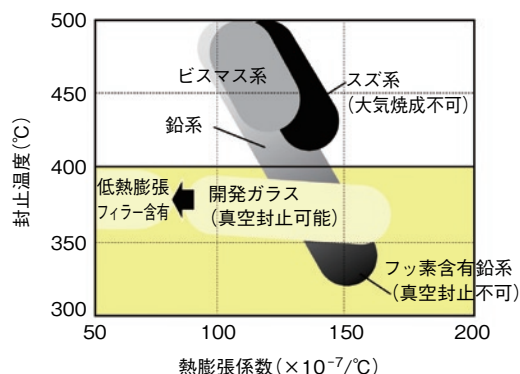


図5 各種低融点ガラスの熱膨張係数と封止温度の関係  
Figure 5 Relationship between CTE and seal temperature for low melting glasses

表1 代表的な開発ガラスの特性

Table 1 Properties of V-based low melting glasses

ガラス製品No.	VP-1175	VP-1176	VP-1177	VP-1179
標準焼成条件	370℃-10 min	380℃-10 min	390℃-10 min	400℃-10 min
色調	黒色	←	←	←
比重	4.0	3.7	3.8	3.7
熱膨張係数*1(×10 <sup>-7</sup> /°C)	160	105	75	60
標準中心粒径(μm)	3	←	←	←
耐湿性:PCT*2	良好	←	←	←
耐酸性*3(%)	<1	←	←	←

\*1: 25~250℃  
\*2: 飽和型プレッシャークッカー試験(PCT: 120℃-100%Rh-202 kPa)  
\*3: 希硝酸への溶解量

## 5 結 言

単結晶材料、セラミック材料、ガラス材料などの無機材料の開発動向を、当社の対応を交えながら概観した。これら無機材料は近年、半導体、自動車、ライフサイエンスなどの重要部品、デバイスとして欠くことのできない材料となっている。今後も当社は、これら無機材料が人類の発展に役立ち、地球環境負荷低減にも貢献できることを願い、開発を進めていきたいと考える。

### 【参考文献】

- 石橋浩之: PET用GSO単結晶の開発: 日本結晶成長学会誌, 35, 111(2008)
- Y. Tsubota et al.: Dependence of Scintillation Properties on Cerium Concentration for GPS Single Crystal Scintillators Grown by a TSSG Method: 2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, 1923(2011)
- E. Auffray: Overview of the 63000 PWO Barrel Crystals for CMS\_ECAL Production: IEEE Trans. on Nucl. Sci, 55, 1314(2008)
- 山田修史: 熱膨張特性の評価方法: セラミックス, 46, 911(2011)
- 立 蘭 他: 環境適合バナジウム系低融点ガラスVaneectect: ニューガラス: 262, 26(2011)