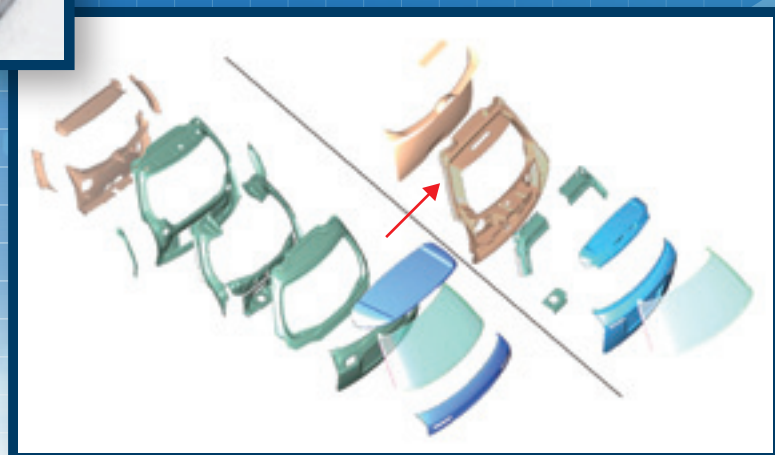


Hitachi Chemical  
Technical Report

**Hitachi Chemical**  
Working On Wonders

# 日立化成 テクニカルレポート

第**58**号 / 2015.12



HITACHI

## 巻頭言

- 環境対応, 省エネに貢献する日立化成の自動車部品 ..... 4  
高橋 聡 エネルギー・自動車部品事業本部 副本部長

## 総説

- 環境対応を実現する自動車部品 ..... 6  
工藤 茂 エネルギー・自動車部品事業本部 自動車部品事業戦略部マーケティングセンタ

## 技術レポート

- 車載対応はんだクラック抑制基板材料 “TD-002” ..... 14  
北嶋 貴代 機能材料事業本部 開発統括部 積層材料開発部
- 鉛電池の高度解析技術 ..... 16  
平野 博紀・河野 一重・住谷 圭二 新事業本部 筑波総合研究所
- ミリ波レーダー用新規低伝送損失材料 “AS-400HS” ..... 18  
谷川 隆雄・近藤 裕介・島山 裕一・入野 哲朗 新事業本部 筑波総合研究所 情報通信材料開発センタ
- 大型発電機用高熱伝導マイカテープ ..... 20  
竹澤 由高 新事業本部 筑波総合研究所
- 無機-有機ハイブリッド多孔質材料を用いた高性能断熱材 ..... 22  
宮武 正人・小竹 智彦 新事業本部 筑波総合研究所 未来技術開発センタ
- ハロゲンフリー低伝送損失多層材料 “Light Wave MCL-LW-900G/910G” ..... 24  
中野 正幸・城野 啓太・飯島 利行 機能材料事業本部 開発統括部 積層材料開発部
- 微細塗布用反応性ホットメルト接着剤 ..... 26  
鈴村 浩二・馬籠 和幸・小宮 聡一郎・倉持 知佳 機能材料事業本部 開発統括部 樹脂素材開発部
- 透明フィルムの黄変原因解析 ..... 28  
海野 晶浩・須藤 朋子・岩本 浩介 新事業本部 筑波総合研究所
- 低温導体化銅ペースト ..... 30  
浦島 航介 新事業本部 筑波総合研究所



総説「環境対応を実現する自動車部品」(p.6)より

## CONTENTS

---

● Commentary .....	4
Satoshi Takahashi	

---

● Automobile Parts for the Environment .....	6
Shigeru Kudo	

---

● Low Elastic Prepreg for Automotive Application “TD-002”, to Inhibit Solder Crack .....	14
Takayo Kitajima	
● Advanced Analysis of Lead-Acid Batteries .....	16
Hiroki Hirano · Kazushige Kouno · Keiji Sumiya	
● New Low Transmission Loss Material for Millimeter-wave Rader Module “AS-400HS” .....	18
Takao Tanigawa · Yuusuke Kondou · Yuuichi Shimayama · Tetsurou Irino	
● Highly Thermal Conductive Mica Insulating Tape for Large-Capacity Generator .....	20
Yoshitaka Takezawa	
● Advanced Thermal Insulator Using Inorganic-Organic Hybrid Porous Materials .....	22
Masato Miyatake · Tomohiko Kotake	
● Halogen Free and Low Transmission Loss Multilayer Material for Next Generation High Speed Applications: “MCL-LW-900G/910G” .....	24
Masayuki Nakano · Keita Johnno · Toshiyuki Iijima	
● Reactive Hot Melt Adhesive for Fine Dispensing .....	26
Koji Suzumura · Kazuyuki Magome · Soichiro Komiya · Chika Kuramochi	
● Advanced Analysis of Yellowing Transparent Film .....	28
Akihiro Unno · Hoko Suto · Kosuke Iwamoto	
● Cu Paste for Low Temperature Metallization Process .....	30
Kosuke Urashima	



エネルギー・自動車部品事業本部  
副本部長

高橋 聡

## 環境対応，省エネに貢献する 日立化成の自動車部品

### Automotive Components Business of Hitachi Chemical Contributing to Environmental Conservation and Energy Saving

日立化成は、1912年に日立製作所の一部門として国産モータ用絶縁ワニスの製造に着手しました。それを源流製品として1962年に分離独立し、現在に至っております。弊社の自動車部品事業は、分離独立前の1938年にその応用製品としてハンドルを製造したのが始まりで、80年近い歴史を有しております。現在では、自動車関連製品として樹脂成形品・シート品、ブレーキ用摩擦材、粉末冶金製品、始動用バッテリーの4種類の製品を扱っており、日立化成の事業の柱の一つとして日立化成グループ全体の約3割の売上を担っております。

私の管掌しております自動車部品事業は、前述の4種類の中の樹脂成形品・シート品、ブレーキ用摩擦材、粉末冶金製品の3事業を擁しており、「環境・安全・快適」をキーワードとしてモノづくりから製品供給までを手掛けております。近年、特に地球環境問題が人類の大きなテーマになっておりますが、われわれのコンセプトそのものであり、会社として貢献できることに喜びと誇りを実感しております。

20世紀後半より、「地球温暖化」が世界規模で関心が高まっております。特に人為的なことに起因する影響が大きく取り上げられ、人間の産業活動等に伴って排出された温室効果ガス(主に二酸化炭素)が主因とみられております。われわれはこの影響を取り除く義務があり、そのための「京都議定書」を世界各国が締結し、各国の状況に応じて二酸化炭素の削減目標を定め、達成に向けて取り組んでいます。われわれが携わっている自動車・自動車部品産業は、全排出量の約18%という非常に高い影響度があり、特に強くまた迅速な対策が必要です。自動車から排出される二酸化炭素を削減する手法としては①燃費向上＝省エネ、②交通対策・エコドライブ、③走行量削減があげられますが、「燃費向上」の寄与度が最も大きくまた効果も期待できます。さらには「燃費向上」に有効な手段は、①車体の軽量化、②エンジンの改良(希薄燃焼化、小型化、ディーゼル化、エタノール化、アイドリングストップ化等)、③電動化(HEV、

P-HEV, EV)および燃料電池車などがあげられます。われわれはこの流れに合わせ、①軽量化では樹脂バックドアや樹脂ギヤを、②エンジン改良では粉末冶金のターボ部品を、③電動化ではインバーター関連樹脂部品などの環境対応戦略製品を手掛けております。

もう一つの環境問題として「大気汚染」があります。環境負荷物質が大気に放出され、移動することによって人体での障害の誘発や森林枯死など、生態系への重大な影響を及ぼす問題です。これには二酸化硫黄や窒素酸化物、浮遊粒子状物質、一酸化炭素、炭化水素、重金属等があげられます。環境負荷物質に対するわれわれの取り組みでは、かつて業界に先駆けてノンアスベスト化を実現した実績を持つブレーキ摩擦材で、重金属として規制対象になっている銅フリー化をめざし取り組んでおります。同じく重金属を使用せず、メッキ液も不要であるメッキ調樹脂押し出しシートを量産するなど、この領域にも注力しております。

以上は一例ですが、樹脂は金属代替の、粉末冶金は鋳造や鍛造品の代替として、環境と密接に関わる軽量化を実現する上での重要な製品であり、摩擦材をはじめ各製品に含まれる環境負荷物質の削減や完全な除去など、日々環境への貢献をめざし地球にやさしい製品の開発に、さらに経営資源を集中的に投入して取り組んでおります。

それぞれの製品は、その源流にあってわれわれの得意とする材料の開発から始まり、一貫して「環境」のコンセプトに基づいてお客さま第一で作り上げ、その価値を提供させていただき、幅広くお使いいただいております。これからもこのテーマのもと、特徴を最大限に生かして開発のスピードアップを心掛け、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」の実現に向け注力してまいります。



# 環境対応を実現する自動車部品

## Automobile Parts for the Environment

工藤 茂 Shigeru Kudo

エネルギー・自動車部品事業本部 自動車部品事業戦略部マーケティングセンタ

地球温暖化が深刻化している中、その要因となっているCO<sub>2</sub>は、世界的規模での規制が始まっている。CO<sub>2</sub>排出源の要因の一つである自動車においては、各自動車メーカーでのCO<sub>2</sub>削減対応の動きが活発になってきた。具体的には、燃費向上のための車体の軽量化が有効であり、自動車部品の寄与度は大きい。また、環境対応として、省エネの観点から自動車が発生するエネルギーをコントロールする動きや、使用材料における有害物質規制から環境に配慮した材料の使用が進んでいる。

当社でも従来から自動車部品の生産を行ってきたが、上記の環境対応を実現すべく開発・製品化を積極的に進めている。本報では、当社の自動車部品における軽量化、熱マネジメント、環境対応材料の開発および製品化状況について報告する。

Since global warming has become a serious problem, regulation of CO<sub>2</sub> emissions has been introduced globally as a main solution to the problem. CO<sub>2</sub> reduction programs of automotive manufacturers are becoming more active, since cars are one of the main CO<sub>2</sub> emission sources. As actual activities, weight reduction is an effective measure to improve fuel efficiency of cars, and automotive parts will take a great part in this solution. On the other hand, energy generation control to save automotive energy consumption, and the use of environmentally friendly materials to comply with regulations on hazardous substances are proceeding.

Our company has been manufacturing various kinds of automotive parts, and we are aggressively developing new products to achieve solutions to the environmental issues mentioned above. This report gives an overview of the R&D and manufacturing situation of automotive parts for weight reduction, thermal management and environmentally friendly materials.

### 1 緒言

近年の環境への関心の高まりの中で、各自動車メーカーでの燃費向上の動きが活発化している。これは、欧州を中心として進む世界的な燃費規制の強化が理由である。地球温暖化の要因となっているCO<sub>2</sub>の排出源の一つである自動車においては、各国でCO<sub>2</sub>排出規制の指標が出され、特に欧州において厳しく、CO<sub>2</sub>排出指標値は2015年の130 g/kmから2020年ごろには95 g/kmまで下がる。これは、年平均4%減であり、この推移で燃費規制が強化されると、2030年には60 g/kmと大変厳しい数値になる可能性もある。

今後、ハイブリッド車(HEV)や電気自動車(EV)等の次世代環境対応車が増えることが予想されるが、政府の「次世代自動車戦略2010」によれば、2020年での新型車でのガソリン車の比率は80%以上、2030年で60~70%と依然高く、ガソリン車のCO<sub>2</sub>排出量をどこまで下げられるかが課題となる。仮に、2030年でのガソリン車普及率70%、HEVのCO<sub>2</sub>排出量をガソリン車の2/3として、ガソリン車のCO<sub>2</sub>排出量は2020年で104 g/km、2030年で72 g/kmとなる。これを燃費に換算すると、2015年は18.0 km/Lとして、2020年で22.4 km/L、2030年で32.2 km/Lとなる。このハードルをクリアするための燃費向上策としては、パワートレインの向上と車両の軽量化の二つがある。燃費向上への寄与率は軽量化が1/4と推定し、図1に示すように1.0 km/Lの燃費向上には一般的に約100 kgの軽量化が必要になるので、軽量化としては、2020年で110 kg減、2030年で356 kg減の試算情報もある<sup>1)</sup>。ただし、今後の安全・快適装備の質量増加も考慮すると、軽量化目標はさらに高くなる可能性は大きい。

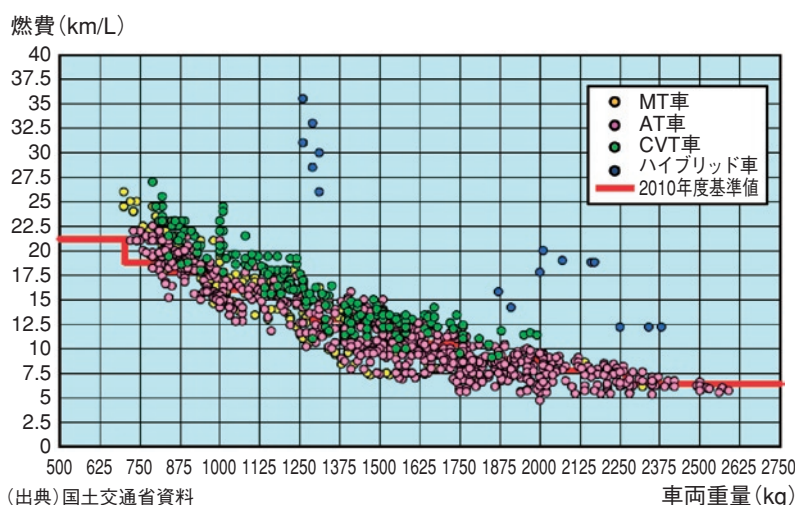


図1 10・15モード燃費と車両重量の関係

Figure 1 Relationship between 10·15 mode fuel consumption and automobile weight

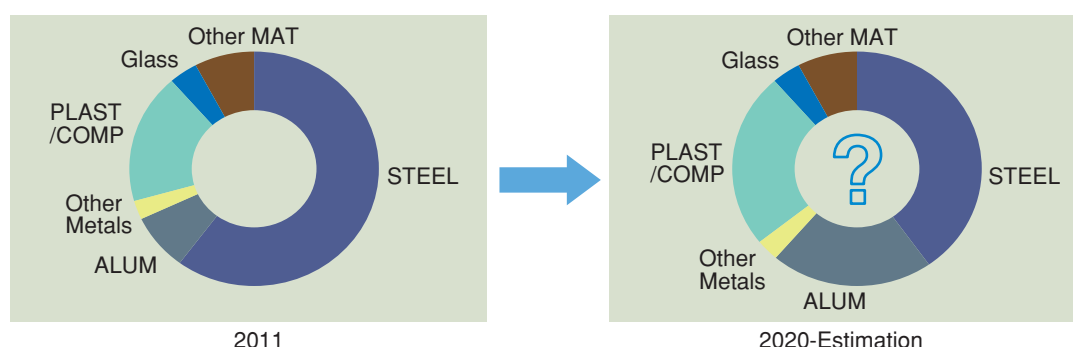
また、省エネ対応として、自動車で発生するエネルギーを積極的にコントロールする技術も開発されてきている。

一方、部品として使用される材料の有害物質規制が進んでおり、ELV(廃自動車理事会指令)、RoHS(特定有害物質使用制限指令)、REACH(化学物質とその使用の管理規則)が欧州先行で実施されている。米国でもカリフォルニア州、ワシントン州で銅使用規制が出され、2021年1月1日以降は銅含有量5 wt%以上、2025年1月1日以降は銅含有量0.5 wt%以上の摩擦材の販売および新車への組み付けが禁止となる。この動きは米国全体に拡大し、EPA(アメリカ環境保護庁)、ECOS(州環境評議会)およびMEMA(アメリカ自動車部品工業会)等が銅規制に関して2015年1月に同内容にて合意した。

上記の背景をもとに、本報では当社の自動車部品である樹脂成形品や焼結材での軽量化対応、熱マネージメント製品、および摩擦材での有害物質対応について紹介する。

## 2 軽量化対応製品

自動車材料の構成比は、OICA(国際自動車工業連合会)の調査では依然として鉄系が主であるが、軽量化の観点から、将来は鉄系に置き換わり、樹脂、アルミ等が増えると予想している(図2)。



(出典) OICA(国際自動車工業連合会)資料: Steel Perspective for The Automotive Industry

図2 欧州車の素材構成

Figure 2 Composition of materials of an average European automobile

アルミはマグネシウム、銅、亜鉛等を添加して強度を高めたアルミニウム合金のことだが、比重が2.7と軽く(鉄は7.8)、表面にできる酸化皮膜のため耐食性に優れ、熱伝導率が高く、铸造性が良いなどの特徴がある。ただし、最高荷重に到達した後の伸びが銅板に比べて著しく小さいため成形性に課題がある<sup>2)3)</sup>。また、重量当たり銅板の3倍程度といわれる価格も課題となる。また、マグネシウム合金も注目されていて、比重は1.8であり、熱伝導率が高く、電磁波遮蔽能が高いなどの特徴があるが、大気中での発火、耐食性の低さ、加工の難しさおよび価格の面で採用のハードルは未だ高い<sup>4)</sup>。

非金属材料の代表と言えるプラスチックは合成樹脂、あるいは単に樹脂といわれ、自動車分野では、繊維強化プラスチックも樹脂として取り扱われている。樹脂は軽い材料(比重は0.9~2.5)であり、形状の出しやすさと価格の面で内外装部品、エンジンルーム内の機能部品、エレクトロニクスシステム、燃料システム、安全システム、さらには駆動系・シャシー系の一部にも採用されている。

当社でも部品の樹脂化として内装品のインストルメントパネルやコンソールボックス、外装品の樹脂バックドアやバンパー、エンジンルーム内の機能部品として樹脂ギヤ、およびエレクトロニクスシステム品としてインバータユニットの電力パワー回路を構成するハウジング<sup>5)</sup>等が採用されている。

一方、材料置換以外の方法として高性能化による製品のダウンサイジングや薄肉化による軽量化手法がある。当社では、粉末冶金の技術により、エンジン部品のダウンサイジング化への貢献としてターボチャージャー部品や軸受、バルブガイド、バルブシートが採用されている。

本報では、軽量化対応製品として、内外装品の樹脂バックドア、エンジンルーム内機能部品の樹脂ギヤ、粉末冶金製品によるダウンサイジングについて以下に詳細説明する。

## 2.1 内外装品<sup>6)</sup>

当社は、内外装製品の樹脂化では長年の実績があり、内外の多くのカーメーカーに採用いただいている。中でも樹脂バックドアはバックドア本体とガラスおよび部品を組み合わせたバックドアモジュールとして2001年の採用開始以来、特性向上に努めており、従来の鋼板バックドアに対して、軽量化、造形自由度の向上、部品の統廃合でのメリットが大きい。図3に鋼板バックドアと樹脂バックドアの部品点数比較を示す。

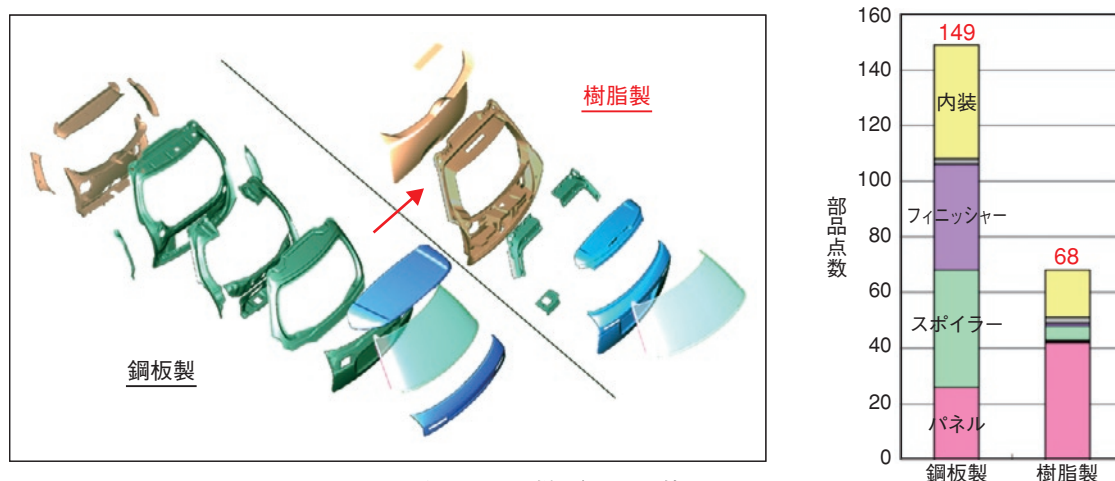


図3 バックドアの樹脂化による効果  
Figure 3 Effectiveness of back door resinification

バックドアは高強度、高剛性の他に、疲労および振動耐久性、後面衝突安全性、冷熱サイクル後の寸法安定性、耐クリープ性、高い外観品質が要求される。従来の鋼板バックドアは、インナーパネルとアウターパネルをへム加工および溶接によって接合する構造で要求性能を満足させていた。

樹脂バックドアは、剛性および強度は基本的にはインナーパネルで持たせる。図4に示すように<sup>7)</sup>、インナーパネルは、従来から構造材として用いられていたSMC (Sheet Molding Compound: 樹脂、充填材等を混合した樹脂ペーストをガラス短繊維に含浸させたシートを、加圧加熱し硬化させた成形法) 材よりさらに比剛性・比強度の高いガラス繊維を増やしたガラス繊維強化PP (ポリプロピレン樹脂) の射出成形材を使用。アウターパネルには、耐熱性および外観品質に優れたPP (ポリプロピレン樹脂) 射出成形材を使用している。

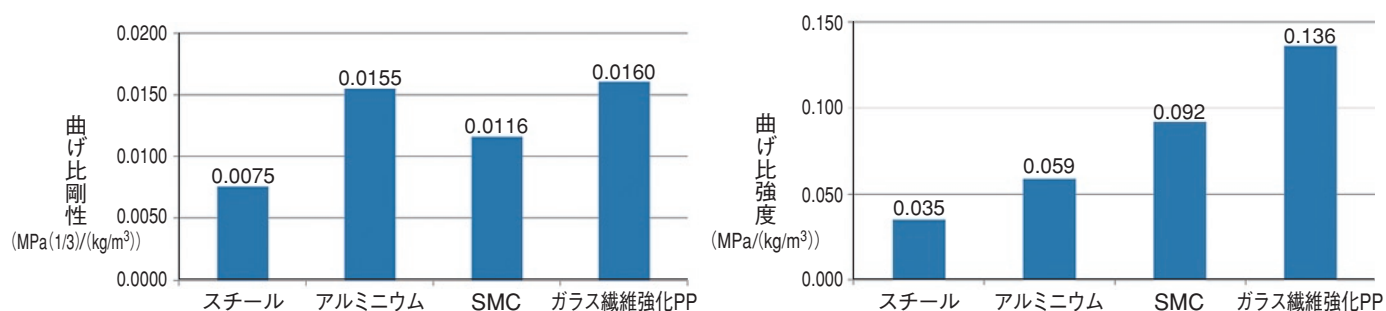


図4 インナーパネル材質の選定  
Figure 4 Selection of materials for inner panel

樹脂バックドアは、要求性能を満足させるための設計が重要である。当社は、CAE解析によるシミュレーション技術を活用し、構造の最適化を実施している。図5にインナーパネルの反り解析事例を示す。反り対策前後での構造解析値と実際に成形型を製作して試作評価した結果を示すが、解析値と実測値は良く一致している。反り対策のために設定したリブ等が反り低減に効果があることが確認できた。これらの技術により、当社樹脂バックドアは、鋼板バックドアに対し30%の重量減を達成した。

今後は、パネルの薄肉化や素材の検討によりさらなる軽量化および商品性の向上を図る。



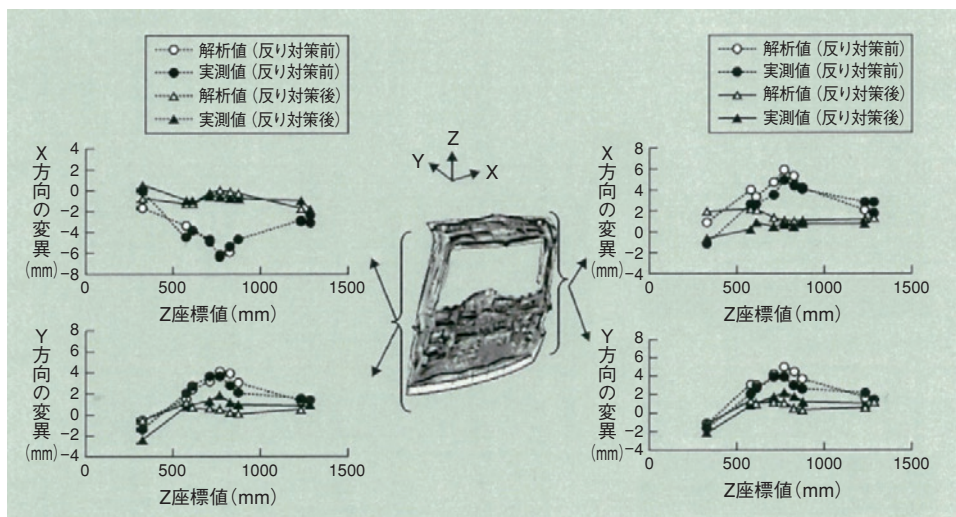


図5 ガラス繊維強化PP製インナーパネルの反り解析

Figure 5 Warpage analysis of the inner panel made of glass fiber reinforced PP

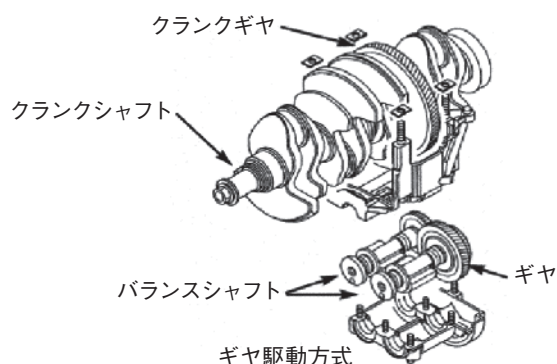
## 2.2 樹脂ギヤ<sup>8)9)</sup>

エンジンルーム内の機能部品の軽量化として、2000年にバランスシャフト用の樹脂ギヤを量産開始した。図6にバランスシャフト機構の駆動方式を示すが、バランスシャフト機構とは、4気筒エンジン特有の2次の振動を打ち消すために設けられており、アンバランスマスを持たせたシャフトがエンジン回転数の倍速で回転する機構である。ギヤの歯に発生する応力対応や寿命、ギヤ同士の噛み合い時の静粛性が課題であった。

図7に樹脂ギヤ単体を示す。ギヤの樹脂化にあたり、使用樹脂としては強度と使用温度の耐熱性を考慮し、ポリアミノアミド樹脂を使用。使用する硬化剤の検討により高温の強度を向上させた。また、樹脂単独では強度が持たないため補強繊維を使用するが、検討した繊維をポリアミノアミド樹脂と複合して樹脂ギヤを作製し性能を測定した。表1に示すように、PBO(ポリパラフェニレンベンズオキサゾール)繊維複合材はアラミド繊維複合材より強度、弾性率が劣る。また、炭素繊維複合材は強度や弾性率が高いが、相手鋼ギヤの歯面を攻撃し、鋼ギヤの歯面を摩耗させてしまうことが分かった。これより、補強繊維としてはアラミド繊維が最適と判断した。また、繊維も長繊維ではなく短繊維を用いることで強度向上を図った。

また、ギヤ同士の噛み合い時の静粛性に関しては、製品の寸法精度向上が対策として検討され、歯切り加工時の加工方法を検討した。従来のホブカッタによる歯切り加工を切削油を使用しないドライ条件で実施するが、多数歯による不連続加工のため加工精度向上追及が難しいことから、加工目詰まりおよび生産性の点でシェービングカッタによるシェービング加工を用いることにし、加工条件を検討することにより加工精度向上を図った。

今後は、補強繊維や組成の検討によりさらなる高強度化を進め、他の部位でのギヤの樹脂化へ用途拡大を図る。



(出典) 広田民郎著「エンジンパーツこだわり大百科」P75, 78(グランプリ出版(2004))

図6 バランスシャフト機構

Figure 6 Mechanism of balance shaft system

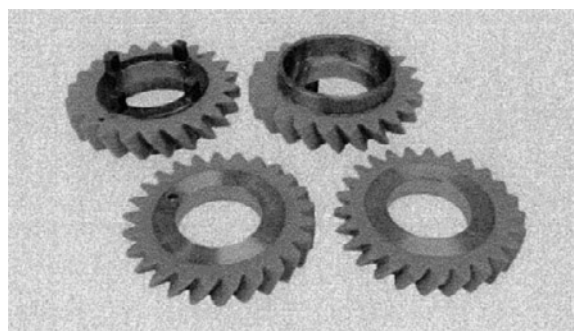


図7 樹脂製バランスシャフトギヤ単体品

Figure 7 Resin balance shaft gears

表1 複合材料の機械的特性

Table 1 Mechanical properties of composite material

試験項目	単位	炭素繊維複合材料	PBO繊維複合材料	アラミド繊維複合材料
曲げ強度	MPa	580	190	220
曲げ弾性率	MPa	30,000	6,000	7,000
圧縮強度	MPa	400	150	270
アイゾット衝撃強度(ノッチ無)	J/m	650	420	500

樹脂：ポリアミノアミド樹脂 基材配合率：50 vol%

## 2.3 粉末冶金製品<sup>10)~12)</sup>

粉末冶金は、原料となる金属粉末同士を焼結という現象にて結合させて素材や部品を作る材料加工法であり、図8に示される基本工程にて製造される。特徴として、高融点金属や合金の製造が可能、金属・非金属の複合材料の製造が可能、互いに溶け合わない金属同士の複合材料の製造が可能、多孔質のコントロールが可能、および工程が単純で経済性に優れることが挙げられる。成形・焼結によって最終製品の形状またはそれに近い形状が得られ、かつ合金の組成や材料の組織の面で自由度をもっているため、一般の鋼材では得られない特性も発現可能である。

高強度焼結材は、焼入れ性の高い合金元素の添加と添加方法の最適化により、その機械特性を向上させてきた。また、粉末冶金には金属粉末を原料とするため、製品中に気孔と呼ばれる小さな孔が多数分散しており、それらが機械特性を低下させるという課題があった。当社は、気孔を減少させる高密度化技術を開発し、この高密度化技術と材料技術を組み合わせて鋼材に匹敵する強度の材料を実用化した。これにより、部品の薄肉化が可能となった。高強度焼結材を適用した自動車部品の一例を図9に示す。

耐熱・耐摩耗焼結材として、粉末冶金における材料設計の自由度の高さを生かし、使用環境に合致した、さまざまな材料を開発している。さらに焼結時の材料拡散を促進させるため、焼結中に生じる液相量を制御する技術を確認し、従来に無い高い特性を有した製品を供給している。一例としては、高Cr材は、約20%Cr鋼基材に面積比で約30%の炭化物を微細かつ均一に分散し、700℃以上の高温環境下においても優れた耐摩耗性・耐酸化性を示す(図10)。この材料は、ダウンサイジング過給ガソリンエンジンに採用されている。

粉末冶金技術特有の材料特性を生かし、今後も自動車部品の軽量化、小型化に貢献する製品展開を図る。

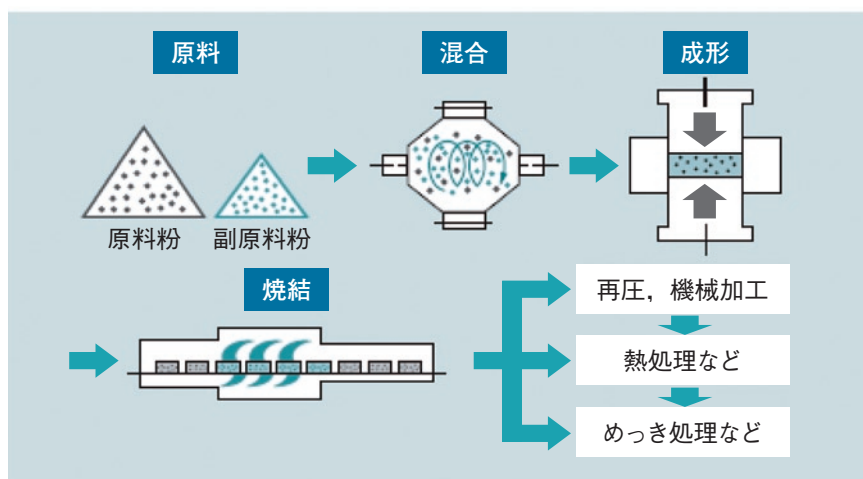


図8 粉末冶金の製造工程

Figure 8 Manufacturing process of powder metallurgy



図9 高強度材料を適用した焼結部品

Figure 9 Products made from high strength sintered material

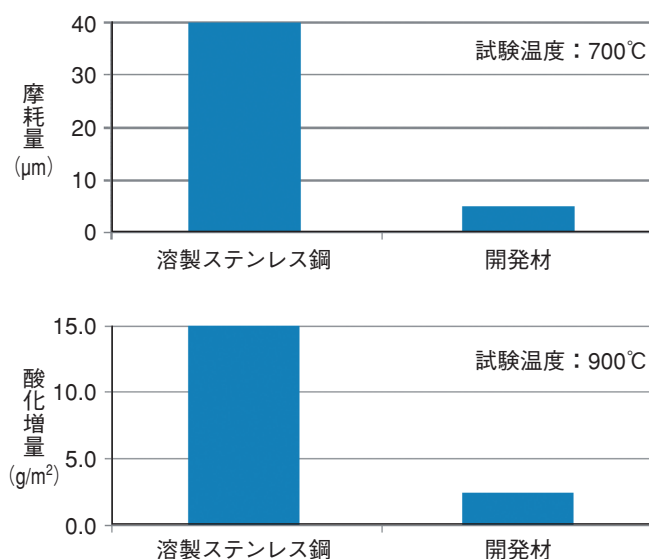


図10 開発材の耐摩耗性・耐酸化性

Figure 10 Anti-wear and anti-oxidation properties of developed material

自動車の省エネルギー対応の一つとして、環境から受ける熱や、自動車内で発生する熱をいかにコントロールすることも重要な技術となる。当社では、遮光、遮蔽、断熱の観点から外光・室内光の透過率制御が可能な調光フィルムを生産中である。また、エンジンから発生する廃熱を利用して電気エネルギーに変換する熱電変換材を開発した。これらについて以下に詳細説明する。

### 3.1 調光フィルム<sup>12)13)</sup>

当社は、米国RFI社(Research Frontier Inc.)から導入したSPD(Suspended Particle Device)技術を基に、独自の機能性材料、ポリマー合成技術、およびフィルム塗工技術を活用し、調光エマルジョンおよびフィルムの量産を開始した。調光フィルムの原理を図11に示す。対向する透明電極に交流電圧を印加することによって、調光粒子を電界方向に配向させ、濃青色から透明に切り替えるアクティブ型の調光フィルムである。この調光フィルムは、ヘイズ(フィルムの透明性に関する指標で、不透明になる曇り度合いを示す)が小さく、可視光透過率を無段階で調整でき、さらに消費電力が少ないという特徴がある。調光フィルムを接着層を介して合わせガラスの中間に配置した調光ガラスの構造を図12に示す。自動車のルーフへの適用時の熱マネジメント効果を図13に示す。簡易的な太陽近似光照射実験でのシミュレーションでは、電圧を印加した透明時においても、頭髮をイメージした黒色紙表面温度が透明ガラスに比べ10℃低下し、電圧オフ時にはさらに表面温度が低下していることから、ルーフに適用した場合には快適性と省エネルギー効果を提供できる。

開発した調光材は電圧オフ時に濃青色であるが、今後は、室内デザインに適合させやすい黒・グレー系無彩色フィルムなどの開発を進めている。

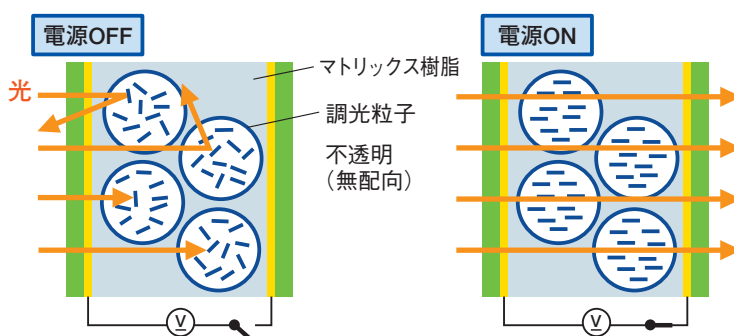


図11 調光フィルムの動作原理

Figure 11 Fundamental driving mechanism of light control film

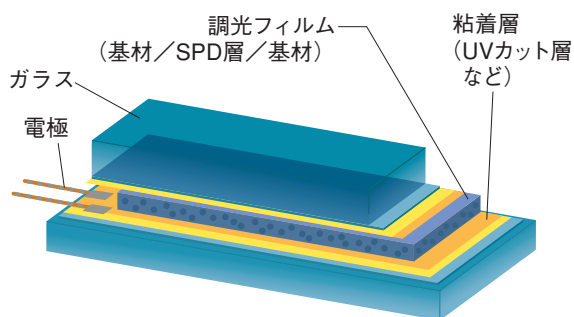


図12 調光ガラスの構造

Figure 12 Structure of light control glazing

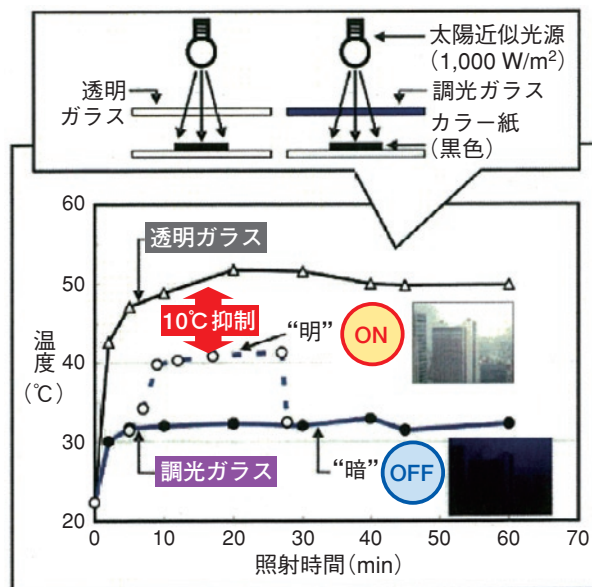


図13 調光ガラス太陽近似光照射実験結果

Figure 13 Surface temperature of black paper during the sunlight simulator test

### 3.2 熱電変換モジュール<sup>14)</sup>

熱電変換は、熱電半導体に温度差を与えることで生じるゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電方法である。熱電変換モジュールは、p型とn型の素子を電極で直列接続する構造が一般的である。特に高温用では、



接合部にかかる熱応力の緩和や部材間の拡散による劣化の防止が実用化の鍵となる。当社では、これまでにSiGe素子を使った高温用モジュールを開発した(図14)。これは粉末冶金技術で製造したSiGe素子とモリブデン電極を特殊な方法で接合してモジュール化したものである。また、さらなる高性能化を目的に、素材開発を行っており、SiGe素子とMg<sub>2</sub>Si素子を使用したモジュールでは、温度差620℃で最大1,000 mW/cm<sup>2</sup>の出力を得ている。この値は、従来型SiGeモジュールの1.7倍である(図15)。

本熱電変換モジュールは、自動車の廃熱を電力で回生し、燃費を向上させる技術として大いに期待されており、今後は、さらなる高性能な素子の探索や大型化に向けたモジュール製造技術の開発を進め、実用化をめざす。

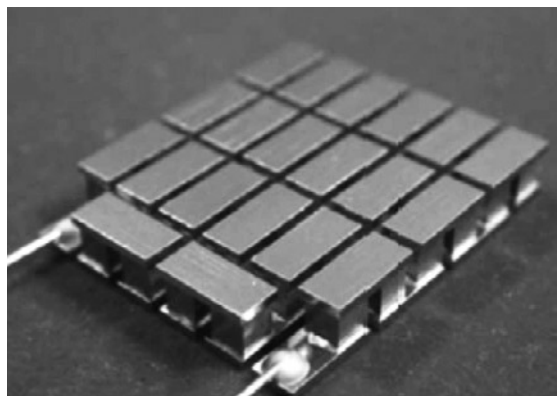


図14 高温用SiGeモジュール

Figure 14 SiGe thermoelectric modules for high temperature

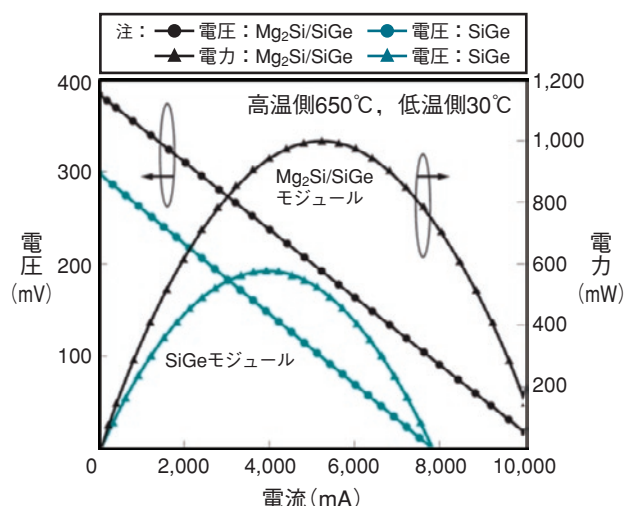


図15 2対モジュールの電流電圧特性

Figure 15 Electric current and voltage properties of two pairs of modules

## 4 有害物質対応製品

### 4.1 銅フリー摩擦材

自動車用ディスクブレーキパッドは、ブレーキシステムに組み込まれ、ブレーキ時にピストンにより車と共に回転する鑄鉄ロータに押し付けられ、その時発生する摩擦力により自動車を制動させる部品である。ブレーキパッドは、金属繊維、無機・有機繊維、十数種の摩擦調整剤を樹脂により固めた摩擦材を鉄製のプレートに接着したものであり<sup>15)</sup>、金属繊維として銅繊維を使ったものがブレーキング時の低ノイズや性能のバランスから20年程前から主流となり、近年では北米を中心に海外においても使用が拡大している。しかし、米国での銅規制の動きから銅フリー摩擦材の開発が急務となった。

銅フリー摩擦材については、各社が研究・開発中<sup>16)~18)</sup>である。銅の機能とブレーキ性能への影響を図16に示すが、銅は高い熱伝導率を有し、高融点であり、また繊維形状で使用した場合、強度保持の機能に優れる。よって単純な置き換えでは高温や強度に関するブレーキ性能が悪化する。当社では、銅の影響を定量的に調査し、金属、無機系の複数素材で機能を補うことにより、銅フリーのブレーキパッドを実現した。銅フリー化により懸念される摩擦係数や耐摩耗性は、図17に示すように従来材に対し遜色なく、また剪断強度も同等であった。

銅フリー材は、各自動車メーカーが一部車種により採用され始めたが、今後は採用が加速すると考える。また、車両重量の軽重や速度重視のスポーツ車等の車のカテゴリーや自動車メーカーによってはブレーキパッドに対する要求性能が異なる場合もあり、摩擦材の組成や製造方法の改良による高性能化がさらに進むと予想される。

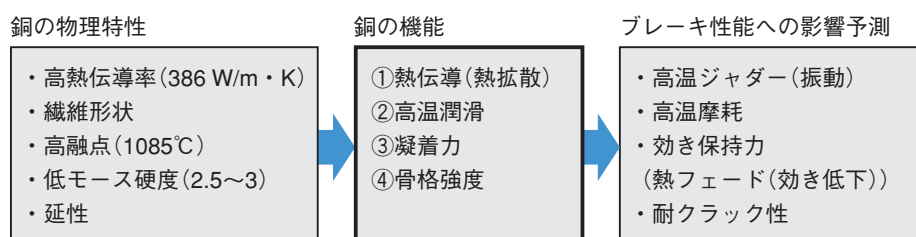


図16 銅の機能性とブレーキ性能への影響予測

Figure 16 Estimate of influence of copper properties for brake performance



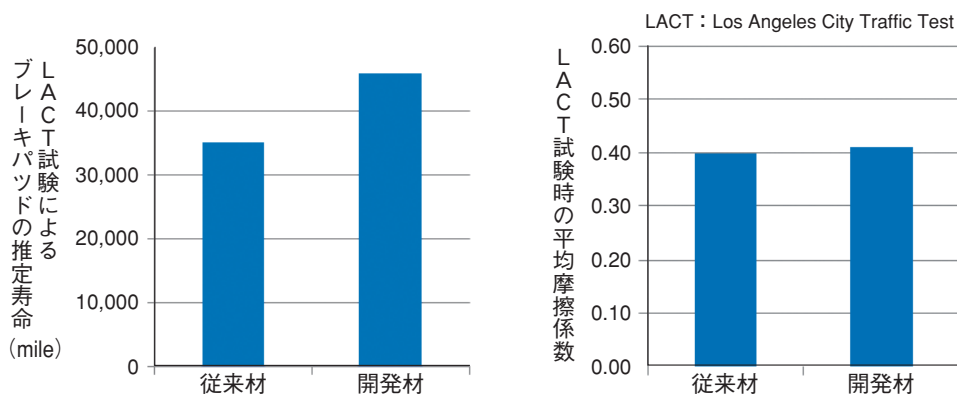


図17 銅フリーブレーキパッドの摩擦特性  
Figure 17 Friction properties of the new copper-free brake pad

## 5 結 言

市場は「環境」抜きには語れない時代となった。自動車においても従来の性能を損なうことなく「環境」に対応するという難しい課題をクリアすることが必要となり、各国の規制期限に対して時間的余裕がない状態になりつつある。将来的にも移動手段としての自動車の位置づけは変わらず、このような中で自動車を構成する自動車部品の役割は大きい。従って、優れた技術や研究開発のスピード化により、自動車の環境対応に大いに寄与することが可能である。当社は、前述の技術・製品や、今後の技術開発力により、環境対応を実現する自動車産業の発展を通じて社会に貢献していく所存である。

### 【参考文献】

- 今西大介：2030年輕量化のシナリオ，Nikkei Automotive, pp.52-57(2015-9)
- 高 行男：自動車素材の変遷，一般社団法人日本自動車工業会 JAMAGAZINE, 2006年 3 月号
- 櫻井健夫：自動車用アルミニウム合金板材の技術動向，神戸製鋼技報，59, pp.121-127(2009)，
- 三井物産戦略研究所：自動車構造材の軽量化と多様化，戦略研レポート，2014.7.28
- 伊藤哲夫：「環境・安全・快適性能」を実現する自動車部材，日立化成テクニカルレポート，No.55, pp.47-50(2013-1)
- 岩田輝彦，他：自動車用樹脂バックドアモジュール，日立化成テクニカルレポート，No.44, pp.21-26(2005-1)
- 鈴木繁生：プラスチック成形加工学会講演資料，2015.7.17
- 橋本康行，他：高強度樹脂ギヤ用材料の開発，新神戸テクニカルレポート，No.16, pp.10-15(2006-2)
- 杉山匡夫，他：アラミド繊維強化樹脂ギヤの精度向上技術，新神戸テクニカルレポート，No.19, pp.35-42(2009-2)
- 筒井唯之，他：最近の粉末冶金技術とその応用製品，日立化成テクニカルレポート，No.54, pp.13-21(2011-9)
- 石井 啓：自動車における環境・省エネ技術動向と粉末冶金技術の対応，日立化成テクニカルレポート，No.55, pp.51-54(2013-1)
- 石井利昭，他：自動車の電動化・クリーン化に貢献する高機能材料，日立評論，Vol.95, pp.49-55(2013-05)
- 東田 修，他：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，No.49, pp.7-10(2007-7)
- 工藤 真，他：再生可能エネルギーの活用を支える革新材料，日立評論，Vol.95, pp.24-29(2013-05)
- 原 泰啓，他：ブレーキ用高摩擦係数ディスクパッド，日立化成テクニカルレポート，No.41, pp.45-48(2003-7)
- Poh Wah Lee, et al : Development of Cu-Free Brake Materials, SAE technical paper 2012-01-1787(2012)
- 服部恭輝，他：日清紡ブレーキ(株)，摩擦材，特開2013-245338, 2013
- 伊丹絵里，他：曙ブレーキ工業(株)，摩擦材，特開2013-076058, 2013

# 車載対応はんだクラック抑制基板材料“TD-002”

Low Elastic Prepreg for Automotive Application “TD-002”, to Inhibit Solder Crack

北嶋 貴代 Takayo Kitajima

機能材料事業本部 開発統括部 積層材料開発部

## 1 概要

近年、燃費の良いハイブリッド車や電気自動車などに代表される高度な電子制御化技術が導入された自動車が増加している。エンジンルームのような厳しい温度環境下に搭載されるECUは、搭載部品と基板材料との面方向の熱膨張差から、はんだ接合部に応力が集中し、はんだクラックが生じて電気接続不具合が発生することが懸念されている。この課題を解決する材料として、車載対応はんだクラック抑制基板材料TD-002を開発した。

TD-002は、はんだクラックを抑制するために重要な特性である低弾性、高伸び性と、絶縁信頼性、高耐熱性等のプリント基板に求められる高信頼性特性を有している。このTD-002を基板の表層に配置することによって、はんだ接合部への応力集中を緩和してはんだクラックを抑制することができ、部品接続信頼性を向上することが可能となる。

In recent years, hybrid vehicles and electric vehicles, which are applying advanced electronic controls, are increasing. As the ECU came to be mounted in the engine compartment, the solder crack issue comes from the stress due to the mismatching CTE between electronic components and PCB. Low elastic modulus material “TD-002” was developed as a material to solve this issue.

TD-002 has low elastic modulus and high elongation, and also has high reliability properties in CAF and heat resistance. TD-002 applied to the surface of PWBs of standard FR-4 material inhibits solder cracking, absorbing the soldering stress.

## 2 TD-002の特徴

- ・低弾性、高伸び性を有する。
- ・プリント基板の表層への適用により、はんだへの応力を吸収しはんだクラックを抑制する。
- ・高機能材(低CTE材等)を使わず、一般材との組み合わせで、はんだクラック対策が可能である。

## 3 開発の経緯

近年、燃費の良いハイブリッド車や電気自動車などに代表される高度な電子制御化技術が導入された自動車が増加している。これに伴い、搭載される電子制御ユニット(ECU)の使用量の増加やECUの高密度化は急速に進展していくことが予測され、搭載場所の確保が困難となり、エンジンルーム等の高温環境下に搭載する傾向が高まっている。このエンジンルーム等の高温環境下では、搭載部品と基板材料との面方向の熱膨張差から、はんだ接合部に応力が集中し、はんだクラックが生じて電気接続不具合が発生する(図1 a)。この課題を解決する手法の一つとして、搭載部品と基板の熱膨張差によって生じる応力を低弾性かつ高伸び率な絶縁層材が変形追従することで、はんだクラックを抑制する方法が挙げられる(図1 b)。

そこで、上述の手法に着目し、低弾性かつ高伸び率を特徴とする車載対応はんだクラック抑制基板材料『TD-002』を開発した。

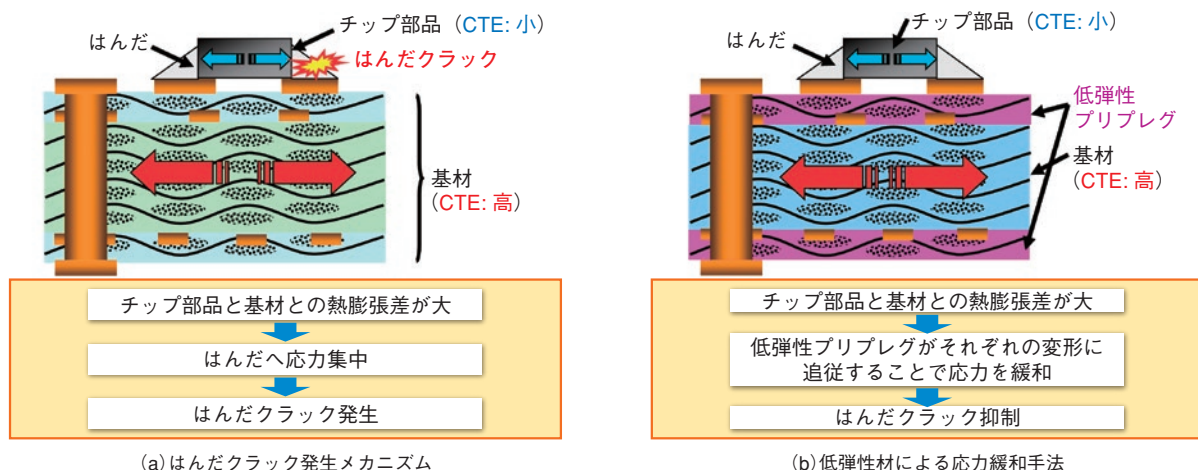


図1 はんだクラック発生メカニズムと低弾性材による応力緩和手法

Figure 1 Mechanism of solder crack and stress absorption by low elastic modulus material

## 4 技術内容

### 1. TD-002の設計コンセプト

TD-002は、はんだクラックを抑制するために重要な特性である低弾性、高伸び性と、プリント基板に求められる絶縁信頼性、高耐熱性等の高信頼性特性の両立が必要である。これらの両立を可能とするため、低弾性高伸び特性を有する可とう性低弾性樹脂と、高耐熱性を有する熱硬化性樹脂を弊社独自のポリマブレンド化技術を用いて樹脂設計した。

また、TD-002の製品形態はプリプレグであり、任意のコア材と組み合わせて多層化することができ、高価な低熱膨張基材を用いる必要がないため、基板のトータルコストの低減が可能である。

### 2. TD-002のはんだクラック抑制効果

TD-002のはんだクラック抑制効果を確認するため、FR-4材単一構成基板と、FR-4コア材にTD-002を積層した基板に、部品を搭載した評価基板を作製し、熱衝撃試験後ののはんだクラック進展率を評価した<sup>1)</sup>。図2に評価結果を示す。評価結果から、FR-4材単一構成基板と比較しTD-002使用基板は何れの実装部品においてもはんだクラック率が低減しており、はんだクラック抑制効果があることを確認した。

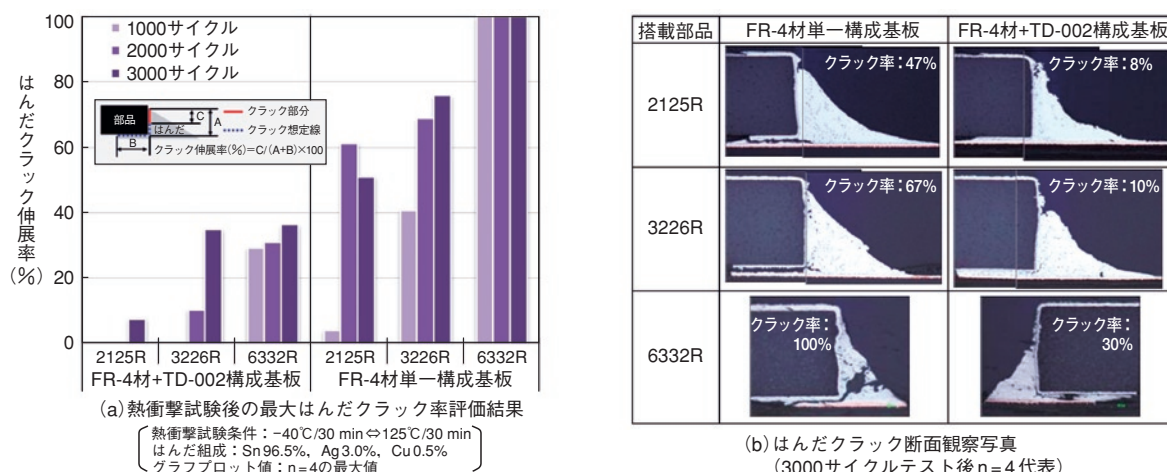


図2 TD-002適用によるはんだクラック抑制効果  
 Figure 2 Reduction effect of solder crack by using TD-002

### 3. TD-002の一般特性

表1にTD-002の一般特性を示す。TD-002は、一般FR-4材と比較し、弾性率が約1/4、引張り伸び率が約4倍で高い変形追従性を有する。この特性により、熱衝撃時に搭載部品と基材の熱膨張差によって生じる応力を緩和することができる(図1b)。また、その他の特性はFR-4材と同等レベルであり、プリント基板に求められる高信頼性特性を有している。

表1 TD-002の一般特性(厚さ0.4 mm)  
 Table 1 General properties of TD-002 (Thickness 0.4 mm)

Item	Condition	Unit	TD-002	High Tg Halogen Free FR-4
Solder Heat Resistance	260℃ Float	s	> 300	> 300
Tg <sup>*1</sup>	TMA	℃	155-170	155-170
CTE <sup>*1</sup>	X	TMA [<Tg]	6-9	12-15
	Y		6-9	14-17
	Z		80-130	30-40
Elongation <sup>*2</sup>	Resin only	Tensile 25℃	5.1	1.3
Elastic Modulus <sup>*2</sup>	Resin only	Tensile DVE 25℃	0.8-1.2	4.8-5.2
Flexural Modulus	Lengthwise	GPa	5-8	25-29
Dielectric Constant <sup>*3</sup>	1 GHz	—	3.6-3.8	4.4-4.6
Dissipation Factor <sup>*3</sup>	1 GHz	—	0.011-0.013	0.014-0.016
Volume Resistivity	C-96/20/65+C-96/40/90	Ω・cm	1×10 <sup>15</sup> -1×10 <sup>16</sup>	1×10 <sup>15</sup> -1×10 <sup>16</sup>
Surface Resistance	C-96/20/65+C-96/40/90	Ω	1×10 <sup>14</sup> -1×10 <sup>15</sup>	1×10 <sup>14</sup> -1×10 <sup>15</sup>
Insulation Resistance	C-96/20/65+D-2/100	Ω	1×10 <sup>14</sup> -1×10 <sup>15</sup>	1×10 <sup>14</sup> -1×10 <sup>15</sup>
Water Absorption	E-24/50+D-24/23	%	0.10-0.30	0.08-0.12
Copper Peel Strength	35 μm	kN/m	0.8-1.0	1.2-1.4
Flammability	UL-94	—	V-0	V-0
CAF properties <sup>*4</sup>	85℃/85%RH, DC100 V	h	> 2000	> 2000

- \* 1) Heating Rate: 10℃/min
- \* 2) Resin only, Thickness: t0.1 mm
- \* 3) Measured by cavity resonator.
- \* 4) Laminate thickness: t1.6 mm, Drill bit: Φ0.4 mm, T/H wall distance: 0.3 mm, Pre-condition: Reflow x 2 (Max 250℃)

## 5 今後の展開

- ・次世代向けハロゲンフリーはんだクラック抑制基板材料の開発

### 【参考文献】

- 1) 北嶋貴代: JPCA Show2015 NPIプレゼンテーション予稿集 車載対応はんだクラック抑制基板材料 “TD-002”



# 鉛電池の高度解析技術

## Advanced Analysis of Lead-Acid Batteries

平野 博紀 *Hiroki Hirano* 河野 一重 *Kazushige Kouno* 住谷 圭二 *Keiji Sumiya*  
新事業本部 筑波総合研究所

### 1 概要

鉛蓄電池は1859年に発明されて以降、自動車用電源、無停電用電源、電力貯蔵用などさまざまな分野で利用されている。自動車用途においては車両の電動化が進むに従って従来以上の耐久性が求められている。また、環境対応車としてアイドリングストップシステム (Idling Stop System : 以下ISSと略記する) 車が注目されており、近年軽自動車を中心として市場は年々拡大している。しかしながら、鉛電池は充放電により各部材の環境や構造が変化する反応が対象のため、その特性機能の解明の難易度は高く、未確認の領域も多い。そこで本研究では、鉛電池の各構成部材を対象に、二次元・三次元のナノ構造、結晶性分布、特定成分の分散状態の可視化・定量化を可能とする複合的な分析・解析法を新たに開発した。

Since their invention in 1859, lead-acid batteries have been used in automobiles, and in emergency and power-storage batteries. The market for these batteries has been expanding recently. On the other hand, Idling Stop System (ISS) vehicles are attracting attention as environmental friendly vehicles. The development of batteries for ISS has progressed to increase durability. However, the analysis of lead-acid batteries is very difficult because the conditions and structure of each component are changed by discharging and charging. Accordingly, we newly developed analytical methods to elucidate the two-and three-dimensional nanostructure, crystalline distribution and dispersion state of ingredients of lead-acid batteries.

### 2 解析技術の特徴

- ・分析領域に適した新規高度解析技術 (図1)
- ・鉛電池の劣化機構の解明 (格子腐食、浸透短絡、正極泥状化等)

具体的成果事例として

- 1) 二次元化学組成分布に基づいた格子腐食層の組成分布可視化。
- 2) EBSD<sup>\*1</sup>による結晶構造分布解析に基づいた鉛極板の格子腐食層断面の結晶状態可視化。
- 3) 高分解能X線CTを用い、短絡後電池のセパレータ内部析出物の三次元構造解析。

\*1 EBSD: Electron Backscatter Diffraction, 電子後方散乱回折法

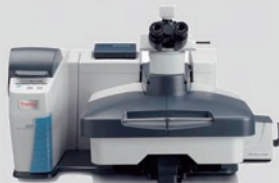

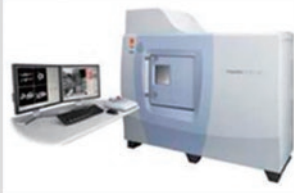
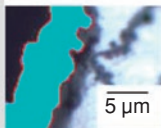
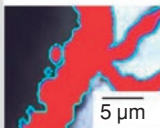
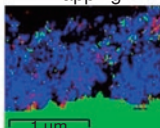
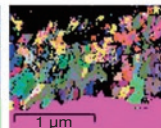
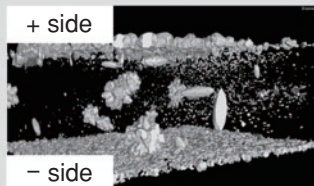
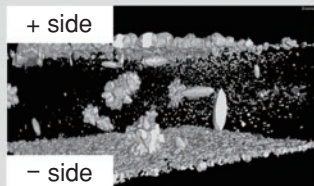
Field	2D Composition	2D Crystal Structure	3D Structure
Equipment	 Raman microscope	 SEM-EBSD	 High definition X-ray CT
Observation Object	Mapping of chemical state in sub-micro scale	Mapping of crystal structure in sub-micro scale	3D-observation of lead-acid batteries' separators in sub-micro scale
Output	<div><div>Component A</div><div>5 μm</div></div> <div><div>Component B</div><div>5 μm</div></div> Distribution of composition on grid cross-section	<div><div>Composition mapping</div><div>1 μm</div></div> <div><div>Crystal orientation</div><div>1 μm</div></div> Distribution of crystal structure on grid cross-section	<div><div>+ side</div></div> <div><div>- side</div></div> 3D-CT image of separator after hydration short

図1 分析領域に適した新規分析技術

Figure 1 New analytical technologies suitable for various fields



### 3 開発の経緯

従来車と比較してISS車用鉛蓄電池は、エンジン休止中の電力供給や再スタート時における放電により充電不足に陥りやすい。そのため高充放電サイクル耐久性、高充電受入性、高浸透短絡耐性が求められている。当社においても充電受入性能向上等に向けた開発を実施しているが<sup>2)</sup>、さらなる開発促進のためには鉛電池の劣化機構解明が重要である。しかしながら、鉛電池の充放電では、活物質と電解液との反応により、温度や、比重、活物質表面状態が大きく変化するため、従来の分析・解析技術のみではその状態解析の難易度が高く、不明な点が多い状況である。そこで、この分野の高度な特性機能の解明(可視化・定量化)を可能とする、複合的な新たな解析手法の開発を試みた。

### 4 技術内容

本研究では、二次元、三次元のナノ構造、結晶分布、特定成分の分散状態の可視化・定量化を可能とする以下の複合的な分析・解析法を新たに開発した。

①組成分散解析：鉛極板の格子腐食層の組成分布可視化。②結晶構造分布解析：鉛極板の格子腐食層の結晶状態可視化。③三次元構造解析：短絡後電池のセパレータ内部状態の可視化。これらの新規解析手法を適用することにより、鉛電池の劣化モードである格子腐食、浸透短絡について下記の事項を解明できた。

- 1) 二次元組成分布を可視化することで、腐食過程における組成変化を明らかにした。従来は、EPMA<sup>\*2</sup>を用い、元素分布分析を実施していたが、化合物の同定までの評価は困難であった。そこで、新たにラマン分光法を適用したマッピング解析技術を適用することで、腐食層の成分が、異なる2層からなる構造であることを解明した。
- 2) 二次元結晶構造分布を可視化することで、腐食過程における結晶構造変化を明らかにした。従来はX線回折を用い、表面の結晶構造の分析を実施していたが、その分布状態の評価は困難だった。そこで、EBSDの結晶構造分布解析を適用した。図2に腐食層断面のSEM<sup>\*3</sup>像およびEBSD解析結果を示す。結晶粒の輪郭を強調するバンドコントラスト、成分の分布を示す結晶相カラーおよび結晶方位を示すオイラーカラーから、腐食層は多結晶であり、表面に向かって結晶粒が小さくなることを解明した。
- 3) 三次元構造を可視化することで、短絡時の析出状態を明らかにした。従来はSEMを用いてセパレータ断面の構造を分析していたが、立体的な短絡状態の評価は困難だった。そこで新たにX線CTの三次元解析技術を適用した。図3にセパレータの断面SEM像と析出物のX線CTの三次元イメージ像を示す。X線CTを用いることで、電池AのSEM像で針状に見える析出物がリン片状であり、電池BではSEM像では確認されなかった微小な析出物が存在することが明らかになった。このX線CTによる短絡状態の可視化技術は耐浸透短絡性向上のための開発に貢献できる。

\*2 EPMA: Electron Probe Micro Analyzer, 電子線マイクロアナライザー

\*3 SEM: Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡

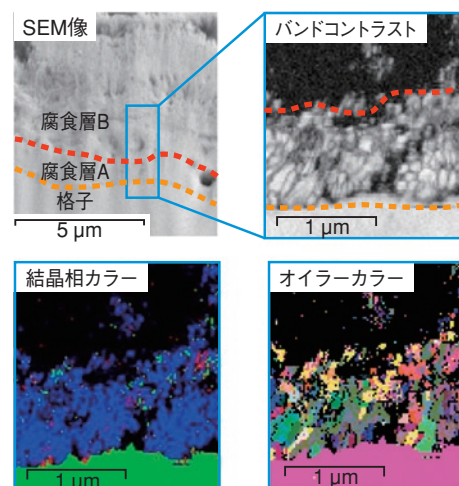


図2 腐食層断面のSEM像と結晶相分布

Figure 2 SEM image and dispersion state of crystal structure

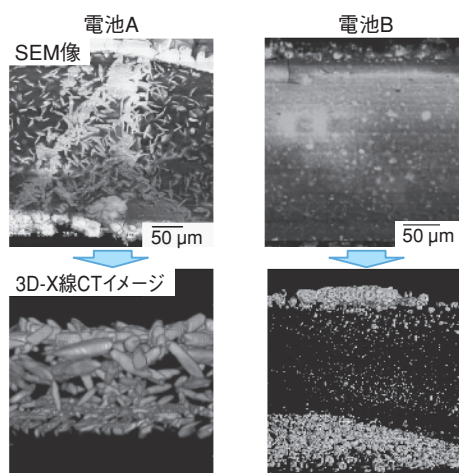


図3 短絡後セパレータの断面SEM像およびX線CTによる三次元イメージ

Figure 3 Cross-sectional SEM image and three dimensional structure analysis of separators after hydration short by X-ray CT

### 5 今後の展開

- ・本手法による各種蓄電デバイスおよびデバイス関連材料への技術展開
- ・情報通信分野、ライフサイエンス分野への無機／有機、固体／液体からなる複合材料の機能発現機構の詳細解明

#### 【参考文献】

- 1) エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望 次世代環境自動車分野編, 富士経済(2015)
- 2) 荒城真吾, 柴原敏夫: ISS車用耐久高充電受入性鉛電池, 日立化成テクニカルレポート, No.57, P18(2014)

# ミリ波レーダー用新規低伝送損失材料“AS-400HS”

New Low Transmission Loss Material for Millimeter-wave Radar Module “AS-400HS”

谷川 隆雄 Takao Tanigawa 近藤 裕介 Yuusuke Kondou

島山 裕一 Yuuichi Shimayama 入野 哲朗 Tetsurou Irino

新事業本部 筑波総合研究所 情報通信材料開発センタ

## 1 概要

近年、ミリ波レーダーを利用した自動車安全運転支援システムの普及が進んでいる。自動運転の実現をめざした研究も盛んであり、車載用ミリ波レーダーの需要は、今後急速に増える見込みである<sup>1)~2)</sup>。新たに開発した新規低伝送損失材料AS-400HSは、従来の熱可塑性樹脂(PTFE, LCP)系材料に対し、優れた電気特性や加工性(低温プレス、ドリル加工性、めっき付き性等)を有する。また、ビルドアップ成形可能なため、高帯域な多層アンテナ等の新たな構造も可能である。

Recently, the safety driving support system utilizing millimeter-wave radar has been spreading. Since the study of automatic driving is also active, then the market of the millimeter-wave radar for automobile is expected to increase rapidly in the future.

The newly developed low dielectric material, AS-400HS, has more excellent electric property and workability compared to conventional thermoplastic composite materials utilizing PTFE and LCP. Furthermore, it can propose the new design such as multilayer antenna for ultra-wide band by buildup.

## 2 製品の特徴

- ・優れた誘電特性を有する。
- ・レーザービア成形可能、めっき付き性が良好等の優れた加工性を有する。
- ・ビルドアップ成形可能であるためアンテナ多層化が容易である。

## 3 開発の経緯

車載用衝突防止レーダーの本格的な普及に向けてレーダーコストの大幅な低減が必要であり、従来の金属製アンテナ、セラミック基板アンテナからフッ素樹脂(PTFE)や液晶性ポリマ(LCP)等の樹脂基板アンテナへの切り替えが検討されている。しかしながら、上記の熱可塑性樹脂はドリル・レーザー加工性やめっき付き性等の加工性に課題があり、プロセスコストの上昇が隘路になっている。

そこで、独自の樹脂技術により得られた新規熱硬化性樹脂を採用し、PTFE系やLCP系の基板材料にも劣らない誘電特性と優れた加工性を併せ持つ新規低伝送損失材料の開発を試みた。

## 4 技術内容

### 1. AS-400HSの開発コンセプト

AS-400HSには独自の樹脂設計技術により得られた優れた誘電特性を有する熱硬化性樹脂を採用した。この樹脂は誘電特性と銅箔との接着強度を両立するため、低粗度銅箔を選択可能であり、優れた伝送特性を発現できる。また、従来材のPTFE系やLCP系と異なり熱硬化性フィルムであるため、ビルドアップによるアンテナ多層化にも対応可能である。

### 2. AS-400HSの一般特性

表1にAS-400HSの一般特性を示す。10 GHzで比誘電率(Dk) 3.0, 誘電正接(Df) 0.0023の誘電特性を有しており、従来のPTFE系やLCP系と同等の良好な数値を示している。また、耐熱特性であるT-300(IPC TM-650による)は60分以上、熱分解温度(5%重量減少)は460℃であることから、優れた耐熱性を有している。加工性については、図1に示すようなレーザービアを形成し、レーザー加工、めっきとも容易に実施できることを確認した。さらに、L1-L2レーザーIVH(ビア径0.10 mm, ビアピッチ0.50 mm, 絶縁層100  $\mu$ m, -65℃(15 min)  $\leftrightarrow$  125℃(15 min))において3000サイクルで接続抵抗の劣化はなく、櫛形パターン(ライン/スペース65  $\mu$ m/65  $\mu$ m, 85℃/85%RH, 100 V)において2000 h経過後でも絶縁劣化は見られず良好な信頼性を有している。

### 3. AS-400HSの伝送特性

図2にAS-400HSのマイクロストリップラインによる伝送特性(伝送損失)の評価結果を示す。従来のPTFE系やLCP系と比較してミリ波帯においても優れた伝送特性(PTFE系材料より伝送損失34%低減@76 GHz)を有する。

表1 AS-400HSの一般特性  
Table 1 Properties of AS-400HS

Item	Condition	Unit	AS-400HS	Material A*2	Material B*2
Resin system		—	Thermosetting	Thermoplastic LCP type	Thermoplastic PTFE type
Dk(10 GHz)*1	A	—	3.0	3.0*3	3.0*3
Df(10 GHz)*1	A	—	0.0023	0.0020*3	0.0013*3
CTE(XY-axis)	TMA(30-120℃)	ppm/℃	80	—	17
CTE(Z-axis)	TMA(30-120℃)		36	—	30
	TMA(250-300℃)		53	—	—
Tg	TMA	℃	—	—	30
	DMA		190	—	—
Elastic Modulus	DMA	GPa	3.0	3.4	1.2
Heat resistance	288℃/20 s dip	—	PCT-5 h Pass	—	—
	T-300	min	> 60	—	—
Td	TGA 5% loss	℃	460	—	—
Peel strength(RT)	Low profile	kN/m	0.77(VLP)	0.70	—
	Profile free		0.60	—	—
Water absorption	D-23/24	%	0.1	0.05	—
Insulation reliabilities*4	85℃/85%RH, DC100 V	hr	> 2000 (< 1%)	—	—
IVH connection reliabilities*5	-65℃(15 min) ⇄ 125℃(15 min)	cycle	> 3000 ( $> 1.0 \times 10^{11} \Omega$ )	—	—

\*1) Cavity resonator perturbation method \*2) Catalog value \*3) Strip-line resonator method

\*4) Line/Space: 65 μm/65 μm, Precondition: Reflow x 6 (Max 265℃)

\*5) L1-L2 Via: Φ0.10 mm, Pitch: 0.50 mm, Thickness: 0.10 mm, Precondition: C-168/85/85 + Reflow x 6 (Max 265℃)

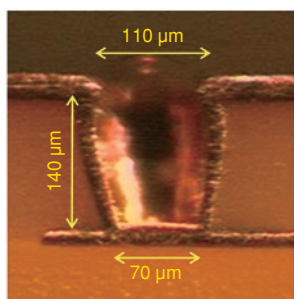


図1 AS-400HSのレーザービア断面  
Figure 1 Cross section of laser via

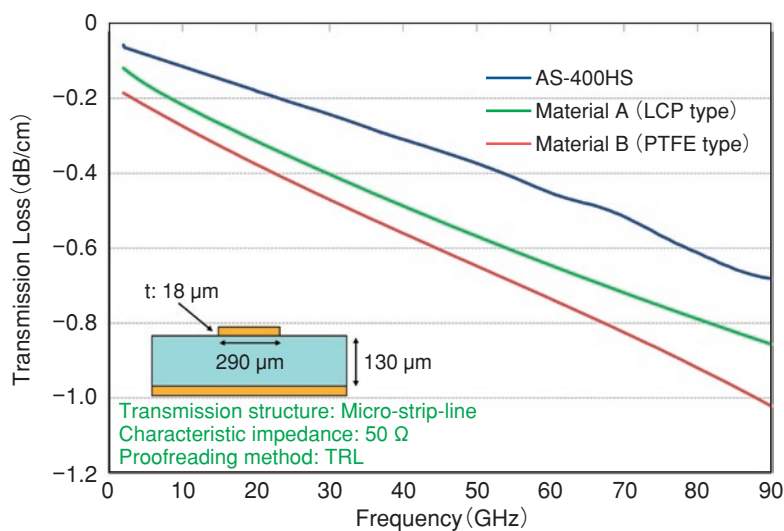


図2 AS-400HSの伝送特性  
Figure 2 Transmission loss of AS-400HS

## 5 今後の展開

・次世代ミリ波レーダーアンテナ用新規低伝送損失材料の開発

### 【参考文献】

- 1) 株式会社 矢野経済研究所：ミリ波ソリューション2007(2007)
- 2) 株式会社 ジャパンマーケティングサーバイ：ミリ波レーダー市場動向(2015)



# 大型発電機用高熱伝導マイカテープ

## Highly Thermal Conductive Mica Insulating Tape for Large-Capacity Generator

竹澤 由高 Yoshitaka Takezawa

新事業本部 筑波総合研究所

### 1 概要

電力需要は世界中で拡大傾向にあり、その主力は火力発電となっている。一般に、大容量のタービン発電機には水直接冷却方式が用いられるが、水路を含む冷却構造が複雑となる。そこで、設備コスト、メンテナンス性に優れた水素間接冷却方式の発電機の大容量化が期待されている<sup>1)</sup>。発電機コイルの絶縁材料として使用されるマイカテープを高熱伝導化すれば、冷却効率が向上して水素間接冷却方式の発電機の大容量化が可能となる。当社は、フィラーの分散制御を最適化した高熱伝導樹脂を設計し、従来品の2倍の熱伝導性を示すマイカテープを開発したので報告する。

Electricity demand is tending to increase worldwide and thermal power generation is a mainstream means of generating power. Generally, a water direct cooling system is used for a large-capacity turbine generator, but the cooling structure including the waterway is complicated, so an indirect hydrogen cooling system without a waterway is expected for a large-capacity turbine generator. When the highly thermal conductive mica insulating system would be applied to hydrogen cooling generators, it is possible to expand power capacities of generators. In this paper, I report the development of a mica insulating tape indicating the thermal conductivity 2 times higher than the conventional products.

### 2 開発品の特長

- ・従来テープ比で2倍の熱伝導率
- ・プリプレグテープの他、真空加圧含浸用のドライテープの2タイプを開発

### 3 開発の経緯

当社は、高熱伝導性の絶縁材料を樹脂、フィラーの両面から開発しており、パワーデバイス用絶縁接着シート等への展開を進めてきた<sup>2)</sup>。その中で、硬化時に自己配列して高熱伝導性を発現するエポキシ樹脂技術や、熱伝導性とトレードオフとなる絶縁性とのバランスを最適化するフィラー分散技術を確立した。その後、社会インフラ関連分野への展開を図り、高熱伝導材料技術が貢献できる発電機をターゲットとして、マイカテープの高熱伝導化の検討を進めた。特に、発電機用マイカテープには高い絶縁性能が要求されるため、フィラーの形状の最適化や、電界集中を防ぐための均質分散技術を開発、適用した。

### 4 技術内容

#### (1) 材料設計コンセプト

図1に示すように、マイカテープはマイカ層と樹脂付きガラスクロス層を貼り合わせた構造を有する。

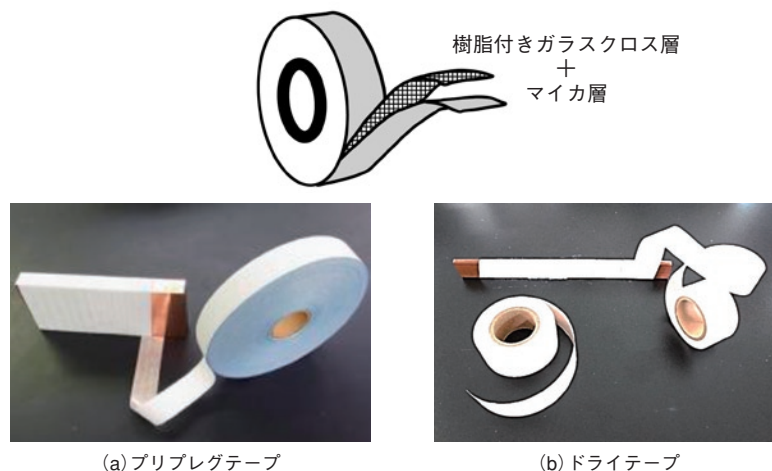


図1 開発した高熱伝導マイカテープ外観

Figure 1 Developed highly thermal conductive mica insulating tapes



図1 (a)のプリプレグテープは樹脂がマイカ層にまで十分に含浸したもので、コイルに複数回巻回し、そのままプレス成型、硬化させる製造プロセスに使用する。一方、図1 (b)のドライテープは樹脂がマイカ層には含浸しておらず、テープをコイルに複数回巻き回した後、低粘度の樹脂中に浸漬し、真空加圧工程によって樹脂を含浸後、プレス成型、硬化させる製造プロセスに使用する。当社では、両方のプロセスニーズに応えるために、プリプレグ、ドライ両タイプの高熱伝導マイカテープを開発した。

## (2)材料特性

プリプレグテープ、ドライテープそれぞれに対して16層積層硬化物を作製し、熱伝導率を定常法にて測定した結果を図2に示す。両者とも高熱伝導樹脂技術を用いていない同構成の従来テープを用いた比較材に対して2倍以上の熱伝導率を示すことを確認した。なお、プリプレグテープ、ドライテープ積層硬化物ともに、絶縁特性は比較材と同等の結果を示した。

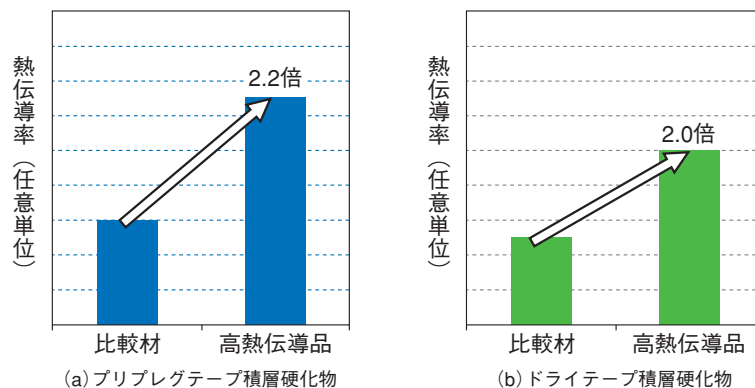


図2 マイカテープ積層硬化物の熱伝導特性

Figure 2 Thermal conductivities of cured mica insulating laminates

## 5 今後の展開

- ・自己配列型高熱伝導エポキシ樹脂を用いた熱伝導率5倍化テープ開発

### 【参考文献】

- 1) 富木ら：東芝レビュー，65(2)，pp.48-51(2010)
- 2) 竹澤：日立化成テクニカルレポート，No.53，pp.5-10(2009)

# 無機－有機ハイブリッド多孔質材料を用いた高性能断熱材

## Advanced Thermal Insulator Using Inorganic-Organic Hybrid Porous Materials

宮武 正人 Masato Miyatake 小竹 智彦 Tomohiko Kotake  
新事業本部 筑波総合研究所 未来技術開発センタ

### 1 概要

近年、超電導技術の発展<sup>1)</sup>や、液化天然ガス、液化水素<sup>2)</sup>等の普及に伴い、極低温液体の利用はますます増大する傾向にある。これらの分野では、極低温液体を保冷するためにスーパーインシュレーションと呼ばれる真空多層断熱材が用いられており、さらなる断熱性能の向上が強く求められている。当社ではスーパーインシュレーションの断熱層として、ナノサイズの細孔構造を有する多孔質材料に着目し、断熱性と柔軟性を両立する無機－有機ハイブリッド多孔質材料を開発した。この多孔質材料を断熱層に用いたスーパーインシュレーションは、液体窒素タンクを用いた真空断熱評価において優れた断熱特性を示した。

With the growth of superconducting technology and the spread of liquefied natural gas and hydrogen in recent years, the use of cryogenic liquid is increasing rapidly. Generally, vacuum multi-layer insulation materials called “super-insulation” are applied for keeping ultra-low temperatures in these fields and further insulation performance is urgently required. We focused on nano-porous materials which are suitable for insulation layers of super-insulation and developed inorganic-organic hybrid porous materials which realize ultra-low thermal conductivity and flexibility. The developed super-insulation using these hybrid porous materials for insulation layers shows the superior heat-insulating property under a vacuum condition on a liquid nitrogen tank.

### 2 開発品の特徴

- ・優れた断熱特性と柔軟性を両立している。
- ・断熱材の薄型化が可能である。
- ・反射層と断熱層の一体化構造により施工性が良好である。

### 3 開発の経緯

液体窒素やヘリウム、水素等の極低温液体を保冷するためスーパーインシュレーションと呼ばれる真空多層断熱材が用いられている。スーパーインシュレーションは、一般にアルミニウム箔やアルミ蒸着フィルム等からなる反射層と、樹脂メッシュやガラス不織布等からなる断熱層で構成され、これらを交互に積層して真空中で使用される。今後のエネルギー・ロスの低減やスペースの狭小化に伴い、スーパーインシュレーションのさらなる断熱性能の向上と薄型化が要求されている。

当社はスーパーインシュレーションの断熱層として、樹脂メッシュやガラス不織布よりも熱伝導率が低いナノ多孔質材料に着目した。無機ナノ多孔質材料は、空孔率とナノ構造の制御により断熱性能が大幅に向上できるものの、脆性があるため成膜やハンドリングが困難である。そこで、高い断熱性と柔軟性を有した無機－有機ハイブリッド多孔質材料を開発し、スーパーインシュレーションの断熱層に適用した。

### 4 技術内容

表1に開発した無機－有機ハイブリッド多孔質材料の特性を示す。図1に走査電子顕微鏡で観察した無機－有機ハイブリッド多孔質材料の内部構造を示す。

開発した無機－有機ハイブリッド多孔質材料は、平均空孔径が20 nmであり、ナノオーダーの微細な3次元網目構造が形成されている。また、柔軟骨格の導入により、従来の無機ナノ多孔質材料やコンポジット材料では困難であった断熱性と柔軟性を両立している。

無機－有機ハイブリッド多孔質材料を

表1 ハイブリッド多孔質材料の特性  
Table 1 Characteristics of hybrid porous materials

項目	単位	特性
空孔率	%	80-90
平均空孔径	nm	20
熱伝導率	W/(m・K)	0.020
圧縮弾性率	MPa	0.1-0.4

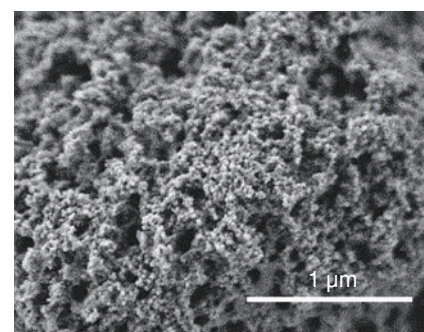


図1 ハイブリッド多孔質材料のSEM画像  
Figure 1 SEM image of hybrid porous materials

断熱層に用いたスーパーインシュレーションの構造を図2に示す。当社スーパーインシュレーションは開発した無機－有機ハイブリッド多孔質材料をアルミ蒸着フィルム上に塗布して反射層と断熱層を一体化した構造であり、施工性が良好である。また、施工時に断熱層にクラック等が発生せず、柔軟性に優れる。縦型の液体窒素タンク（－196℃）を用いて、真空条件下での断熱特性を評価した結果を図3に示す。開発したスーパーインシュレーションは、断熱層に樹脂メッシュを用いた従来品と比較して、同一の層数で断熱材の厚さと熱流束を共に50%以上低減することができる。

開発した無機－有機ハイブリッド多孔質材は、アルミニウム以外の基材表面への塗膜形成やパウダー化が可能である（図4）。極低温用途のみならず高い断熱性能が要求される多種多様な用途へ展開できる。

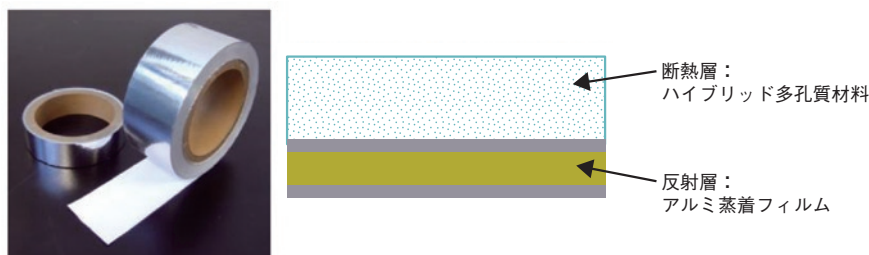


図2 スーパーインシュレーションの構造  
Figure 2 Components of our super-insulation

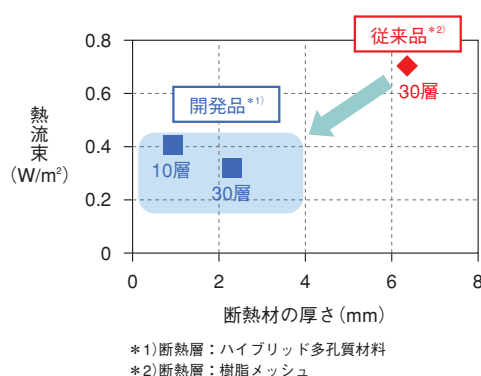


図3 液体窒素タンクを用いた真空条件下での断熱特性

Figure 3 Heat insulating properties under a vacuum condition on a liquid nitrogen tank

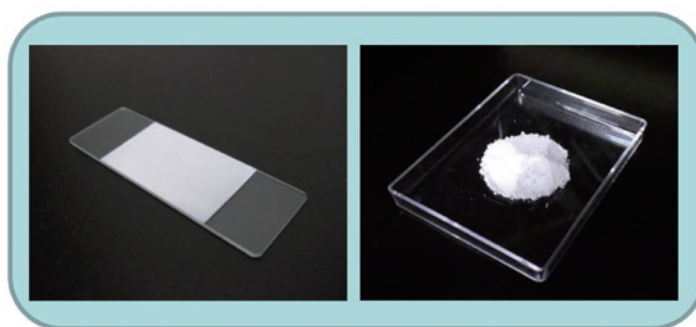


図4 塗膜とパウダーの外観

Figure 4 Appearance of coating and powder

## 5 今後の展開

- ・新規開発品の拡販
- ・無機－有機ハイブリッド多孔質材料の用途開拓

### 【参考文献】

- 1) NEDO, 超電導技術 解説資料(2010)
- 2) NEDO, 水素エネルギー白書(2014)

# ハロゲンフリー低伝送損失多層材料 “Light Wave MCL-LW-900G/910G”

Halogen Free and Low Transmission Loss Multilayer Material for Next Generation High Speed Applications: “MCL-LW-900G/910G”

中野 正幸 Masayuki Nakano 城野 啓太 Keita Johno 飯島 利行 Toshiyuki Iijima

機能材料事業本部 開発統括部 積層材料開発部

## 1 概要

近年、通信ネットワークを利用した情報通信端末機器は高機能化・高性能化に伴い、伝送速度の高速・大容量化が進んでいる。それに伴いサーバ、ルータ等のネットワーク機器の伝送速度も高速化し、使用されるプリント配線板の高速・高周波対応が不可欠となっている。特に高速デジタル分野では、次世代伝送速度(25 Gbps/リンク)の実用化の動きが活発になっており、現行の低伝送損失材料よりもさらに高周波特性に優れた配線板材料の要求が高まってきた<sup>1)</sup>。このような中、今後の高速伝送速度の要求に対応するため、次世代高速・ネットワーク用新規ハロゲンフリー低伝送損失材料MCL-LW-900Gおよびガラスクロスに低誘電ガラスを使用したMCL-LW-910Gを開発した。

The information communication terminal devices using communication networks are advancing transmission capacity and speed. As a result, the transmission speed of the network devices also is becoming faster. So, high-speed and high-frequency response of the PWB is also indispensable. Especially in the high-speed digital field, the demand for PWB material with excellent high frequency characteristics than the PWB materials of current low-transmission-loss is increasing. In this situation, we have developed a new halogen-free low transmission loss material “MCL-LW-900G” for next generation high-speed networks.

## 2 MCL-LW-900G/910Gの特徴

- ・伝送損失の低減に寄与する特性を有する。
- ・一般特性として、高耐熱性、高ガラス転移温度(Tg)を有する。
- ・ハロゲンフリー難燃剤を採用した環境対応型材料である。

## 3 開発の経緯

図1に示すように近年、コンピュータ・サーバ・ルータ等の情報通信機器は、デジタル信号の大容量・高速・高周波化が進んでいる。使用されるプリント配線板においても高速・高周波通信に対応した特性への対応が不可欠であり、当社はこれまでMCL-FX-2をはじめいくつかの高周波対応多層材料を上市してきた。

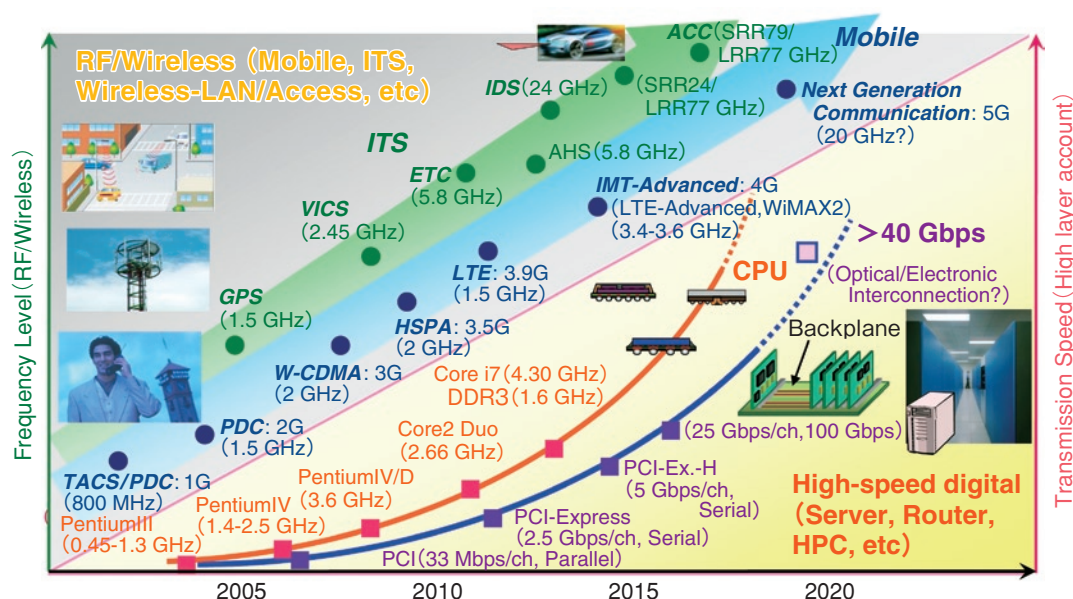


図1 電子機器の伝送速度の推移

Figure 1 Changes in the transmission rate of the electronic device



このような中、次世代ネットワーク通信機器の伝送速度は25 Gbpsになりそうである。この伝送速度に対応するには、高周波特性の指標であるDf値を市場の要求値から0.0035以下(10 GHz)と推定したが、これまでの基板材料の特性では満足できない。以上の背景から、次世代伝送速度に幅広く展開できる高周波・高速対応基板材料を、当社独自の樹脂変性技術を用い開発した。

## 4 技術内容

### 1. MCL-LW-900Gの設計コンセプト

MCL-LW-900Gには独自の樹脂変性技術により低誘電特性、高耐熱性を両立した樹脂を採用した。難燃材としては熱分解温度が高く、ガラス転移温度(Tg)や誘電特性の低下が少ないハロゲンフリー難燃剤を採用した。また、使用する銅箔には微粗化銅箔を採用し導体損失の低減を図った。

### 2. MCL-LW-900Gの一般特性

表1にMCL-LW-900Gの一般特性を示す。10 GHzにおける誘電特性は、MCL-LW-900G(Eガラスクロス、銅箔：RT箔)でDk=3.57, Df=0.0044を有している。MCL-LW-910G(低誘電ガラスクロス、銅箔：HVLP箔)はDk=3.32, Df=0.0028を発現する。また、TMA法で約200℃のTg、T-300耐熱特性は60分以上を示し優れた耐熱性を有している。

表1 MCL-LW-900G/910Gの一般特性  
Table 1 General properties of MCL-LW-900G/910G

項目	単位	LW-900G	LW-910G	FX-2	テフロン材
樹脂システム	—	熱硬化性		熱硬化性	熱可塑性
ガラスタイプ	—	Eガラス	低Dkガラス	Eガラス	Eガラス
難燃源	—	ハロゲンフリー		ハロゲン	—
Dk(JPCA-TM001)	10 GHz	—	3.57	3.45	2.62
Df(JPCA-TM001)	10 GHz	—	0.0044 <sup>*1)</sup>	0.0058	0.0038
			0.0035 <sup>*1)</sup>		
			0.0028 <sup>*2)</sup>		
銅箔引きはがし強さ (18 μm)	RTF HVLP	kN/m	0.75 0.63	0.60 —	1.2(一般箔) —
Tg	TMA	℃	198	185	30
CTE	XY	ppm/℃	13	15	18
	Z(α1)		40	47	105
	Z(α2)		250	110	310
はんだ耐熱性	288℃	s	> 300	> 300	> 300
T-300	TMA	min	> 60	> 60	—
難燃性	UL-94	—	V-0	V-0	V-0
信頼性(CAF, IST, etc.)	—	—	Good	Good	—

1), 2) 損失測定結果からの計算値(RT箔：Rz≒3 μm, HVLP箔：Rz≒1.2 μm)

### 3. MCL-LW-900Gの伝送特性

図2に20 GHzまでの伝送損失測定結果を示す。MCL-LW-900Gは良好な伝送特性を示し、20 GHzでのMCL-LW-910G(HVLP箔)の伝送損失は32.4 dB/mであり、MCL-FX-2と比較して約15 dB/m低減し伝送損失の低減に寄与できることを示している。

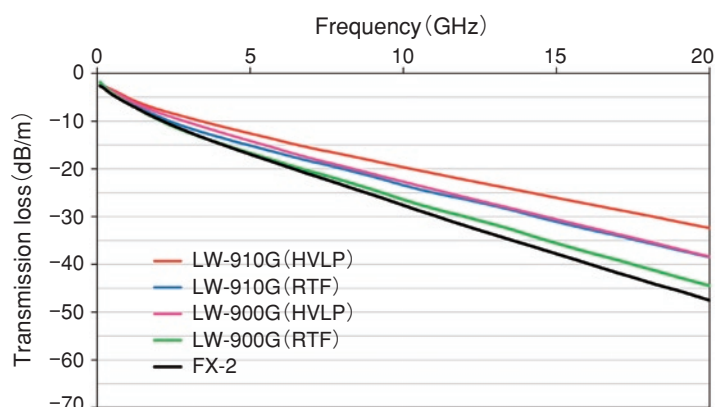


図2 伝送損失測定結果

Figure 2 Transmission loss measurement results

## 5 今後の展開

・車載用ミリ波レーダー用BUフィルムの開発

### 【参考文献】

1) 弾正原和俊：JPCA Show2014 NPIプレゼンテーション予稿集 pp.21-23

# 微細塗布用反応性ホットメルト接着剤

## Reactive Hot Melt Adhesive for Fine Dispensing

鈴木 浩二 Koji Suzumura 馬籠 和幸 Kazuyuki Magome  
小宮 聡一郎 Soichiro Komiya 倉持 知佳 Chika Kuramochi  
機能材料事業本部 開発統括部 樹脂素材開発部

### 1 概要

スマートフォン用ディスプレイは近年狭ベゼル化が進行している。これまでスマートフォンの組立工程では細く打抜加工された両面テープが用いられてきたが、接着力や加工精度に限界があることから、近年接着剤を用いた工法が各社で検討されている。当社では両面テープ工法からの置き換えをめざし、微細塗布性に優れた反応性ホットメルト接着剤 Hi-PURSHOT 8958 と4777を開発した。これらの材料は、金属、ガラス、プラスチックといったさまざまな被着体に対して良好な接着性を有し、短時間硬化が可能であるため顧客プロセス時間の短縮化にも寄与できる。また4777は遮光性を有するため、ディスプレイやバックライトユニットからの光漏れを防ぐことができる。

In recent years, narrow-bezel display is applied for various smart phones. But it is difficult to apply double-side stick tape because adhesion strength and punching accuracy are insufficient at this application. Therefore new process which use liquid-type adhesive has been investigating at device manufactures. HC has newly developed reactive-hot-melt adhesive Hi-PURSHOT 8958 and 4777 available for narrow-bezel structure. These materials shows shorter cure time, fine dispense ability and good adhesion properties to various substrates such as metals, glass, and plastics. Hi-PURSHOT 4777 also has a light-shading ability and it is effective to avoid the leakage of light wave.

### 2 特徴

- ・無溶剤，1液型の湿気硬化型ホットメルト接着剤
- ・ディスペンサーによる微細塗布が可能(<0.4 mm)
- ・防水性を付与可能(IPX-7相当)

### 3 開発の経緯

当社グループでは、保有するポリエステル合成技術・ウレタン変性技術を活用し、反応性ホットメルト接着剤Hi-Bonシリーズを上市しており、建材、製本、繊維、自動車用途等で広く採用されている<sup>1)</sup>。その後、電子機器用途への展開をめざして改良を重ね、2010年に微細塗布グレードHi-PURSHOTを上市している。本製品は微細塗布が可能で防水性も付与できることから、防水デジタルカメラや防水スマートフォンなどの用途で各社に採用いただいている。しかし狭ベゼル構造への適用に際しては、さまざまな筐体素材に対する接着性や耐落下衝撃性、遮光性等の特性が必要であった。そこで主原料であるポリオール成分の設計を見直し、狭ベゼル構造にも適用可能なHi-PURSHOT 8958, 4777を開発した。



図1 製品形状  
Figure 1 Appearance of Hi-PURSHOT



図2 ディスペンサーによる塗布例  
Figure 2 Appearance of dispensed sample

### 4 技術の内容

#### 1) Hi-PURSHOT 8958, 4777の特性

製品特性および硬化物の皮膜特性を表1に示す。

Hi-PURSHOT 8958および4777は、従来の製品に比較して、幅広い被着体に対して高いせん断接着力を有する。また耐落下

衝撃性の改善に向け、硬化皮膜の破断伸び率、破断強度の両方が高くなるように設計している。またHi-PURSHOT 4777は厚み100 μmでも可視光透過率が0.01%以下と、高い遮光性を示す。

表1 Hi-PURSHOTの一般特性  
Table 1 General properties of Hi-PURSHOT

製品名		単位	8944	9753	8958	4777
被着体用途		—	プラスチック用	金属・ガラス用	金属・ガラス プラスチック用	金属・ガラス プラスチック用
外観		—	白色半透明	白色半透明	白色半透明	黒色
粘度(110℃)		Pa・s	5	7	6	8
オープンタイム		min	2	4	2	2
硬化物特性	破断強度	MPa	30	5	12	11
	破断のび率	%	690	1300	1300	1200
	ヤング率	MPa	60	25	40	20
	可視光透過率 <sup>1)</sup>	%	—	—	—	< 0.01
	防水性	—	IPX7相当	IPX7相当	IPX7相当	IPX7相当
せん断接着力 <sup>2)</sup>	ポリカーボネート	MPa	4.4	3.8	4.4	4.0
	アクリル		3.1	1.9	3.4	2.6
	ステンレス		1.2	2.8	2.6	2.6
	アルミニウム		1.0	3.5	3.6	3.7
	ガラス		1.7	3.2	3.2	2.7

1) 厚み100 μmにおける可視光透過率平均値 2) 接着剤厚み50～70 μm, 引っ張り速度10 mm/min

## 2) 湿気硬化性

湿気硬化時間と接着力の関係を図3に示す。

開発品は従来製品よりも速硬化性に優れ、8958では2時間、4777では4時間で十分な接着力を発現する。その結果、顧客のリードタイムを大幅に短縮することが可能である。

## 3) 防水性

防水試験の結果を表2に、試験後外観を図4に示す。

塗布幅0.5 mm, 厚み0.1 mmで塗布・圧着した試験片を水深1 m中にて30分放置後も一切水の浸入はなく、優れた防水性を示す。

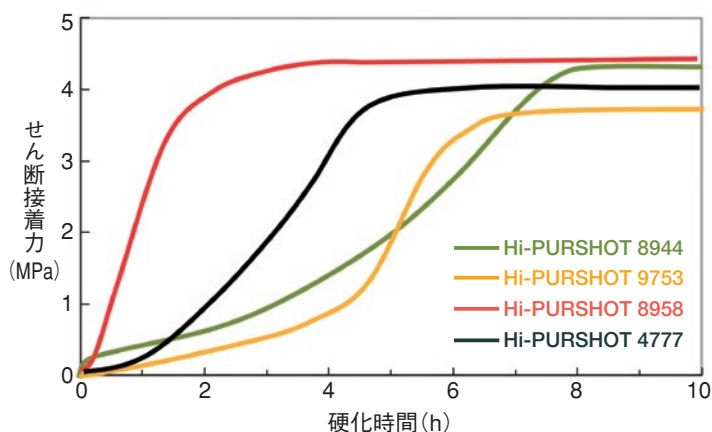


図3 硬化時間と接着力の関係  
Figure 3 Behavior of shear bond strength

表2 Hi-PURSHOTの防水性  
Table 2 Water-proof ability

品名	8958	4777
防水性(IPX-7相当)	水の浸入なし	水の浸入なし

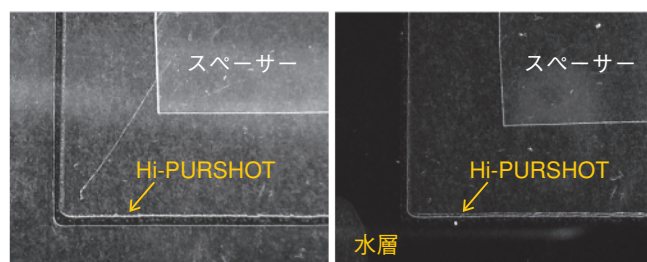
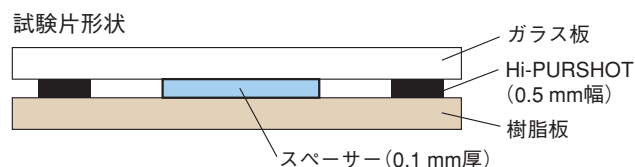


図4 防水試験前後の外観(Hi-PURSHOT 4777)  
Figure 4 Appearance after water-proof test(Hi-PURSHOT 4777)

## 5 今後の展開

・さらなる微細塗布化に向けた高接着、高耐落下衝撃性材料の開発

### 【参考文献】

1) 天野達也 日本接着学会誌, 40(6), 265-269(2004)

# 透明フィルムの黄変原因解析

## Advanced Analysis of Yellowing Transparent Film

海野 晶浩 Akihiro Unno 須藤 朋子 Hoko Suto 岩本 浩介 Kosuke Iwamoto  
新事業本部 筑波総合研究所

### 1 概要

近年、スマートフォンやタブレットPCの普及に伴って、電子機器やタッチパネルに使用される透明フィルムの市場は拡大している。今後も、運転者に情報を与える車載用ヘッドアップディスプレイ等の普及によって、市場はさらに拡大すると予想されるため、高機能な透明フィルムの技術開発が進んでいる<sup>1), 2)</sup>。透明フィルムの重要課題の一つに黄変抑制がある。多くの有機材料は経時で黄変するため、透明フィルムを長期間、黄変抑制する技術の難易度は高い。これは、黄変を引き起こす化合物は微量であることが多く、原因を究明できないことが多いので、根本的な黄変抑制技術を確立できていないことが要因の一つである。そこで、本研究では、黄変した透明フィルムを対象に溶媒抽出できる場合とできない場合に分けた原因物質の分析・解析法を新たに開発した。

The market for transparent films for electronic devices and touch panels is expanding every year. To maintain transparency of the film over a long period, inhibition of yellowing is one of the most important problems. In order to develop an advanced transparent film, the yellowing mechanism has to be elucidated. However, the analysis of yellowing compounds in the film is difficult owing to the small amount. So, we developed a new analytical method to clarify the structure of yellow compounds in this study. Our method uses one of two different techniques based on whether the yellow compounds can be extracted by a solvent or not. In both cases we succeeded to clarify the structure of yellow compounds using the established methods.

### 2 解析技術の特徴

- ・分析試料に適した黄変成分の分析技術
- ・黄変成分と共存する成分との識別可能性が高い分析技術
- ・黄変成分が微量(100 ppm程度)でも構造解析可能な分析技術

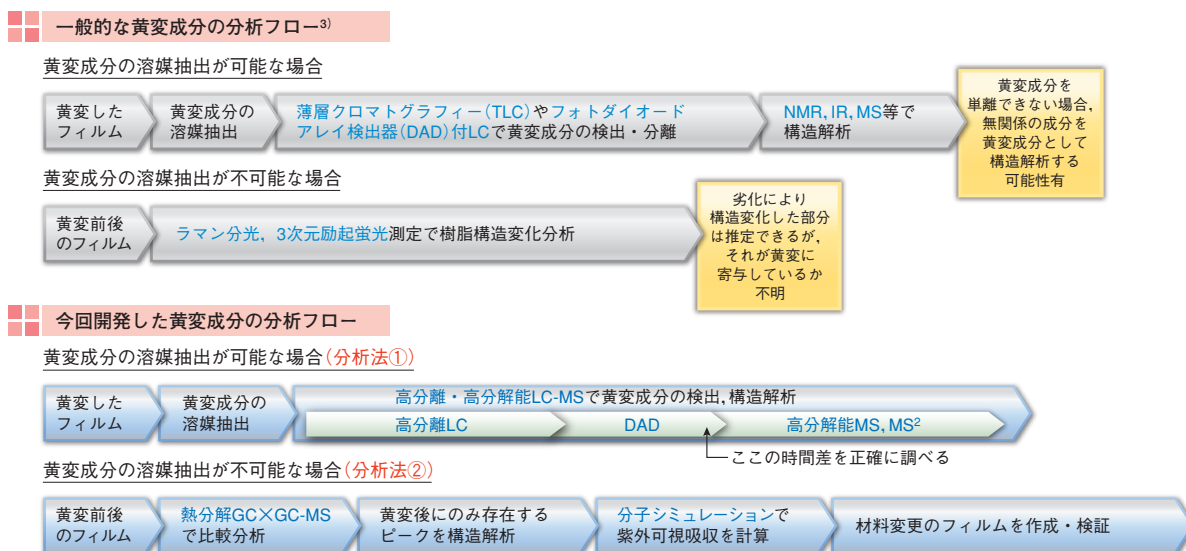


図1 一般的な黄変成分分析手法と今回開発した分析手法の比較

Figure 1 Comparison of a general analytical method of yellow compounds in yellowed film and the developed method

### 3 開発の経緯

本研究で分析対象にした黄変フィルムはタッチパネル用透明フィルムと車載ディスプレイモジュール用透明フィルムである。タッチパネル用透明フィルムは露光後に黄変するため、添加剤を十分に使用できなかった。添加剤を十分な量使用したフィルムを開発するために、黄変の機構を解明したいとの要望があった。また、車載用ディスプレイモジュール用透明フィルムは、耐候性試験後にフィルムが黄変するため、組成改良の方針を決めるにあたって黄変機構を明らかにする必要がある。そこで、それぞれのフィルムの黄変成分の構造解析を目的に、各フィルムに適した分析手法の開発を試みた。



## 4 技術内容

本研究では、黄変成分の溶媒抽出が可能な場合と、不可能な場合に分けて図1に示した複合的な分析・解析法を新たに開発した。以下に開発した分析法の適用例を示す。

- 1) 黄変成分を抽出可能な場合の分析例として、タッチパネル用透明フィルムの黄変成分を分析した例を示す。黄変成分の

抽出液を図1の分析法①で分析すると、フォトダイオードアレイ検出器で440 nmに吸収を持つピークを確認できる(図2)。これが黄変成分と考えられ、解析すべきMSスペクトルは、システム上のフォトダイオードアレイ検出器と質量分析計の時間差(ここでは0.02 min)と同じだけ保持時間がずれた位置のMSスペクトルである。しかし、MSスペクトルを見て分かるように、LCで分離していてもその保持時間に溶出している化合物は多く、どのm/zが黄変成分のものか分からない。これを見分けるために、各m/zで選択イオンクロマトを描き、選択イオンクロマトと440 nmのピークトップの時間差が0.02 minであるm/zを黄変成分と判断した。解析すべきm/zが明らかになったら、そのピークのMS<sup>2</sup>スペクトルを測定し、そのフラグメントから黄変成分の構造を決定した。このように黄変成分の構造を間違いなく決めることで、その化合物を生成しない添加剤の構造や配合を考察することが可能になった。

- 2) 黄変成分の抽出が不可能な場合の例として、車載ディスプレイモジュール用透明フィルムの黄変成分を同定した例を示す。黄変前後のフィルムをそれぞれ熱分解GC×GC-MS測定して、黄変後のフィルムにのみ存在するピークを抽出した(図3)。次いで、黄変後にのみ存在するピークをMSスペクトルから構造解析して熱分解物の構造を決定した。ここで決定した構造は、耐候性試験によって生成した構造であると考えられる。この中のどの構造が黄色を発するか推定するために、分子シミュレーションによって各化合物の吸収波長と振動子強度を計算した(図3)。その結果、図3のような構造の熱分解物が黄色く見える可能性を見だし、その構造から、耐候性試験前の化合物を予想した。検証実験として、黄変成分を生成すると推定した材料を配合しないフィルムを作製して、耐候性試験により黄変が低減していること、さらにそのフィルムの熱分解GC×GC-MS測定で、黄変成分が検出されないことを確認した。このように黄変成分を抽出できない場合でも、熱分解物の構造から黄色を発する構造を決め、黄変成分を生成する元の材料を推定でき、その化合物を生成しない添加剤の構造や配合を考察することが可能になった。

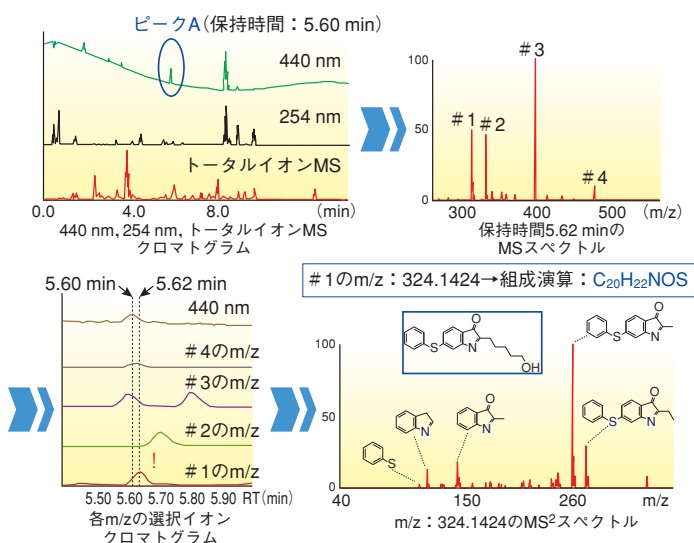


図2 タッチパネル用透明フィルムの黄変成分分析例

Figure 2 An analysis example of yellow compounds in yellowing transparent film for touch panels

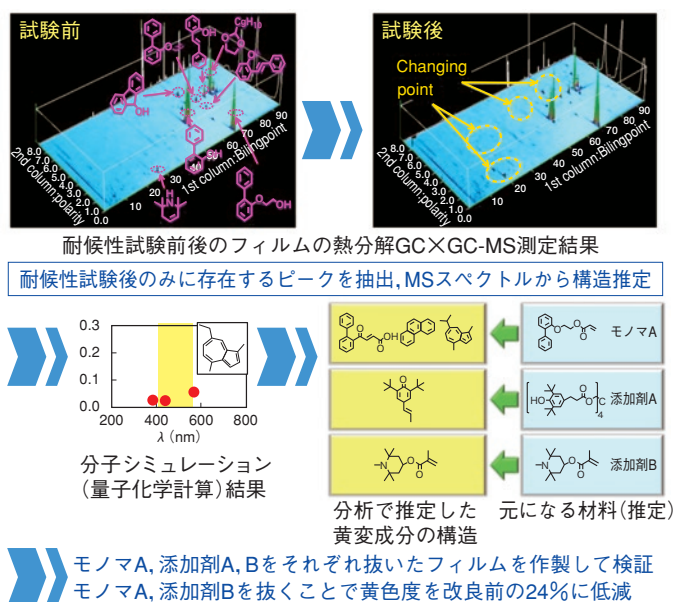


図3 車載ディスプレイモジュール用透明フィルムの黄変成分分析例  
Figure 3 An analysis example of yellow compounds in yellowing transparent film for in-vehicle display modules

## 5 今後の展開

- ・本手法による各種透明フィルムの黄変解析への技術展開
- ・本手法と多変量解析を組み合わせた劣化機構解析技術確立

### 【参考文献】

- 1) 狩集 浩志, 田中 直樹: 車のあちこちにディスプレイ「安全」が採用拡大後押し, 日本経済新聞 電子版, 12月2日号, pp.1-10(2013)
- 2) 越石健司, 黒沢理 共編: タッチパネルがわかる本, 東京, 株式会社オーム社, p127(2011)
- 3) (公社)日本分析化学会高分子分析研究懇談会編: 高分子分析ハンドブック, 東京, 株式会社朝倉書店, pp.110-114(2008)

# 低温導体化銅ペースト

## Cu Paste for Low Temperature Metallization Process

浦島 航介 Kosuke Urashima

新事業本部 筑波総合研究所

### 1 概要

プリントエレクトロニクスは、従来のフォトリソ法と比較してプロセスコストが低いこと、金属廃液量が少ないことから、環境適合材料として注目されている。現在、導電性ペーストとしては銀が主流に用いられているが、地金価格が高いことや微細配線におけるイオンマイグレーションの懸念から、一部のデバイスへ適用されるに留まっている。そのため、銀よりも安価で高信頼性を有する銅への置き換えが期待されている。当社では、樹脂フィルム上に配線形成が可能な、低温導体化銅ペーストを開発したので報告する。

Printed electronics are expected to be used as environmentally compatible material, because the manufacturing cost is lower and the amount of the metal waste amount is less than the conventional photolithography method. Recently, silver is mainly used as the conductive paste. However, the application of silver paste has been limited to the part of the device, because of the high price and the ion migration in fine wiring. Therefore, the replacement of silver to the cheaper and more reliable copper is expected. We developed a copper paste for low temperature metallization process to be capable of wiring on the resin film.

### 2 新製品の特長

- ・ 150℃以下の低温で導体化可能
- ・ 体積抵抗率 $17 \mu\Omega \cdot \text{cm}$
- ・ スクリーン印刷で $5 \mu\text{m}$ の厚膜形成可能

### 3 開発の経緯

当社では2003年より、還元性ガス雰囲気中で焼成処理することで緻密な銅膜が得られる酸化銅ペーストを開発してきた<sup>1)</sup>。しかしながら、酸化銅ペーストは還元性雰囲気が必要なため扱いにくいことや、厚膜を形成することが困難なことが課題として指摘されており、より平易な条件で使用可能な材料が望まれてきた。当社では2013年より、原料となるカルボン酸銅をアミン化合物と混合し、還元剤と反応させることで、比較的低温で溶融する銅粒子が合成できることに着目し、研究を開始した。2014年、組成を最適化することで、低温で導体化可能な銅粒子の合成条件を確立した。

### 4 技術内容

開発品を樹脂フィルム上にスクリーン印刷し、導体化処理したサンプルの外観を図1、導体化膜の特性を表1に示す。低温導体化が可能な銅ペーストを用いることで、PETフィルムなど熱に弱い材料にも配線を形成でき、フレキシブルデバイスなどへの応用が期待できる。

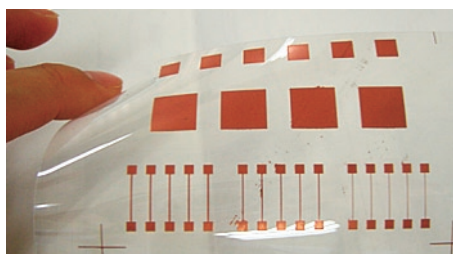


図1 樹脂フィルム上に形成した導体化膜

Figure 1 Appearance of Copper Paste after Sintered on Resin Film

表1 開発品の特性

Table 1 Cu Paste Properties

項目	単位	開発品
スクリーン印刷膜厚(導体化後)	$\mu\text{m}$	1~5
体積抵抗率 (導体化条件: 140℃, 1 h, $\text{N}_2$ 雰囲気, 減圧)	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$	17

当社の銅粒子は、粒子径が約100～200 nmとサブミクロンサイズである。一般的に、金や銀の粒子は、その粒子径が小さいほど低融点化し、低温で導体化することが知られている。しかし、銅の場合、小粒径化すると図2に示すように、銅粒子の融着が十分に進まず高い体積抵抗率を示す。粒子を小粒径化することで低温融点化する一方、表面積の増大により酸化しやすくなって導体化が阻害されるためと考えられる。そこで、本開発では、低温焼結性と耐酸化性を両立するための粒子サイズの最適化を行って低温導体化を可能とした。開発した銅粒子はこれらの特性を両立する適切な粒子径を有しており、低温導体化後に優れた体積抵抗率を示す。今後はプリントエレクトロニクスへの展開を中心に、本材料の検討を進めていく。

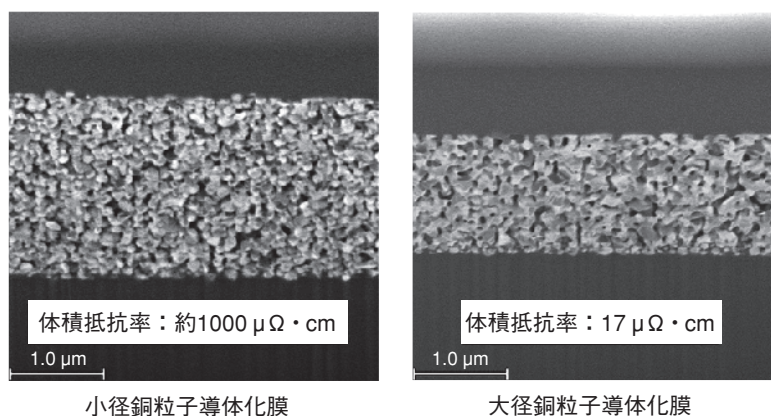


図2 導体化膜断面写真  
Figure 2 Cross-sectional Images of Cu Paste after Sintered

## 5 今後の展開

- ・プリントエレクトロニクスへの展開
- ・新規用途探索

### 【参考文献】

- 1) Y. Kumashiro, H. Nakako, K. Kuroda, K. Yamamoto, "Printing Materials for Flexible Electronics Device", Proceedings of International Conference on Electronics Packaging 2010, TB3-1 (2010).

## 編集後記

COP21により、先進国から途上国まですべてが加わる地球温暖化対策の指針(パリ協定)がまとまった。全世界での協定がまとまったことから、世界規模での「環境・エネルギー」対策が進行していくと思われる。加えて、地域ごとに異なる対策が必要となると考えられるため、われわれはそれらのニーズに対応すべく材料に立脚した研究開発をさまざまな分野へ広げていく所存である。

本号前半では、「環境・エネルギー」に関係する技術の中から、自動車の低燃費化に関する技術の特集を組んだ。2017年4月に施行される自動車新税法でも、燃費性能が鍵となってくることから、材料の特長を生かした自動車低燃費化の新技术開発を今後も推進していく。本号後半では、今後さまざまな分野での省エネルギー化に寄与できる技術に関して紹介している。

当社の企業理念である「時代を拓く優れた製品の開発を通して社会に貢献する」実践活動の成果が、地球温暖化対策への一助へとつながる事を願いつつ本稿を閉じる。 MY

### 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。

お問い合わせホームページアドレス：

<http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/contact/other.html>

### 編集委員

平井 修	内田 剛	荻原 英一	武田 信司	藤縄 貢	池田 謙一
宮崎 忠一	宇留野 道生	平田 知広	市川 立也	鳥海 英郎	久保田 良博
青木 知明	鈴木 賢二	宮岡 清二	会津 和郎	宮坂 昌宏	林 宏樹
竹田 津潤	浦崎 直之	石井 義人	佐々木 守	松崎 隆行	鈴木 隆之
相沢 輝樹	登坂 実	富山 健男	荻野 晴夫	栗原 清一	工藤 茂
森下 芳伊	加藤 丈士	小野 学	鈴木 繁生	山仲 浩之	筒井 唯之
渡辺 勲	寺田 正幸	吉野 淳	相原 章雄	本橋 邦彦	稲田 禎一
岡村 昌彦	丸山 哲也	若原 康平	小林 昌利	田谷 昌人	新井 唯

### 日立化成テクニカルレポート 第58号

2015年12月

日立化成株式会社

〒100-6606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号(グラントウキョウサウスタワー) 電話(03)5533-7000(大代表)

事務局 新事業本部 電話(03)5533-7408

吉田 誠人

制作協力 株式会社日立ドキュメントソリューションズ

〒135-0016 東京都江東区東陽六丁目3番2号 イースト21タワー 電話(03)3615-9000(大代表)

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