

日本が誇る代表的なナノテク・材料技術集

ファインセラミックス分野

<目次>

1. 低温焼成マイクロ波誘電体の開発：
携帯電話の高性能化に貢献するセラミックス
2. 高強度反応焼結炭化ケイ素の開発：
宇宙開発を支えるセラミックス
3. 積層PTCサーミスタの開発：
携帯機器の回路保護に貢献するセラミックス
4. 高熱伝導窒化ケイ素回路基板の開発と実用化：
環境に貢献するセラミックス
5. 高性能スミコランダムの開発：
電子部品を支えるセラミックス
6. 半導体・液晶製造装置用セラミックス部材の事業拡大：
微細化・大型化に貢献するセラミックス
7. ホウ化物単結晶等を利用した荷電粒子放射源の工業化：
ナノテク観察技術に貢献するセラミックス
8. メソポーラスシリカ(FSM)の工業生産の確立と有機物機能性ナノハイブリッド材料：
セラミックスと有機物のハイブリッド化

本資料は、日本ファインセラミックス協会賞（(社)日本ファインセラミックス協会）の2004～2006年度の受賞技術を基に作成しました。

1. 低温焼成マイクロ波誘電体の開発 携帯電話の高性能化に貢献するセラミックス

最近の携帯電話などには、ミュージックプレーヤーとしての音楽携帯とワイヤレスヘッドホンを結ぶ機能などに代表される、他の情報端末機器との通信技術が求められています。そのためには、必要な周波数の電波を取り出すための部品（電波フィルタ）が必要となりますが、携帯電話に搭載するためには小型で高性能な部品が要求されます。

電波フィルタには小型でノイズが少ないという特性が求められており、小型化するにはより多く電荷を蓄えられる高誘電率材料が、ノイズが少ない回路特性を得るには逆に低誘電率材料が必要になってきます。しかし、電波フィルタの内部にはAg（銀）を用いるため、従来は銀の融点以下の低温で焼成可能なガラス系低誘電率材料を使わざるを得ず、ノイズが少ないもののフィルタが大型になってしまうという欠点がありました。

そこで、セラミックス系の高誘電率材料と低誘電率材料を低温で接合・同時焼成する技術が開発され、高性能で小型の電波フィルタが実現されました。このような電波フィルタは、低温（Low Temperature）で同時に焼成（Co-fired）をおこなうセラミックス（Ceramics）ということで、LTCCと呼ばれています。

この技術は、携帯電話へのブルートゥース搭載にも貢献しました。今後、さらにいろいろな機能を取り込んだ携帯電話の実現に貢献していくでしょう。

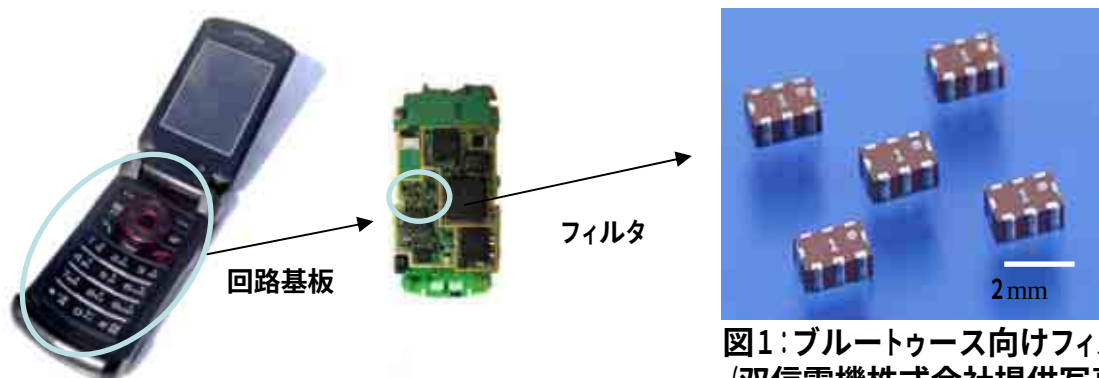


図1：ブルートゥース向けフィルタ
(双信電機株式会社提供写真)

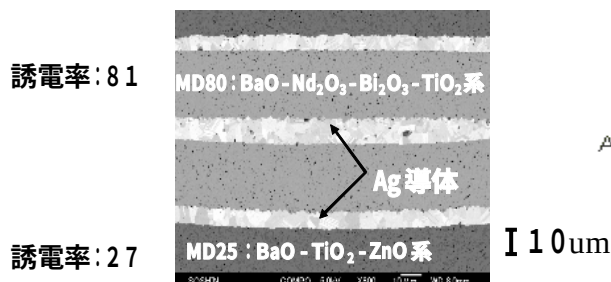


図2：異種材積層の断面写真

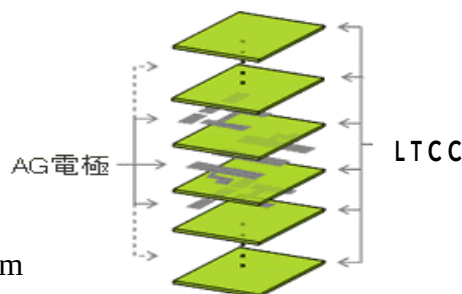


図3：積層フィルタの内部構造

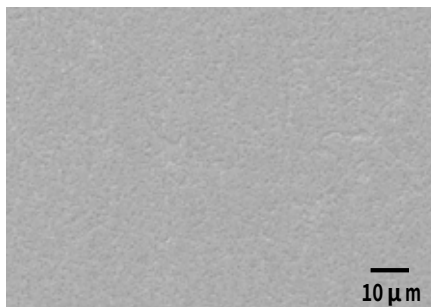
2. 高強度反応焼結炭化ケイ素の開発 宇宙開発を支えるセラミックス

反応焼結法を用いて、SiCの微構造をナノレベルに制御することにより、曲げ強度が従来の2倍以上となる、世界最高強度の1000MPa級の反応焼結炭化ケイ素(SiC)セラミックスが開発されました。

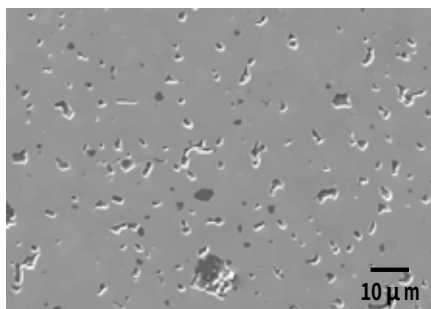
さらに、高強度反応焼結SiCは、市販の常圧焼結SiCに比べて非常に緻密で、気孔がほとんどなく、焼結温度(1400℃)も800℃ほど低く、焼結収縮率もわずかに±1%未満という優れた特徴を持っており、以下の利点があります。

- ① 通常の鏡面研磨加工で表面粗さ1nm以下とすることができ、そのままミラーになります(図1、2)。
- ② 大型化や複雑形状化が容易で、現在直径650mmの大型軽量ミラーの製作に成功しています。
- ③ 低コストで、製造プロセスにおけるCO₂排出量比が従来の約1/2と、環境に優しいセラミックスです。

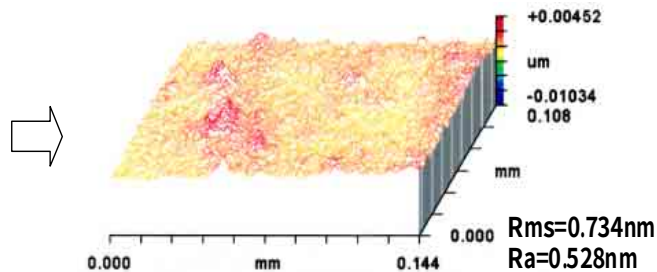
このため、ガラスのミラーに比べて軽量・高強度・高剛性の特性を活かして、次世代宇宙用反射式望遠鏡のミラーとして期待されているほか、水素製造用熱交換器部品、半導体製造装置などへの適用も検討されています。



(a) 高強度反応焼結SiCのSEM観察結果



(b) 常圧焼結SiCのSEM観察結果



(c) 高強度反応焼結SiCの非接触3次元表面測定結果



図2：鏡面研磨加工した高強度反応焼結SiCミラー

図1：高強度反応焼結SiCと市販の常圧焼結SiCの鏡面研磨面の性状の比較

3. 積層PTCサーミスタの開発 携帯機器の回路保護に貢献するセラミックス

BaTiO₃半導体は、125℃付近で急峻に高抵抗化する正の抵抗温度特性 (PTC: Positive Temperature Coefficient 図1) を持ち、PTCサーミスタと呼ばれています。過電流が流れると発熱、高抵抗化し、電流を抑制するので過電流保護素子として利用できます。(過電流の原因をとりさえれば再び低抵抗となり何度でも使えます。)

平常時では抵抗が低いほど消費電力を少なくできるので、携帯機器向け過電流保護素子としては低抵抗化が重要な技術課題です。この課題に対して、セラミックスとNi電極を積み重ねた積層構造とすることで、室温抵抗を従来の1/100という低抵抗化が実現されました。

電極はNiなどの酸化されやすい金属を使用しなければなりません。このNiとセラミックスと一緒に焼成する技術がポイントとなりました。セラミックスはPTC特性の発現のために酸素雰囲気下、1000℃以上で焼成しますが、これでは酸化され易い金属であるNiは酸化されてしまいます。そこで、BaとTiの組成比などを最適化することで酸素をほとんど含まない雰囲気焼成できるBaTiO₃材料が発見されました。

これによってセラミックス材料とNiを内部電極とした、積層PTCサーミスタが開発されました。本発明によりPTCサーミスタの抵抗を飛躍的に1/100に低抵抗化でき(図2)、携帯機器の消費電力低減とともに、これまでにない大電流用途での回路保護に貢献しています。この技術は日本だけの独自技術です。

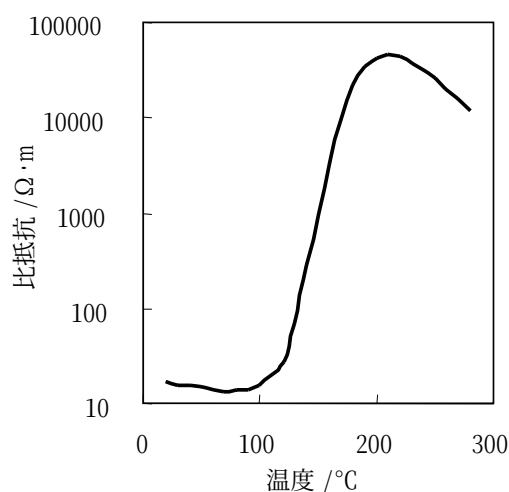


図1: PTCサーミスタの抵抗温度特性

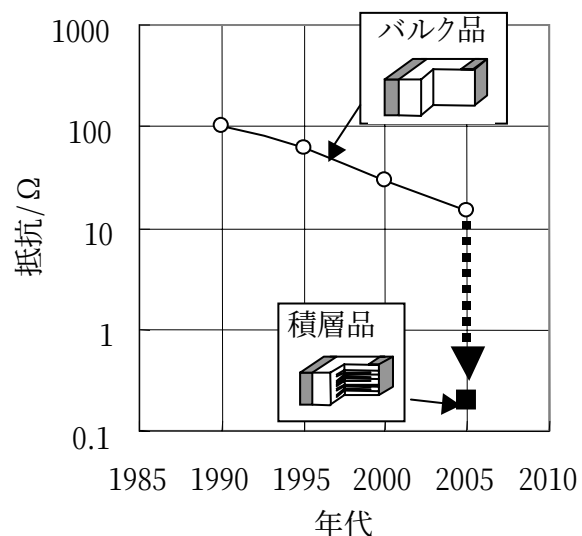


図2: PTCサーミスタ低抵抗化のトレンド

4. 高熱伝導窒化ケイ素回路基板の開発と実用化

環境に貢献するセラミックス

構造用セラミックスの代表格である窒化ケイ素 (Si_3N_4) は風力発電用ベアリング (図1参照) などの用途として使用されていますが、熱伝導率特性 (放熱特性) を向上させることにより、ヒートシンク材料として実用化されました。

高熱伝導窒化ケイ素は熱伝導率 90 W/mK を有し (表1参照)、構造部材に使用される窒化ケイ素に比べて4.5倍も向上しています。また、抗折強度も窒化アルミ (AlN) の約2倍もあることから、銅回路板を接合したパワー半導体モジュール用基板に適した材料です。これらの特性を活かして、最近ではハイブリッドカーのモーター駆動用インバータ基板に用いられています (図1参照)。これは、融点の高い鉛フリーはんだ化が進むなど基板にかかる熱ストレスが増加する中、窒化ケイ素セラミックスの高強度、優れた耐久性が威力を発揮するもので、用途が広がる傾向にあります。

この窒化ケイ素の特長を活かして環境に調和したセラミックス製品は、環境問題や温暖化防止対策にも大きく貢献できることから、今後もますます増加する魅力あるファインセラミックスです。



図1: 窒化ケイ素セラミックスの用途

表1: 電子用窒化ケイ素セラミックス基板の機械的特性

特性\材種名	Al_2O_3	AlN	Si_3N_4
熱伝導率 (W/mK)	21	70~250	80~90
抗折強度 (MPa)	310	340	650
破壊靱性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3~4	2.5~3.5	6~7
線膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	7.3	4.6	3.4
絶縁耐力 (kV/mm)	>15	>14	>14
誘電率	9.5	8.8	9

5. 高性能スミコランダムの開発

電子部品を支えるセラミックス

高純度アルミナセラミックスは、耐熱性、耐腐食性、耐磨耗性などの物理的、化学的性質に優れることから、半導体製造工程でCVD、ドライエッチング、熱処理や腐食性溶液を用いる工程の部材などに多く用いられています。

半導体の微細化にともない、製造工程も過酷な条件になり、アルミナセラミックスにも更なる耐熱性、耐腐食性、耐磨耗性が要求されています。

均一粒径を持つ高性能アルミナ：スミコランダムを用いたセラミックスは粗大粒子がないことから気孔のない緻密な材料となります。このため、腐食によるアルミナ粒子自身のパーティクル化を起こさないなど、半導体製造治具として高い評価を得ています。

また、電子部品の小型化、高速化は発熱量の増大を伴っており、放熱性の向上も求められます。均一粒径を有し、任意の粒径分布を設計でき、熱伝導性に優れた高性能アルミナ：スミコランダムは半導体基板樹脂や半導体パッケージ樹脂に高い充填率で充填できる結果、放熱特性が向上し、電子機器の過熱を抑え、製品の安定稼動に寄与しています。

高性能アルミナ：スミコランダム

サブミクロンから十数 μm に精密に制御された粒子径、均一な形状を有し、欠陥はほとんど無く(TEM写真(図1)、光学顕微鏡観察(図2)により、微細な宝石すなわちサファイアであることがわかります。

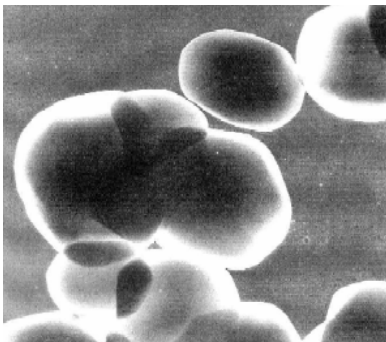


図1：スミコランダムのTEM写真

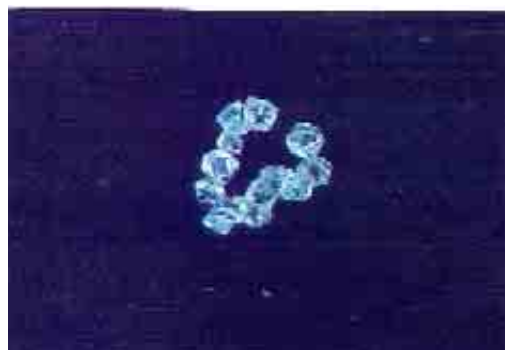


図2：スミコランダムの光学顕微鏡写真

6. 半導体・液晶製造装置用セラミックス部材の事業拡大 微細化・大型化に貢献するセラミックス

半導体産業や液晶に代表されるFPD(フラットパネルディスプレイ)産業の進歩はめざましく、半導体製造装置の市場はデジタル民生機器の成長と共に数兆円規模になっています。これらの製造装置に使用されるファインセラミックス(エンジニアリングセラミックス)への要求も非常に多種・多様化そして複雑化しています。この課題に対して、以下の技術開発が進められました。

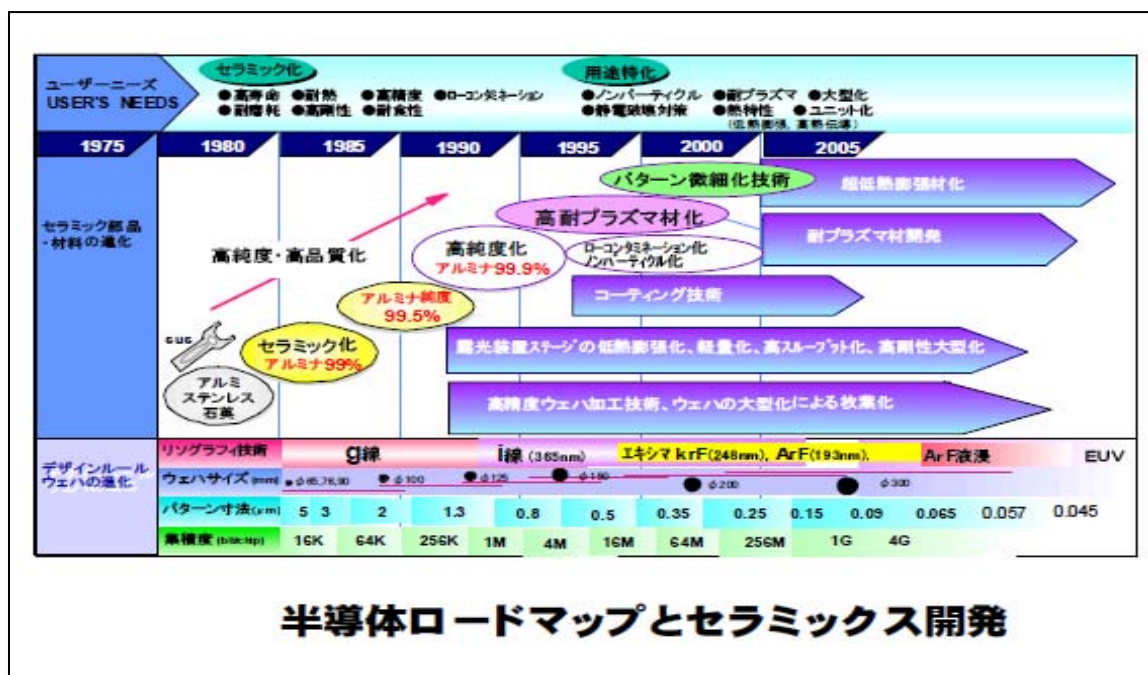
①半導体製造プロセスの設計ルール微細化への対応

②液晶製造装置の大型化への対応

これにより、ファインセラミックスの、半導体、液晶製造装置用途への利用拡大の可能性を広げました。

半導体では、微細化に伴いますますます厳しい寸法精度が要求されますが、これに対応するため、温度変化のない材料が半導体露光装置のウェハーステージなどに必要とされ、これに対応した低熱膨張材料が開発されました。

液晶製造装置の大型化に対してはシミュレーションの活用による焼成条件の最適化、焼成変形を最小に抑えるための1次原料の見直しなどにより、急激な大型構造部材の要求に応えています。



7. ホウ化物単結晶等を利用した荷電粒子放射源の工業化 ナノテク観察技術に貢献するセラミックス

ホウ化物セラミックス技術をベースに電子やイオンを生成する荷電粒子放射源が工業化されました。製品は

- ①六ホウ化ランタン (LaB₆)単結晶を用いた電子源
- ②タングステン単結晶を用いたより高性能な電子源である酸化ジルコニウム／タングステン (ZrO/W) 電子源
- ③金属イオンビームを生成する液体金属イオン源

で、用途は以下の通りです。

- ①分析／半導体検査用電子顕微鏡電子源
- ②収束イオンビーム装置用イオン源

この工業化によって、電子顕微鏡の性能向上に寄与し、ナノテクなどの先端材料開発の促進、更に電子線露光機、電子線による半導体装置の実用化と普及に寄与し、情報化社会の発展に貢献しました。

1) 電子顕微鏡の高性能化

タングステン・フィラメントに代わってLaB₆電子源を採用することで分解能が約2倍向上しました。またZrO/W電子源を用いると更に2倍向上します。

2) 電子線による半導体検査装置の実用化

半導体デバイス製造プロセスで使われる検査装置は、ウェハーへのダメージを抑えるため低いエネルギーの電子線が必要とされます。ZrO/W 電子源を用いた検査装置は低加速電圧で高い分解能が得られるため、極めて好適です。

3) 電子線露光装置の実用化

電子線マスク描画装置は、描画速度を高めるため、電子放出面を100 μmφ程度に加工して大電流が得られるようにできるLaB₆電子源が広く利用されています。



図1：LaB₆電子源 (DENKA LaB₆カソード及び
ZrO/W電子源 (DENKA TFE))

表1：電子源と分解能

	分解能 (nm)	
	加速電圧20kv	加速電圧1kv
タングステンフィラメント	4	20
LaB ₆ 電子源	2	10
ZrO/W電子源	1	3

8. メソポーラスシリカ(FSM)の工業生産の確立と有機物機能性ナノハイブリッド材料 セラミックスと有機物のハイブリッド化

均一な蜂の巣状の細孔を有するシリカ多孔体（メソポーラスシリカ）を有機溶剤などを一切使わない、環境に配慮した水溶系で量産化する手法が確立されました。また、不安定な天然色素として知られるクロロフィルをシリカ多孔体の細孔内に担持することで安定化する手法も開発されました。

シリカ多孔体は均一な細孔を持ち孔径制御も可能であることから、高い選択性を有する吸着材・触媒担体として従来のシリカゲルの利用分野での実用化のほか、天然色素のクロロフィルを吸着させたハイブリッド材料は、安全な色素、顔料として化粧品や食品、トイレットリー分野など私たちの身近な生活品に幅広く使われることが期待できます。

この他にも、細孔内に触媒の白金ナノ粒子を形成させたナノハイブリッド材料は優れた一酸化炭素の選択酸化能を有することもわかり応用が期待されます。

（このシリカ多孔体は2008年春、市場化予定です。）

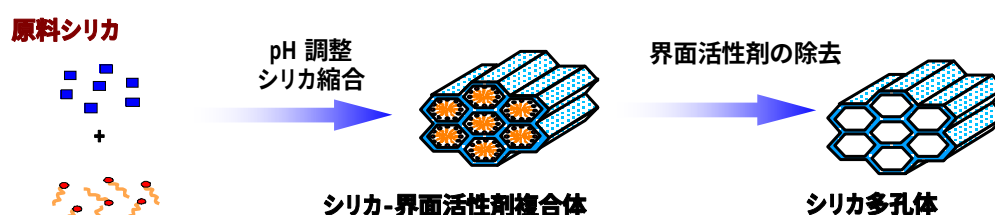
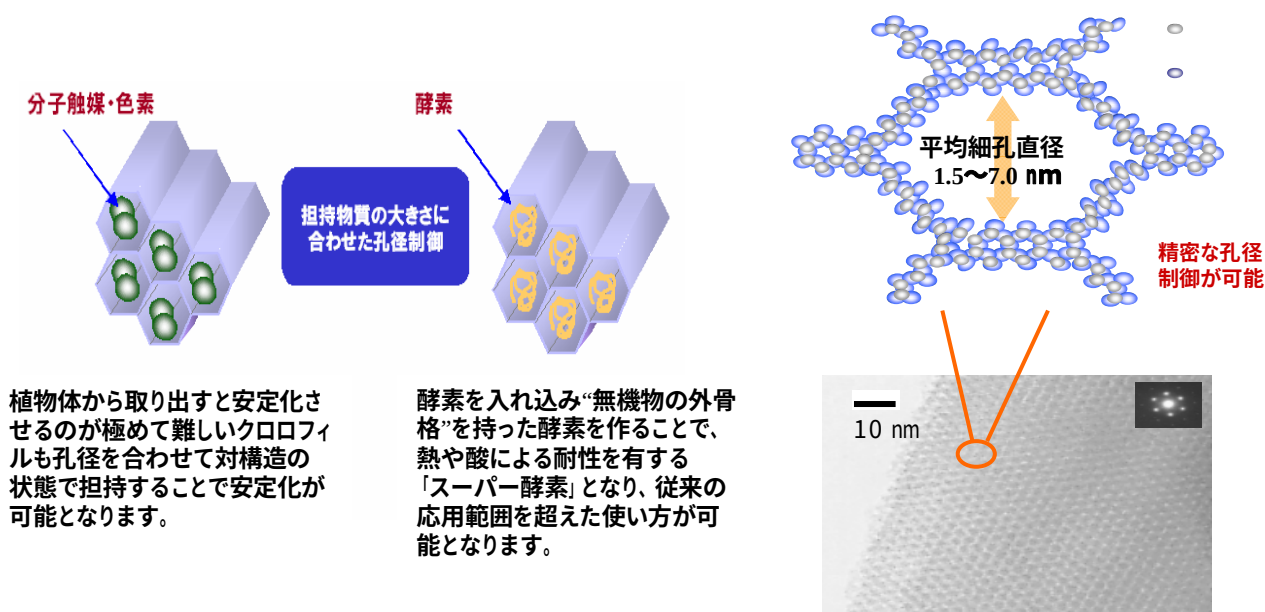


図1: 合成方法



植物体から取り出すと安定化させるのが極めて難しいクロロフィルも孔径を合わせて対構造の状態で担持することで安定化が可能となります。

酵素を入れ込み“無機物の外骨格”を持った酵素を作ること、熱や酸による耐性を有する「スーパー酵素」となり、従来の応用範囲を超えた使い方が可能となります。

株式会社豊田中央研究所
太陽化学株式会社
(2004年技術振興賞)