

技術解説

機能材料(物理編)

Functional Materials (Physics Edition)

大橋 渡*
Wataru OHASHI
堂野前 等
Hitoshi DOHNOMAE

坂本 広明
Hiroaki SAKAMOTO
森田 充
Mitsuru MORITA

田中 将元
Masamoto TANAKA

藤本 辰雄
Tatsuo FUJIMOTO

1. はじめに

新日本製鐵における技術の100年の歩みの中で、この30年間は鉄鋼技術で培われた材料科学技術を礎に、新規分野での様々な材料開発への取り組みがなされてきた。本稿は、変化した市場とそれに対応した機能材料の研究開発において、特に新たな市場の出現に対応し、そこから成長というプラスの力を受ける事ができたものについて述べる。

2. 変化する市場とそれに対応した材料の研究開発

この30年を振り返ると、図1に示すように我々のライフスタイルは半導体に代表される技術革新によって大きく変わってきた。LSIから始まり、半導体集積度は指数関数的に大きくなり操作可能情報量が飛躍的に増え、グラ

ム・ベルの電話機発明以来となる情報通信革命であるインターネットとリンクして急進し、現在では生活の一部となったPC、携帯電話、スマートフォンへ発展し、ワールドワイドでの情報交換が瞬時に行えるようになった。このように半導体技術と情報技術の融合によって‘楽しい’、‘便利’なIT(インフォメーション・テクノロジー)を我々は享受してきている。しかし一方ではエネルギー多消費型の社会となり、‘環境へのやさしさ’が至上命題となった。例えば、自動車の場合、廃ガス規制、燃費規制が施行され、それらに対応して、燃料噴射制御、車体軽量化、廃ガス浄化等の技術が生まれ漸次改善が行われて来たが、1997年のハイブリット車の出現以来、化石燃料機関に対して大きな転換の流れが形成されたと言える。

当社では、上述の大きな市場の変化を捉えつつ、80年

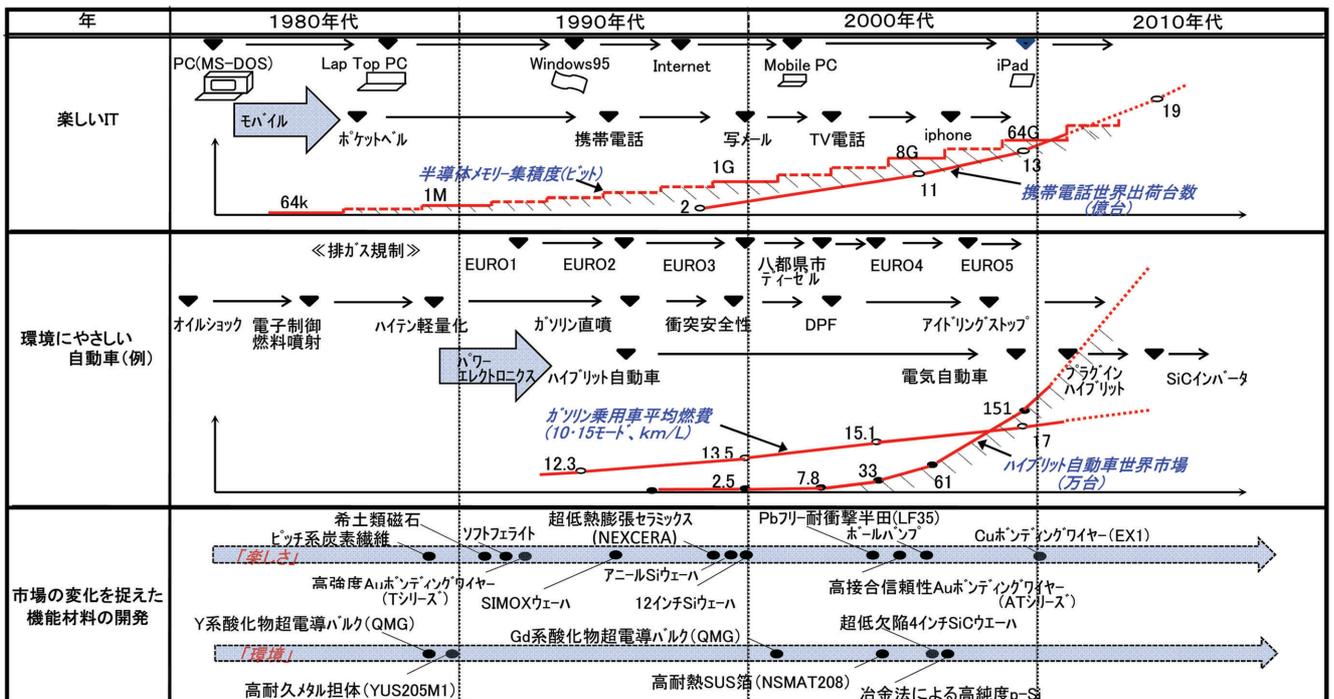


図1 過去30年間の市場の変化と新日本製鐵における機能材料開発

* 先端技術研究所 新材料研究部長 Ph.D. 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

代半ばから、機能材料の開発を手掛け業界最高水準のレベルのものを新素材事業(現在 新日鉄マテリアルズ)として市場に提供してきた²⁾。主なものとして、金属材料(実装材料, ステンレス鋼箔), セラミックス材料(ファインセラミックス), 結晶材料(シリコン, 炭化ケイ素(SiC), 超電導材料)などがある。

これらの新規の材料開発において重要視してきたのは、課題を原理, 原則から考え, 技術の本質として解決する姿勢である。それを可能にしたのは, 多様な材料の開発を通じて蓄積されてきた材料科学の要素技術であり, 特に金属組織制御(細線, 箔, 集合組織), 粉体成形制御(ファインセラミックス), 結晶欠陥制御(単結晶配向, 点欠陥, 転位欠陥)などが代表例である。

3. IT分野の変化に対応する実装材料

半導体素子技術の中で, 特に半導体回路を高度に集積して演算を実行するマイクロプロセッサの出現が以降の飛躍的發展を生んだといえる。現在では二次元的にはムーア則も破綻する原子レベル回路までに集積度は達している。これらと併行し, 素子を組上げ, 保護, 外部接続する実装技術も大幅に高密度高機能化されてきた³⁾。線実装から面実装へ進出し, 90年代後半からはBGA(ボールグリッドアレー)が使用されるようになり, PCや携帯電話の高密度実装の主流となった(図2)。これらの高密度高機能パッケージ(PKG)に対応する実装材料はその小型薄型化および3次元化に伴い過酷な環境での高い信頼性が要求されてきた⁴⁾。新日本製鐵における実装材料は日鉄マイクロメタルにおいて事業化され, BGA用マイクロボール(MB)15%, ボンディングワイヤ(BW)25%の世界シェアに至っているが, 以下にそれに寄与した2つの実装材料について述べる。

第一が鉛フリー化と携帯電話の普及に対応した耐落下衝撃特性はんだMB「LF35」⁵⁾の開発である。EU-RoHS指令により, 2006年より家電製品での鉛フリー化が法規制されたため, 有史来の錫鉛共晶はんだから, 鉛フリーはんだへの転換が必要となった。一旦実用化された鉛フリー標準

組成(Sn-3.0Ag-0.5Cu)は錫鉛共晶に比して硬く脆い為, 携帯電話での耐落下衝撃特性に重大な問題があり, 高価なアンダーフィル樹脂でPKGを補強せざるを得なかった。当社はこの課題を解決するため, 軟質な低Ag系鉛フリー組成に着目, 更に微量Ni添加によりはんだ接合部に形成される金属間化合物(IMC)を組織制御(図3)して高い耐落下衝撃特性を有する鉛フリーはんだLF35を開発した。LF35は世界大手携帯電話メーカーの指定を受け, デファクト化を達成した。

第二が金価格の高騰とリーマンショックがトリガーとなった変化に対応した銅BW「EX1」⁶⁾の開発である。過去50年間にBWの銅化は幾度も試みられてきたが, 銅BWが金BWに比して耐酸化性に欠けることや硬い為のチップダメージから, パワーデバイスで一部使用されるに留まっていた。2009年のリーマンショックを機に, 金価格の急激な上昇が始まり, 半導体PKG組み立てのBWは, 省金のため金線の細線化(22.5→18 μ m)が進展したが, 金価格上昇を吸収できるレベルを超えていた。当社は銅BW化における耐酸化特性改善および接合信頼性改善の観点から, LSI実装に初めて対応可能なPd被覆銅BWのEX1を開発した(図4)。単なるPd被覆ではボール形成異常, 表層剥離など多くの問題があるため, 不良機構に基づき, Pd表層の組織・膜厚, Pd/Cu界面を独自設計した複層ワイヤ技術を開発した。EX1は, 銅BWの酸化での寿命低下を克服(1週間→3ヶ月, 図5(a)), また銅BWでは必須のボンディング時の水素ガスを不要など, 使用上の障害を克服した。

更に顧客の信頼性評価では, 高温加熱により銅BWとAl

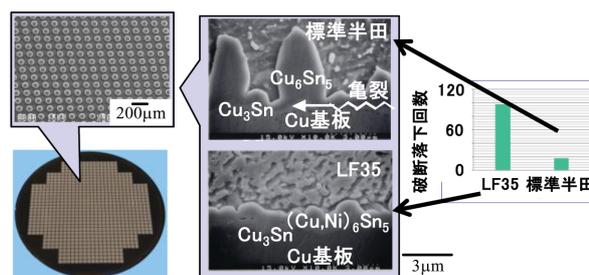


図3 LF35の耐落下衝撃特性と150 μ m径MB一括搭載

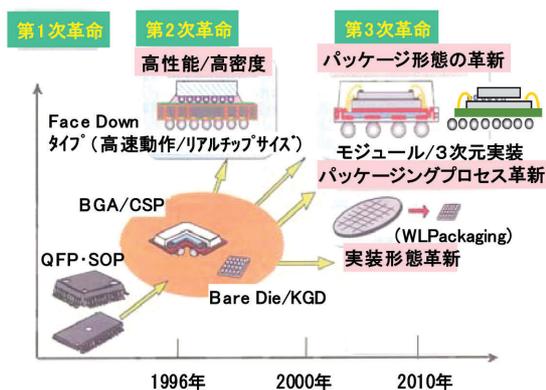
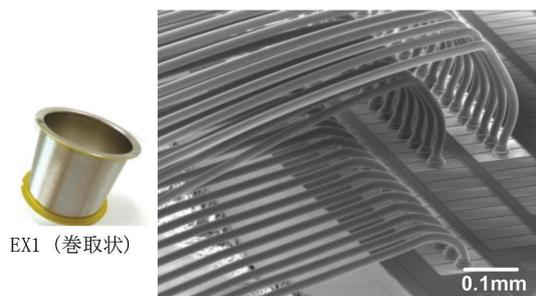


図2 半導体パッケージの高密度化変遷



EX1実装例
(線径:18 μ m, ワイヤ間隔50 μ m, 多段接続)

図4 EX1ワイヤと高密度実装例

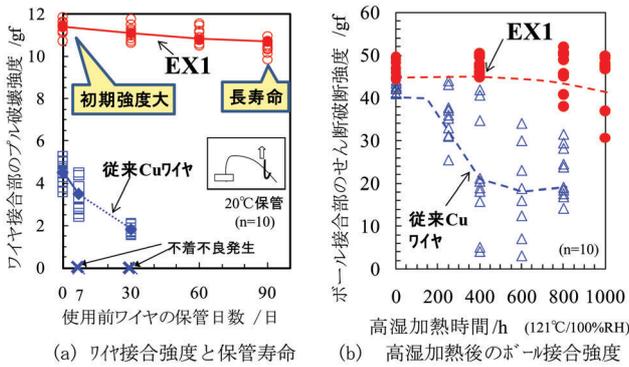


図5 EX1のワイヤ接合強度, ボール接合信頼性

電極の接合部の亀裂による強度低下が実用化の障害となり得る (図5 (b))。これは接合界面に生成したIMCの腐食が原因であり、接合界面にPd濃化層を形成させてIMC成長制御することにより解決できた。EX1は、この被腐食IMCの成長抑制により、車載用LSIの高温使用にも耐える長期信頼性が得られている。こうして耐酸化・接合性、長期信頼性に優れたEX1は、発売直後から世界で圧倒的支持を受け、短期間に銅BW分野でのデファクト化を達成し圧倒的シェアを確保している。

今後開発すべき重要実装材料としては、SiCパワーデバイスによる電力エネルギーの高効率利用の為の、高温動作を可能とする実装技術が必要である。具体的には、高温対応ダイアタッチ、デバイス電極、配線、接続、封止、放熱の其々の材料において今後の開発が待たれる。

4. パワーエレクトロニクス分野の変化に対応するSiC基板

電力エネルギーはその利便性から、極めて重要なエネルギー形態である。しかしながら、70年代に経験した2度に亘る石油危機は、エネルギー資源の多様化とエネルギー効率向上、すなわち省エネルギーの新たな視点を動機づけた。また、90年代に入り、化石燃料の大量消費による地球規模の環境という視点が重要課題として取り上げられ、1992年の“地球サミット”において、二酸化炭素等の温室効果ガスの削減が、国家政策レベルで義務付けられる流れが加わった。これらの視点から、電力エネルギーの高効率利用を進めることが重要であり、そのためには電力の多様な利用目的に応じて電力形態を高効率で変換制御する技術が必要となる。その根幹となるのがパワーエレクトロニクスである。

電力需要の増加を背景とした更なる高効率化の観点では、材料特性上の限界が見え始めているシリコンに代わる新しい高性能パワーデバイス用材料として、当社では、90年代初期より、Siを凌駕する特性を有するSiCに注目し、高品質かつ大口径のSiC単結晶の開発を行ってきた。SiCは2000°Cを超える超高温下にて気相成長で製造されるため⁷⁾、良質な単結晶成長が極めて難しい材料である。この

ため、図6に示すように90年代は、SiC結晶中の転位欠陥解析等、1インチ程度の小口径単結晶を用いた基礎的研究を長く継続する必要があった。溶融KOHエッチングによる結晶転位評価法や、貫通転位を皆無化できるa面成長技術の確立⁸⁾、あるいは結晶成長坩堝構造と単結晶成長のデータベースの構築など、高品質SiC単結晶成長制御の基礎が形成された。

これらの蓄積をベースとして2000年以降はSiC単結晶の大口径化へ技術開発が展開し、パワーデバイスに最適な4H型SiC結晶を安定化させる技術を確認し、国内では先駆けて欠陥密度の極めて少ない4インチ口径の4H-SiC単結晶基板の実現に成功している⁹⁾。また、同時に図7に示すように原子レベルでの結晶積層制御技術を深化させ、結晶構造的に均質なSiC単結晶成長制御を確認している。更に、SiC単結晶中の転位欠陥についても、欠陥解析に有効なフォトルミネッセンス(PL)解析等により、転位欠陥制御を可能にする技術開発を展開している¹⁰⁾。

図8に、SiCエピタキシャルウェハ中の基底面転位((0001)面上の刃状転位)の拡張現象について、波長420nmのPL発光を通して結像した拡張過程のイメージング観察結果を示す。完全転位である基底面転位が、紫外線(波長~360nm)の照射により部分転位に分解し、四辺形状のShockley型積層欠陥領域を形成していることが示されている。このような転位欠陥の動的挙動を制御する技術を確認することにより、基底面転位や貫通せん転位をはじめとする転位欠陥密度が低減化された次世代高品質SiC単結晶の実現が期待される。

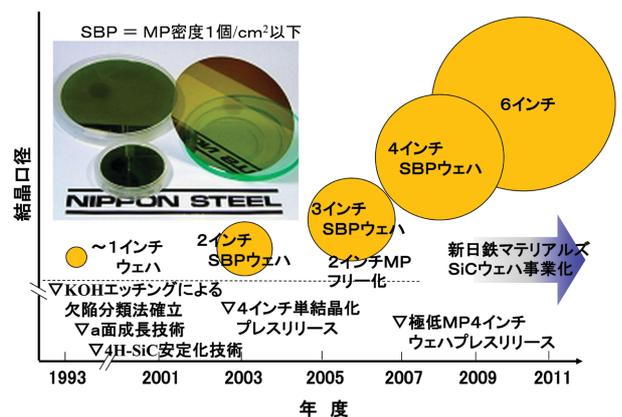


図6 新日本製鐵におけるSiC単結晶基板の開発

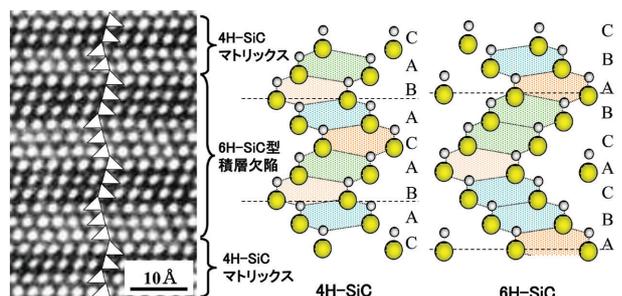


図7 4H型SiC結晶中6H型積層欠陥の原子格子像

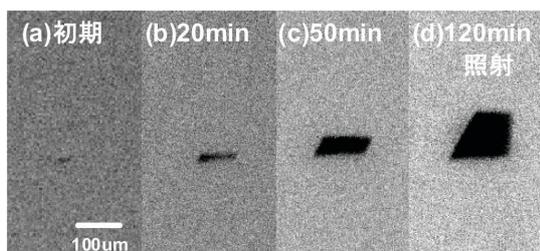


図8 420nmフォトルミネッセンス顕微鏡による、紫外線照射下での4H-SiCエピタキシャル膜中の積層欠陥拡張過程(黒領域が積層欠陥領域)

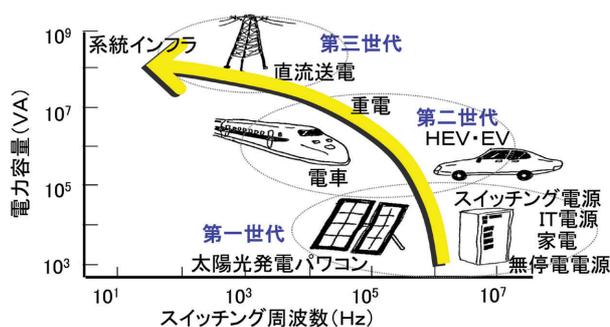


図9 SiCパワーデバイスの用途と開発世代

以上のような欠陥制御に基づく独自の結晶成長技術をもとにSiCパワーデバイスは2009年より新日鉄マテリアルズで事業化に至っている。高性能SiCパワーデバイスによる高効率化(損失70~90%減)、システム小型化(体積1/10~1/30)、耐熱性向上(冷却システム不要)への期待は大きく¹¹⁾、図9に示すように電力容量毎のデバイス特性に応じた、様々なSiCパワーデバイスの開発が重層的に行われている。特にHEV/EVの普及を見通した、より大パワー化SiCデバイスの効率生産を可能とする6インチ大口径基板の安定供給に対するニーズが高い。当社はそのニーズに応えるべく、経済産業省主導の国家プロジェクトへの参画を通して6インチ量産化技術開発を進めることで材料面から寄与し、SiCパワーエレクトロニクスによる電力の高効率運用社会の実現に期待している。

5. 今後より成長する創エネルギー分野に対応する材料

‘環境へのやさしさ’に対応するため、再生可能エネルギーへのシフトが全世界で急速に進みつつあるが、その中でも、太陽光および風力は、2040年にはそれぞれが全エネルギー生産の1/4ずつを担うことが期待されている¹²⁾。

5.1 太陽光発電用 多結晶シリコン

太陽光発電方式の主流は、20年来の実績があり、資源枯渇の心配が無く、毒性のないシリコン結晶系である。課題は高純度の原料シリコンを安価に製造する技術である。

現在の殆どは半導体用シリコンの製造プロセスであるシーメンス法(図10上)、即ち低純度の金属シリコンをト

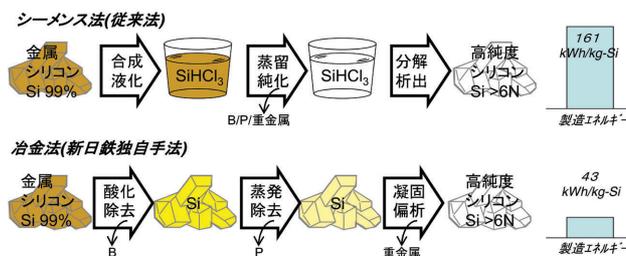


図10 冶金法による高純度シリコン原料の製造方法

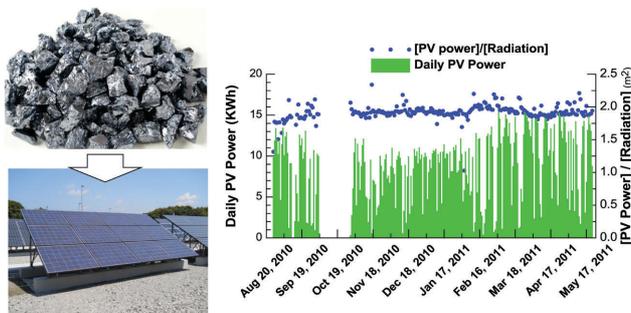


図11 NSソーラー製高純度シリコンと同原料使用太陽電池による長期発電状況

リクロロシラン(SiHCl_3)に変え、蒸留により不純物を除去した後に還元して、高純化する方法で、9Nレベルの高純度が得られるが、化学変化を伴うために製造エネルギー消費大、副産物である高毒性の SiCl_4 の処理、巨大な化学プラントの投資コストという課題がある。

一方で、太陽電池用には6Nの純度で良いとされる為、冶金的手法の適用が期待され、数十年来研究されてきた。即ち、Siの形態を変えずに、B、P、Feといった各不純物元素を熱力学的に除去する手法であるが、特にSiと性質の近いBおよびPの除去が難しく、その実用化を阻んでいた。

当社は製鉄プロセスで培われた冶金技術を応用発展させ、製造エネルギー消費が少なく難処理副産物も出さない新プロセスを開発し¹³⁾(図10下)、2008年にNSソーラーマテリアルで事業化し、図11のような高純度シリコン塊を500t/年で製造している。

現状、太陽光発電装置の製造エネルギーは、発電開始後約2年で回収となる(EPBT:エネルギーペイバックタイム)が、そのエネルギーの1/2はシーメンス法の製造エネルギーである。新法では製造エネルギーを約1/4に低減できるのでEPBTは大幅に改善される¹⁴⁾。

5.2 風力発電用 超電導バルク

風力発電では発電機の大容量化が進み、現在主流は2MW級であるが、直近5MW級の試作も行われ、10MW級の構想もある。しかし、図12に示すように、2MW以上ではナセル重量が著しく大きくなり、加えて故障原因となる増速機の問題もあり、既存技術では5MW級が限界と言われている。他材料では難しい低速高トルクを可能とす

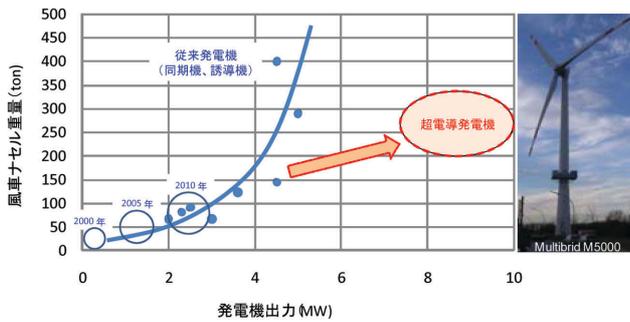


図12 風力発電の発電機出力と風車ナセル重量
写真は5 MW級システム(ロータ径:116m, ハブ高さ:98.5m)¹⁵⁾

る強磁場が得られる超電導材料は、5 MW級の重量、サイズで10MW級発電機を実現するキー技術として期待されている¹⁶⁾。

超電導材による強磁場発生には、線材をコイル化する方法と、バルク材を永久磁石とする方法があるが、バルク材はコンパクトで強磁場という特長を有する。新日本製鐵は世界トップのRE-Ba-Cu-O系(RE:Yまたは希土類元素)の超電導バルク材料(QMG[®])を開発した。RE系材は液体窒素を冷媒として利用でき期待が大きかったものの、従来の焼結製法では臨界電流密度が小さいという問題があった¹⁷⁾。当社は、結晶成長制御と微細組織制御を組合せた結晶成長法を開発し、この問題を解決した¹⁸⁾。

さらに、元素の変更(RE=YからGd)、原料粉体や結晶成長条件の制御によって、図13に示すように特性は進歩してきた。現在は、冷凍機と組合せて30~50Kまで冷却すると、10T級強磁場も比較的容易に得ることができるところまで来ている¹⁹⁾。このような強磁場発生を可能にする微視的メカニズムが超電導体中の量子化磁束の“ピン止め”である。図14は、QMGの特徴である単結晶状の超電導相($YBa_2Cu_3O_x$)中に微細分散した常伝導粒子(Y_2BaCuO_5)によってピン止めされた量子化磁束の様子を捉えた電子線ホログラフィー(位相再生像)である²⁰⁾。

このような特徴を有する超電導バルク材は風力発電を始め、潮流発電や船舶用モータ、電流リード、電力貯蔵フラ

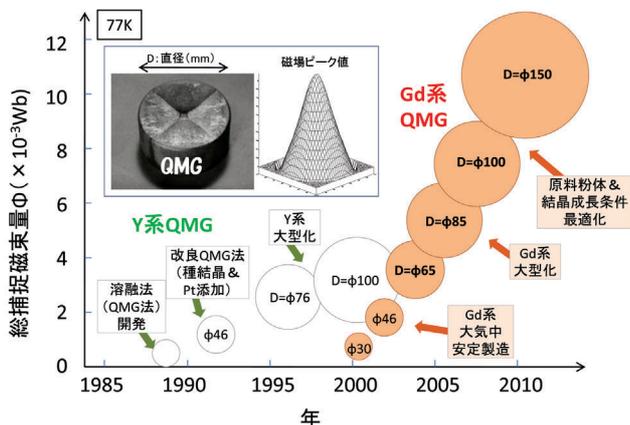


図13 新日本製鐵における超電導バルク材高特性化の変遷

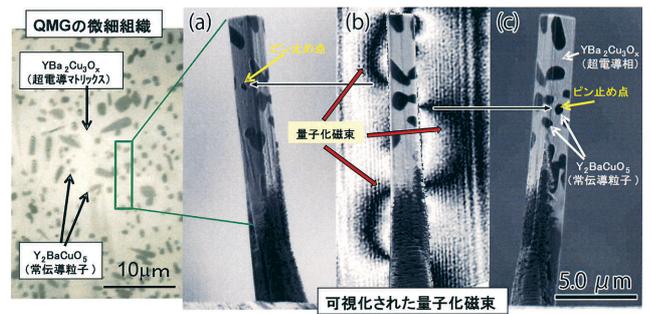


図14 常伝導粒子にピン止めされた量子化磁束

イホイール、小型無冷媒NMR、磁気利用薬剤搬送システム、磁気分離などのキー部材として期待が大きい。

6. まとめ

今後の機能材料は、これまでのトレンドを継承しつつ、しかしながら相矛盾するともいえる、“豊かで楽しい社会”と“環境とエネルギーに意識の強い社会”に対して、タイムリーに対応し持続的に資していかなければならない。

長期的には、人口と資源という深刻でかつ急峻な変化への対応の組み入れが必要となる。世界人口が40年後には、40%増加し、その一方で我国人口は30%減少、高齢化する。また、エネルギー・鉱物資源は、資源国の囲い込みと枯渇から次第に困難な状況に直面していくであろう。しかしながら残念な事に、現在これらに対する有効なビジョンは未だ示されておらず真似すべきモデルも存在しない。

“the light bulb was not invented by a crash program on candles.”²¹⁾ “電球はろうそくに関する突貫開発で生まれたものでない”という言葉に傾聴し役立つ機能をもつ材料はどのようにして生まれるのかを考え展望する必要がある。技術の進歩は線形に発展するものではなく、また近年では特に総合的でかつ複雑に関連した開発の継続によってブレークスルーがなされている。材料科学の異分野との大規模な相互連携、その技術の様々な応用分野への業界を超えた掛け算によってダイナミズムが生まれ、今後のハードルの高い社会の変化に応える材料開発が行われると展望する。

参考文献

- 1) International Technology Roadmap for Semiconductors 2009 Edition
- 2) 新日鉄技報. 新素材特集. (349), (1993)
- 3) 大塚寛治, 宇佐美保: 半導体パッケージング工学. 日経BP社, 1997
- 4) エレクトロニクス実装ニューマテリアル便覧. 富士キメラ総研, 2003
- 5) Tanaka, M. et al.: Proc.56th ECTC. San Diego, 2006, p.78-84
- 6) Uno, T. et al.: Proc.59th ECTC. San Diego, 2009, p.1486-1495
- 7) Tairov, Y. M., Tsvetkov, V. F.: J. Crystal Growth. 43, 209 (1978)

- 8) Takahashi, J. et al.: J. Cryst. Growth. 181, 229 (1997)
- 9) Nakabayashi, M. et al.: Mater. Sci. Forum. 600-603, 3 (2007)
- 10) Fujimoto, T. et al.: Mater. Sci. Forum. 645-648, 319 (2010)
- 11) 松波弘之:半導体SiC 技術と応用. 日刊工業新聞社, 2003
- 12) Renewable Energy Scenario to 2040 by Europ. Renewable Energy Council
- 13) Kishida, Y. et al.: 37th IEEE PVSC. Seattle, 2011
- 14) de Wild-Scholten, M. J. et al.: 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference. Valencia, 2008, p.1225-1229
- 15) 中尾徹:風力エネルギー. 31, 31-37 (2007)
- 16) NEDO 平成18年調査プロジェクト“超電導技術を利用した風力発電機の実用化可能性調査”報告書
- 17) Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W.: Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- 18) Morita, M., Sawamura, M., Takebayashi, S., Kimura, K., Teshima, H., Tanaka, M., Miyamoto, K., Hashimoto, M.: Physica C. 235-240. 209-212 (1994)
- 19) 手嶋英一, 森田充:低温工学. 46, 73-80 (2011)
- 20) Akase, Z., Shindo, D., Kasai, H., Mamishin, S., Tonomura, A., Morita, M.: Proc. 17th Internat. Microscopy Congr., Rio de Janeiro, 2010
- 21) Spaepen, F. A.: News Let. Harvard Univ. SEAS, Spring/Summer, 2009, p.1



大橋 渡 Wataru OHASHI
先端技術研究所 新材料研究部長 Ph.D.
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511



藤本辰雄 Tatsuo FUJIMOTO
先端技術研究所 新材料研究部
主幹研究員 Ph.D.



坂本広明 Hiroaki SAKAMOTO
先端技術研究所 新材料研究部
主幹研究員 工博



堂野前等 Hitoshi DOHNOMAE
先端技術研究所 界面制御研究部
主幹研究員 理博



田中将元 Masamoto TANAKA
先端技術研究所 新材料研究部
主幹研究員 工博



森田 充 Mitsuru MORITA
先端技術研究所 新材料研究部
主幹研究員 工博