

負熱膨張材料の 最新開発動向・制御技術・応用展開

執筆者紹介

- 東 正樹 東京科学大学 総合研究院 教授 博士（理学）
神奈川県立産業技術総合研究所 グループリーダー・・・・・・（第1章）
- 西久保 匠 東京科学大学 総合研究院 助教 博士（理学）
神奈川県立産業技術総合研究所 非常勤研究員・・・・・・（第1章）
- 田中 章宣 三井金属株式会社 機能材料事業本部 九州先端材料開発センター
開発部熱制御材料開発室 主査・・・・・・（第2章 第1節）
- 井手 仁彦 三井金属株式会社 機能材料事業本部 九州先端材料開発センター
開発部 部長 博士（工学）・・・・・・（第2章 第1節）
- 深沢 純也 日本化学工業株式会社 研究開発本部 先端材料研究部
新素材グループ・・・・・・（第2章 第2節）
- 加藤 拓馬 日本化学工業株式会社 研究開発本部 先端材料研究部
新素材グループ・・・・・・（第2章 第2節）
- 畠 透 日本化学工業株式会社 研究開発本部 先端材料研究部
新素材グループ グループリーダー・・・・・・（第2章 第2節）
- 横山 昌弘 三菱ケミカル株式会社 情報電子技術開発本部
半導体インキュベーション部 後工程グループ グループ長
・・・・・・（第2章 第3節）
- 弓削 哲治 三菱ケミカル株式会社 情報電子技術開発本部 情電技術部
半導体後工程グループ セクションリーダー 博士（工学）
・・・・・・（第2章 第3節）
- 山田 展也 株式会社ミサリオ 代表取締役（事業担当） 博士（工学）
・・・・・・（第2章 第4節）
- 大竹 滉平 日本材料技研株式会社 機能材料事業部 プロダクトマネージャー
・・・・・・（第2章 第5節）
- 村井 啓一郎 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 教授 博士（理学）
・・・・・・（第2章 第6節）

執筆者紹介

- 木野 久志 九州大学 大学院システム情報科学研究所 准教授 博士（工学）
.....（第2章 第7節）
- 渡邊 雄翔 東京都立大学 理学研究科 物理学専攻（第2章 第8節）
- 水口 佳一 東京都立大学 理学研究科 物理学専攻 教授 博士（工学）
.....（第2章 第8節）

Copyright © 2017 by Kyoritsu Shoin, Inc.

目 次

第 1 章 負熱膨張材料の開発と評価

001

東京科学大学 東 正樹・西久保 匠

はじめに	002
1. 熱膨張の基礎と熱膨張測定手法	002
2. 低熱膨張材料	004
2.1 インバー合金	004
2.2 コーディエライト	005
2.3 結晶化ガラス	005
3. 負熱膨張材料	006
3.1 フレキシブルネットワーク型と相転移型	006
3.2 β -ユークリプタイト	006
3.3 タングステン酸ジルコニウムと関連化合物	006
3.4 ゼオライト	007
3.5 リン酸塩とその関連化合物	008
3.5.1 NASICON型化合物	008
3.5.2 遷移金属ピロリン酸塩	008
3.5.3 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$	009
3.5.4 $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$	009
3.5.5 $\text{Zr}_2\text{SP}_2\text{O}_{12}$	010
3.6 Ti_2O_3	010
3.7 マンガン窒化物逆ペロブスカイト	011
3.8 Ca_2RuO_4	012
3.9 PbVO_3 置換体	012
3.9.1 PbVO_3 の圧力誘起巨大体積収縮	012
3.9.2 PbVO_3 置換体の負熱膨張	013
3.9.3 PbVO_3 置換体のドメイン構造観察	014
3.10 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	015
3.10.1 BiNiO_3 の圧力誘起金属間電荷移動転移	015
3.10.2 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の負熱膨張	017
3.10.3 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ /エポキシ樹脂コンポジット	018
おわりに	019

第2章 負熱膨張材料の開発と用途展開	023
第1節 負熱膨張材料の社会実装に向けた技術開発	024
三井金属株式会社 田中 章宣・井手 仁彦	
はじめに	024
1. 負の熱膨張材料について	025
2. 社会実装に向けた技術課題と解決アプローチ	028
3. 負熱膨張材料 CZVPO	030
4. 負熱膨張材料 ZMP	032
5. 期待される展開	034
おわりに	035
第2節 負熱膨張材セラフィット® の概要と特徴	037
日本化学工業株式会社 深沢 純也・加藤 拓馬・畠 透	
はじめに	037
1. 負熱膨張材について	037
2. $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ の概要と特徴	038
3. 実験	039
3.1 ZWPセラミック成型体の線膨張評価	039
3.2 エポキシ樹脂複合品の線膨張評価	040
4. 結果及び考察	040
おわりに	044
第3節 次世代先端半導体封止材料向け負熱膨張フィラーの開発	047
三菱ケミカル株式会社 横山 昌弘・弓削 哲治	
はじめに	047
1. 背景	047
2. 実験方法	048
2.1 負熱膨張 (NTE) フィラーの合成	048
2.2 エポキシ樹脂との混練および硬化物の作製	048
2.3 評価方法	048
2.4 キャピラリー浸入挙動の数値解析	049
3. 結果および考察	050
3.1 表面処理効果の検証	050
3.2 アンダーフィル材料への適用	051
おわりに	052

第4節 負熱膨張微粒子 PyroAdjuster[®] (パイロアジャスター) の開発と特性	055
株式会社ミサリオ 山田 展也	
はじめに	055
1. 負の熱膨張	055
2. 負熱膨張微粒子の開発と特性	057
2.1 PyroAdjuster [®] -C (パイロアジャスター・Cタイプ)	058
2.2 PyroAdjuster [®] -M (パイロアジャスター・Mタイプ)	059
2.3 進化し続けるPyroAdjuster [®]	060
おわりに	061
第5節 負熱膨張材料 BNFO の開発と特性	063
日本材料技研株式会社 大竹 滉平	
はじめに	063
1. 負熱膨張材料BNFOの構造と負熱膨張発現機構	063
2. BNFOの巨大負熱膨張	064
3. BNFOの開発：動作温度域の制御と高耐熱化	064
4. BNFOフィラー/樹脂コンポジットにおける熱膨張抑制効果	066
おわりに	067
第6節 結晶化学に基づく $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 負熱膨張材料の熱膨張制御 —Ti および Mo 置換によるゼロ熱膨張設計—	069
徳島大学 村井 啓一郎	
はじめに	069
1. $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ の負熱膨張機構	069
2. Ti置換による格子内空隙の制御	071
3. Mo置換による共有酸化物イオンの熱振動の異方性制御	072
4. Ti・Mo共置換によるゼロ熱膨張材料の設計	074
おわりに	075
第7節 負熱膨張材料による半導体集積回路の応力制御	077
九州大学 木野 久志	
はじめに	077
1. 半導体素子への結晶ひずみ導入による移動度制御技術	077
1.1 チャンネル材へのひずみ導入技術	078
1.2 負熱膨張材料を用いたひずみ導入技術	078
2. 半導体集積回路チップの三次元集積化における熱応力	081
2.1 金属マイクロバンプとアンダーフィル間の熱膨張係数差による熱応力	082

2.2 熱応力の影響評価	083
2.3 負熱膨張微粒子によるアンダーフィルの熱膨張係数低減	085
おわりに	087
第8節 負熱膨張遷移金属ジルコナイド超伝導体の開発	091
東京都立大学 渡邊 雄翔・水口 佳一	
はじめに	091
1. 超伝導現象と超伝導素子	091
1.1 超伝導とその基本性質	091
1.2 超伝導材料と超伝導素子	092
1.3 超伝導素子における熱膨張の問題と負の熱膨張	093
1.4 遷移金属ジルコナイド超伝導体 CoZr_2 における負熱膨張現象の発見	093
2. TrZr_2 系超伝導体における負熱膨張	094
2.1 CoZr_2 超伝導体における負熱膨張	094
2.2 元素置換による負熱膨張の制御	095
2.3 光学フォノンが誘起する負熱膨張	096
2.4 圧力による負熱膨張の制御	097
3. 水素化された $\text{CoZr}_2\text{H}_{3.49}$ 強磁性体における負熱膨張	098
4. TrZr_3 系超伝導体における負熱膨張	099
おわりに	100

第 1 章

負熱膨張材料の開発と評価

はじめに

近年、ナノテクノロジーの進展に伴い、熱膨張による位置決めのズレや異種材料接合界面での剥離などの問題が顕在化している。光通信に用いられる精密光学機器や、大型天体望遠鏡、半導体製造装置などでは、温度変化に伴う位置の狂いを避けるため、熱膨張をゼロに近づける必要がある。また、半導体パッケージなど、異種材料の接合が温度環境の変化にさらされるデバイスでは、割れやそりを避けるため、熱膨張係数のすり合わせが行われる。こうした中で、温めると縮む、負の熱膨張率を持つ材料を金属や樹脂に分散させ、加工性、機械特性に優れたゼロ膨張材料を作ろう、という研究が活性化している。本章では、熱膨張の基礎と、低熱膨張材料、そして様々な負熱膨張材料とその開発の現状を紹介する。

1. 熱膨張の基礎と熱膨張測定手法

熱膨張は、固体、液体、気体の別によらない、物質の基本的な性質である。ガラスのコップに熱湯を注ぐと割れるのは、内側のみが急激に膨張するためであるし、鉄道のレールの継ぎ目に隙間があるのは、夏場に膨張したレールが曲がるのを防ぐためである。列車の乗り心地が多少悪いのは我慢できるが、光通信や半導体製造の場面では、わずかな熱膨張さえも致命的である。昇温すると、固体中の原子はその平均位置を中心として熱振動する。図1に示す通り、隣り合う原子との距離が近づくとエネルギーが高くなるため、振動エネルギーは原子間距離に対して非調和である。このため、熱振動の増大につれて原子間距離が増大、すなわち熱膨張が起きる¹⁾。1K（または1℃）あたりの長さ変化である線熱膨張係数は、 $10^{-6}/\text{K}$ または $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (ppm/K, ppm/℃) を単位として表されることが多い。本章では以降 ppm/K を用いる。熱膨張係数 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) の記号には α が用いられ、線熱膨張係数は α_L 、体積熱膨張係数は α_V である。なお、体積熱膨張係数は β と表記されることもある。結晶質の材料の熱膨張測定は、X線回折や中性子線回折で格子定数の温度変化を測定する方法と、線熱膨張を測定する方法に二通りに大別できる。前者では結晶学的な熱膨張の異方性を、後者では材料組織に影響される機械的特性を評価することになる。

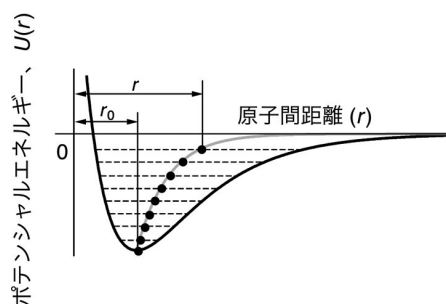


図1 原子間距離とポテンシャルエネルギーの関係

我々は、大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折ビームライン、BL02B2、BL13XU、BL19B2 を用いて格子定数の温度変化を評価している（図 2）。後述の通り、相転移型負熱膨張材料では、体積の大きな低温相と体積の小さな高温相が温度の関数として分率を変化させながら共存する振る舞いが観測される。各温度での粉末回折データに、実測の回折強度と構造モデルから求めた計算値の加重平均を最小化するように構造パラメータを精密化するリートベルト解析を施すことで、高温相、低温相の格子定数と相分率を求める事ができる。そこから計算した、重みをつけた平均単位格子体積の温度変化から体積熱膨張係数を決定し、それを 3 で割ることで線熱膨張係数を算出している。

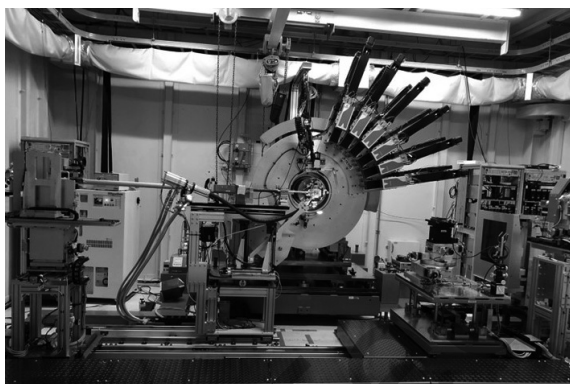


図2 SPring-8 BL13XUの高分解能粉末回折装置

線熱膨張の測定には一般に熱機械分析装置（TMA）やレーザー熱膨張計が使われるが、伸び縮みを電気抵抗の変化として検知する歪みゲージでも測定できる。熱膨張の小さい溶融シリカの測定結果を電気抵抗の温度変化成分としてそれを差し引くことで、温度変化による伸び縮みの成分を取り出すことができる。

表 1 に各種材料の熱膨張係数を示す。鋳鉄の線熱膨張係数 α_L は 11.8 ppm/K であるので、長さ 10 cm の鉄の棒を 1℃加熱すると、1.18 μm 膨張することになる。この値は最近の LSI の配線の太さの 200 倍以上であるから、半導体製造の現場では厳密な温度管理が必要となる。また、樹脂（プラスチック）の熱膨張係数は 100 ppm/K 程度であるのに対し、強固な共有結合やイオン結合をもつ無機材料（セラミックス）の熱膨張係数は、一般に数 ppm/K と小さい。これらの材料の熱膨張係数の違いは、異種材料接合界面の剥離や断線といった深刻な障害につながる。たとえば半導体のシリコンチップの線熱膨張係数が 3 ppm/K 程度であるのに対し、パッケージの充填剤として使われるエポキシ樹脂は、もっとも優れたものでも 50 ppm/K である。こうしたことから、 $\alpha_L=0.5$ ppm/K と熱膨張の小さなシリカ（ SiO_2 ）をフィラーとして添加してコンポジット化し、充填剤の熱膨張率を低下させることが行われている。しかしながら、シリカを 60 体積 % 加えても、線熱膨張係数は 20 ppm/K にしか低下しない。ゼロ熱膨張コンポジットを実現するには、温めると縮む、負熱膨張材料が必要なのである。