

ゼロ熱膨張材料とその応用部品

松下電器産業(株)
先端技術研究所

表 篤志

特 許

< 特許要件 >

発明の名称： 零熱膨張材料及びそれを用いた応用部品

出願日： 平成14年5月24日

特許番号： 特許第3601525号

特許権者： 松下電器産業株式会社

発明者： 先端技術研究所 鈴木友子、表篤志、桑田純

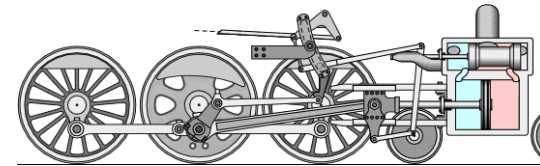
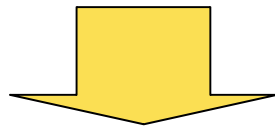
関連特許： USP6844283

USP7049257

USP7067446

背景

- 人類は材料の熱膨張を有効に利用してきた
- ・液体の熱膨張
アルコール温度計 / 水銀温度計
- ・気体の熱膨張
蒸気機関車
- ・熱膨張の差異利用
サーモスタット



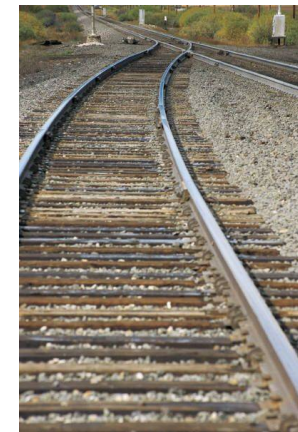
ウィキペディア (Wikipedia) HPより引用

熱膨張は同時に種々の課題を与えてきた

- ・鉄道レールの伸縮
夏は東京新大阪間で256mレールが長くなる
- ・長さの基準の変遷
メートル原器から光の進む距離へ
- ・材料・デバイスの耐久性に影響
異種材料接合部分のはがれ、反り



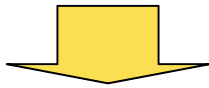
「メートル原器」
産業技術総合研究所HPより引用



背景

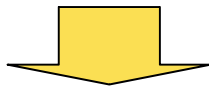
近年、高密度大容量化に伴う各種位置制御の高精度化など熱膨張課題がより深刻化！

- ・DVD光ピックアップ
- ・半導体チップの高集積化 など…

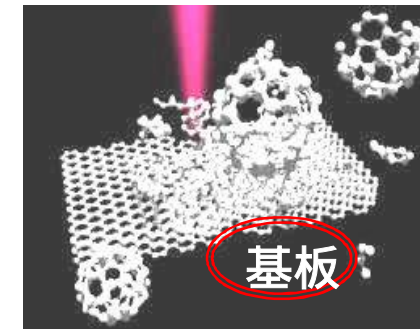
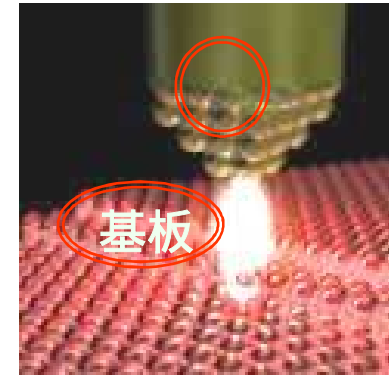


今後、熱膨張起因の課題は増大予想！

(例) アルミナ(熱膨張率9ppm/k、格子定数0.47nm)
1mmの基板は、10 変化で90nm膨張収縮



極低熱膨張 / 熱膨張係数制御材料の開発が必須！



アプローチ

負の熱膨張材料と、正の熱膨張材料との混合焼結により
低熱膨張ならびに熱膨張可変な新たなセラミックス材料を開発

零熱膨張材料及びそれを用いた応用部品： 特許第3601525号

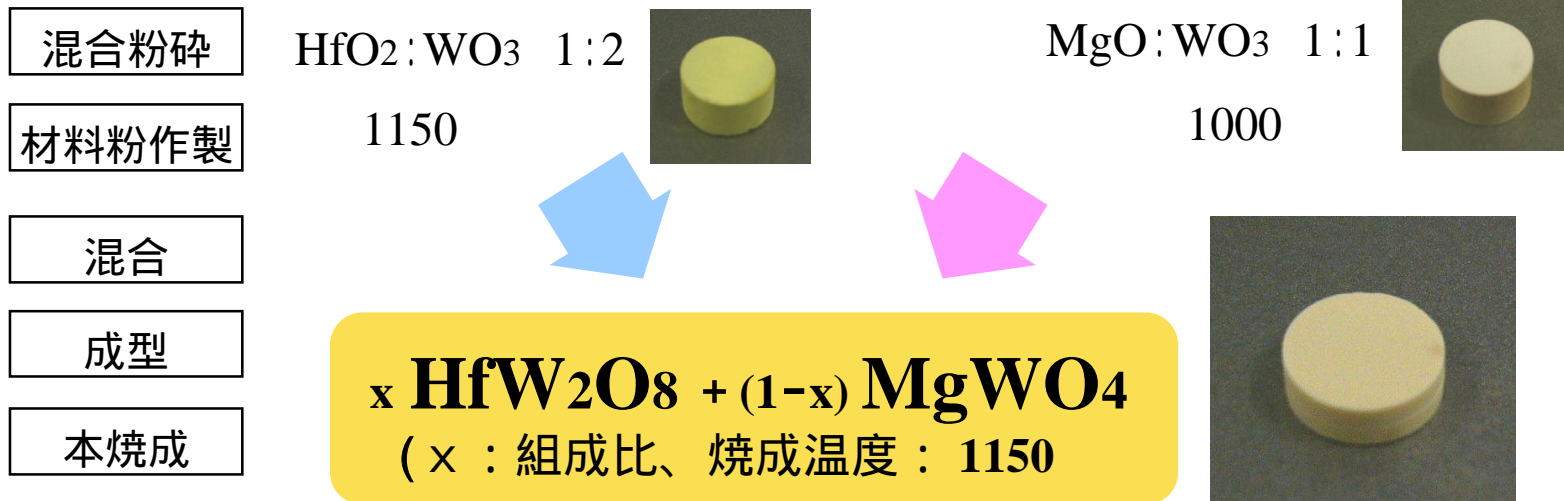
本願の概要説明

負の熱膨張材料: HfW_2O_8

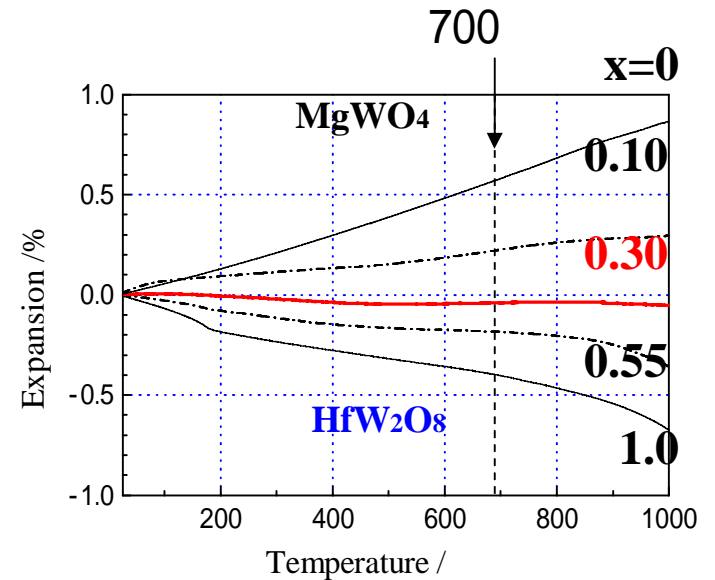
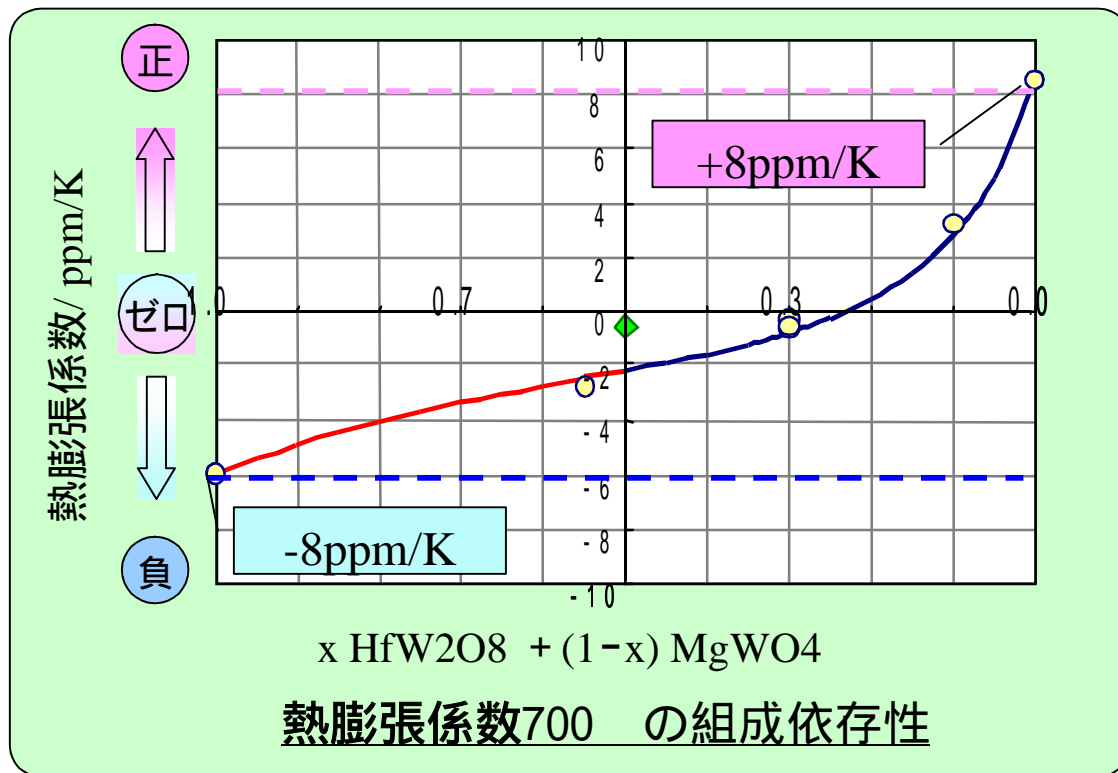
- ・代表的な負の熱膨張材料
- ・特徴
 - 熱膨張係数: 約 - 8ppm / K
 - ZrW₂O₈より作製容易
 - × Hf高価 (Zrは安価)

正の熱膨張材料: MgWO_4

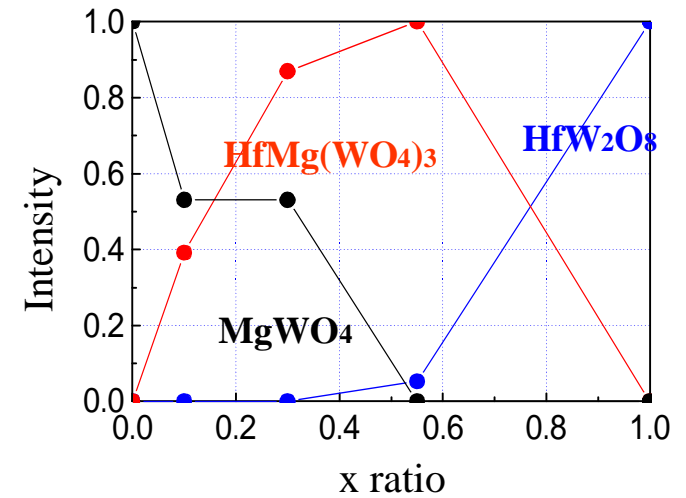
- ・正の熱膨張材料
- ・特徴
 - 熱膨張係数: 約 + 8ppm / K
 - 同じタングステン酸化合物
 - 作製容易
 - 安価



本願材料の熱膨張係数



混合焼結体の熱膨張測定結果



各組成中の成分解析 ⁶

本願材料の特徴

構造面での特徴

正と負の一部が反応して $(\text{HfMg})\text{W}_3\text{O}_{12}$ が生成
 $(\text{HfMg})\text{W}_3\text{O}_{12}$ は熱膨張係数 $-1 \sim -2\text{ppm}/\text{K}$ であり、
焼結体の熱応力を緩和、安定化する

熱膨張係数の特徴

室温 \sim 1000 までの広い温度領域
室温 \sim 1000 まで、安定な熱膨張係数
熱膨張係数は $\pm 8\text{ppm}/\text{K}$ で制御可能

競合する材料動向

	特徴	適用状況
SCHOTT社 ZERODUR	セロデュアは20～700 で0.2ppm/K。 室温では0.15ppm/K 650 でも熱膨張が無い安定なガラス インバーメタル合金との組み合わせが容易で耐熱特性をもつ複合材が形成できる。	リソグラフィ機器の光学器械部品、大規模な天体望遠鏡のミラー基板など温度変化を避けられない 精密機器部品に適用可。
旭硝子セラミックス ローテックM	- 熱衝撃に強い、低熱膨張セラミックス。工業炉、関係の材料として利用。ローテック-MIは、旭硝子セラミックスが独自の方法を用いて、純粋な原料から合成した コージェライト結晶からなるセラミックス。	熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性が高い特長を生かして、冶金用、窯炉用熱交換器、電気絶縁用などの工業用セラミックスとして利用されている。また、低熱膨張性、軽量であり、電子関連材料としても利用されている。
三井鉱山マテリアル スーパームライト	高温での強度劣化が低く、熱膨張の小さい材料。 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 低熱膨張 電気絶縁性 高温で強度劣化少ない	マシナブルセラミックス、高純度アルミナ、導電性セラミックス、セラミックス長繊維などの構造材から、誘電体のような機能性材料まで、幅広く開発・製造。
新日鉄(株) NEXCERA	静疲労特性と熱膨張係数安定性はゼロ膨張ガラスの10倍以上。熱的機械的長時間耐久性にも優れる	高い加工精度が要求される半導体製造装置、通信情報関連の精密機械、精密な治具類、電子部品、工学部品など高い安定性が求められる幅広い用途。 更に低熱膨張に加えて高い剛性が要求される分野、ゼロ熱膨張ガラスではコスト的に難しかった分野に期待される。

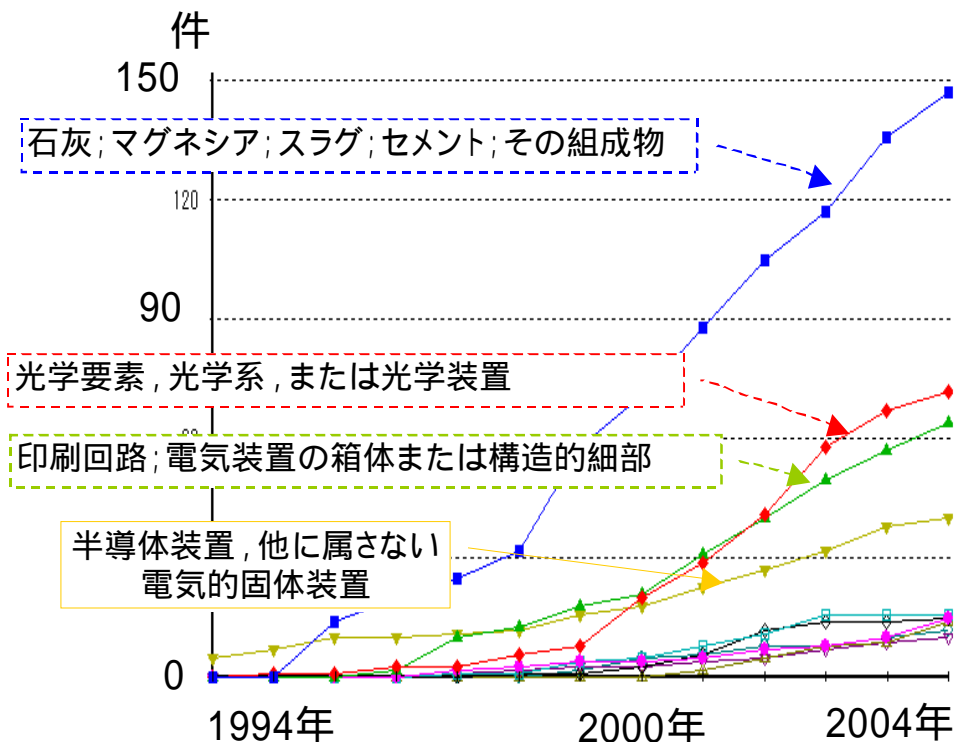
* 他に、京セラなど数社が低熱膨張セラミックス(コージェライト系)を有する。

競合材料との比較・優位性

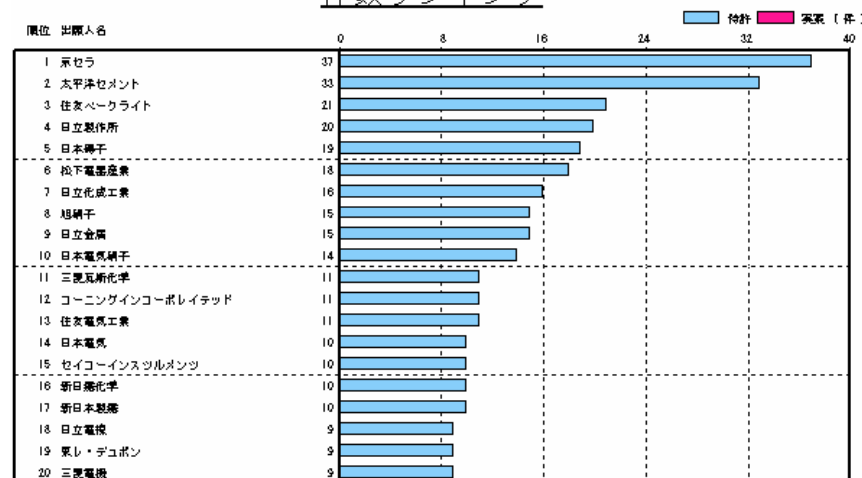
企業	熱膨張率	温度範囲	その他
松下電器産業	± 1 ppm/ 以下 -8 ~ +8 ppm/ 可変	室温 ~ 1000 室温 ~ 1000	
SCHOTT社 ZERODUR	0 ± 0.1 ppm/ 0.2 ppm/	0 ~ 50 20 ~ 700	
旭硝子セラミックス ローテックM	1.8 ppm/	室温 ~ 1000	
新日鉄 NEXCERA	0.02 ppm/	20 ~ 25	
三井鉱山マテリアル スーパームライト	3.8 ppm/ 4.7 ppm/	室温 ~ 200 室温 ~ 800	誘電率= 6.6 (1MHz)

- ・ 強味： 室温 ~ 1000 の広範囲で熱膨張係数がほとんどゼロの材料、しかも、-8 ~ +8 ppm/ の間で任意の熱膨張係数に制御できる。
- ・ 弱み： 試作品のみで具体的製品開発はこれから。
- ・ 機会： ゼロ熱膨張材料は各分野で要求大。発展の可能性大。

知財調査からみる低熱膨張材料業界動向



(低熱膨張 + 零熱膨張 + 負熱膨張) 出願人
件数ランキング

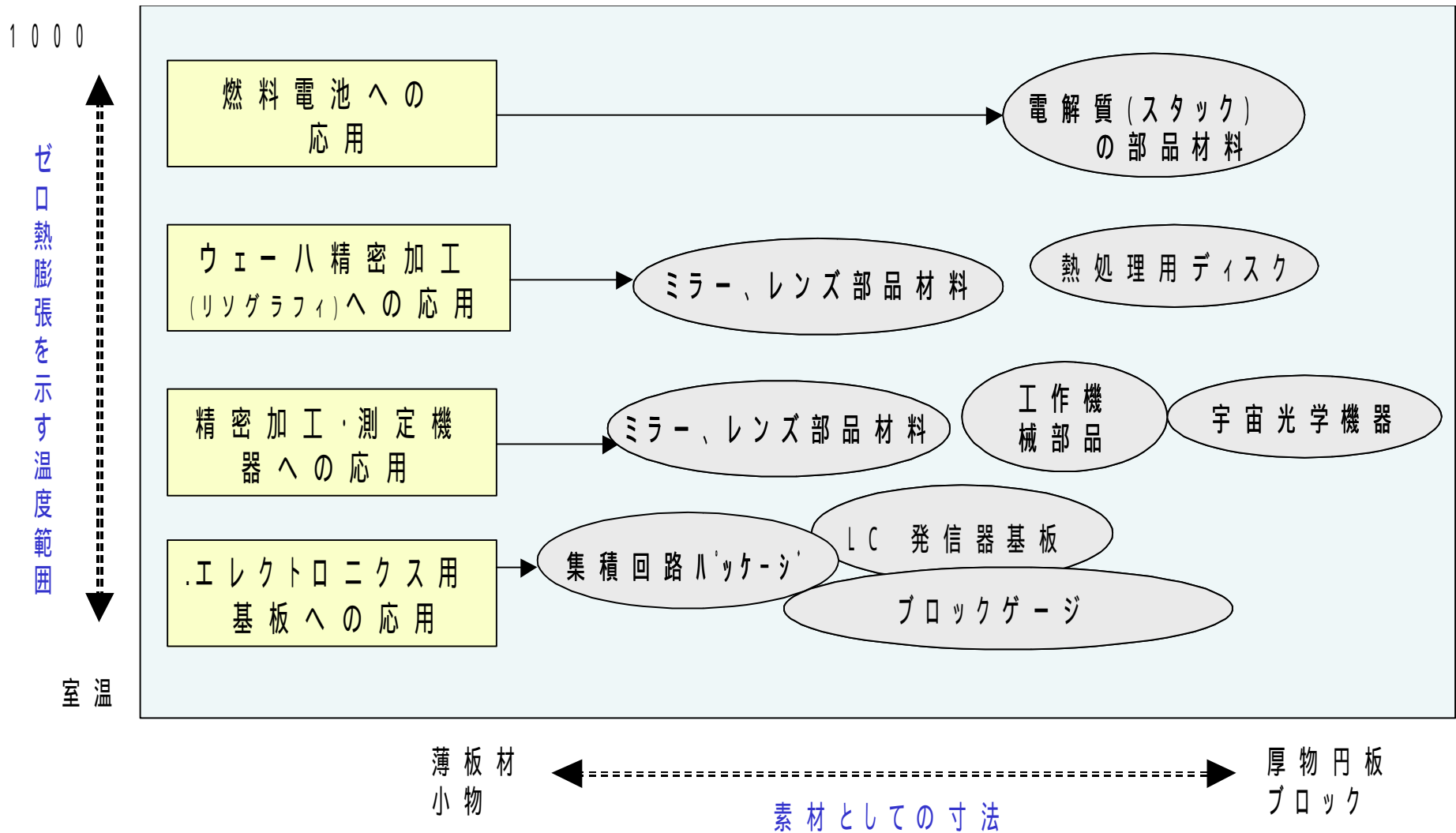


構造材、建築資材から、
光学用途 / 半導体分野 / エレクトロニクス分野へ用途拡大傾向
出願人はほぼ材料メーカーに限定されている。



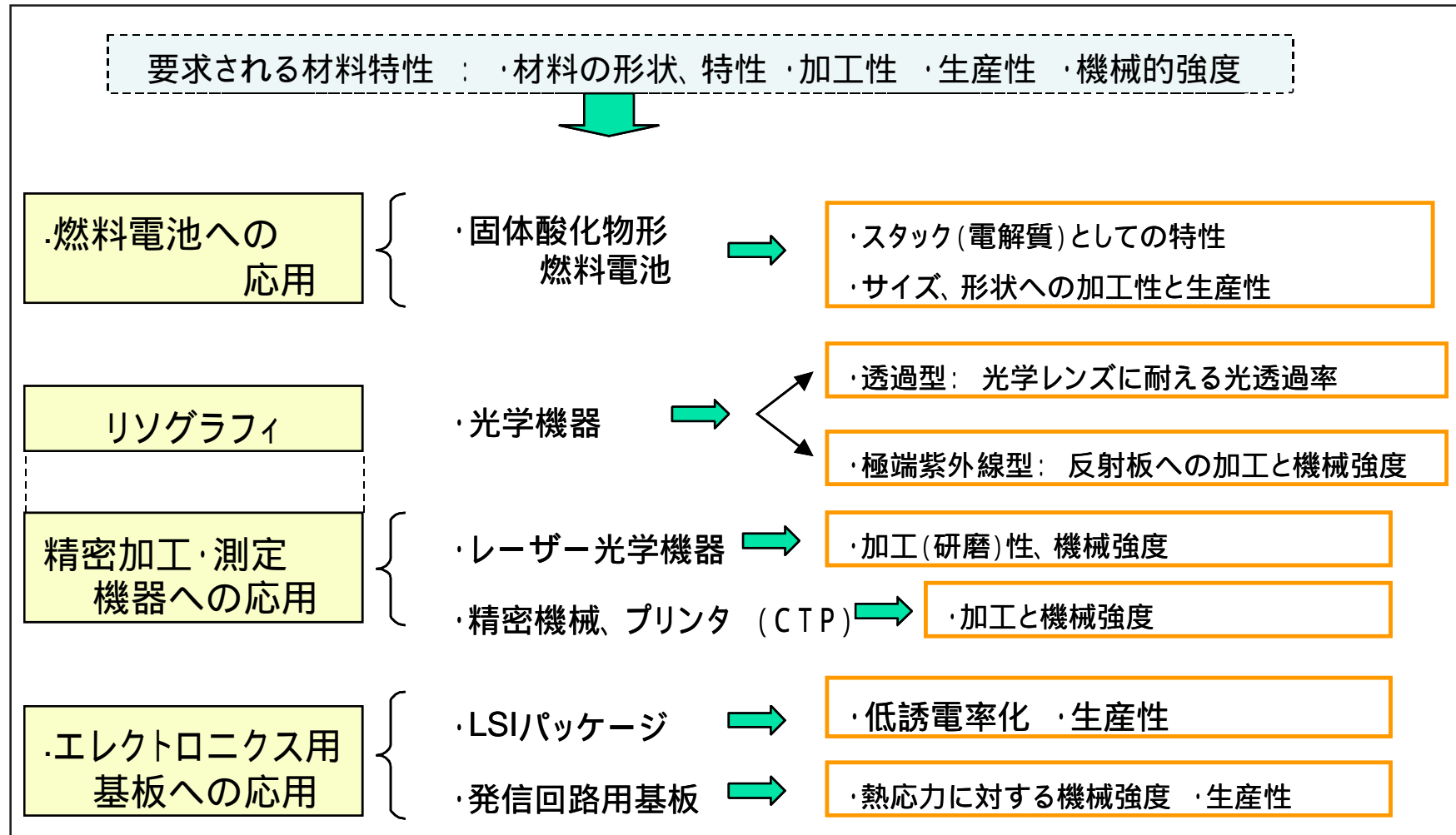
市場開拓は始まったばかり。実質的な応用市場は拡大期待大。

低熱膨張材料の応用展開(1)



熱膨張特性、寸法要求は十分要求を満たしている。

低熱膨張材料の応用展開(2)



生産性は従来設備で可。機械強度は、用途毎に要検討。

低熱膨張材料の市場別事業計画

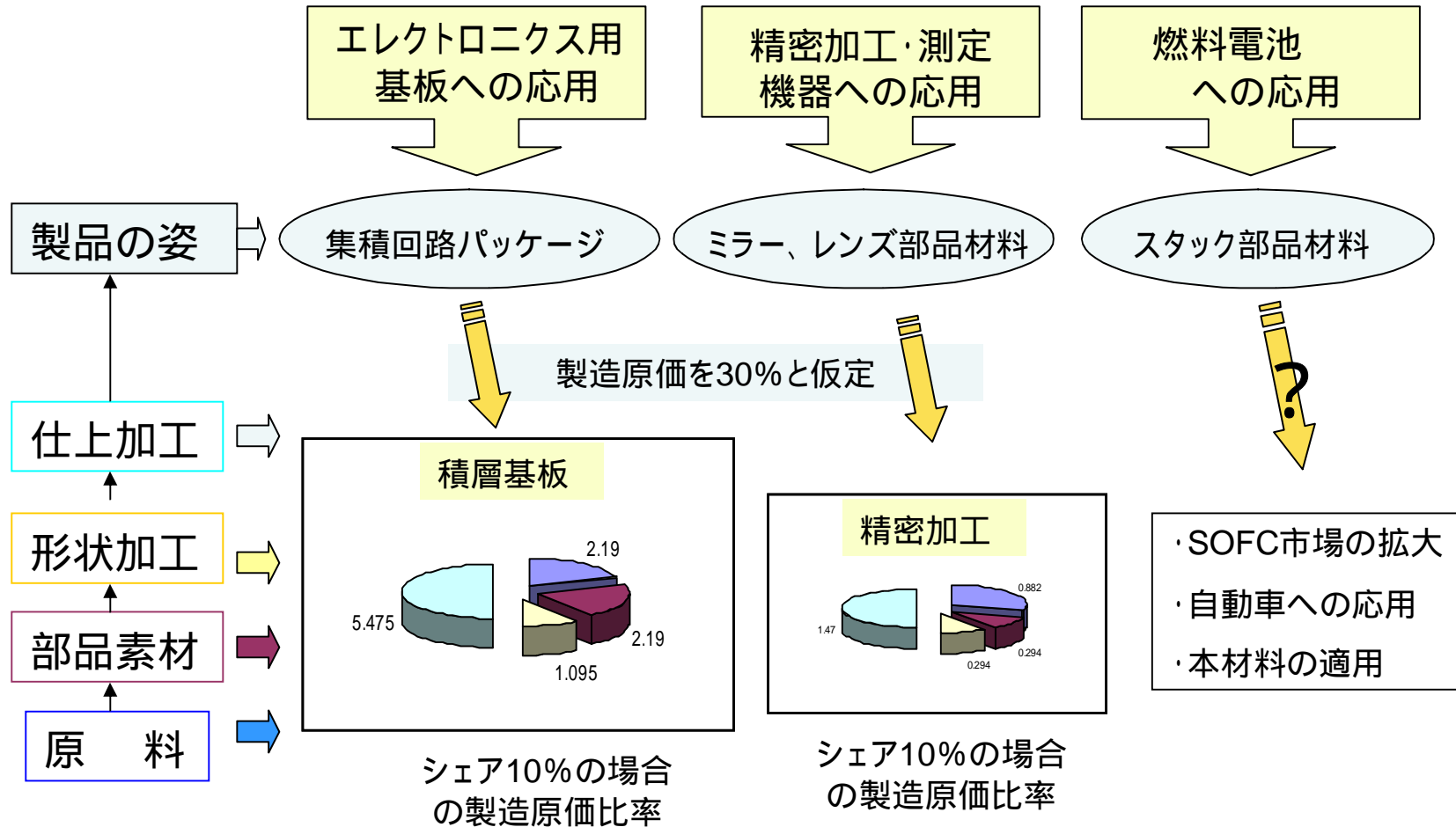
< 売上 / 年、利益等の見込み > 年度別売上・利益計画

ファインセラミックス材料の 適用分野	出荷販売金額 2004/10～2005/8ま での実績から換算	初年度 (部品適用率× 伸び率× 販売シェア)	2年度	3年度
エレクトロニクス分野 (集積回路用パッケージ材料として)	365 億円 / 年	(シェア=5%) 7.3 億円	(10%) 16.0 億円	(15%) 26.3 億円
精密機器分野	98 億円 / 年	(2%) 2 億円	(2.5%) 2.5 億円	(3%) 3 億円
燃料電池	- - -	試作実験	試作実験	試作実験
売上高 計	- - -	9.3 億円	18.5 億円	29.3 億円
当期利益 計(千円)		186,000	370,000	586,000

低熱膨張材料の市場は確実な拡大が見込まれる。
熱膨張の可変制御の市場は未開拓であり、市場規模も未知数。
(ナノテクノロジーの民生応用、宇宙向け光学&電気部品など)

低熱膨張材料の経済性の検討

(収益性試算、開発・生産投資とリスクへの見解)



原価に占める加工比率大。ニーズに応じた材料・プロセス開発が重要。

お問い合わせ先

松下電器産業株式会社
IPRオペレーションカンパニー ライセンスセンター
国重 秀則

〒540-6320 大阪府大阪市中央区
城見1丁目3番7号 松下IMPビル20階

Mail: kunishige.h@jp.panasonic.com
Tel: 06-6949-4525
Fax: 06-6949-4545

特許請求の範囲

【請求項1】 結晶構造が、化学式 $(RM)(QO_4)_3$ (ただし、RはZr, Hfまたはこれらの混合系で示される4価の金属元素、MはMg, Ca, Sr, Ba, Raまたはこれらの混合系で示される2価の金属元素、QはW, Moから選択される6価の金属元素、で定義される物質)で示される複合酸化物を含むことを特徴とする零熱膨張材料。

【請求項2】 RはZr, Hfまたはこれらを含む4価の金属元素、MはMg、QはW, Moから選択される6価の金属元素、であることを特徴とする請求項1記載の零熱膨張材料。

【請求項3】 RはHf、MはMg、QはW、であることを特徴とする請求項1記載の零熱膨張材料。

【請求項4】～【請求項7】(略)

高周波回路基板 / 高周波回路部品 / 精密機械部品 / 構造材料。

【請求項8】 負の熱膨張材料と正の熱膨張材料とを混合した後に焼成してなり、結晶構造が化学式 $(RM)(QO_4)_3$ (ただし、RはZr, Hfまたはこれらの混合系で示される4価の金属元素、MはMg, Ca, Sr, Ba, Raまたはこれらの混合系で示される2価の金属元素、QはWから選択される6価の金属元素、で定義される物質)で示される複合酸化物を含む零熱膨張材料の製造方法であって、

前記負の熱膨張材料は、化学式 RW_2O_8 (ただし、RはZr, Hfまたはこれらの混合系で示される4価の金属元素)で示される化合物を含む複合酸化物であり、前記正の熱膨張材料は、化学式 MWO_4 (ただし、MはMg, Ca, Sr, Ba, Raまたはこれらの混合系で示される2価の金属元素)である、零熱膨張材料の製造方法。

【請求項9】～【請求項11】(略)製造方法