

# 材 料

金属・電線材料

無機・セラミックス

有機材料・その他



図1 主蒸気隔離弁用ケーシングの外観

材料開発は、製品の開発に比べてともすれば第二義的に見られがちであったが、近年、斬新な新製品を開発するためには材料自体の革新が必要であるという認識が広く行きわたり、未来技術を担うものとして材料開発の重要性が改めて叫ばれるようになってきた。

材料と一口にいてもその範囲は極めて広いが、日立グループでもそれぞれの分野で新しい材料、新しい利用技術開発の取組みには極めて真剣である。限られた紙面内にその全般を述べることは難しいが、本章では最近の動向を中心にその活動の一端が紹介されている。

金属材料では、従来からの構造材としての性能の向上、すなわち、高強度、超耐熱、高耐食などの過酷条件下での使用に耐える材料が追求されるとともに、鋳造での凝固過程をコンピュータでシミュレーションすることによって、引け巣欠陥の発生しない凝固条件を求めるなどの新しい技術も開発されている。

新しい機能をもつ金属材料としては、超電導材料、アモルファス金属、等々があるが、本章では形状記憶合金を紹介した。変態温度の制御及び加工性の改善により、実用化への道が開かれた。

電線・ケーブル関係では、従来超高压ケーブル分野をほとんど独占してきたOFケーブルに代わるものとして、押し出し加工法による充実形ケーブルが開発されている。この形のケーブルはOFケーブルと異なって内油圧の問題がなく、高落差の水力発電所用などに最適のものであろう。伝送関係では光ファイバの実用化が急速に進みつつあり、更に新しいタイプのものとして、偏波面保存光ファイバも広い応用分野を開きつつある。

無機・セラミック材料は、構造材としてもまた機能材としても、材料革新の中心として近年特に注目を浴びている。本章に紹介した新しいシンチレータ結晶は、ポジトロンCTの機能を飛躍的に拡大するもので、材料開発のインパクトの大きさを示す好例といえよう。その他、半導体工業でシリコンの地位を脅かそうとするGaAs結晶、及び磁気バブル基材としてニーズの高いGGG結晶の大口徑、高品質化も、良質な材料の提供により、高性能の新製品開発につながるものである。セラミックスについては、本章では、高密度磁気ヘッド用のMnZnフェライトと、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 系の工具材を紹介したが、これらのほかにも、高熱伝導かつ電気絶縁性のSiCセラミックスの実用化をはじめ、各種の新しいセラミックスの開発が続けられている。

有機材料に対しても、エレクトロニクス関係を中心に多様なニーズがある。反り、ねじれなどが小さく寸法安定性の良いプリント配線板基材であるコンポジットMCL<sup>®</sup>、高耐湿、低応力のVLSI封止用レジンのほか、VLSIの製造に不可欠な耐ドライエッチ性を備えた高感度、高解像度のホトレジスト「レイキャストRD-2000N」などが開発され、電子機器の性能向上を支援している。

世界的な不況のもと、新製品開発のばねとなるべき新材料にかけられる期待はますます大である。

これにこたえる我々の責任は重いが、地道な絶えざる努力が必ず実を結ぶに違いない。

## 金属・電線材料

### 1,100MW原子力発電所

#### 主蒸気隔離弁用ケーシングの製造

原子力発電所向け主蒸気隔離弁用ケーシング(重量約3.1t、図1)8個が工場完成した。

材質は普通炭素鋼(ASME SA-216 Gr. WCB)製で、通商産業省告示及び省令、並びにASME Sec. II, III, V, IXの規定による製品である。全体積について放射線透過試験が適用されたため、製造に際しては引け巣欠陥を防止することを目的として、コンピュータによる凝固シミュレーション技法を鋳造方案に取り入れ、国内向けの厳しい要求品質に合致する製品を作ることができた。

## 沸騰水型原子炉用燃料サポートの製造

沸騰水型原子炉の炉心部には多数の精密鋳造品が使用されており、図2に示す燃料サポートもその一つで、このほど190個が完成した。

日立製作所では、これまでに多くの原子炉用精密鋳造品の製造実績があり、それらの蓄積された基礎技術を活用し、さらにASME(米国機械学会)から認定された原子力用重要機器の品質管理システム下で入念に製造された。

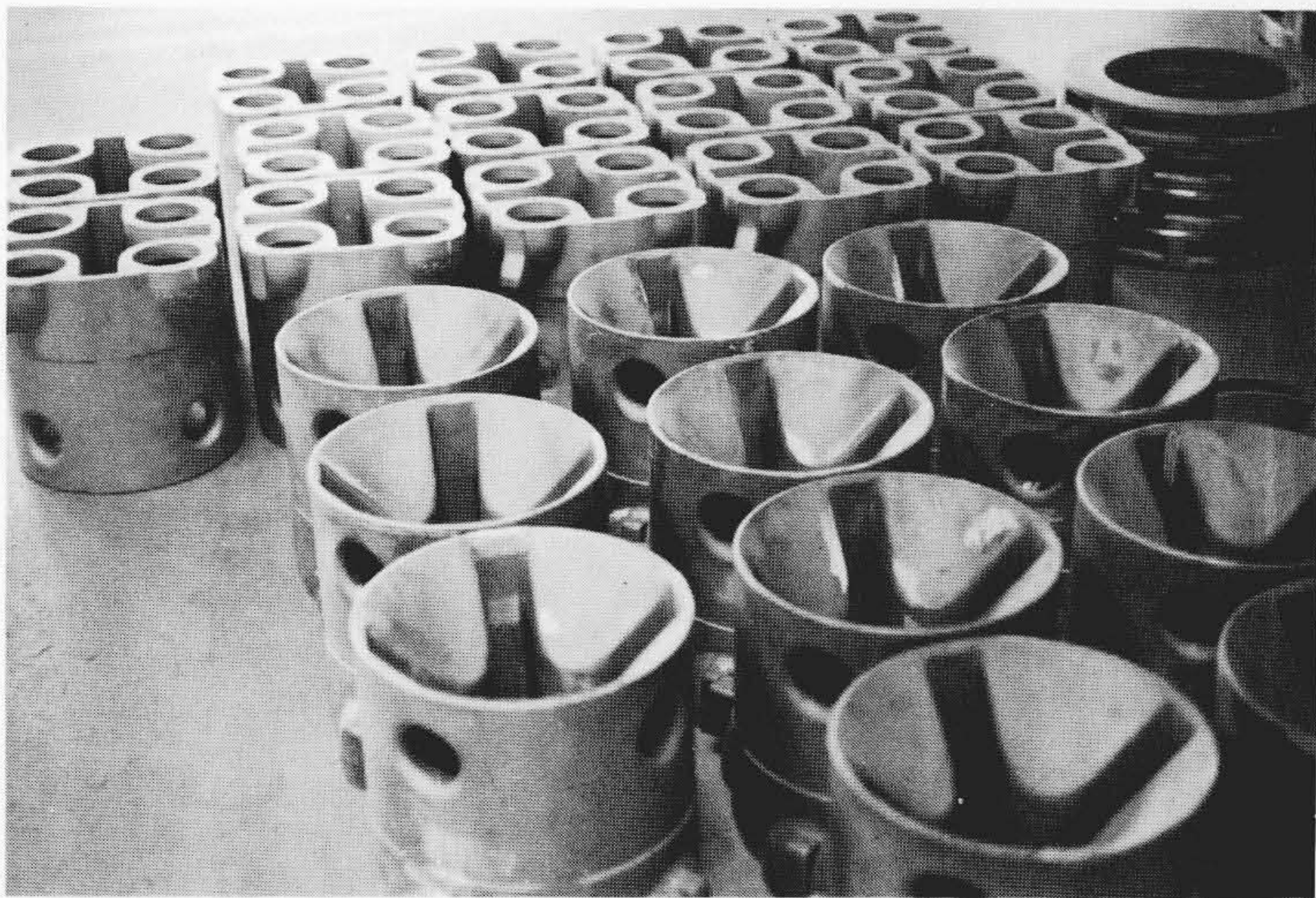


図2 沸騰水型原子炉用燃料サポート

## 高硬度・高耐摩耗補強ロールの製造

最近の熱延および冷延ミル用補強ロールは、圧延製品の高品質化および圧延条件の過酷化などから高硬度・高耐摩耗性を有するものが要求されている。

このニーズにこたえ新鋼種(FB-6)の無内孔一体式の高硬度・高耐摩耗補強ロールを開発し、これまでに36本のロールを製造し納入した。

ロールの熱処理は低周波誘導加熱法を適用するため、適正な残留応力を付与しており、耐摩耗性と同時に耐スポール性、耐割損性にも優れ、これまでに納入したロールの使用実績はいずれも好評を博している。

なお図3に胴径1,500mm級の硬化層カーブの一例を示す。

## 形状記憶合金の開発

日立金属株式会社では、形を記憶する合金として注目されているTi-Ni系形状記憶合金の開発に成功した。

形状記憶合金は変態点の制御および加工性に問題があったが、特殊な溶解および加工技術を駆使し問題点をほぼ解決した。表1にTi-Ni形状記憶合金の諸性質を示す。製品形状は標準φ0.2以上の線材および0.2t以上の板材が可能である。本合金の特長は、変態点温度を20℃幅で制御でき、また熱処理により全方位形状記憶合金も可能である。

なお開閉駆動機構をはじめ各種の電気機器への実用化を進めている。

図4  
500kV 1×2,000mm<sup>2</sup>  
アルミ被CVケーブル

表1 Ti-Ni形状記憶合金の諸性質

| 項目    | 性質                            |
|-------|-------------------------------|
| 密度    | 6.5 g/cm <sup>3</sup>         |
| 引張強さ  | 50~100 kg/mm <sup>2</sup>     |
| 伸び    | 15~35 %                       |
| 硬さ    | 200~400 Hv                    |
| 熱膨張係数 | 10×10 <sup>-6</sup> /℃        |
| 熱伝導度  | 0.5 cal/cm・℃・s                |
| 電気伝導度 | 50~100 μΩ・cm                  |
| 変態温度  | Ms: -40~+80℃<br>As: -20~+100℃ |

## 500kV CVケーブルの開発

500kV級CVケーブルの実用化を目指し、日立電線株式会社では500kV 1×2,000mm<sup>2</sup>アルミ被CVケーブルの開発に着手した(図4)。

CVケーブルはOFケーブルに比べると(1)保守が容易、(2)給油槽等の付帯設備が不要、(3)防災面で有利、(4)低損失である、などの利点があり、すでに275kV級にまで実用されている。

今回の試作ケーブルでは、これまでの数々の超高压CVケーブルの製造、納入経験と最近の製造技術の飛躍的向上をベースとして、35mmの絶縁厚を採用し

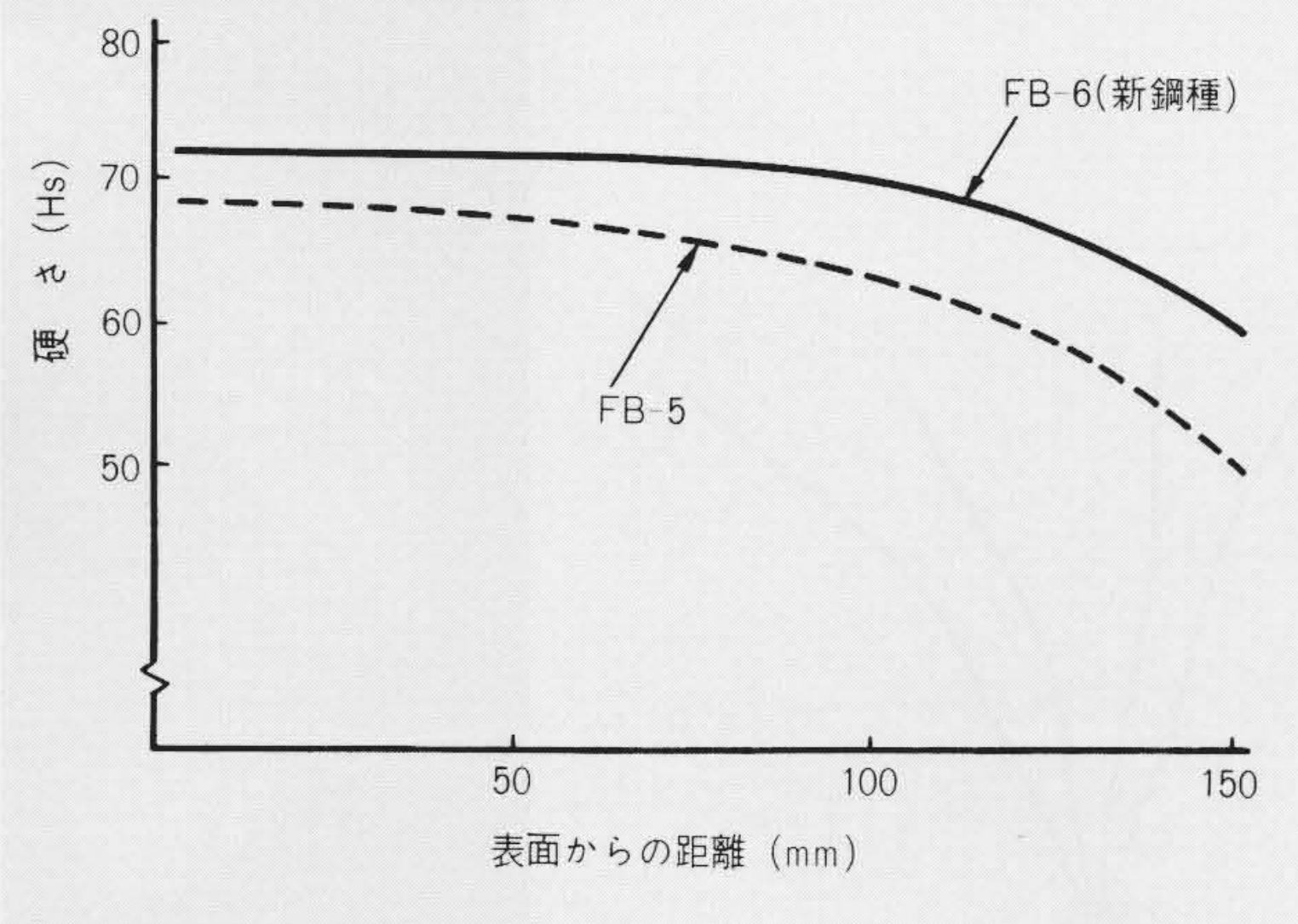
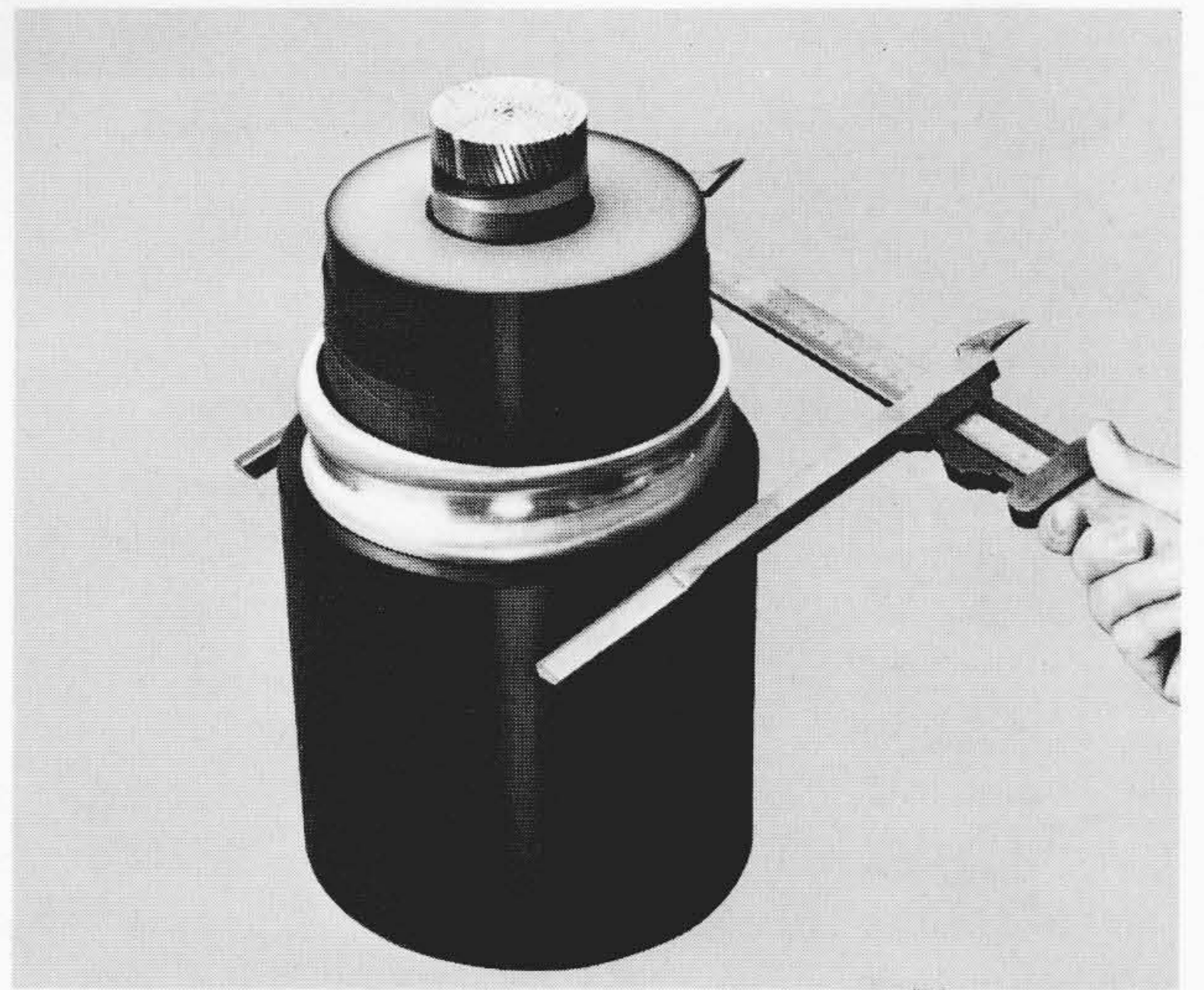


図3 硬化層カーブ



た。ケーブルの初期電気特性試験をすでに完了し、十分な絶縁強度を持つことを実証した。今後、長期安定性の検証を予定している。

## 光ファイバ複合架空地線の実用化

OPGW(光ファイバ複合架空地線)は雷妨害、電磁誘導をうけない光ファイバを内蔵させた架空地線で、送電分野で注目されている。日立電線株式会社は東京電力株式会社と数年にわたるOPGWの共同開発を行なってきたが、実線路への本格的採用の段階となった。

図5にOPGWの構造を示す。中心の硬アルミパイプ内に、耐熱光ファイバ4~6心を十分のたるみを持たせて封入し、その外側にAS線(アルミ被鋼線)をより合わせたものである。光ファイバは地線の広範囲の温度変化による伸縮に十分耐える構造になっている。とくに、内側のAS線は扇形導体とし、外側からの圧縮力が直接光ファイバに到達しない構造であり、また、AS素線のアルミ層は地線としての電流容量に応じて、アルミ厚さを任意に選択できる特長がある。一方、光ファイバ本体は耐

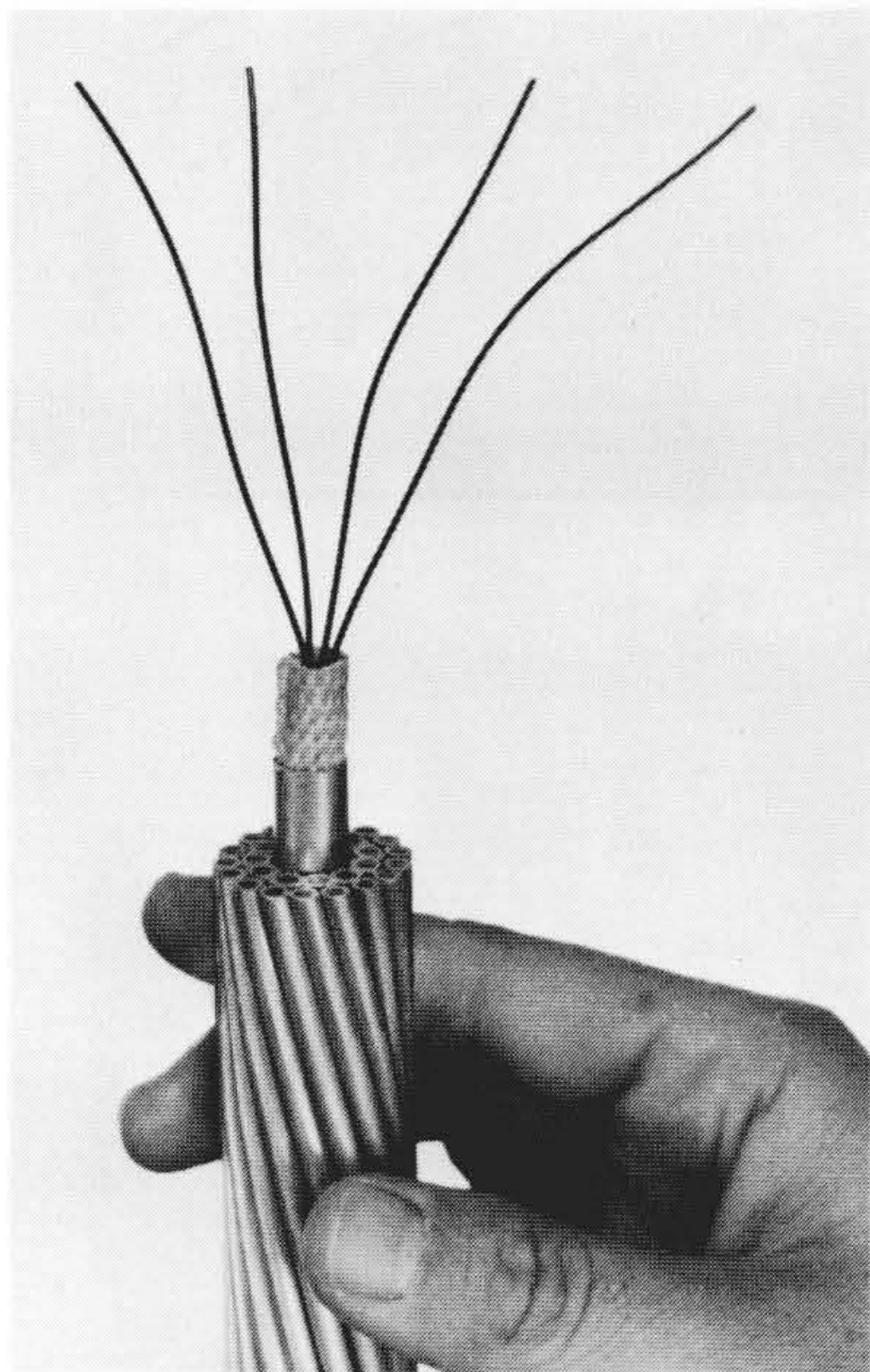


図5 光ファイバ複合架空地線の  
外観

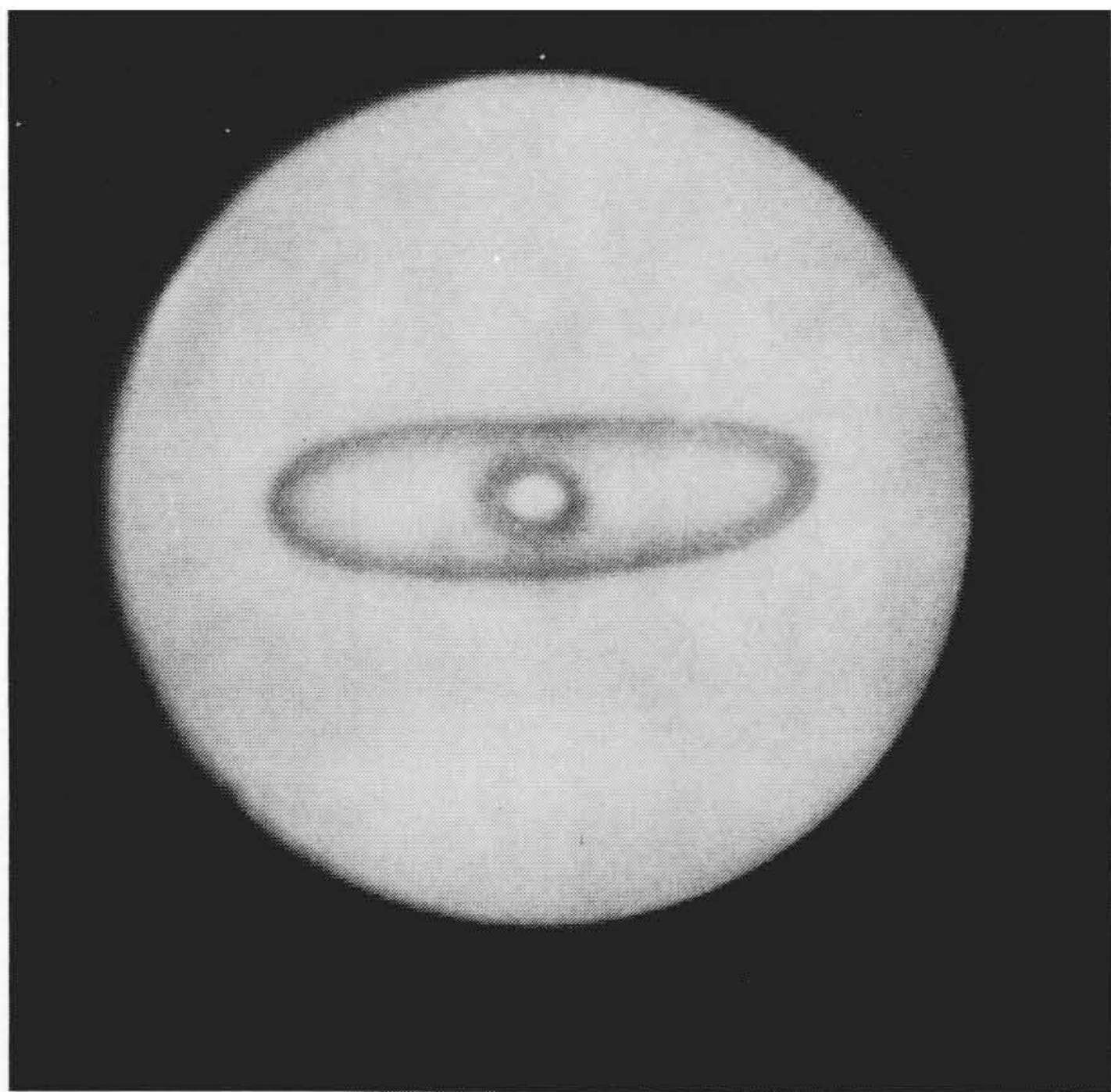


図6 偏波面保存光ファイバの断面図

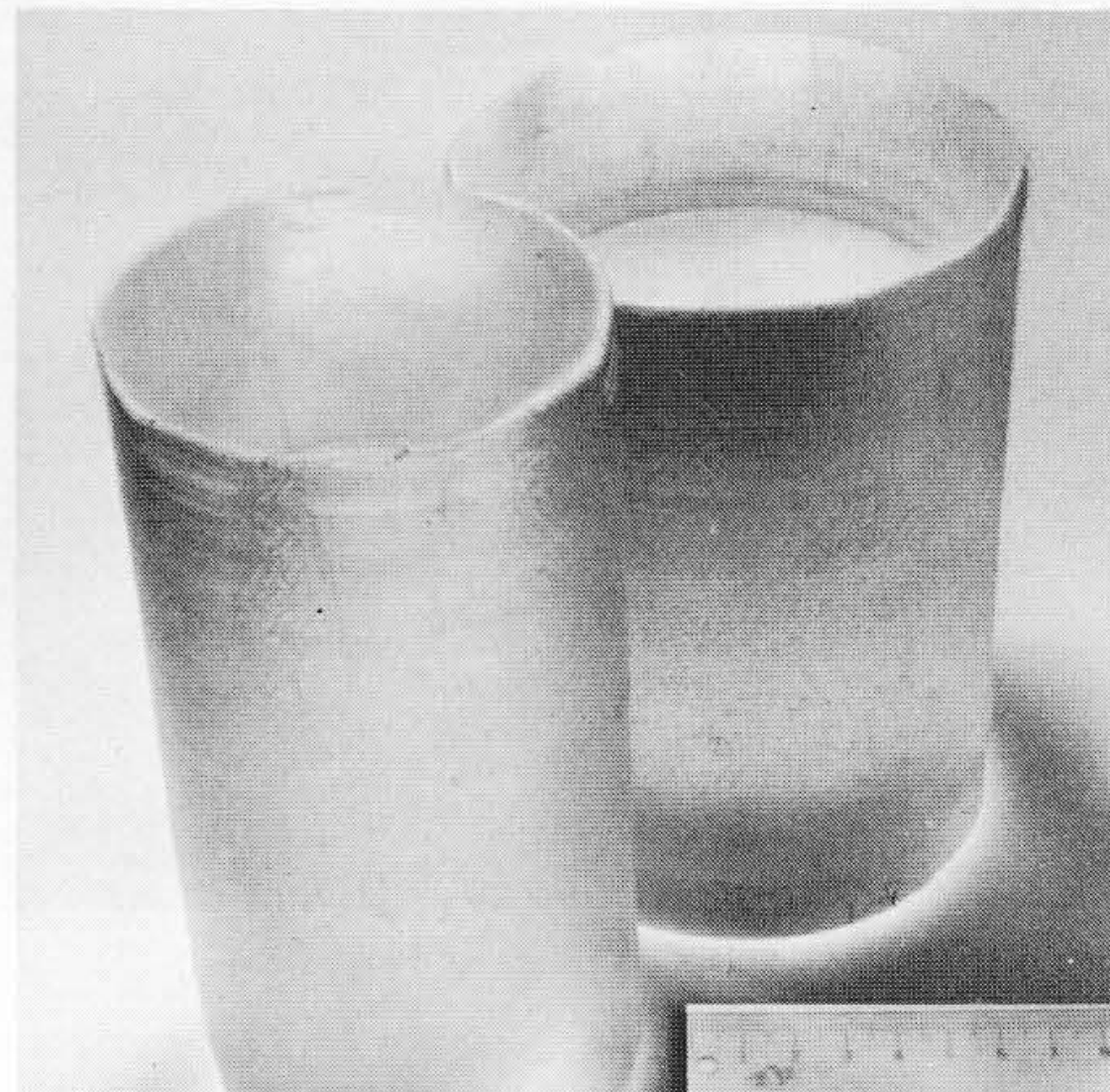


図7 直径3インチおよび4インチのGGG  
単結晶

熱性の改良により常時150℃、最高320℃までの温度で使用できる。なお、光ファイバは損失1dB/km以下、帯域600MHz・km以上(いずれも波長1.3μm)という優れた伝送特性をもっている。

### 偏波面保存光ファイバの開発

日立電線株式会社では、日立製作所と共同で、偏波面保存光ファイバを開発し、実用化を積極的に推進している(図6)。この光ファイバは光の偏光面を一定方向に保ちながら伝送できる特殊な構造の単一モード光ファイバである。すなわち、同心円状のコアとクラッドから成る光の導波部を中心に、その回りを楕円形のジャケット部と円形のサポートで囲んでコアにひずみを加えるひずみ印加部から成る構造となっている。波長1.3μmで、伝送損失5dB/km以下、ビート長10mm以下を含め短波長帯用、He-Neレーザ用の3種類を標準化している。

この光ファイバは従来の光の強弱信号のほか、光の位相、偏光の情報も安定に伝送できるので、計測への応用、偏波多重通信への応用、さらに新しい通信方式であるコヒーレント光通信の伝送路としての応用が期待されており、特性の一層の高性能化とファイバジャイロ等への応用開発を進めている。

## 無機・セラミックス

### ポジトロンCT用新シンチレータ結晶の開発

ポジトロンCT(Positron Computed Tomography)は、人体に投与した<sup>15</sup>Oや<sup>11</sup>Nなどの陽電子放出核種から発生する一対のγ線を検出して、生体の機能診断を行なう医療機器である。このγ線検出器には、現在、ゲルマニウム酸ビスマス(Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:BGO)単結晶シンチレータが広く使われている。BGOは表2に示すように、実効原子番号、密

度が大きく、空間分解能が優れたシンチレータで、核種の正確な位置を知るのに適している。しかし、BGOは蛍光減衰時間が長く、刻々と変化する核種の濃度や分布を検出し、動的診断を行なうのには適さない。そのため、蛍光減衰時間が短いシンチレータの開発が望まれていた。

蛍光体の研究結果、および高度な単結晶育成技術を基に、蛍光減衰時間が短いセリウム(Ce)を発光中心とするセリウム添加ケイ酸ガドリニウム(Ce:Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)単結晶シンチレータを新しく開発した。本シンチレータは蛍光減衰時間がBGOの $\frac{1}{5}$ (60ns)と短い、実効原子番号(59)、密度(6.7g/cm<sup>3</sup>)がともに大きい、蛍光強度がBGOの1.7倍大きい、さらに潮解性がないなどの特性を持った優れたシンチレータである。このシンチレータの開発により、ポジトロンCT開発ではBGOを使った静的診断に加えて、動的な診断が可能になる。また、本シンチレータの蛍光減衰時間が短いことを利用し、放射線検出器の校正を目的にした光パルサとしての応用も考えられる。

表2 ポジトロンCT用各種シンチレータの特性比較

| シンチレータ                                          | 実効原子番号 | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 蛍光減衰<br>時間(ns) | 蛍光強度<br>(対BGO比) | 潮 解 性 |
|-------------------------------------------------|--------|----------------------------|----------------|-----------------|-------|
| Ce:Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> *           | 59     | 6.7                        | 60             | 1.7             | なし    |
| Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> | 74     | 7.1                        | 300            | 1.0             | なし    |
| ZnWO <sub>4</sub>                               | 65     | 7.7                        | ~1,000         | 2.3             | なし    |
| NaI(Tl)                                         | 50     | 3.7                        | 250            | 7.1             | あり    |
| CsF                                             | 53     | 4.6                        | 5              | 0.5             | 顕著    |

\*組成 Ce<sub>0.91</sub>Gd<sub>1.99</sub>SiO<sub>5</sub>

### 直径4インチGGG単結晶の開発

GGGは化学式Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>で表わされる単結晶であり、大容量で耐環境性に優れたメモリである磁気バルブ素子の基板として使われる。素子のコスト低減のため結晶の大形化が望まれていたが、今回、これまで蓄えてきた多くの

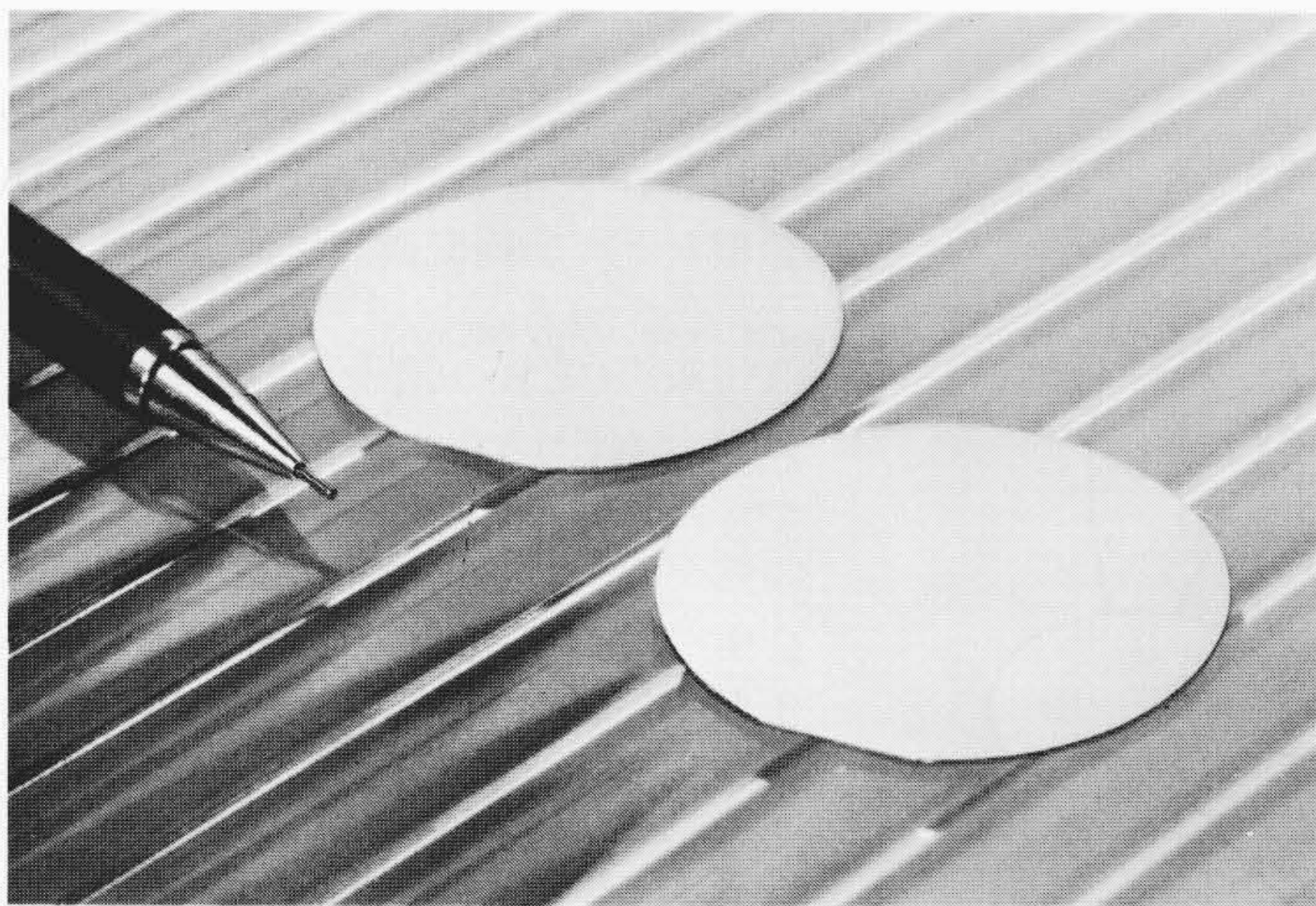


図8 直径2インチ半絶縁性ガリウムヒ素基板

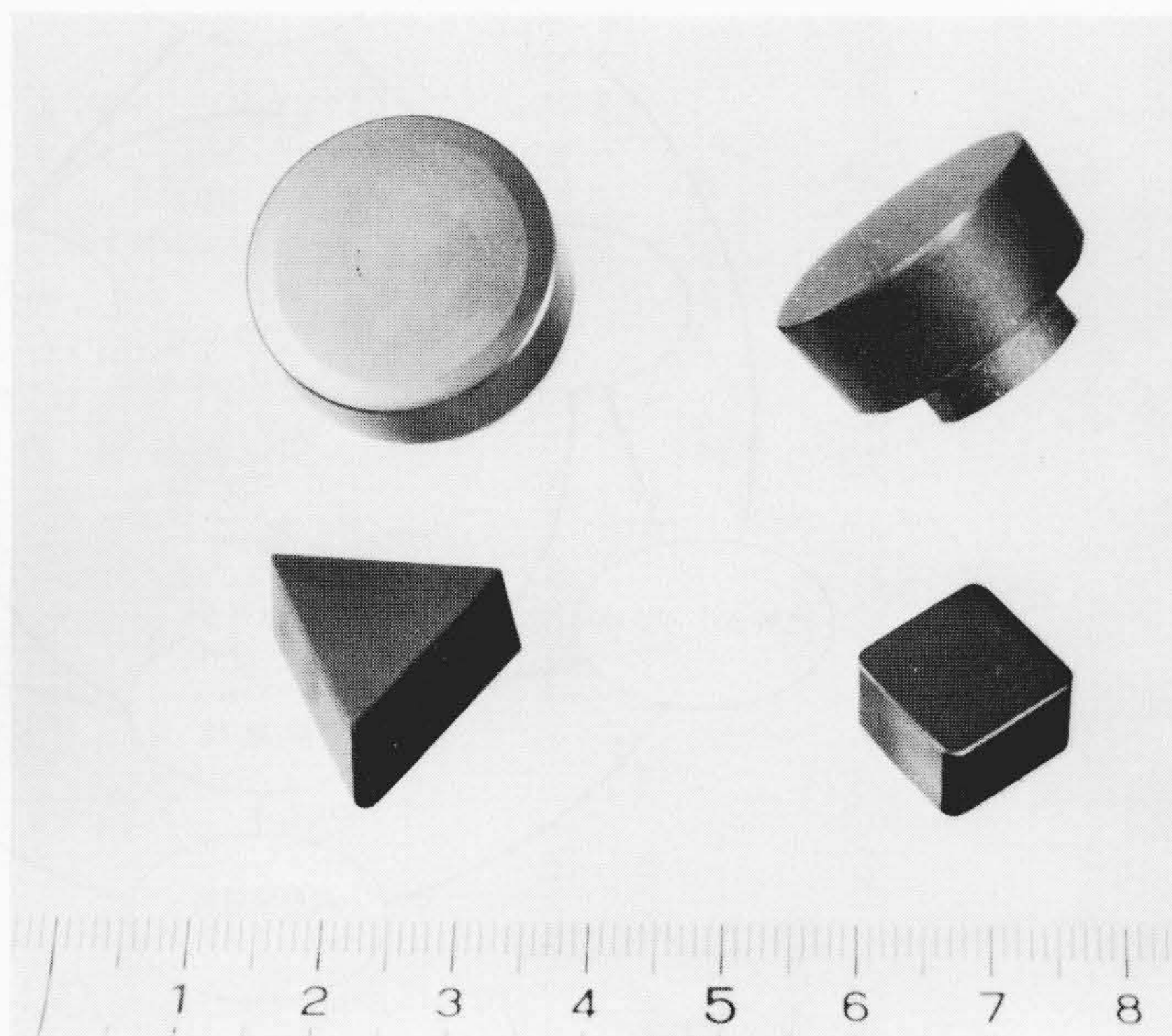


図9 開発セラミック工具の試作品

ノウハウを、独自に開発したマイクロコンピュータ制御システムに組み込むことにより、転位や介在物などの結晶欠陥が $0.05$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下と極めて少なく、かつ加工精度も良い4インチGGG単結晶ウェアを工業的に製造することに成功した(図7)。

### 半絶縁性ガリウムヒ素基板の開発

化合物半導体の中でもガリウムヒ素(GaAs)半導体素子は高速性、低消費電力、高周波領域での低雑音性に優れているなどから、飛躍的に用途が拡大しつつある。日立電線株式会社では、高周波用電界効果形トランジスタ、あるいは高速ICに用いられる高純度の半絶縁性ガリウムヒ素基板を開発した(図8)。このガリウムヒ素基板は、高圧引上げ法によって製造される高品質アンドープ結晶であり、エピタキシャル

層を用いない直接イオン打込み法での素子製造に適している。また、アンドープで半絶縁性をもつため、熱処理での特性変化が少なく安定していることから、素子製造の量産制、低コストの面で大いに期待されている。

### 磁気ヘッド用Mn-Znフェライトの開発

コンピュータ用磁気ヘッドは、年々記録密度の向上に伴い、高磁束密度と狭トラック加工に耐えられる特性を兼ね備えたものが要求される。日立金属株式会社で、最近開発した高密度Mn-Znフェライト(表3)は、リジッドディスクおよびフロッピーディスク用として優れた材料であり、磁気ヘッドチップとして内外の顧客に提供されている。

本開発材の特長は、 $5,000\text{G}$ 以上の $B_{10}$ と、高周波域までフラットな透磁率

の周波数特性と結晶粒子を $10\mu\text{m}$ 以下に制御し、これまで難点とされていた欠け特性を大幅に改善して、超精密加工が可能になった。

### セラミック工具の開発

加工能率向上のため、特に材料強度の大きい難削材の切削速度の高速化が望まれている。こうした要求に応じられる工具材料として $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC系複合材料が実用されているが、耐摩耗性および耐欠損性の点で、より高性能材料の出現が期待されている。

日立金属株式会社では、TiCよりも硬く、かつ耐熱衝撃性に優れる $\text{TiB}_2$ を使った $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiB}_2$ 系新工具材料を開発した。この系は、本来難焼結性ではあるが、高密度でかつ微細結晶粒としたことが特長である。実際に図9に示す工具形状に加工し、熱処理をほどこした高硬度鋼の切削試験を行なった結果、現用工具材料よりも工具寿命を長くすることができた。他の難削材用の切削工具としても、その特長を発揮するものと考えられる。

表3 高密度Mn-Znフェライトの諸特性

| 材 質   | 初 透 磁 率                           |                                     |              |              | 磁束密度<br>$B_{10}(\text{G})$                     | 保 磁 力<br>$H_c(\text{Oe})$   |
|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|------------------------------------------------|-----------------------------|
|       | 0.1MHz                            | 0.5MHz                              | 1.0MHz       | 5.0MHz       |                                                |                             |
| MFH-4 | $>4,500$                          | $>4,000$                            | $>2,500$     | $>650$       | $>4,200$                                       | $<0.12$                     |
| MFH-5 | $>2,700$                          | $>2,700$                            | $>2,200$     | $>850$       | $>5,000$                                       | $<0.18$                     |
| 材 質   | キュリー温度<br>$T_c(^{\circ}\text{C})$ | 比 抵 抗<br>( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) | 空 孔 率<br>(%) | ビッカース<br>硬 度 | 熱膨張係数<br>( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) | 平均結晶<br>粒径( $\mu\text{m}$ ) |
| MFH-4 | 130                               | 10                                  | 0.1          | 650          | 110                                            | 10                          |
| MFH-5 | 170                               | 10                                  | 0.1          | 650          | 115                                            | 10                          |

## 有機材料・その他

### 新規コンポジットMCL® “MCL-E-688”の開発

コンポジットMCL®(NEMAグレード:CEM-3)は、表面がガラス布、心材がガラス不織布から成る基材にエポ

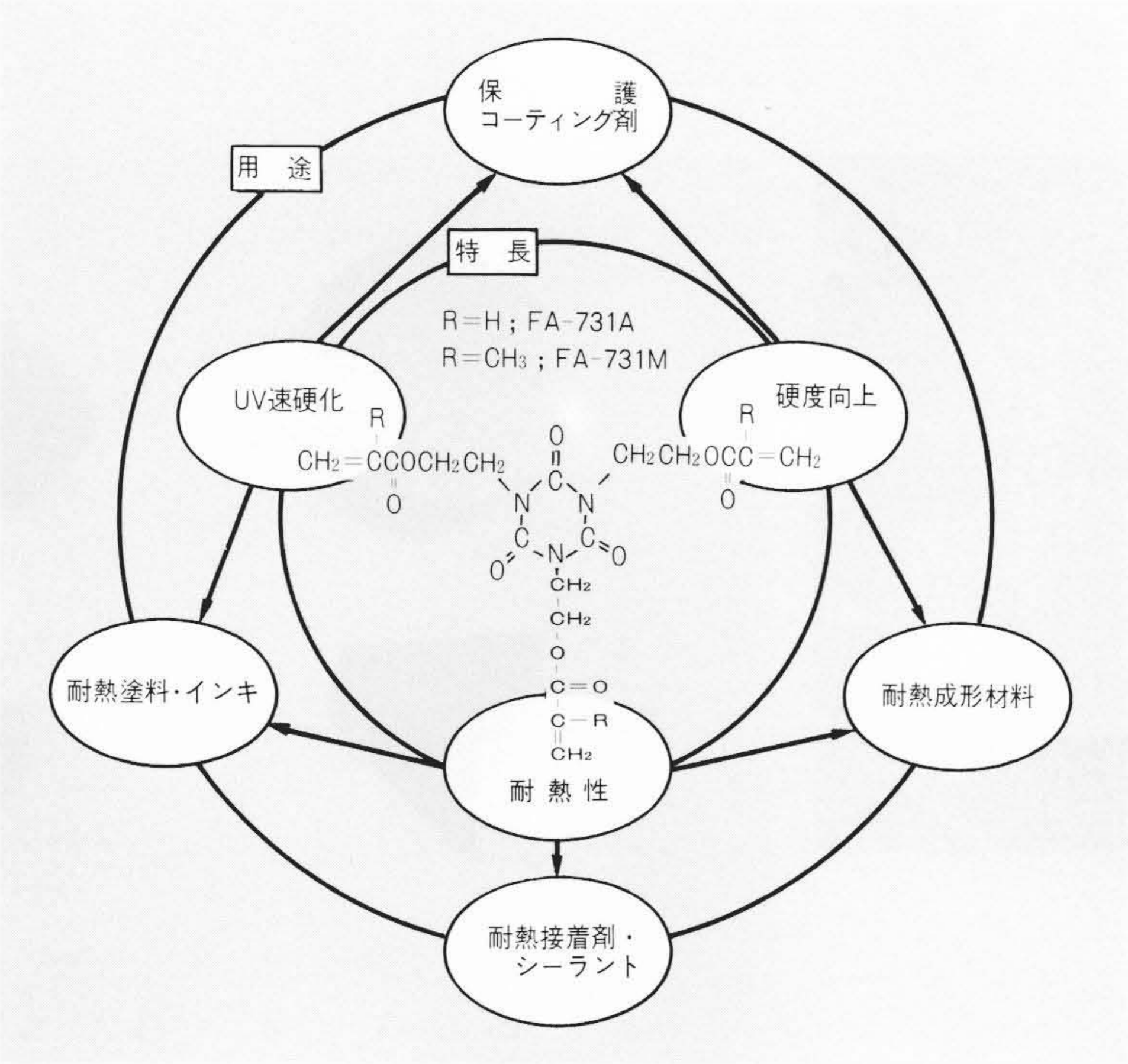


図10 FA-731A, FA-731Mの特長と用途

表 4 コンポジットMCL®の特性

| 項 目             |                  | 単 位                 | 新規CEM-3<br>(MCL-E-688) | 市 販<br>CEM-3         | ガラス布エポキシ<br>(FR-4)   |       |
|-----------------|------------------|---------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-------|
| はんだ耐熱性(260℃)    |                  | 秒                   | >300                   | 180                  | >300                 |       |
| 曲 げ 強 さ         | 縦                | kgf/mm <sup>2</sup> | 40                     | 40                   | 55                   |       |
|                 | 横                |                     | 30                     | 30                   | 45                   |       |
| 引きはがし強さ         |                  | kgf/cm              | 2.0                    | 2.0                  | 2.0                  |       |
| 絶 縁 抵 抗(煮沸後)    |                  | Ω                   | 1.5×10 <sup>13</sup>   | 3.0×10 <sup>12</sup> | 2.5×10 <sup>13</sup> |       |
| 誘 電 率<br>(1MHz) |                  | 常 態                 | —                      | 4.3                  | 4.7                  | 4.7   |
|                 |                  | 吸水後                 |                        | 4.3                  | 4.7                  | 4.7   |
| 寸法変化            | 140℃, 30分<br>加熱後 | 縦                   | %                      | 0.015                | 0.030                | 0.010 |
|                 |                  | 横                   |                        | 0.025                | 0.040                | 0.025 |
|                 | ソルダー<br>コーター後    | 縦                   |                        | 0.020                | 0.040                | 0.020 |
|                 |                  | 横                   |                        | 0.045                | 0.060                | 0.045 |
| 反 り ・<br>ね じ れ  | 140℃, 30分加熱後     |                     | %                      | 0.23                 | 0.33                 | 0.20  |
|                 | ソルダーコーター後        |                     |                        | 0.48                 | 1.78                 | 0.40  |
| 耐 燃 性(UL-94)    |                  | —                   | V-0                    | V-0                  | V-0                  |       |
| ドリル加工性          |                  | —                   | 良好                     | 良好                   | 良好                   |       |
| 打 抜 加 工 性       |                  | —                   | 良好                     | 良好                   | 不適                   |       |

表 5 高耐湿性低応力封止用成形材料の特性

| 材 料                                   |                              | CEL-F-707BK-I<br>(従来材料) | CEL-F-757PH<br>(開発材料) | CEL-4000<br>(開発材料) |
|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| 特 性                                   |                              |                         |                       |                    |
| 熱 応 力 (kg/mm <sup>2</sup> )           |                              | —0.80                   | —0.43                 | —0.35              |
| ガラス転移温度 (℃)                           |                              | 155                     | 155                   | 160                |
| 線 膨 脹 係 数 (×10 <sup>-5</sup> /℃)      |                              | 2.1                     | 1.9                   | 2.1                |
| 曲 げ 弾 性 率 (kg/mm <sup>2</sup> )       |                              | 1,100                   | 1,300                 | 900                |
| 体 積 抵 抗 率<br>(Ω・cm)                   | 100℃                         | 1×10 <sup>15</sup>      | 1×10 <sup>15</sup>    | 1×10 <sup>15</sup> |
|                                       | プレッシャ クッカ テスト100h後           | 1×10 <sup>15</sup>      | 3×10 <sup>15</sup>    | 2×10 <sup>15</sup> |
| 接 着 力 (対4.2アロイ) (kg/cm <sup>2</sup> ) |                              | 2.2                     | 3.2                   | 3.0                |
| 耐湿性<br>PCT 1000h後の<br>AI断線不良率(%)      | DIP形16ピン<br>(テストチップ 7mm×4mm) | 10~20                   | 0                     | 0                  |
|                                       | FP形54ピン<br>(テストチップ 5mm×5mm)  | 20~30                   | 0                     | 0                  |
| 耐 熱 衝 撃 性 -55~150℃ (∞) *              |                              | 100                     | 200                   | 400                |
| 抽出水<br>特 性                            | pH                           | 4.8                     | 5.1                   | 5.0                |
|                                       | 電 気 伝 導 度 (μS/cm)            | 72                      | 45                    | 48                 |

注：\* 54ピンフラットパッケージ(2mmt), チップサイズ 6mm×6mm

キシ樹脂を結合剤として、その片面又は両面に銅はくを張り合わせた銅張積層板であり、電子チューナー、VTR、OA機器などの印刷配線板に使用されている。

市販のCEM-3は、ガラス布エポキシMCL®(NEMAグレード：FR-4)に比べ、寸法安定性、反り・ねじれなどに問題があった。そこで日立化成工業株式会社では、これら問題点を解決したCEM-3(MCL-E-688)を開発した(表4)。主な特長は、(1)加熱冷却後の寸法変化が小さい、(2)反り・ねじれが小さい、(3)スリーホール信頼性が高い、(4)打抜加工性が優れている。などである。

耐熱性アクリレート“FA-731A”，“FA-731M”の開発

近年、電気機器、自動車部品などに使用される合成樹脂材料は、耐熱性および表面の耐傷性の向上が要求されている。一方作業環境及び省エネルギーの観点から、無溶剤化及びUVキュア化への動きが強まっており、これに適した材料として、多官能アクリレートモノマへの関心が増大している。

日立化成工業株式会社が開発したFA-731A及びFA-731Mは、従来のアクリレートモノマにはない優れた耐熱性をもち、更にUV速硬化性と硬化物の硬度が抜群であるという特長を備えている(図10)。これらの特長を活用して、FA-731A及びFA-731Mは、UV硬化成分として耐熱塗料・インキ、保護コーティング剤、樹脂改質剤として耐熱成形材料、耐熱接着剤・シーラントなどへの応用分野が開拓されている。

高耐湿性低応力封止用成形材料の開発

1 チップマイクロコンピュータ、メモリなどのVLSIには素子の大型化、パッケージの薄形化、小形化に伴い、一段と高耐湿性で熱応力の小さい封止材が要求される。そこで素材の純度と接着性の面から従来の3倍以上の高耐湿性化を図り、耐熱性を低下させずに1/2以下に低応力化する手法を見だし、日立化成工業株式会社では新たにCEL-F-757PH, CEL-4000を開発した。前者は低膨脹タイプであり、後者は海島構造をもつ低弾性率タイプである。開発材料の特性を表5に示す。64k、256kメモリなどVLSI用材料として有望である。