

Professional Report**微細組織を制御した高機能材料の開発状況**

Recent Developments of High-functional Materials by Micro Structural Control

青山 正義 Seigi Aoyama

銅系・アルミニウム系材料を主力とする非鉄金属材料は、優れた導電性と熱伝導性を特徴としている。これらの材料を基盤とした技術の重要性は、電線材料ばかりでなく自動車関連、交通関連、情報メディア関連などの導電、放熱部品材料においても強く認識されている。日立電線株式会社は、銅、アルミニウムを主体とした純金属、それらの合金、そして複合材へとその機能を高め、さらには接続材料技術を加え、進化する製品に対応した材料開発を進めてきた。特に、非鉄金属材料の微細組織の制御を利用した希薄合金線製造技術や複合化製造技術開発を進めてきた。ここでは、微細組織制御の視点から進めた技術開発の流れの概略を紹介するとともに、最近の代表的な幾つかの素材開発の具体例について述べる。

青山 正義
1978年日立電線株式会社入社
技術本部 技術研究所 所属
現在、エレクトロニクス材料の研究開発・企画に従事
日本金属学会会員
工学博士

**1 はじめに**

エネルギーの送配電や情報メディアを支える材料としては、ラージスケールの長距離伝送からスモールスケールの高速伝送に至るまで、広範囲に導電材料が使われている¹⁾。また、地球環境保護の考え方が浸透してきており、環境に配慮しながら材料を開発し使用していく段階に入っている。市場の要望は、環境への配慮の下でのダウンサイジングや経済性にメリットのある製品開発にある。ここに述べるような導電材料分野においても、これらの背景を考慮しつつ、直面する問題を技術的に打破し、将来に備えるために、最新分析技術の利用による新しい現象の発見や古い技術のリニューアル、ナノからマイクロオーダーの解析により、各現象のキャラクタリゼーションを進め、現象や技術を普遍化していくことが重要である。そして、これらの要素技術を有機的につなぎ、次の研究および製品開発に役立てたいと考えている。現在までに製造プロセス開発を基軸にして、微量元素の添加と

微細組織制御を主体に材料開発を進めてきたので²⁾、ここでは、これらを微細組織の制御の視点から紹介し、社会情勢の動きに合わせて、今後の展望についても述べる。

2 開発コンセプト**2.1 非鉄金属材料の機能拡大の方法**

銅・アルミ系導電材料を取り巻く環境としては、信号を伝達する役目の情報通信分野と、電力給配電にかかわる電力輸送分野が挙げられる。情報通信分野では、電子機器内配線、実装部品、ノート型パソコン、携帯電話、プリンタなどの工業製品がある。電力輸送分野では、自動車用の導電材料、電池用給電材料、電車線用給電材料とそれらの関連部品などがある。最近の市場のトレンドとして、より細いもの、より薄いもの、そして経済性に優れるものへの要望がある。これらの工業製品の発展に新しい素材が果たしている役割は大きい。特に近年、素材や部材の非鉛化やリサイクルなど、環境配慮をカバー

する技術と高品質で経済性に優れた素材製造の技術が望まれている。これを踏まえた開発の基本的考え方は重要であり、「非鉄金属材料の機能拡大の方法」として図1に示す。基本的な特性である導電性と熱伝導性の追求による高機能化を訴求点として、銅などの純金属をはじめとして、微量元素添加で機能を高める合金材料、そしてさらなる機能を付加した線材や板材などの複合材料の研究開発を進めている。特に、経済性のある製造プロセス技術開発をベースにおいて、研究開発を進めようと考え、微量元素の制御技術と固溶、析出現象などを含む

組織制御を利用したppm～数%の極微量から希薄濃度の合金線製造技術、めっき、拡散および原子配向などを応用した複合化製造技術開発を進めてきた。めっきに関しては、環境対応素材開発の重要性が増しており、鉛フリーはんだの積極採用や錫（すず）めっきの表面組織制御技術開発を進めている。ここでは、材料開発の代表例を掲げながら解説する。

2.2 微細組織制御技術

非鉄金属材料の特徴は、導電性と熱伝導性にあるが、工業製品として使われるためには機械的強度も必要となる。銅やアルミニウムの強度向上方法は、古くから行われており、一般的に次のようなものがある³⁾。

- (1) 加工硬化による強化（原子欠陥の導入）
- (2) 結晶粒微細化による強化（結晶粒界抵抗の導入）
- (3) 合金元素による固溶強化〔結晶内への歪（ひずみ）導入〕
- (4) 熱処理による合金元素の析出強化（結晶内へ歪導入）
- (5) 粒子の分散による強化（結晶粒界抵抗の導入）など。

配線材料として使われる導電線の必要特性として、高い導電性があるが、純銅や純アルミニウムに微量でも元素を添加すると強度は上がるが導電性が低くなる。そこで、添加する元素量を低く抑えつつ、導電性と強度を両立させることが必要となる。これが導電材料として希薄な濃度の元素を含む合金の開発が必要な理由である。

希薄合金には、添加する金属元素に制限があるので、

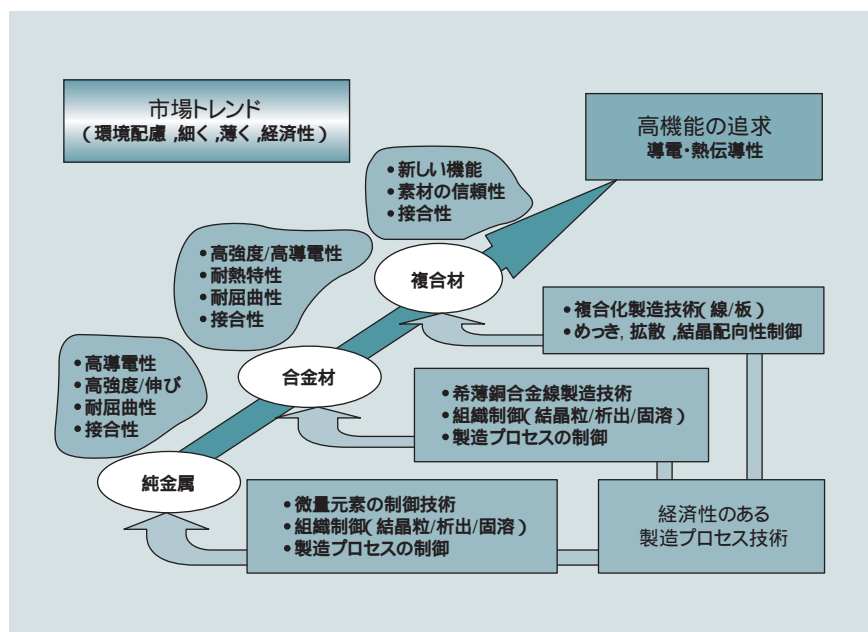


図1 非鉄金属材料の機能拡大の方法

導電性や熱伝導性を備えた高機能化の追求を訴求点として、製造プロセス開発を基軸にしつつ、銅などの純金属、微量元素添加で機能を高める合金材料、さらなる機能を付加した複合材料の研究開発を進めている。

必然的に、(1) 加工硬化、(2) 結晶微細化、(3) 固溶強化などを併用した製品開発が必要である。

一方、高導電率の配線材料のほかに、導電性は備えながらも強度、加工性、放熱性など、他の特定の特性向上への要望が高い材料や幾つかの特性を兼ね備えた材料の開発の要望もある。研究開発には各種の強化機構を組み合わせた強化策も大切であり、適用した微細組織制御要素技術の代表的な例として、3種類の代表的強度向上方法をモデル的に図2に示す。(a)は、添加元素固溶型に関するものである。希薄銅合金では、元素添加により、添加元素の固溶による強化ばかりでなく、結晶粒サイズも同時に小さくなるので結晶微細化による強化を図るこ

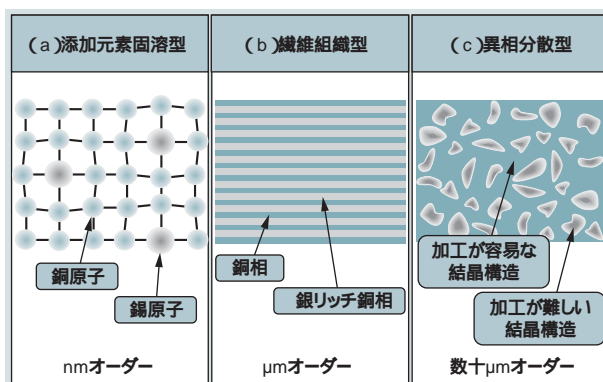


図2 非鉄金属材料の微細組織制御技術

開発に用いた組織制御技術の例として、代表的な3種類の強度向上法をモデル的に示す。(a)は添加元素を固溶させる固溶強化型、(b)は繊維組織型、(c)は異相分散型の金属組織をモデル的に示したものである。nmオーダーから数十μmオーダーの範囲の組織制御で、材料の強化は図れる。

とができる。(b)は、繊維組織型強化材の組織を示したものである。伸線加工の後、長手方向に伸びた繊維状の相から成る材料が形成され、繊維間サイズが狭くなり、強度が高くなる。(c)は、異相分散型の結晶構造制御強化材の金属組織を示したものであり、硬質材料を軟らかい材料で囲む構造や多相混在構造にして、強度面の欠点を克服できる。

純金属，合金，複合材の順に開発例について以下に述べる。

3 微細組織を制御した高機能材料の開発例²⁾

3.1 純金属系および希薄合金系導電材料

工業的に使われる導電材料としては、電流を流しやすい高い導電率と機械的特性である引張り強さを兼ね備えた銅系，アルミニウム系材料が望まれている。強度を高めるために元素を添加すると導電率が低下するので、導電率と引張り強さの間にはトレードオフの関係がある。これを打破するために、積極的な研究開発が行われている。以上述べた二つの尺度で、すでに開発した代表的な純銅系および銅合金系導電線の導電率と引張り強さの関係例を図3に示す。現在、電子機器用導電線などのマイクロサイズのものから電車線向けトロリ線などのマクロサイズのものまで広い範囲の導電線が使われている。これらの導電線は、元素添加や熱処理と加工などの工夫により、その特性を引き出している。添加元素の選定については、環境対応への配慮をしつつ経済性を含めた資源問題を意識して研究開発を進めている。すでに、高導電率のタイプの素材として、主にCu-Sn系をベースにした

導電材料〔図2(a)参照〕とCu-Ag系をベースにした導電材料〔図2(b)参照〕の開発を進めてきた。高導電性Cu-Sn系導電線としては、広範囲のサイズで使用できるものであり、細サイズでも特性の安定している数十ppmのSnを含む高信頼性銅線(HIRC)，純銅レベルの導電率を持ち耐力などの機械的特性に優れた数百ppmのSnと、一部をMgで置き換えた希薄銅合金線(HSG Alloy)，強度と屈曲特性に優れた数千ppmのSnを含むSN合金線(SN Alloy)，Snの一部をInで置き換えたNN合金線(NN Alloy)⁴⁾や結晶微細化技術を用いて強度と導電率を高めたSNN合金線(SNN Alloy)がある。

最近では、特に細径サイズの導電線が望まれているが、この場合、細径化に伴い電気抵抗が高くなるので、素材側で導電率を高める工夫が必要となる。このようなニーズに応えた素材として、Cu-Ag系導電線のS-MF-AG合金線(S-MF-AG Alloy)がある。

また、導電率と引張り強さばかりでなく伸びの必要な要求もあり、三つの特性にバランスの取れた導電線の開発も行い、高い導電率に特徴を持つCu-Zr(ZR)系合金線、並びに強度、伸び、導電率の3種の特性に関してバランスのよい半硬質SN合金線(1/2SN)，半硬質NN合金線(1/2NN)も合わせて開発した。

一方では、銅系導電線に合わせて、軽量化のニーズに応えるため結晶を微細化したAl-Fe-Zr系の軟質型の高導電率アルミ系導電線(AFZ Alloy)についても開発した。最近のトピックスに関して以下に述べる。

3.2 繊維組織化した銅合金系導電材料

繊維組織化した銅合金系導電材料は、古くから研究され^{5), 6)}最近では、特殊な熱処理による特性向上の検討も行われている⁷⁾。ここでは、細サイズを対象にして、長手方向の均質性や品質の安定した極細銅合金線の開発を進めた。このような繊維組織合金の例〔図2(b)参照〕として、Cu-Ag-Mg合金線に関して、鑄造時の微細組織と冷間伸線後の繊維状の組織を示した。ビームを絞った特殊な条件の下、測定したオージェ分光分析〔AES(Auger Electron Spectroscopy)分析〕結果を示したが、約80 nmの周期でAgリッチ微細組織相が存在することがわかる(図4参照)。このCu-Ag系では、強度は得やすいが導電率が十分でないので、より低いAgの濃度の組成において強度と導電率の両立を検討し、直径13 μmにて引張り強さ950 MPa、導電率86% IACS(International Annealed Copper Standard)を備えた極細導電線の製造技術を確立した(図5参照)。

これら開発した導電線を用いて製造した極細同軸ケーブルを医療用超音波プローブケーブルへ適用した(図6

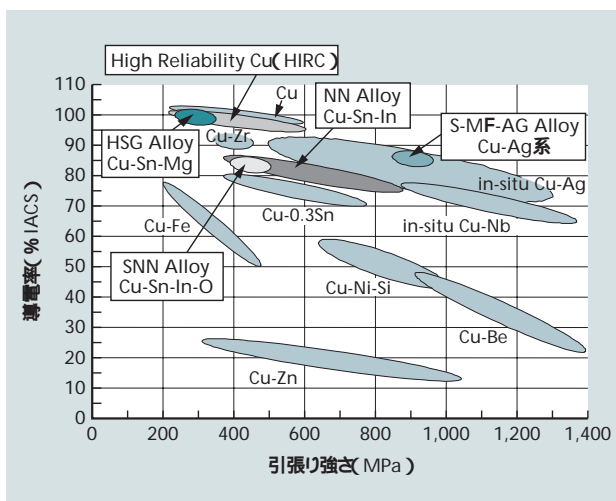


図3 純銅系および銅合金系導電線の導電率と引張り強さ

導電材料としては、電流を流しやすい高い導電率と機械的特性である引張り強度を兼ね備えた導電材料が望ましい。この二つの特性はトレードオフの関係にある。高性能材料の代表例として、S-MF-AG Alloyがある。

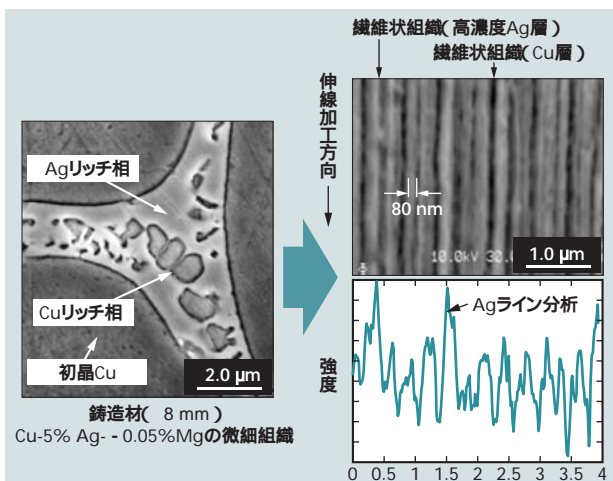


図4 繊維組織を制御した極細合金線の例
細サイズの線材（40 μ m）に加工するとAg濃度が高い相が繊維状に伸びた微細組織を形成し、強度が向上する。

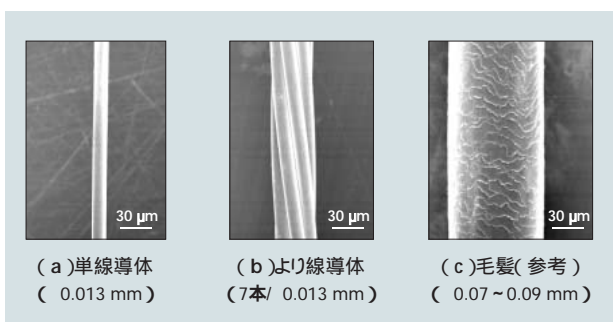


図5 超極細導電線の開発例
直径13 μ mの導電線単線およびそのより線を、毛髪と比較して示す。そのサイズの細さが理解できる。

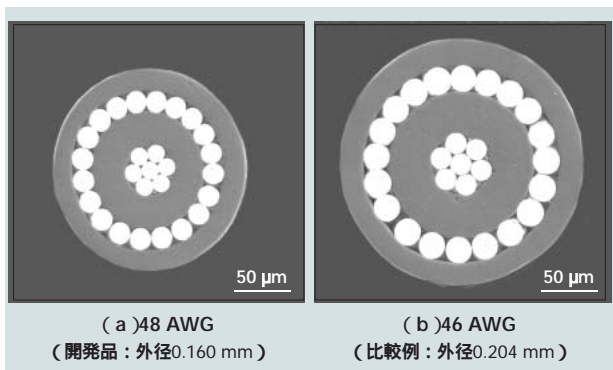


図6 超極細導電線の径同軸ケーブルへの応用例
医療用超音波プローブケーブル用の極細同軸ケーブルとして、直径13 μ mの導電線を用いることで従来品よりも大幅にケーブル外径を小さくすることができる。

参照) これらの医療用製品のサイズや用途に応じて、所望の機械的性質と電気的性質を合わせ持つ極細導電線を選ぶことができる。

3.3 結晶構造や組織を制御した複合材料²⁾

3.3.1 微細組織を制御した放電加工用電極線

機械加工が難しい材料加工法としてばかりでなく機械加工に代わる加工法としても、放電加工技術の発展は著

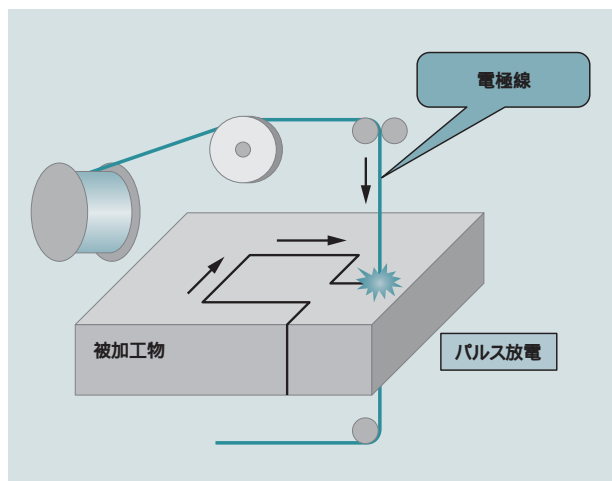
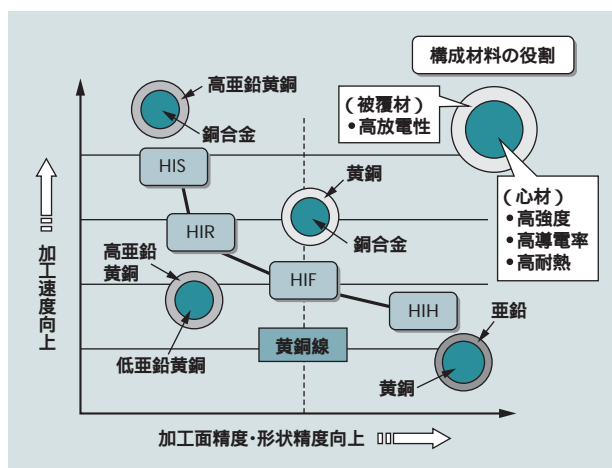


図7 電極線による放電加工方法
電極線と被加工物の間のパルス放電を利用しつつ、糸鋸のように精密加工する加工方法である。



注：略語説明 HIS (High Sonic), HIR (High Real), HIF (High Falcon), HIH (High Hawk)

図8 開発した各種電極線のラインアップ
開発した各種電極線は、被加工物の加工精度・形状精度と加工速度の関係図に位置づけられる。

しい。電極線を用いた放電加工とは、線径が0.05～0.35 mmの導電性金属ワイヤである電極線と被加工物の間のパルス放電を利用しつつ、糸鋸（のこぎり）のように精密加工する加工方法である（図7参照）。工業的に要望される放電加工技術として、生産性からの加工速度の向上技術と被加工物の加工面精度、形状精度向上技術がある。

研究開発品を位置づけるために、開発した放電加工用電極線のラインアップを、被加工物の加工面精度・形状精度と加工速度の関係の概念を表した図8に示す。

開発の基本概念として、被覆材に必要な特性は高放電特性、心材に必要な特性は、高温強度、高導電率および高耐熱性である。開発材HIS (High Sonic) は、高導電性と高耐熱性を兼ね備えた合金線を心材として高亜鉛黄銅を被覆したものであり、超高速加工に適する。開発材HIH (High Hawk) は、黄銅を心材として主に純亜鉛系材料を被覆したもので、高精度加工に適する。開発材

HIR (High Real) は高速加工可能で、かつ自動結線可能な電極線である。開発材HIF (High Falcon) は、高速加工性と高精度加工性を合わせ持つ優れた電極線である。特に超高速加工電極線HISは、特徴的な組織制御材なので紹介する〔図2(c)参照〕。

この電極線の技術ポイントは、被覆層極表面層に伸線加工の容易な結晶構造の低亜鉛濃度の相を配置し、被覆層内部に放電加工速度向上に有利だが伸線加工が難しい結晶構造の高亜鉛濃度相と相の混合相を配置した微細組織制御構造にある(図9参照)。このHIS電極線は、日立電線株式会社の汎用電極線HBZ (Cu-40%Zn) に比べて約1.8倍の高速加工が可能である。組織制御した汎用電極線 (HBZ) やラインアップした各種被覆型電極線に関して、亜鉛濃度と微細組織の関係等の詳細は、別の総合技術解説を参照いただきたい⁸⁾。

3.3.2 接続材料としてのクラッド材²⁾

高温にさらされる部材の接続や冷却のための熱交換器などの熱伝導材料として、素材そのものと接続部の強度、耐食性、耐酸化性に優れたものが必要とされている。従来は、ニッケル系の粉末やアモルファス材料が使われてきたが、環境面と経済性の視点から、新しいタイプの溶融可能複合層を備えたクラッド材の開発を試みた。この開発のろう層付きクラッド材料 (Fe/Ti/Ni/SUS) は、クラッド材の形で積層圧延し、所望の厚さのクラッド材とする。その後、順に加工、組み立て、加熱処理をしてろう付けし、熱交換器用部材などに使用するものである。また、複合線材の形で接続材料としても使うことができる。この積層材料の融点は900~1,200程度のものであり、一種の溶融合金である。ステンレス板上にNi層、

Ti層、Fe層を配置したクラッド構成材を用いたろう付け試験結果の例を図10に示す。同図(a)はクラッド材断面、同図(b)はステンレス板をL字加工してろう付けした溶融加熱後の接続部の概観である。ろう部の溶融部の微細組織は三つの相から構成されており、延性のある面心立方結晶構造のC相と、硬質である複雑な系の六方晶構造を持つ二つの金属間化合物相 (A相: Fe₂Ti, B相: Ni₃Ti) が観察される(図11参照)。観察される微細組織は図2(c)に示した異相分散型の組織である。このクラッド材を用いて溶融接合した後の接合部の強度は優れたものである。これは、面心立方結晶構造を有する相を含むので延性を備えているためである。また、この素材は、耐食性に優れた長所を持ち、融点も微細組織構造も要望に応じて検討可能であり、今後の応用展開が期待される。

3.3.3 表面微細組織や結晶方位を制御した配線材²⁾

従来から、Sn-Pb系めっき導体を用いたFFC (Flexible

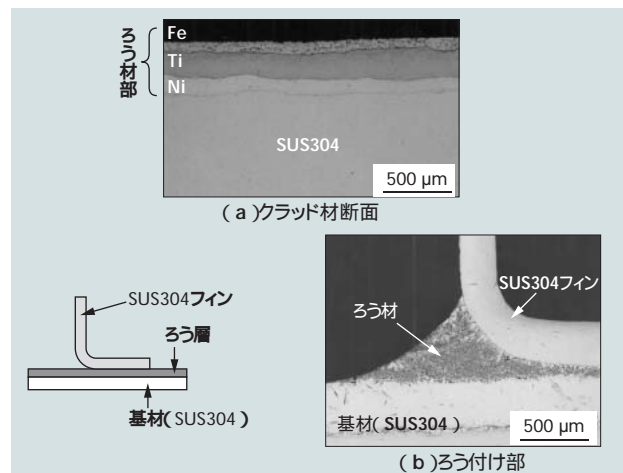


図10 Ni,Ti,Fe層を配置したクラッド材と溶融部の状況
三つのクラッド構成層が、加熱後にうまく溶融し、金属的に接合していることがわかる。

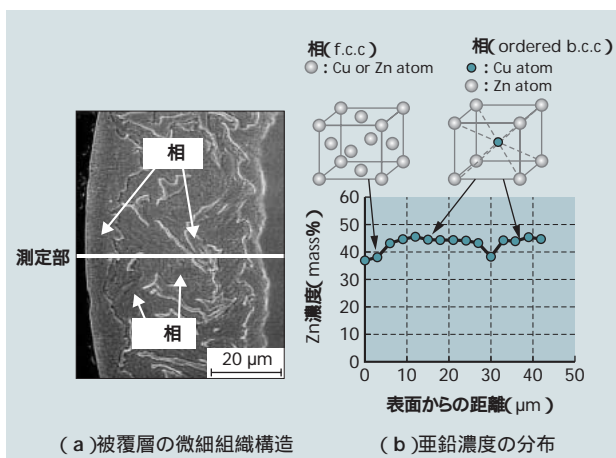


図9 複合電極線HISの表面層の微細組織
電極線被覆層の極表面層に伸線加工の容易な相を配置し、被覆層内部に加工が難しい相と相の混合した微細組織制御した構造にすることで、高速放電加工を達成している。

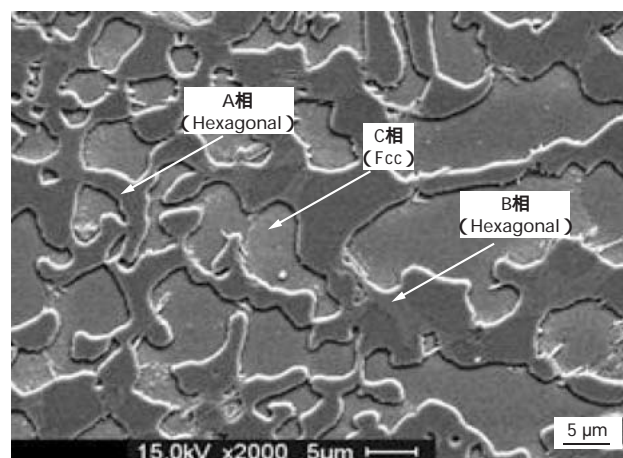


図11 クラッド材溶融ろう付け部の微細組織構造
面心立方結晶構造 (Fcc) のC相と六方晶構造 (Hexagonal) を持つ金属間化合物相 (A相: Fe₂Ti, B相: Ni₃Ti) が観察される。

Flat Cable) が使われてきた。近年、パソコン、DVD、ゲーム機等の機器用配線材として環境に配慮した材料への強い要望があり、非鉛化の検討を行い、耐屈曲性の改善や耐ウイスカ性の向上および屈曲寿命予測等のSnめっき導体を用いたFFCの研究開発を進めてきた。FFCの市場では配線間ピッチがますます狭くなるので、信頼性向上のため導体間の短絡の原因となるSnの針状結晶であるウイスカ抑制のための技術開発が必要となった。そこで、Snめっき最表面層の約3 nmをZnOを含む膜質へ改質することでウイスカ発生を大幅に抑制し、ウイスカ抑制錫めっきFFC (モデファイドII) を開発実用化した。

環境配慮材料の他の例として、太陽電池市場の要望から、Pbフリーはんだめっき線を開発した。特に、Sn-Ag-Cu系はんだに極微量のPを添加することで、配線材の表面酸化を防止することができ、はんだ接続部の強度を大幅に向上させ、信頼性を高めることができた。

また、電池用配線材として、容量の増大に伴いさらに電流を流せる素材の必要性が高まり、導電率の高い銅をNi間に挟み込み複合化することで電流容量増加に対処したNi/Cu/Niクラッド材を開発した。このクラッド材に関しては、表面品質が重要であり、表面結晶の原子配列を等方的結晶配向に制御して、品質を確保している。

4 展望

金属材料の世界では、イギリスの産業革命以後、強度に優れる鉄鋼が活躍し、次いで、軽量、耐食性のよいアルミニウム系材料や導電性と放熱性に優れた銅系材料が開発され、時代とともに積極的に使われるようになってきた。近年ではこれらの材料を取り巻く環境が大きく変化し、人類が利便性を追求しながらも地球環境とバランスをとりながら健全で快適に生きる環境適合意識が高まっている。これに伴って、この解説で対象とした導電材料に関しても、従来にもまして環境にやさしい材料技術開発や、情報通信、電力輸送の両分野に共通に望まれる材料に関して、微細領域の組織や構造に踏み込んだ高機能でかつ経済性に優れた材料技術開発が必要になってきている。合金材や複合材においても、微細組織制御の必要性とその意義は変わらず、社会に役立つ製品を根底から支える基盤技術の重要性を物語っている。今後も、このような時代の要請は変わらないであろう。一方では、開発材料の性能を有効に利用するために、必要不可欠な技術として接続技術がある。今後、素材開発との両輪で、接続可能な素材そのものの研究開発とマイクロからマクロサイズの接続技術の開発も前進していくものと思われる。

5 おわりに

導電材料の市場のトレンドが、環境への配慮、細く、薄く、経済的であることを認識しつつ製造プロセス開発を基軸にして、古典的な微細組織制御にこだわり、導電材料の開発を進めてきた。特に、材料の微細組織構造を制御しつつ信頼できる製品を市場に提供してきた。研究開発の思いは、素材を新たにし、それによって設計を変革し、新製品を創出したいと願うものである。これらを通して新規市場創造によって生産活動を支援し、社会へ貢献できればと考えている。

最後に、開発にあたりご討論やご協力をいただいた関係者の方々、共に製品化に携わった事業部の方々をはじめ関係者の方々に深く感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) 青山：情報通信と金属，木原外編，金属の百科辞典，丸善121-126 (1999)
- 2) 青山：微細組織・構造を制御した導電線と接続材料の開発動向，日立電線，No.26，1-10 (2007.1)
- 3) 井形編：金属材料基礎工学，日刊工業新聞社 (2002) など
- 4) S.Aoyama et al.：Hitachi Cable Review，No.13，75-78 (1994)
- 5) J.D.Verhoeven et al.：JMaterials Engineering，12 127-139 (1990)
- 6) 坂井，外：日本金属学会誌，55，1382～1391 (1991)
- 7) 独立行政法人物質・材料研究開発機構公開発表 (2005.12)
- 8) 青山：放電加工電極線の技術動向と開発，電気加工学会誌35，No.79，46-51 (2001)