$H(\text{poise})$: viscosity I : a part of mechanical model which contributes to the spontaneous elastic deformation $J(\text{dyn}^{-1}\text{cm}^2)$: compliance $m(-)$: number of dashpot elements $n(-)$: number of spring elements R : a part of mechanical model which contributes to the retarded elastic deformation R' : a part of mechanical model which is composed of dashpots elements, to which have been changed from some of spring elements in part " I " when external force is applied $t(\text{sec})$: any time elapsed after loading $w(-)$: moisture content (wet basis) $w'(-)$: moisture content (dry basis) $Z(-)$: number of dashpot elements in part " R " $\epsilon(-)$: torsional strain $\gamma(\text{dyn}^{-1}\text{cm}^{-2})$: rigidity of a spring element $\tau(\text{dyn cm}^{-2})$: stress $\tau_s(\text{dyn cm}^{-2})$: stress applied to spring elements in part " R " $\tau_d(\text{dyn cm}^{-2})$: stress applied to dashpot elements in part " R " and " R' " $\tau_{y1}(\text{dyn cm}^{-2})$: 1st yield point $\eta(\text{poise})$: viscosity of a dashpot elementSubscription I and R mean the terms related to spontaneous elastic part " I " and retarded elastic part " R ",

respectively.

Sign in the parenthesis means the time elapsed after loading.

Subscription 0 means the term before loading.

文 献

- 1.1) 小林・鈴木・高橋, 窯協, **83** [9] 447-52 (1975).
- 1.2) 小林・鈴木, 名工大窯業技術研究施設年報, **1**, 17-24 (1974).
- 2.1) N.F. Astbury, *Proc. Royal Soc.*, **A 258**, 27 (1960).
- 2.2) N.F. Astbury, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **62**, 1-18 (1963).
- 2.3) N.F. Astbury, F. Moore and J.A. Lockett, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **65**, 435-62 (1966).
- 2.4) N.F. Astbury and F. Moore, *Rheol. Acta*, **9**, 124-29 (1970).
- 3) 小林・鈴木・河地・西山・川本, 名工大学報, **23**, 467-80 (1971).
- 4) F.H. Norton, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **21**, 33 (1938).
- 5) H.H. Macey, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **43**, 5 (1944); *ibid.*, **47**, 183 (1948); *ibid.*, **47**, 259 (1948); *ibid.*, **49**, 291 (1948); *ibid.*, **41**, 73 (1942).
- 6) E.C.W.A. Geuze, *Klei. Rijswijk*, **3**, 1059 (1953).
- 7) R. Russell and C.F. Hanks, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **25**, 16 (1942).
- 8) 素木・福浦, 窯協, **63**, 527 (1955).
- 9) H. Thiemecke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 67 (1936).
- 10) E. Deeg, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **33**, 1 (1956).

(4/14/1976 受付)

論文・Paper

CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-SrO-Na₂O-K₂O 系ガラス質溶ダゲ による透光性アルミナとタンタルとの封着

高 塩 治 男

(東京芝浦電気株式会社)

Translucent Aluminum Oxide-to-Tantalum Metal Seals Using Glass Solder in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-SrO-Na₂O-K₂O

By

Haruo TAKASHIO

(Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.)

Translucent aluminum oxide-to-tantalum metal seals were formed using an oxide solder and interfaces between the materials were examined by an optical microscope, scanning type electron microscope and an electron microprobe analyzer. The solder was a glass composed of CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgO, SrO, Na₂O and K₂O. The results were as follows:

(1) Vacuum tight seals were formed by this technique.

(2) The solder which turned into a glass-ceramic composite by sealing operation contained 2 CaO·Al₂O₃·SiO₂ (gehlenite) as main constituent phase.

(3) The crystal showed dendritic appearance in contrast to those in niobium-to-aluminum oxide seals which had showed squarish appearance.

(4) Intermediate layer 1~7 μm thick was formed at aluminum oxide-solder interface.

(5) Thickness of the intermediate layer at tantalum-aluminum oxide interface was about 10 μm and was comparable to those at niobium-aluminum oxide interface. The thickness, however, was far larger than those in the cases of solders which had contained no alkali (0.5 μm).

(6) Concentration gradients of Al and Ta were found in the intermediate layers. These layers seemed useful in reducing sealing stress and in improving adhesion. [Received May 12, 1976]

1. 結 言

高出力電子管、半導体の発展に伴って、高周波特性、熱的機械的特性およびガス放出特性などの点で優れたセラミックが外囲器として使用されるようになり、セラミックと金属との多くの封着方法が開発された。また一方、サーメットなど複合材料の発展とも関連して酸化物と金属との界面反応に関する研究が活発に行われている。

最近になって、アルミナが多結晶体である透光性アルミナが放電灯用発光管、マイクロ波用出力窓などとして使用されるようになった。この透光性アルミナはアメリカの GE よりルカロックスの商標で発表されたもので、従来のアルミナセラミックの特長である高強度、高耐熱性のほかに 90% 程度の全光透過率を持ち、電気的、化学的特性も優れている。したがって、この透光性アルミナは特殊光源発光管、マイクロ波用出力窓あるいは、これら以外の用途に将来大いに使用されると思われるが、金属との封着に困難な問題があった。そのため、透光性アルミナと金属との封着技術を確立することが必要であり、著者はこの透光性アルミナと金属との封着について実験的に検討を加えた。

先に (I) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-SrO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 系酸化物溶剤 (ガラス質溶剤)、(II) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 系酸化物溶剤 (結晶質溶剤) および (III) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系酸化物溶剤 (結晶質溶剤) による透光性アルミナとニオブウムとの封着に関する研究を報告した^{1)~3)}。

本研究では、(I)と同じ酸化物溶剤を用いて透光性アルミナとタンタルとの封着実験を行った。そして、封着強度が高く、真空気密性が良好な封着体を得ることができた。封着部の観察を行った結果、封着金属としてニオブウムを用いた前報とは非常に異なる現象を確認するとともに、封着機構についての知見を得たので、それらの結果を報告する。特に前報のうちの (I) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-SrO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 系酸化物溶剤とニオブウムとの封着に関する研究との比較で述べることにする¹⁾。

2. 実 験

2.1 試 料

透光性アルミナは外径 10.8 mm, 内径 8.0 mm の管

であり、その分析値は表 1 の通りであった。これの諸特性は、結晶構造：六方晶系 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、融点：2030°C、密度：3.98 g/cm³、曲げ強度：2000 kg/cm²、硬度 (ビッカース)：2000~2400、熱伝導率：0.050 $\pm$ 0.002 cal/°C $\cdot$ cm $\cdot$ sec、誘電率：10 (1 Mc, 20°C)、 $\tan \delta$ ：0.00002 (1 Mc, 20°C)、耐電圧：500 kV/cm、比抵抗：10¹⁴ $\Omega\cdot\text{cm}$ (20°C) であった⁴⁾。

封着金属としては、透光性アルミナと熱膨張特性が比較的近似しているタンタルを使った^{5), 6)}。この形状は厚さ 0.3 mm で、図 3 に示されるようにキャップ状をしていた。また、タンタルの分析値を表 2 に示すが、純度は 99.9% 以上であった。図 1 は、透光性アルミナとタンタルの熱膨張特性を示す。タンタルの熱膨張係数は透

Fig. 1. Thermal expansion curves of translucent aluminum oxide and tantalum metal.

Table 1. Analyses of translucent aluminam oxide.

Spectroscopic analysis	{	Al	Mg	Fe	Si	Ca	Na	K
	{	■	■	±	■	±	—	—
Quantitative analysis (%)	{	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	{	Bal.	0.006	0.003	0.001	0.05	0.000	0.000

Table 2. Analyses of tantalum metal.

Spectroscopic analysis	{	Ta	Fe	Ni	Mg	Si	Cu
	{	■	+	±	±	±	+
Quantitative analysis (%)	{	>99.9	—	—	—	—	—

光性アルミナのそれよりも小さいが、両者は比較的近似していた。

酸化物溶剤は前報 (I) の場合と同じであり、 CaO 、 Al_2O_3 を主成分とし、その他 SiO_2 、 MgO 、 SrO 、 Na_2O 、 K_2O を含んだものであり、一度熔融してガラス化した後、これを高純度アルミナ製ボールミルで粉碎し、平均粒径 $15\mu\text{m}$ (マイクログラフで測定) にしたものであった。いわゆるガラス質溶剤で、表 3 はこの分析値を示す。

2.2 試料の前処理およびマウント

使用した試料の前処理は図 2 に示すような過程で行われた。すなわち、透光性アルミナの管をダイヤモンドカッターで切断し、封着面をカーボラダム (GC #500) のペーストで研磨した後、トリクロロエチレンで洗滌し、アルコールで洗滌、乾燥した。一方、タンタルについては、トリクロロエチレンで洗滌後、アルコールで洗滌、乾燥し、さらに 1000°C で 30 分間の真空処理を行った。溶剤については、粉末状のものをアルコールでペースト状にして使用した。前処理を行った透光性アルミナとタンタルとを図 3 に示すようにマウントした。すなわち、封着部にペースト状になった溶剤を塗布し、図 3 のようにマウントした後、モリブデン製治具で固定した。

2.3 封 着

図 4 は実験に使用した封着装置を示す。真空容器中に設置したタンタル製サセプター内にモリブデン製治具で固定した試料を入れ、試料上部には荷重を加えて高周波誘導により 15 分間で 800°C まで昇温した後、ガス放出による真空容器内の圧力上昇を抑制するため 5 分間保持し、さらに 1500°C まで $60^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温し 1500°C で 5 分および 20 分間保持した。その後は電源を切り、1 時間で 100°C まで自然冷却し、試料をとり出した。この封着時の圧力は 10^{-5}mmHg 台であった。光高温計で石英ガラス製ベルジャー外部からサセプターにもうけられた直径約 3 mm の穴を通して試料の温度を測定した。なお、石英ガラス製ベルジャーによる光吸収の影響は、予備実験では 1500°C のときに 25°C で、この値を使って測定値を補正した。同じ試料を 10 個作成し、結果に再現性のあることも確認した。

3. 実験結果と考察

完成した封着体をヘリウムリークディテクターにより調べた結果、真空気密であることを確認した。これらの封着界面付近を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察するとともに、X線マイクロアナライザーにより各元素の拡散状態を調べ、封着機構についても考察した。

3.1 光学顕微鏡による封着部の観察

透光性アルミナとタンタルとの封着部は図 3 に示され

Table 3. Analyses of oxide solder.

Spectroscopic analysis	Ca	Al	Si	Mg	Sr	Na	K	Fe	B	Mn
	≡	≡	≡	≡	+	+	+	+	+	+
Quantitative analysis (%)	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MnO
	43.0	37.1	11.0	6.0	1.5	0.6	0.3	—	—	—

Fig. 2. Process of pretreatment of translucent aluminum oxide, tantalum metal and oxide solder.

Fig. 3. Mount for sealing.

Fig. 4. Sealing apparatus.

るように、2つの界面より構成されていた。

図 5(a)(b)(c) は、封着温度 1500°C 、封着時間 5 分で封着された試料の断面を研磨、エッチングして得られた光学顕微鏡像を示す。エッチング液としては 10% 塩酸溶液に 2 滴の弗酸を滴下したものを使用した。

(a) は溶剤とタンタルとの界面付近の光学顕微鏡

Fig. 5. Photomicrographs of the cross sections of translucent aluminum oxide-tantalum metal seal.

Fig. 6. Secondary electron images of interfaces with scanning type electron microscope.
(a) Tantalum metal-oxide solder interface.
(b) Oxide solder-translucent aluminum oxide interface.

像を示す。溶剤は封着工程の加熱時に溶けて溶着し、冷却過程で結晶を析出し、結晶化ガラス状になった。そして、デンドライト状の特徴的な結晶を析出した。

Fig. 7. Photomicrographs of the cross sections of translucent aluminum oxide-niobium metal seal.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of oxide solders and $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (gehlenite).

(b) は、溶剤とタンタルとの界面付近を更に拡大した光学顕微鏡像を示す。タンタルが溶剤中に拡散したと考えられる状態が観察され、特にタンタルが金属状態のまま小さな球状で溶剤中に拡散している部分がある。このような中間層の厚さは約 $10\mu\text{m}$ であった。

(c) は、溶剤と透光性アルミナとの界面付近の光学顕微鏡像を示す。界面部分には透光性アルミナ、溶剤とは様相を異にした中間層が観察される。この中間層の厚さは $1\sim 7\ \mu\text{m}$ であった。

図 6(a)(b) は溶剤とタンタルとの界面付近および溶剤と透光性アルミナとの界面付近の走査型電子顕微鏡像をそれぞれ示す。両者とも光学顕微鏡像とほとんど同じ様相を呈しているが、高倍率で撮影しているため、(a) についてみると、タンタルが溶剤中に拡散している状態が明確に観察され、中間層の状態ははっきりと判る。また (b) についてみると、界面部分に存在する中間層をより明確に観察することができる。

図 7 (a)(b)(c) は封着金属としてニオブウムを使用した前報 (I) の場合の封着部断面を研磨、エッチングして得られた光学顕微鏡像を図 5 と同様に示す¹⁾。

図 5, 6 と図 7 とを比較して分るように、封着金属としてタンタルとニオブウムを使用した両者とも封着金属が金属状態のまま球状で溶剤中に拡散している部分があるが、タンタルの場合の方が微粒である。そして、タンタルの場合には、封着金属と溶剤との界面部分にはっきりとした約 $10\ \mu\text{m}$ の中間層があり、溶剤の多結晶体とは区別される。しかしニオブウムの場合には、角ばった結晶が中間層を横断しニオブウム界面近くまでのびている。また、溶剤は両者とも結晶を析出しているが、タンタルの場合にはデンドライト状の結晶が観察されるのに対し、ニオブウムの場合には角ばった結晶が観察される¹⁾。

このように溶剤組成が同一でも封着金属としてタンタルを用いるかニオブウムを用いるかにより、溶剤の結晶化状態が非常に異なったが、これは溶剤中への Ta, Nb の拡散、すなわち溶剤中の Ta, Nb の存在が溶剤の結晶化状態に影響する因子の一つになっているためと考えられた¹⁾。

3.2 X線回折による溶剤の解析

封着工程の冷却時に溶剤は結晶化するが、封着金属としてタンタルを使用するか、ニオブウム(前報(I))を使用するかにより、その溶剤の結晶化状態が異なっていた。これらの結晶の結晶構造をX線回折により調べた結果を図 8 に示す。(a) は封着に使用する前の溶

(a) Schematic view of oxide solder-tantalum metal interface.

(b) Absorbed electron image

(c) Ta X-ray image.

(d) Ca X-ray image.

(e) Al X-ray image.

(f) Si X-ray image.

Fig. 9. Absorbed electron image and X-ray images of oxide solder-tantalum metal interface.

剤、(b) はタンタルとの封着部の溶剤、(c) はニオブウムとの封着部の溶剤のX線回折結果である。

封着に使用する前の溶剤 (a) には回折線は認められず完全な非晶質、すなわちガラス質であることを示していた。しかし、タンタルおよびニオブウムとの封着部の溶剤 (b), (c) にははっきりした回折線が認められ、両者ともほとんど同じ回折線を示した。そして (b), (c) とも $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (gehlenite) が主結晶であることを示していた^{7), 8)}。溶剤中への Ta, Nb の拡散、すなわち溶剤中の Ta, Nb の存在は溶剤の析出結晶の形状には影響を与えたが、それらの結晶構造までは変化させなかった¹⁾。

3.3 X線マイクロアナライザーによる封着部の解析

透光性アルミナとタンタルとの封着部をX線マイクロアナライザーにより1次元あるいは2次元にわたって各元素の拡散状態を調べた。封着部には前記したように溶剤とタンタルとの界面(I)と溶剤と透光性アルミナとの界面(II)の2つの界面が存在する。封着温度 1500°C, 封着時間 5 分で封着した封着体の界面(I)付近の2次元についての吸収電子線像, 各元素の特性X線像を図 9 (a)~(f) に示す。(a) は electron probe を走査した溶剤とタンタルとの界面付近を図式的に書いたものである。(b) は吸収電子線像を示しており, 黒色の部分が重い元素, 白色の部分が軽い元素を示しており, (a) と非常によく対応している。すなわち, タンタルは黒色の部分に対応し, 溶剤中の結晶相およびガラス相はそれぞれ白色および黒色の部分に対応する。(c)~(f) は Ta, Ca, Al および Si 元素のそれぞれの特性X線像を示す。(c) は, Ta が溶剤中かなり拡散していることを示している。(d), (e), (f) は, Ca, Al, Si が溶剤中で凹凸のある濃度分布を有していることを示している。

図 10 (a)~(e) に界面(II)付近の2次元についての吸収電子線像と各元素の特性X線像を示す。(a) は electron probe を走査した溶剤と透光性アルミナとの界面付近を図式的に書いたものである。(b) は吸収電子線像で, 溶剤の方が透光性アルミナよりも重い元素よりなっている。(c), (d), (e) は Ca, Al および Si のそれぞれの特性X線像を示しており, 図 9 のそれらとほとんど同じである。

封着界面部分の微少部分について各元素の拡散状態の詳細をさらに正確に知るために, 界面(I), (II)に対して垂直方向の1次元についてX線マイクロアナライザーで調べた。図 11 (a), (b) はこの結果を示している。図 9, 10 の結果はともに封着条件が封着温度 1500°C, 封着時間 5 分の試料について調べたものであるが, 図 11 (a) にはこれと同じ封着条件の封着体および (b) には封着条件が封着温度 1500°C, 封着時間 20 分の封着体について調べた結果を示す。

(a) Schematic view of oxide solder-translucent aluminum oxide interface.

(b) Absorbed electron image.

(c) Ca X-ray image.

(d) Al X-ray image.

(e) Si X-ray image.

Fig. 10. Absorbed electron image and X-ray images of oxide solder-translucent aluminum oxide interface.

Fig. 11. Diffusion aspects of elements in the sealed parts.

図中、左側はタンタルと溶ダ―との界面付近、右側は透光性アルミナと溶ダ―との界面付近の各元素の拡散状態を示す。横軸は走査距離を示し、縦軸は元素濃度を示しており定性的な値である。

界面 (I) についてみると、(a) では、Ta は溶ダ―中に拡散しており封着金属タンタルから約 15 μm のところに一つのピークを有しているとともに、溶ダ―中においてもピークを示している。Ta は、溶ダ―中では図 5 に示される結晶相の部分に存在するのではなく、ガラス相の部分に存在していた。そして、この Ta がピークを示している部分と後で述べる Ca, Al 濃度の減少している部分とはほぼ一致している。

溶ダ―の成分のうち、まず、Ca, Al 濃度についてみると、これらの濃度は溶ダ―中で凸凹を有し、両者の濃度の増加、減少の傾向はよく似ており、Ta 濃度とは逆に溶ダ―中の結晶相の部分でむしろ増加の傾向を示している。Si 濃度も溶ダ―中で凹凸を示し、結晶相で比較的濃度が増加しているが、ガラス相でもそれほど濃度は減少していない。これらのことは溶ダ―の結晶相の結晶構造が $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenite) であるという前記した X 線回折の結果と対応する。Sr は SrO として溶ダ―中に 1.5% しか存在していないが、局部的に存在しており、Sr 濃度がピークを示している部分と Ta 濃度がピークを示している部分とはほぼ一致し、そして Ca, Al 濃度の減少している部分とも一致し、溶ダ―のガラス相の部分に多く存在している。O 濃度は溶ダ―中で僅かに凹凸を示している。Mg 濃度分布も調べたが、明確に観察することができなかった。

(b) での Ta, Ca, Al, Si, Sr, O などの各元素の濃度分布は (a) の場合と傾向は近似している。しかし、Ta の溶ダ―中への拡散が顕著になっているとともに、(a) の場合に封着金属タンタルから約 15 μm のところにみられた溶ダ―中の Ta 濃度のピークが非常に幅広くなっている。

界面 (II) についてみると、(a), (b) とも Ca, Al, Si, Sr, O などの各元素の濃度分布は界面 (I) の場合と傾向は近似している。しかし、Si 濃度が透光性アルミナと溶ダ―との界面付近で比較的大である。また、透光性アルミナから Al が溶ダ―中に拡散しており、この部分の Al 濃度は溶ダ―中での濃度よりも高い。この部分が図 5, 図 6 の光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡で観察された透光性アルミナと溶ダ―との界面部分に存在する中間層に相当している。

上記各元素の濃度分布は、封着金属としてニオブウムを使用した前報 (I) の場合とほとんど同じであり、Nb を Ta におきかえただけで他はほとんど差がなかった¹⁾。

3.4 封着機構

以上の実験結果、また種々の封着、界面反応に関する

文献を参考にして封着機構を検討してみる。透光性アルミナと溶ダ―との封着は、前報 (I) の場合と全く同じで、封着時に熔融状態になっている溶ダ―中にアルミナが溶出して Al 濃度が連続的に変化する遷移層ができ、完成されるものと思われる。この遷移層により、膨脹差で発生する応力が分散し、また異物質が直接に接触する界面がないので、界面エネルギーは減少し、封着強度の向上にもなったと思われる^{27)~27)}。

また、タンタルと溶ダ―との封着は、次の過程を経るものと思われる。すなわち、封着時に非常に活性なタンタルはその表面部が僅かに酸化される。雰囲気中の酸素、溶ダ―中の溶存酸素あるいは溶ダ―自体の成分酸素などがタンタルの酸化に使用されたものと思われる。

雰囲気中の酸素が使用される場合について考察するため、タンタルと酸素との反応の自由エネルギー変化 ΔG を計算した。

1500°C において、

したがって、雰囲気中の酸素分圧 P_{O_2} が 10^{-15}atm 以上であると Ta は酸化される^{28)~32)}。封着時の酸素分圧は 10^{-15}atm 以上でありえるので、Ta は僅かに酸化されるであろう。

また、成分中の酸素が使用される場合について考察するため、Ta と各成分との反応の自由エネルギー変化 ΔG を計算した。1500°C において、

これによれば微量成分として、溶ダ―中に含まれる Na_2O , K_2O が Ta を酸化させたであろうことがうかがわれる^{27)~32)}。

このように Ta の酸化には、雰囲気中の酸素および溶ダ―成分中の酸素がともに作用したと推測される。

封着金属タンタルの表面部は酸化され、 Ta_2O_5 および TaO などの低次酸化物等が生成される。生成された酸

Table 4. Characteristic features at interfaces in translucent aluminum oxide to metal seals by oxide solder method^{1)~3)}.

	Report I ¹⁾	Report II ²⁾	Report III ³⁾	Report IV (This report)
Chemical composition of oxide solder	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO -SrO-Na ₂ O-K ₂ O	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO	CaO-Al ₂ O ₃ -MgO-B ₂ O ₃	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO -SrO-Na ₂ O-K ₂ O
Sealing metal	Niobium metal	Niobium metal	Niobium metal	Tantalum metal
Sealing condition				
Sealing temperature	1500°C	1500°C	1500°C	1500°C
Sealing time	5min	5min	5min	5 min
Structure of oxide solder before sealing	Vitreous;	Crystalline; 3 CaO·Al ₂ O ₃ ·6 H ₂ O	Crystalline; CaO, Al ₂ O ₃ , MgO, B ₂ O ₃	Vitreous;
Structure of oxide solder after sealing	Crystalline; 2 CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	Crystalline; 3 CaO·Al ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ 5 CaO·3 Al ₂ O ₃ 3 CaO·2 SiO ₂	Crystalline; 3 CaO·Al ₂ O ₃ CaO·Al ₂ O ₃ MgO·Al ₂ O ₃	Crystalline; 2 CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
Grain in oxide solder after sealing	Squarish crystal	Needle-like crystal	Needle-like crystal Dendrite	Crystal with dendritic appearance
Diffusion distance for Nb or Ta into oxide solder	Long	Short	Short	Long
Thickness of intermediate layer at the interface				
oxide solder-sealing metal	10 μ	<1 μ	<1 μ	10 μ
oxide solder-translucent aluminum oxide	3 μ	7 μ	10 μ	1~7 μ
Selective adsorption near sealing metal surface	Not recognized	Yes SiO ₂	? (B ₂ O ₃)	Not recognized
Component in oxide solder most influential for sealing	Na ₂ O, K ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O, K ₂ O

化タンタルが封着過程に熔融状態となっている溶ダ―中に溶出して Ta 濃度が連続的に変化する遷移層ができて封着が完成されると考えられる。この遷移層により前記と同様、膨脹差で発生する応力が分散し、また異物質が直接に接触する界面がないので界面エネルギーは減少し封着強度の向上にもなったと思われる^{1)~3), 9)~27), 33)~62)}。

タンタルの酸化は、結晶粒内部よりも、活性な表面、粒界および sub-boundary の方が顕著で、この酸化された部分が溶ダ―により濡れ、先に溶出する。そのためタンタルが金属状態のまま小さな球状で溶ダ―中に入り込んでいる部分もある。この状態が図 5, 図 6 で観察される。

なお、本研究の場合と前報(I),(II),(III)の場合とには、溶ダ―の結晶化、界面の中間層の様相などに多くの特徴がそれぞれにある。表 4 はこれらをまとめたものである^{1)~3)}。ここで興味あることは、封着金属としてタンタルを用いた場合のみ、溶ダ―はデンドライト状の特徴的な結晶を析出したことである。また、更には Ta, Nb との反応の 4G が負である Na₂O, K₂O を含む溶ダ―を使用した封着体の場合に、Ta, Nb の溶ダ―中への拡散が顕著であるとともに、タンタル、ニオブウムと溶ダ―との間に光学顕微鏡 (400 倍) でも十分認められる中間層が存在することである。このように反応の 4G が負である成分を含む場合には、金属と酸化物との封着部に比較的厚い中間層が形成されるということは活

性金属法による金属と酸化物との封着部についても同様である^{1)~3), 22), 59), 62)}。

4. 総 括

CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-Na₂O-K₂O 系酸化物溶ダ― (ガラス質溶ダ―) による透光性アルミナとタンタルとの封着を行った。その結果、封着強度が大で気密性の良好な封着体をつくることができた。封着部を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察するとともに、X線マイクロアナライザーにより解析し、封着の諸現象を観察、検討した。得られた結果は次の通りであった。

(1) 本ガラス質溶ダ―法は透光性アルミナとタンタルとを真空気密に封着することができた。

(2) 封着に使用される前の CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-Na₂O-K₂O 系ガラス質溶ダ―はまったく非晶質であった。この溶ダ―は封着工程中にいったん融解した後、結晶化し、2 CaO·Al₂O₃·SiO₂ (gehlenite) を主結晶とする多結晶体に変化した。析出した結晶の形状はデンドライト状であった。しかし、封着金属としてニオブウムを使用した場合は、その結晶構造は同じであったが、結晶の形状は角ばったものであった。

(3) 溶ダ―と透光性アルミナとの封着部には 1~7 μm の中間層が観察された。

(4) 封着金属としてタンタルとニオブウムを使用した両封着体とも封着金属が金属状態のまま球状で溶ダ―中に拡散している部分があるが、タンタルの場合の方が

微粒である。そして、タンタルの場合には、封着金属と溶ダーとの界面部分にはっきりとした約 $10\ \mu\text{m}$ の中間層があり、溶ダーの多結晶とは区別される。しかし、ニオブウムの場合には角ばった結晶が中間層を横断しニオブウム界面近くまでのびている。

(5) TaあるいはNbとの反応の ΔG が負である Na_2O 、 K_2O を含む酸化物溶ダーを使用した封着体の場合には、Ta、Nbの溶ダー中への拡散が顕著であるとともに、タンタルあるいはニオブウムと溶ダーとの間に約 $10\ \mu\text{m}$ の中間層が観察された。しかし、 Na_2O 、 K_2O を含まない溶ダーを使用した封着体の場合には、封着金属元素の溶ダー中への拡散は少なく、中間層は非常に、薄く、光学顕微鏡では明確に観察されないほどであった。

(6) 透光性アルミナと溶ダーとの封着は、封着時に熔融状態になっている溶ダー中にアルミナが溶出し、遷移層を作ることにより完成されると解釈される。

(7) タンタルと溶ダーとの封着は、タンタル表面部が雰囲気中の酸素、溶存酸素、溶ダー成分中の酸素などにより酸化され、酸化タンタルとなり、この酸化タンタルが溶ダー中に溶出し遷移層を作ることにより完成されると解釈される。

本報告は昭和41年11月14日第7回真空に関する連合講演会および昭和45年11月18日窯業協会ガラス部会講演会で発表した内容をまとめたものである。

文 献

- 高塩治男, 窯協, **80** [4] 163-74 (1972).
- 高塩治男, 窯協, **82** [5] 248-56 (1974).
- 高塩治男, 窯協, **84** [9] 420-26 (1976).
- 大槻太郎, 高塩治男, 他, 東芝レビュー, **20** [12] 133-35 (1965).
- 依田連平, 日本金属学会報, **3** [8] 415-31 (1964).
- 依田連平, 日本金属学会報, **3** [7] 347-57 (1964).
- W.R. Wilcox, L.D. Fullmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [8] 415-18 (1966).
- H.N. Rafn, E.H. Mayer, J.W. Frame, *ibid.*, **45** [12] 581-85 (1962).
- M.P. Borom, J.A. Pask, *ibid.*, **49** [1] 1-6 (1966).
- L. Leed, R. Mcrae, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48** [6] 611-13 (1969).
- W.H. Kohl, *Vacuum* **14** [9] 333-54 (1964).
- W.H. Kohl, "Materials and Techniques for Electron Tubes" (1960) p. 497.
- 高塩治男, 第5回窯業基礎討論会予稿集 (1967).
- 高塩治男, 昭和44年窯業協会年会研究発表講演会予稿集 (1969).
- 高塩治男, 化学関係学会秋季予稿集 (1969).
- 高塩治男, 第12回人工鉱物討論会予稿集 (1967).
- 高塩治男, 第13回応物, 第21回物理連合講演会予稿集 (1966).
- 高塩治男, 第14回応物関係連合講演会予稿集 (1967).
- 高塩治男, 第8回真空に関する連合講演会予稿集 (1967).
- 高塩治男, 第15回応物関係連合講演会予稿集 (1968).
- 高塩治男, 昭和43年窯業協会年会講演会予稿集 (1968).
- 高塩治男, 窯協, **78** [10] 350-58 (1970).
- 高塩治男, 窯業基礎討論会予稿集 (1969).
- 高塩治男, 昭和45年窯業協会年会予稿集 (1970).
- 高塩治男, 窯業協会第8回ガラス部会講演会予稿集 (1970).
- 高塩治男, 第7回真空に関する連合講演会予稿集 (1967).
- 高塩治男, 窯協, **83** [7] 315-21 (1975).
- L.L.Y. Change, B. Phillips, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [10] 527-33 (1969).
- "Hand Book of Chemistry Physics", 49th Edition, WEAST (1968~69) p. D-22~D-27.
- C. Kittel, "固体物理学入門" 丸善 (1962) p. 279-85.
- 柳田博明, セラミックス **1** [11] 890-95 (1966).
- R.A. Swalin, "固体の熱力学" コロナ社 (1967) p. 86-95.
- A.J. Burggraaf, H.C. van Valzen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [5] 238-42 (1969).
- 長井一敏, 理化学研究所報告 **41** [3] 127-32 (1965).
- T. Boak, E.J. Hornyak, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [11] 541-44 (1961).
- W.D. Johnston, *ibid.*, **47** [4] 198-201 (1964).
- V.F. Zackey, D.W. Mitchell, S.P. Mitoff, J.A. Pask, *ibid.*, **36** [3] 84-89 (1953).
- S.P. Mitoff, *ibid.*, **40** [4] 118-20 (1957).
- R.M. Fulrath, S.P. Mitoff, J.A. Pask, *ibid.*, **40** [8] 269-74 (1957).
- M.L. Volpe, R.M. Fulrath, J.A. Pask, *ibid.*, **42** [2] 102-06 (1959).
- R.W. Cline, R.M. Fulrath, J.A. Pask, *ibid.*, **44** [9] 423-28 (1961).
- L.G. Hagan, S.F. Ravitz, *ibid.*, **44** [9] 428-29 (1961).
- R.B. Adams, J.A. Pask, *ibid.*, **44** [9] 430-33 (1961).
- J.A. Pask, R.M. Fulrath, *ibid.*, **45** [12] 592-96 (1962).
- G. Economos, W.D. Kingery, *ibid.*, **36** [12] 403-09 (1953).
- 高塩治男, 電子通信学会機構部品研究会資料, 資料番号 EMC 70-37 (1971).
- 高塩治男, 昭和46年窯業協会年会講演会予稿集 (1971).
- 花沢 孝, 工化, **73** [1] 30-35 (1970).
- 鮫島幸治, 工化, **73** [1] 35-40 (1970).
- 鮫島幸治, 西山雅男, 窯協, **74** [10] 301-12 (1966).
- 池田豊, 鮫島幸治, 大井川嘉造, 材料試験 **11** [8] 515-23 (1962).
- 池田豊, 材料, **17** [9] 783-92 (1968).
- 池田豊, 材料, **17** [11] 979-89 (1968).
- 高塩治男, セラミックス **8** [4] 26-33 (1973).
- 高塩治男, 窯協, **79** [9] 330-39 (1971).
- 高塩治男, 窯協, **81** [3] 108-114 (1973).
- 高塩治男, エレクトロニク・セラミックス, **4** [12] 30-37 (1973).
- 高塩治男, エレクトロニク・セラミックス, **5** [3] 57-61 (1974).
- 高塩治男, 窯協, **83** [8] 411-16 (1975).
- 高塩治男, 第6回窯協高温材料技術講習会資料 (1973).
- 高塩治男, 1980年代, 未来を開く複合無機材料シンポジウム資料 (1975).
- 高塩治男, 大槻太郎, 真空, **10** [4] 131-37 (1967).

(5/12/1976 受付)