ガラスと金属の接着機構 (I)*

池 田 豊**

Mechanisms on Glass to Metal Bonding (I)

by

Yutaka IKEDA

(New Nippon Electric Co., Ltd., Otsu)

1 緒 言

金属とガラスを接着することは、いにしえより深い関心をもたれ、その応用の面もきわめて広い。またそのなじみの機構についても、数多くの研究がなされ、論文や総説もしばしば目に触れ、懇切な解説の掲載されている書籍も数多く刊行されている。¹⁵⁻¹⁶⁾

1・1 金属とガラスの接着の歴史

ガラスと金属の接着の起源は、エジプトで七宝類似のものが作られた紀元前にさかのぼるといわれている。11世紀になると、イタリアやフランスで七宝工芸が盛んになり、金・銀・銅などを素地として、主として装飾品が作られていたようである。廉価な鉄がほうろうに用いられるようになったのは19世紀の初めといわれる。

わが国で最初にほうろうが作られたのは、明治20年といわれているが、23年には軍用の食器として初めて使用された。その後、主として台所用品を中心に盛衰を繰り返してきたが、プラスチック工業に押されるようになり、最近では酒造タンク・化学用機器・冷蔵庫・電気洗濯機などにその持ち味を生かした独自の分野が開けつつある。¹²⁾

また、数年前から話題になった電子発光板すなわちELのうち、ほうろう型と呼ばれる種類のものは、ほうろうの技術がエレクトロニクスに応用されたものの代表的な一例といってよからう。¹⁷⁾¹⁸⁾

ガラスと金属の気密封止の歴史は、ほうろうに比べるとずっと新しく、気密性が実際に必要とされるものに実用されたのは1879年のエジソンの白熱電球が最初ではなからうか。これに次いで真空管・ブラウン管などの電子管、けい光ランプなどの放電灯が発明され、これらの製品の死命を制するものとして、気密封止の

技術はきわめて重要視されるようになった。

今日のエレクトロニクスの主役とも考えられる半導体素子や集積回路、抵抗・コンデンサなどの回路素子、水晶振動子・トランス・変圧器、その他各種の電子工業部品、もしくは冷凍機コンプレッサなどの電気機器部品なども気密封止体 (Hermetic seals) ^{19)~23)} で保護されるものが多くなってきた (図1, 2)。

図1 ハーメチックシール

図2 ほうろう型 EL

1・2 接着の技術

ガラスと金属の接着の技術は工業的にみて大きく二つの系列に分類することができる。一つはほうろうの技術であり、他は気密封止の技術である。

金属とガラス状物質を融着させるという点においては両者はまったく同じであるが、製品に要求される機能は大きく異なっている。すなわち、前者では化学的

* 原稿受理 昭和43年3月11日

** 正会員 新日本電気(株) 大津市晴嵐2丁目

に安定なガラス質が機械的に強固に金属に接着することが重要であり、後者では完全な気密の保持が要求されるとともに、高度の電気的絶縁性が期待される場合が多い。

ほうろうと気密封止とはいずれも強固な結合を得なければならないが、それらに要求される特性・信頼性および経済性の点から、その材質はかなり異なっている。前者に用いる金属はほとんど軟鋼であり、アルミニウムが一部特殊のものに適用される程度であるが、後者は鉄・銅・アルミニウム・タングステン・モリブデン・白金などの単体金属のほか、鉄・ニッケル・クロム・コバルトなどを含む数多くの合金が開発されている。

金属との接着用のガラスは、これらの金属との熱膨張の相対関係が適切で、無理なひずみのかからないものであることを基礎的条件とし、金属との濡れ・なじみが良好であることを考慮した材質のものが選択される。

ガラスと金属の接着機構に関する報文は、古くから行なわれているほうろうに関するものが圧倒的に多いが、近年にはむしろ学問的に興味の高い気密封止の問題が多くとり上げられているようである。

本編においてはそれらの両方の場合をとりまとめ、使用される金属とガラスの材料の種別に従って、それぞれの場合についての接着の機構に関して、主として電子工業の立場を中心として総合的に解説する。

2 鉄 と ガ ラ ス

2・1 ほうろうの接着

2・1・1 鉄とガラスの結合 ほうろうにおける鉄とガラスの結合については、古くから種々の技法によって接着機構の解明が試みられており、多くの学説が提唱されている。

(1) 機械的結合：金属とガラスとが相互に入り組んだ界面によるかみ合いの結合である。あらい界面が生成されている場合に接着強度が強いという一般的傾向から、最も考えやすい機構である。電気化学的侵食作用、金属表面酸化の不均一、あるいはガラス中の金属酸化物の還元による樹状晶（Dendrite）の析出などが機械的結合の原因としてとり上げられている。^{24)~26)}

電気化学系列の高い金属は、飽和溶液中における場合と同様に、溶融ガラス中の低位の金属を置換すると考えると、ガラスの下地ほうろう中の酸化ニッケルと酸化コバルトが、鉄板の表面から溶解拡散した鉄と置き換えられて鉄表面に析出し、これが接着の基礎となると考えられる。²⁴⁾ 図3は酸化コバルトを含有する場合の電気化学的侵食の状況を示すもので、この場合の化学反応は

図3 酸化コバルトを含有するほうろうフリットによる電気化学的侵食

と考えられる。

鉄板にほうろうフリットを吹き付けて乾燥焼付けを行なう場合、鉄の表面が酸化され、この酸化物はほうろう中にいったん溶解した後、分解して α 鉄を表面に析出して生長する。このようにして表面に析出した樹状晶がほうろうにおける鉄とガラスの固着に寄与しているという解釈が提唱されている。

このように融着のプロセスで界面があらくなる場合のほかに、鉄板を予備処理として酸洗いすることによって、接着が強化されることもよく知られているとおりである。²⁴⁾

典型的な機械的かみ合いの状態を模式的に示せば図4のとおりである。²⁷⁾ King らによれば、充分アニーリングしたガラス自体の抗張力は約 5.6 kg/mm^2 であり、図のようなかみ合いから得られる最高の強度は約 3.5 kg/mm^2 である。実際には界面の接着強度はガラス自体の強度より強い場合が多く、この現象を機械的かみ合いの効果だけから説明することはちょっとむずかしいようである。

界面の機械的結合状態の顕微鏡写真を示した報文は非常に多く King, Pask, Healey, Harrison などの報告に見ることができる。^{27)~37)} 図5は鉄とケイ酸ソーダガラスの接着界面における典型的なかみ合わせの状態を示

図4 ガラスと金属の機械的結合モデル

図5 鉄とガラスの機械的結合の顕微鏡写真

図6 樹状晶(デンドライト)の顕微鏡写真

す。この写真はガラス部分を薬品にて溶解した後、断面を研磨して撮影した顕微鏡写真である。図6はほうろうの接着界面における拡散帯に孤立したデンドライトの結晶状態を示すものである。

すべてではないにしても、この機械的結合の機構が、ほうろうの接着においてきわめて重要なものであることは疑問の余地はなからう。

(2) 化学的結合：化学的結合とは、界面において相接している金属とガラスの間の電子の共有が結合力となっていることを意味する。Pask^{28)~35)}らはこの状況をきわめて明快に説明している。すなわち、界面を横切って連続的電子構造ができることが必要条件であり、これは鉄板に接したガラス層が FeO を飽和しているときに満たされる。つまりこの状態で“Balance of bond energy”が達成される。

図7は酸化された鉄とガラスが接した瞬間 t_0 から、

図7 ガラス・鉄中間層における浸透距離と鉄のアクティビティ

時間の経過とともに、表面酸化物が溶出する状態に対応する鉄のアクティビティを示している。 t_2 は最後の酸化物の1分子層が溶出する瞬間に相当し、鉄とガラスが接した界面の部分だけについて考えると、この瞬間は両者は平衡状態にあるといえる。実際にはガラス相中に飽和された FeO はガラスの内部に向かってどんどん拡散していくから、この平衡状態を長時間保持することはできないが、実際の接着にはこの状態が要求される。酸素の供給がなければ、 t_3 で示されるようにガラス相中の FeO は拡散してしまい、鉄板に接した部分のガラス中の FeO の濃度は平衡濃度よりかなり低くなってしまふ。

ほうろう中に接着を促進するために添加される CoO の類、すなわち“Adherence oxide”が実際に有効である理由の一つは、自身は還元されて鉄表面に析出し

て合金層を作り、放出した酸素は鉄と化合してガラス中に溶出するために平衡を保持しガラス中の FeO が相対的に不足側にずれるのを防ぐ働きを有するためである。 CoO は 0.5% ぐらい添加されれば適当な熱処理で界面に針状結晶を析出し、さらに添加量が増加するとデンドライトが析出する。これらの析出物は六方最密充てん型の金属コバルトである。そしてもう一つの理由として、この析出したデンドライトが機械的結合を強めることが加わっている。

このように化学結合の基本原理はきわめて簡単であるが、実際の化学反応はかなり複雑なものである。

(3) 遷移層結合：鉄とガラスの相のほかに中間酸化物（もしくは他の化合物）の相の三相から成る結合で、遷移層 (Transition layer) による結合と呼ばれるもので、化学的結合の一つである。

この種の結合には、(a)金属表面に生成された酸化物の溶け残りの層を介して、ガラスと金属が間接的に結合する場合、(b)ガラス中の酸素と反応して新たに金属表面に生成された酸化物層を介して同様に結合する場合、(c)酸化物以外の化合物から成る中間層を介して結合する場合がある。

ほうろうの接着には鉄の表面を酸化させることが必須の条件であることから、鉄・酸化物・ガラスと漸次変化する遷移層により結合しているという考え方は無理のないように思われる。しかしながらこの考え方には FeO と鉄板の結合力は強くないという問題がある。また、焼きが不足すれば接着は弱い、これを強く焼くと強くなるという現象を単に酸化物の厚さの変化だけから説明するのはむずかしい。

Kautz⁴¹⁾らの $1 \sim 10 \mu$ 程度の酸化物層が存在するという主張は、田代の報告で否定されており、もし酸化物が存在してもきわめて薄いものであり、これはガラスと鉄板が接した後にガラス中の酸化物によって酸化されたものと考えるべきであろう。なぜならば酸化鉄のガラス中への溶解は相当速く、このような薄い溶け残りの層を残した状態で融着を止めることは、きわめてむずかしいと考えざるをえないからである。

(4) ファンデアワールス結合：2個以上の原子が、化学結合の生じない程度に近づいた場合に生ずる結合であるが、この結合力は化学結合の場合よりおよそ2けた程度弱いとされているので、ガラスと金属の接着機構としては、この考え方はあまり重要視する必要はなからう。

2・1・2 接着の機構 ほうろう作業は空気中で行なわれる場合が多いから、鉄板は常にある程度酸化され、この酸化物がガラスに溶け込んだ鉄の表面はあらかる。また、鉄板表面にニッケルフラッシュが施された場合、およびフリット中に CoO が添加された場

合には、界面に局部電池が形成され、鉄板表面に凹凸を作る。前処理として行なう酸洗も鉄板表面をあらくする。これらが直接機械的かみ合わせの原因となり、また、デンドライト⁴³⁾⁴⁴⁾の生成も機械的結合力を強めるものと考えられる。

ほうろうのフリットには CoO が添加される場合が多いが、この場合 CoO 自身が還元されて鉄板の表面に析出すると同時に、鉄板の表面を酸化させてガラス相中の鉄イオンの濃度を高める。一方、鉄板表面に析出したコバルトは、表面に鉄コバルト合金を作り、このため表面の鉄の濃度を減少させ、ガラス相中の鉄の濃度を増加させるから、界面の熱力学的平衡状態が保持されやすくなる。このように鉄に接するガラス相中の FeO が平衡状態にあるとき、強固な化学結合が生ずる³⁸⁾。

ほうろうの接着機構は、いろいろの原因が重なり合った結果による機械的結合と、鉄とガラスの化学的結合の総合によるものと考えるべきであろう。

2・2 気密封着

2・2・1 鉄とガラスの組合せ 鉄とガラスが気密封止体として使用可能であることは、かなり古く発表されているが⁴⁴⁾、実用的には第二次大戦中米国において、特殊超短波用板極真空管に用いられたのが初めてで、戦後わが国にても開発されたが⁴⁶⁾⁴⁷⁾、広く採用されるようになったのは、トランジスタの発展に伴ってその容器として使用されはじめてからである。

鉄の熱膨張係数は $135 \sim 140 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 程度であり、これと熱膨張の一致するガラスを使用する場合もあるが⁴⁷⁾、一般に熱膨張の大きいガラスは耐薬品性・耐湿性・電気絶縁性が悪い。したがって、熱膨張が鉄より30～40%小さいガラスを用い、応力によるガラスの破壊を防止するため、封止体はコンプレッションシールと¹⁸⁾⁴⁵⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾して設計されるのが普通である。

ガラスとしてはソーダライムシリカ系が多く用いられる。管球用として広く用いられているいわゆる鉛ガラスは、還元されやすくしかも鉄とのなじみが悪いので、これを用いなければならないときは、鉄に銅・クロム・ニッケルなどをメッキする必要がある。

2・2・2 鉄の酸化 一般に金属とガラスの気密封止に際しては、金属を適度に酸化させ、この酸化物を介して金属とガラスを融着させるのが普通であり、封止の技術は酸化の技術であるともいわ⁵⁰⁾れている。

鉄の表面を酸化させた場合、その酸化被膜は均一な組成ではなく、その表層と金属に接している部分とではその組成を異にしている。鉄は $750 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ で強く酸化された場合、その表面の酸

表Ⅰ 鉄の表面酸化物層の構成

	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
表面層	21.3	78.7
中間層	71.4	28.6
内面層	84.1	15.9

化層は表Ⅰの三つの層から構成されていることが明らかに¹⁵⁾⁵¹⁾されている。そして金属と内側の低級酸化物、外側の高級酸化物との間には、それぞれ連続した中間の固溶体が存在しているものと考えられている。

2・2・3 接着の機構 (1) 接着界面の中間層：鉄とガラスの封着界面の組織を観察した結果によると、鉄の酸化物はガラスにきわめて溶解しやすいため、通常の封止条件では、鉄とガラスの間に未溶解の酸化物はほとんど残らない⁵²⁾⁵³⁾。したがって酸化物がぜい弱であっても封止体の気密性には直接影響しない。鉄を酸化させることが接着を強くする原因の一つとして考えられることは、酸化物がガラス中に溶け去った後の表面がきわめてあらくなっていることである。図8は鉄・ガラス系の封着界面の電子顕微鏡写真であり、同図(b)が上述のあらい界面を示す。

このかみ合せの状態と接着の強度はかなりよく対応し、酸化が足りない場合とあまり進んだ場合は、同図(a)および(c)に示す状態であり、その接着はいずれも弱い。これらを気密封止体の漏れの発生状況によって調べた結果の一例を表Ⅱに示す。過酸化の場合に弱くなるのは、ぜい弱な未溶解の酸化物あるいは FeSiO_4 などの生成物が介在することによるものと考えられる。

(2) ガラス中に溶解した鉄の酸化物：鉄封止の場合の酸化物の効果については、界面に凹凸を作るという

表Ⅱ 鉄の酸化と接着の強度の関係

酸化温度 (空气中10分間) ($^{\circ}\text{C}$)	熱衝撃試験による漏れ発生 (漏れた試料/全試料)		
	室温 $\sim 330^{\circ}\text{C}$ 2回	室温 $\sim 360^{\circ}\text{C}$ 5回	室温 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ 5回
酸化なし	0/10	0/10	4/10
400	0/10	0/10	2/10
600	0/10	0/10	0/10
800	0/10	0/10	0/10
1000	0/10	0/10	2/10

図8 鉄とガラスの接着界面の電子顕微鏡写真

こと以外にガラスのネットワークと鉄との化学結合を促進するという事も考えられる。鉄とガラスのネットワークは、鉄に接したガラス中に FeO が飽和されているとき最も結合しやすい。また別の解釈をすれば、ガラス中に酸化鉄が溶け込むと、その部分のネットワークは、それを構成すべき結合手の一部を解放して、これが基板表面の鉄と結合すると解釈される。

鉄の酸化物をあらかじめガラス中に溶解させたものをガラスと封着した後、ガラスをはがして鉄の表面を顕微鏡で観察すると、酸化物を添加しないガラスと封着した場合に比べて、金属の侵食が促進されることが図9によって明らかである。

封着の過程において鉄の酸化物がガラス中に溶け込む前段階として浮遊している状態を、図10の電子顕微

(a) Fe_2O_3 を添加しないガラスの場合
(b) Fe_2O_3 を20%添加したガラスの場合

図9 Fe_2O_3 を添加したソーダライムガラスと鉄の封着体よりガラスをはがした場合の鉄の表面

図10 ガラス層中に浮遊する鉄の酸化物

図11 固体表面における液体滴の濡れの平衡

鏡写真に見ることができる。

(3) ガラスと鉄の接触角：溶融ガラスと金属のなじみの程度を表わす一つの因子として接触角がとり上げられる。接触角とは図11のように定義され、界面エネルギーの関数であって、Young の公式によって示される。²⁸⁾⁵⁴⁾ すなわち

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

θ : 接触角

γ_{SV} : 固相—気相界面エネルギー

γ_{SL} : 固相—液相界面エネルギー

γ_{LV} : 液相—気相界面エネルギー

つまり接触角が小さく、したがって濡れがよいためには、溶融ガラスの表面張力と金属とガラスの界面エネルギーが低いほうがよい。

接触角と封着のふん囲気の関係についてはいくつかの報告があるが、その一例を紹介すると次のとおりである。すなわち、酸化されていない鉄の表面に $\text{NaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスを滴下すると、 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ の真空中では 55° の接触角を示す。滴下した初期にこれより小さい場合は、鉄表面にガスが吸着されている場合である。かるく予備酸化した鉄を使用した場合には、滴下の初期には約 24° の接触角を示すが、接触部の酸化鉄がガラス中に溶解すると接触角は 55° に増加し、これは鉄が酸化されていない場合と同じである。真空度を下げると、接触角は鉄が酸化される速度と酸化された鉄がガラスに溶解される速度の割合に従って変化する。⁵⁷⁾

(4) 接着の理論：ガラスはその主成分である SiO_2 が、酸素を頂点として中心にケイ素原子が位置しているいわゆるシリカ四面体を作り、これらの四面体は空間的に積み重なり、互いに頂点の酸素を共有することによって結合し、ネットワークを構成している。

ケイ素原子の回りの酸素のうち、他の四面体と共有されている架橋酸素の数を Y 個、四面体間の結合に寄与しない非架橋酸素の数を X 個とし、ガラス中の酸素とケイ素の比を R とし、ケイ素の回りの酸素の配位数を Z とすれば

$$X + Y = Z, \quad X + Y/2 = R$$

が成立する。¹³⁾ 石英ガラスの場合は Z は4、 R は2であるから $X=0$ 、 $Y=4$ ということになる。

ここでネットワークを構成しない修飾酸化物が導入されると、 O/Si 比すなわち R が大きくなるが、ネットワークを構成しているケイ素の回りの酸素の配位数 Z は4以外の値を取りえないから、必然的に非架橋酸素 X の数が増加し、その分だけ架橋酸素 Y の数が減少する。これはネットワークの結合力、すなわちガラスの内部エネルギーが減少し、またガラス中の酸素のフリ

ーボンドが増加することを意味している。このフリーボンドは最初は導入酸化物と結合してガラス中に溶解されるものであるが、接着部にこのような内部エネルギーの低い層ができて、これが溶融状態で金属と接すれば、このボンドは容易に金属表面と結合すると考えられる。封止に際して金属表面を耐化させれば、内部エネルギーの低い層が界面に生成し、ネットワークの構成にあずかっている酸素のボンドを切断し、金属側に向ける働きが生ずる。

ガラスが酸化鉄を溶解すると、その熱膨張率はいくぶん上昇し、屈伏点はわずかに低下することから、次のような封着機構が考えられる。ガラス中に溶解された酸化鉄は、ネットワーク形成酸化物とネットワーク修飾酸化物の二つの状態で平衡を保っているとすれば、後者がシリカ四面体から成るネットワークの酸素架橋を切断すると、ネットワークの結合力は減少し、その結果熱膨張率は増加し、屈伏点は低下すると考えられる。また、切断された接合手が基板と結合すると考えると、ガラスに酸化鉄を溶解させることにより、鉄基板に対する接触角が小さくなるという図12に示すような現象も説明できる。

図12 酸化物を添加したソーダライムガラスの鉄基板上における接触角

図13 鉄とガラスのボンディングの機構

以上のことから考えられる一つの機構を模型的に図示すれば図13のとおりである。

3 コパールとガラス

3・1 コパールとガラスの組合せ

ガラスと金属の気密封止に理想的なものとして開発されたこの合金は、コパールまたはフェルニコと呼ばれ、鉄54%ニッケル29%コバルト17%程度を標準とし、熱膨張曲線に屈曲点⁶³⁸⁾があって、ハウケイ酸ガラスたとえば Corning # 7052 ときわめてよく近似しており、封着体は常温からガラスが軟化を始める温度まで昇しても、ほとんど無ひずみの状態が維持される。

3・2 コパールの酸化

この合金の酸化についてはかなり多くの研究がなされている。^{639)~68)}

3・2・1 酸化速度 ⁶³⁹⁾ 図14は実用的に良好な酸化条件の範囲を示すもので、よい接着を得ることのできる酸化膜の厚さには図の(a)(b)に示す上下限があり、この限度内におさめるように温度と時間を制御しなければならない。また、V字型の点線で囲まれた範囲は酸化膜のはく脱する条件とされている。

なお、同じ条件で酸化させても、酸化の前の水素ふん囲気中における熱処理条件によって、酸化速度は影響を受ける。すなわち図15、16に示すように、コパール

図14 コパールの酸化時間と酸化増量

図15 コパールの水素処理温度と結晶粒度

図16 コバールの結晶粒度と酸化増量

の水素処理温度が処理後の結晶粒径を支配し、その結晶粒径が酸化の速度に影響する。^{66)~68)}

3・2・2 酸化生成物 コバールの酸化は放物線則に従うが、700°C から 800°Cの間の活性化エネルギーは 57.6 kcal, 800°Cから900°Cの間のそれは 30.9 kcal であることが知られており、³³⁾ 800°C付近を境として酸化の機構が変化すると考えられる。

コバールの酸化は結晶の粒界から起こる。図17は酸化温度を変えた場合の酸化進行の状況を示し、それらの粒界酸化物に、マイクロビームX線を照射して撮影した回折写真を同図下段に示す。表面酸化物は高温になるほどスピネル型の Fe_3O_4 が多く、低温ではヘマ

図17 コパール結晶粒界に生成した酸化物

図18 コパールの酸化温度と表面状態

タイト型の Fe_2O_3 の混入量が増加し、また800°C以上では岩塩型の FeO も生成される。⁶¹⁾⁶²⁾⁶⁷⁾

X線回折では Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 および NiFe_2O_4 はよく似ており判別はむずかしいが、元素分析の結果ではこの合金の表面酸化物は鉄の酸化物である。表Ⅲは酸化温度と表面酸化物の組成の関係を示すものである。⁴¹⁾ 顕微鏡的に酸化物の種類を判別することはむずかしく、さきに述べた 800°C 付近での酸化機構の変化に対応する差は見いだせないが、酸化温度のだいたいの推定は可能である。

3・2・3 酸化物の表面状態 図18は、コパールの酸化温度と表面状態の関係を示すものである。⁶⁷⁾ この合金の酸化で興味のある点は、高温では Fe_3O_4 には方向性がないが、低温になるに従って (110) 面が試料表面に平行な選択方位を持っていることであって、この変化は連続的であり、800°C における酸化機構の変化を説明することはできない。結局、800°C 以下の酸化

表Ⅲ コパールの酸化温度と表面酸化物の組成

酸化温度 (°C)	酸化物組成 (％)		
	Ni	Co	Fe
750	2.1	4.0	93.9
850	3.8	4.8	91.4
900	5.9	5.8	88.4

の律速過程は Fe_3O_4 中の Fe の拡散であり、800°C以上のそれは FeO 中の Fe の拡散であると考えられる。

なお、コパールは γ 相で用いられるが、その組成によって加工工程中に α 相への変態が起こり、熱膨張率が変化することがある。図19は変態によって生じた α 相表面に生成させた酸化物の特異な組織を金属顕微鏡および電子顕微鏡によって示したものであるが、この表面酸化物は、X線回折の結果によれば特別のものではないようである。⁵²⁾

3・3 コパールとガラスの封着

3・3・1 封着体と酸化物 コパールとガラスの封止の良否に最も大きな効果を示すものは酸化物と膜厚であり、これは厚すぎても薄すぎても好ましくない。酸化の温度は適切な膜厚が得られるような時間がとられれば、特に大きな影響はないと考えられる。^{60)~62)68)}

封着の良否に対して、酸化物の結晶構造は直接的な影響はないようである。 FeO または Fe_3O_4 いずれか一方を生

図19 α 変態を生じたコバル酸表面

成させて封着した実験結果の一例を表IVに示す。⁶¹⁾

3・3・2 封着体の色調 封着の時間は温度の関数であり、高ければ短く低ければ長くすればよい。これらの条件の適否は封止体の色調で管理することができる。一般には“深みがあってやわらかい感じを与える明るいねずみ色”であって明度 (Value) 4～5、彩

表IV コバルの酸化物とその接着性

	酸化増量 (kg/cm ²)	封着時間 min (at 1000°C)	色 調	接 着	備 考
1	0.40	3	か っ 色	できない	アルゴン水蒸気中 で 1000°C 加熱酸 化して FeO を生 成した場合
2	"	5	"	"	
3	"	7	金属光沢	"	
4	0.85	3	黒	すぐれている	
5	"	5	か っ 色	きわめてよくない	
6	"	7	灰 色	"	
7	1.05	3	黒	すぐれている	
8	"	5	暗かっ色	よ い	
9	"	7	明 灰 色	よくない	
10	1.34	3	黒	すぐれている	
11	"	5	暗 灰 色	"	
12	"	7	灰 色	あまりよくない	
13	0.65	3	暗 灰 色	すぐれている	アルゴン水蒸気中 で 1000°C に引き 続き 450°C で加熱 酸化して Fe ₃ O ₄ を 生成した場合
14	"	5	暗かっ色	あまりよくない	
15	"	7	明 灰 色	できない	
16	0.79	3	黒	すぐれている	
17	"	5	暗 灰 色	わりによい	
18	"	7	明かっ色	できない	
19	1.25	3	黒	すぐれている	
20	"	5	灰 色	たいへんよい	
21	"	7	か っ 色	できない	
22	1.59	3	暗 灰 色	すぐれている	
23	"	5	か っ 色	たいへんよい	
24	"	7	"	できない	
25	1.71	3	黒	すぐれている	
26	"	5	暗 灰 色	できない	
27	"	7	か っ 色	きわめてよくない

図20 予備酸化温度と明度との関係

度 (Chroma) 0～0.1 がよいとされている。明度は予備酸化の温度のみに多く支配され、彩度は封着加熱時間にほとんど依存する。図20, 21はそれらの関係を示す。⁶⁵⁾ 図中の T_p , R_d はそれぞれ適切な明度・彩度を得る条件である。

3・4 接着の機構

3・4・1 接着界面の中間層

コバルとホウケイ酸ガラスの接着性はきわめて良好であるが、酸化物のコントロールが接着の機構に重要な働きを持っている。図22は酸化の程度を変えた場合の接着部の組織の一例である。¹⁵⁾⁵³⁾ 図(a)は、予備酸化被膜の厚さcm² あたり 0.13 mg のコバルを封着したもので、膜厚が薄すぎて気密性が悪い場合、(b)は 0.215 mg のもので適正な封着体、(c)は0.70 mg のもので膜厚が厚すぎて気密性の悪い例である。これによって明らかのように、合金に接するガラス部分には、酸化物を相当量溶解した中間ガラス相が生成されており、これの厚さないしは濃度が最適の場合にすぐれた接着が得られる。

コバルの予備酸化が過度気味であって封着時間が長い場合には、しばしば接着界面にガラスの失透現象が起こる。図23(a)は界面の失透結晶の生成状況、(b)は結晶の拡大写真である。⁶⁸⁾

3・4・2 接着界面における拡散

適正な条件でなされた場合の、コバル・ガラス封着体の接着界面近傍の化学組成の微視的変移の状態を、X線マイクロアナライザにて解析した結果を図24に示す。界面近傍に Ni および Co の濃度の高い部分が見られるのは、Fe のガラス中への拡散速度が大きいことを意味している。

3・4・3 ガラス中に溶解したコバルの酸化物 また、一方コバルを

図21 封入加熱時間と彩度との関係

図22 コバルとガラスの接着界面の電子顕微鏡写真

図23 コバルとガラスの接着界面に生成した失透結晶

図24 コバルとガラスの接着界面における各元素の拡散状態

図25 ホウケイ酸ガラスにコバルの酸化物を添加した場合のガラスの熱膨張特性の変化

酸化させる代わりに、コバルの表面酸化物をあらかじめガラス中に添加しておくことによって、すぐれた接着が得られることが知られている⁴³⁾。これらの現象から考えると、未溶解酸化物が界面に介在して接着に寄与していると考えたほうがよいように思われる。

しかしながら、コバルとその表面酸化物の密着性の悪いものは、でき上がった封着体のガラスと金属の接着もよくないという事実は、このような解釈では説明はむずかしい。この点は、表面酸化物がコバルの

粒界部分でくさび状にコバル内部に食い込んだような形で生成されていることから、酸化物を溶解したガラスとコバルの直接的な結合と、粒界部分における未溶解酸化物を介した結合と、二つの機構で共存していると解釈すれば、矛盾はなく説明できる。顕微鏡的な観察結果では、この場合には機

械的かみ合いによる効果はあまり大きくなさそうである。

ホウケイ酸ガラスにある程度コバルの酸化物が溶け込むと、図25のようにガラスの熱膨張は大きくなり転移点と屈伏点は低下する。また、コバル基板に対するホウケイ酸ガラスの接触角は、酸化物の溶解量がある程度に達すると最小になる。

3・4・4 接着の理論 以上のことは、ガラスの中に酸化物が溶け込むことによってネットワークの結合力が低下しており、そのため熱膨張率が増加し屈伏点が低下していることを意味している。また、ホウケイ酸ガラスは一般に分相しやすい傾向を有しており、分相したガラスは異常膨張の温度域が広いことが特長であるが、酸化物添加の効果が屈伏点の低下より転移点の低下のほうが大きいことは、異常膨張の温度域が広がっていることを示している。

これらのことから予備酸化されたコバルの表面酸化物がガラス中に溶け込み、ネットワークの結合力を弱め、ネットワークの結合手が切れて、合金表面と結合しやすくなるものと解することができる。そしてこの接着は鉄とソーダライムガラスの場合と同様、図13の模型に示したような機構による化学結合によって達成されるものと考えてよかろう。

ガラスと金属の接着機構のうち、本編においては、鉄およびコバル合金に関するものについて述べた。その他のクロム・銅・アルミニウム・ダングステン・白金など、ガラスとの封着に用いられる多くの金属については後編にて取り扱うこととする。

なお、本稿作成にあたって有益な資料を提供された鮫島幸治氏に謝意を表する。

参考文献

- 1) Partridge, J. H., "Glass to Metal Seals" (1949) Soc. Glass Tech., Sheffield England.
- 2) Shand, E. B., "Glass Engineers Handbook" (1958) McGraw-Hill Book Co.
- 3) Espe, W., u. M. Knoll, "Werkstoffkunde der Hochvacuumtechnik, McGraw-Hill Book Co.
- 4) American Ceramic Society, "Technical Papers of the IV International Congress on Glass" (1962) Plenum Press, New York.

- 5) Mackenzie, J. D., "Modern Aspects of the Vitreous State" (1963) Butterworth.
- 6) Kohl, W. H., "Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices" (1967) Reinhold Pub Corp
- 7) 宮城精吉, "ガラスと金属の熔封" (1943) オーム社
- 8) 舟曳春吉訳, "真空管材料学" (1942) 有象堂
- 9) 深川修吉, "真空管材料" (1956) オーム社
- 10) 真空用金属材料研究委員会, "電子管用金属材料"(1958) 丸善
- 11) 成瀬 省, "ガラス工学" (1958) 共立出版
- 12) 沢井郁太郎, 森谷太郎, 田代 仁, "ガラス・ホウロウ" (1959) 日刊工業
- 13) 森谷太郎, 成瀬 省, 功刀雅長, 田代 仁編, "ガラス工学ハンドブック" (1963) 朝倉書店
- 14) 窯業協会編, "窯業工学ハンドブック" (1966) 技報堂
- 15) 池田 豊, 窯業協会誌, **72**, 29 (1964).
- 16) 池田 豊, 真空用金属材料研究報告, No. 13, p. 221 (1966) 日本金属学会真空用金属材料研究委員会
- 17) 池田 豊, 照明学会誌, **49**, 642 (1965).
- 18) 池田 豊, 村井治郎, 新日本電気技報, **1**, 100 (1966).
- 19) 池田 豊, エレクトロニクス, **2**, 1543 (1957).
- 20) 池田 豊, 真空, **2**, 184 (1959).
- 21) 池田 豊, エレクトロニクスダイジェスト, No. 14, p. 38 (1959).
- 22) 池田 豊, 電子材料, **3**, 11—8 (1964).
- 23) 池田 豊, 新金属, **2**, 8—29, 9—39, 10—27 (1964).
- 24) King, B. W., J. Amer. Ceram. Soc., **15**, 483 (1932); **16**, 232 (1933); **17**, 215 (1934).
- 25) Hull, A. W., E. E. Burger, and L. Navias, J. App. Phys., **12** 698 (1941)
- 26) Howe, E. E., and R. L. Fellows, J. Amer. Ceram. Soc., **20**, 319 (1939).
- 27) King, B. W., H. P. Tripp, and W. H. Duckworth, *ibid.*, **42**, 504 (1959).
- 28) Zackay., V. F., D. W. Mitchell, S. P. Mitoff, and J. A. Pask, *ibid.*, **36**, 84 (1953)
- 29) Mitoff, S. P., *ibid.*, **40**, 118 (1957).
- 30) Fulrath, R. M., S. P. Mitoff, and J. A. Park, *ibid.*, **40**, 269 (1957).
- 31) Volpe, M. L., R. M. Fulrath, and J. A. Pask, *ibid.*, **42**, 102 (1959).
- 32) Cline, R. W., R. M. Fulrath, and J. A. Pask, *ibid.*, **44**, 423 (1961).
- 33) Hagan, L. G., and S. F. Ravitz, *ibid.*, **44**, 428 (1961).
- 34) Adam. R. B., and J. A. Pask, *ibid.*, **44**, 430 (1961).
- 35) Pask, J. A., and R. M. Fulrath. *ibid.*, **45**, 592 (1962).
- 36) Healey, J. H., and A. I. Andrews, *ibid.*, **34**, 207 (1951).
- 37) Harrison, W. H., J. C. Richmond, J. W. Pitts, and S. G. Benner, *ibid.*, **35**, 113 (1952).
- 38) Borom, M. P., and J. A. Pask, *ibid.*, **49**, 1 (1966).
- 39) O'Brien, W. J., and G. Ryge, *ibid.*, **47**, 5 (1964).
- 40) Spriggs, R. M., and A. L. Pricedberg, *ibid.*, **43**, 252 (1960).
- 41) Kautz, K., *ibid.*, **20**, 115 (1937).
- 42) 田代 仁, 窯業協会誌, **57**, 70, 86, 124, 149 (1949), **58**, 51, 204 (1950).
- 43) 鮫島幸治, 西山雅男, *ibid.*, **74**, 301 (1966).
- 44) 鮫島幸治, 西山雅男, 新日本電気技報, **2**, 39 (1967).
- 45) Adam. H., J. Soc. Glass Tech., **38**, 285 (1934).
- 46) 岡村史良, 見目正道, NEC日本電気技報, **1**, 2-2 (1948).
- 47) 池田 豊, 窯業協会誌, **58**, 201 (1950).
- 48) 池田 豊, 電子工業, **9**, 825 (1964).
- 49) 鮫島幸治, 西山雅男, 窯業協会誌, **73**, 156 (1965).
- 50) Hull, A. W., and E. E. Burger, Physics, **5**, 384 (1934).
- 51) Pfeil, L. B., J. Iron Steel Inst., **121**, 501 (1929); **123**, 237 (1931).
- 52) 池田 豊, 鮫島幸治, 大井川嘉造, 材料試験, **11**, 515 (1962).
- 53) Ikeda, Y., and Y. Sameshima, Proc. 6th Japan Congr. Test. Mat., p. 124 (1963).
- 54) Kingery, W. O., Bull. Amer. Ceram. Soc., **35**, 108 (1956).
- 55) Pask, J. A., Proc. I. R. E., **36**, 286 (1948).
- 56) Weiss, W., Glastech. Ber., **29**, 386 (1956).
- 57) Oel, H. J., Ber. Deut. Ker. Gesell., **38**, 258 (1961).
- 58) Corning Glass Works, "Properties of Selected Commercial Glasses" (1960).
- 59) Hickman, J. W., and E. A. Guldbrausen, Trans. Amer. Inst. Mining, **171**, 344 (1947).
- 60) Pask, J. A., Proc. Inst. Radio Eng., **36**, 286 (1948).
- 61) Abendroth, R. P., "Materials Research and Standards", p. 459 (1965).
- 62) 小野眞正, 応用物理, **25**, 500 (1956).
- 63) 徳光 直, 岡本宏章, 日本物理学会誌, **2**, 4 (1947).
- 64) Notis, M. R., J. Amer. Ceram. Soc., **45**, 412 (1962).
- 65) 鷹木 清, 電気通信研究所成果報告, No. 1333 (1959).
- 66) 池田 豊, 鮫島幸治, 材料試験, **10**, 792 (1961).
- 67) Sameshima, Y., Proc. 7th Japan Congr. Test. Mat., p. 99 (1964).
- 68) Ikeda, Y., and Y. Sameshima, *ibid.*, p. 127 (1964).