活性合金化法によるセラミック・シール技術

室 松 剛 雄・荻 野 秀 雄・吉 岡 利 一*

(昭和36年2月8日受理)

Ceramic-to-Metal Seals by Reactive Alloying Method

Tatuo MUROMATU, Hideo OGINO and Tosikazu YOSIOKA

(Electrical Communication Lab., Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.)

1. ま え が き

ここ数年の間に、真空管の分野ではセラミック・シール化が急速に進展し⁽¹⁾、はじめはクライストロンや大型送信管等に多く見受けられたセラミック管が受信管の分野にも現われ、トランジスタに対抗するR・C・A社の超小型管や、あるいはG・E社のTIMM⁽²⁾と称する抵抗・容量をも内蔵しそれ自体で回路を構成した双3極管のマイクロモジュールの一種まで報道され、永い伝統を持つガラス・シール真空管に置きかわり、限界に達していた真空管の性能を飛躍させ、今後どれほどの発展を見せるか大きな期待の寄せられる状況にあるが、これらはセラミック真空管が 1) 耐熱性がきわめて高い。したがって排気時高温にあげることによって、非常に真空度の高い真空管が得られる。これは真空管の高性能化・長寿命化・高信頼化を約束することとなり、又、同一性能ならば小型化・同一寸法ならば高出力化の設計が可能となる。2) セラミック部品は精密加工ができ、またその寸法の維持性が良いので寸法精度の高い真空管を作り得る。3) セラミックの機械的強度が優れているので、耐震耐衝撃性等の高い真空管が作られる。4) セラミックは高周波損失・絶縁耐力等の電気的特性が良いため、優れた高周波用あるいは高圧用電子管が得られる。

5) セラミックは放射線に強い。これは宇宙および原子力関係において有用となる。等、数々の優れた特色を持つことによるものである。またこのようなセラミック・シールは、シリコン・ダイオード等の半導体部品をはじめ、コンデンサ・トランス類のハーメチック・シール部品からダイヤモンド・ツールのごとき加工具への応用、ジェットエンジンやロケットへの応用等に至るおよそ非金属材料と金属との強固な接着が望まれる広い分野にわたってその価値を発揮しつつあり、真空機械にも、

最近超高真空用の実用ポンプとして注目を浴びている放電型ゲッター・イオン・ポンプのリード封入に適用され、その性能に重要な貢献をしていることはすでに知られているところであろう。

セラミックと金属を接着させようとする試みはかなり昔から多種多様な方法で行われているが、真空気密性を保証したいいわゆるセラミック・シールが実用に具体化されたのは、第2次大戦中の独乙における超高周波管で、戦後研究がアメリカに引継がれ今日の発展を見るに至った。今日実用的に定着したと見られるシール技術には、歴史的に古いモリブデン(Mo)・メタライズ法と活性金属法の2系統があって、夫々の特色を持って居り、シールの対象によって何れかが選択されるべきものといえよう。ここでは、はじめに現在広く実用されている技術の概略を述べ、主としてわれわれの取扱ったチタン(Ti)―ニッケル(Ni)活性合金法によるチタン―アルミナ(Al_2O_3)の板封じ技術を御紹介することとした。もとよりそれはシール技術の一例を示すものに過ぎないが、これによってセラミック・シールの技術的性質とその性能について、いささかなりとも理解をいただければ望外の幸である。

2. Mo メタライズ

Mo メタライズ法は、Telefunken で創始された Mo 粉末に Fe, Ni を加えてこれをセラミックにシンターする方法(いわゆる Telefunken 法)に始ったが品質のコントロールが難しく技術が十分に定着するに至らなかった。戦後これが米国に引継がれ、Nolte & Spurck により Fe, Ni の代りに Mn を入れていわゆる Mo-Mn 法⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾に改良され、今日もっとも典型的なメタライズ法として発達した。これはセラミック部品の封着部に Mo 粉末を焼結して金属表面層を形成し、これを他の金属または同様に処理したセラミックに鑲付けしてい

* 電気通信研究所

第1図 Mo—Mn メタライズ法による封着機構

く方法で、焼結技術の実際を簡単に述べると、3~10 μ のMo粉末に10~20%のMn粉末を加え、例えば醋酸ブチル・ニトロセルローズ等からなる適当な有機溶剤に溶かしてこれをセラミックの封着面に25~50 μ の厚さに塗付・吹付けなどの方法で被覆する。このものを40~60°Cの飽和水蒸気を含有した水素(H₂)雰囲気中で加熱する。温度はセラミックの種類やMoペーストの内容によって左右されるが1300~1500°Cで通常30分程度加熱する。かくして得られる生成面は第1図のメッキ層までに示されるごときもので、条件が整えばかなりの磨耗抵抗を持った滑らかな金属光沢面が得られるといわれている。Mnの役割は、セラミックへの拡散性が高くMoを強く結合させるなかだちとなるところにあり、ひいては焼結に要する温度が低くなるが、Moの粒度が1 μ 程度に細くなればその必要はなく、むしろMnのない方が封着強度の高いメタライズ面が得られるという報告⁽⁶⁾もある。バインダー溶液としては適当な粘度・炭素の残留が少ないこと・適当な乾燥速度を持つことなどが重要であり、また金属粉末を十分に分散させる方法が問題となろう⁽⁶⁾。H₂雰囲気中の水分は、MoおよびMnを結合に必要な酸化物の形にするために必要であり、一方仕上り表面は十分に金属性であることが望まれるので、雰囲気のコントロールは極めて重要な問題である。上のようにして得られた面に、普通Niメッキを行い、これを水素中で加熱し拡散処理を施せば、後は通常の金属対金属の鍍付技術と全く同様に他の部品と気密鍍付けすることができる。すなわちこの方法はセラミック部品の封着部を予め金属化する技術に焦点があり、工程は高温作業を含み多段であるが、その後の操作は従来の鍍付技術と変わりなく、目的に応じて鉛半田鍍のごとき低温鍍から銀鍍のごとき高温鍍に至るまで鍍材料を自由に選択しうる特徴がある。

3. 活性合金法

1947年 G・E社の Bondley⁽⁸⁾ が、活性金属であるTiの親和力を利用し金属を直接セラミックに封着させる方法を発表した。これは300メッシュ程度のTiH₂粉

第2図 Ti—BT 鍍によるシール法の例

末をニトロセルローズ・ラッカーのごとき溶剤に溶かしてペイントを作り、これをセラミック面に塗付し、被封着金属との間に適当な形状の純銀または銀—銅共晶合金等の鐵金属を挿入し、真空か清浄な不活性ガス中で900~1000°Cに加熱することによって封着が行われる。この方法は一操作で強力なbondが得られる有効な技術であるが、鐵の流れが良すぎることで一様なTiH₂ペイントの被覆を得るのに熟練を要するといわれている。

上の加熱工程でTiH₂が約650°Cで分解し、その時発生した原子状の活性水素が被封着部品の表面を清浄にすることによりbondが有効に行われることが指摘されたが、M・I・TのPearsallとZingesser⁽⁹⁾が活性金属としてさらにジルコニウム(Zr)、タンタル(Ta)等について研究を行った過程で、水素の存在が必要でなく、これら活性金属と銀(Ag)、アルミニウム(Al)等の合金によっても良好な封着ができることを発見し活性合金法のさきがけとなった。この活性合金法は、TiとAg(72%)—Cu(28%)共晶鐵(BT鍍)とを、クラッドしたbond用鐵材の形で使用することにより実用的に確立された⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。すなわち重量比で5~10%のTiを上記BT鍍でクラッドした0.05~0.1mmの線またはリボン状のものを第2図のように封着せんとする部品間に装着し10⁻⁴mmHg以上の高真空中または良く乾燥した稀ガス中で900~950°Cで4~5分加熱する。この方法はセラミックに予め何等の工作も加えず、ステップで操作が完了する極めて有効なシール法であり、生成するTi—Ag—Cu合金鐵もセラミックとの濡れが良く、強いbondを実現しうる点で非常に優れたものである。しかし先のメタライズ法に比較すると封着温度が固定しており、かつ高温であるために封着条件の制約が大きくなる。また生成鐵の流れが良すぎるのでそのコントロールに注意することと、比較的蒸気圧の高いAgを成分としているので封着作業時及封着部品の使用条件に配慮が必要である。

このAgを含まず、NiやCuとの合金化による新しい活性合金化封着法が1956年 G・E社の J・E・Beggs⁽¹³⁾

第3図 Ti—Ni 合金状態図

第1表 封着用活性合金の種類とその封着温度，ならびにそれに適するセラミック

活性合金の種類	最低封着温度 °C	最高封着温度 °C	封着用セラミック
Ti—Cu	875	910	Alumina, Forsterite
Ti—Ni	955	1050	“ , “
Zr—Cu	885	910	“ , “
Zr—Ni	960	1050	Alumina, Zircon
Zr—Fe	934	1015	“ , “

によって発表された。第3図は Ti—Ni 合金の状態図⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾であるが、Ni 28%の所に融点の最も低い一つの共晶点が見られる。したがってこの成分比の合金を 955°C 以上に加熱すると熔融し、このような液相状態にある Ti がセラミックに触れるようにすると、これと反応して気密に結合される。第1表は、かような活性合金の種類とその封着温度およびそれに適したセラミックをあげたものである。これらによる封着では、その封着作業時および封着温度までの使用条件で金属の蒸気圧は 10^{-6} mmHg 以下に保たれる。活性金属の種類はこの他にもあけられるが、要は活性金属元素が液相でセラミックに接触することによって封着が達成されることにあり、その機構はいまだ明確に説明されていない。かような合金類は一般に脆く硬いためにこれを線や箔の形状にして通常の鉄材のごとく使用することはできないので、各成分金属をシム (shim) にし封着操作の過程で合金化する方法が取られている。われわれは、第4図(a)のような部品を同図(b)のごとく、Ti 板とセラミックの間に Ni 箔を挿入し適当な荷重を加えてこれらを緊密に接触させ、高周波加熱で被封口金属である Ti 板を直接加熱することにより Ti とセラミックの板封じ技術の開発を行ったので、これに基づき活性合金法についてやや詳しく述べることにしたい。

第4図 (a) 封着用部品

第4図 (b) 封着のためのセット

第4図 (c) 同上の写真

4. Ti—Ni 活性合金法

まず上記のような状態にして加熱した場合、温度の上昇とともに Ti—Ni の拡散：Ti—Ni の合金液化：熔融合金とセラミックの bond 現象が相連続して生起する。

第5図 加熱操作に伴う現象の説明図

こととなるが、これを第5図のように状態図の一部をかり、この上に操作温度線を重ねて考えて見れば、①のごとく 955°C より少し高い温度に加熱して維持すると Ni 箔中に次第に Ti が拡散してきて Ni の%が減少する。すなわち、線上を左方へ進行し (a) 点に至ると (b) 点に相当する成分の液化がはじまり、(b) 点に至ると全部が液化し (c) 点まで液化状態が継続し、(c) に至ると一部固化がはじまり時間とともに凝固していくこととなる。955°C より低い温度で加熱し続ける時はもちろん液化することなく左方へ進行し、Ti rich の状態となって終ることとなる。また②のごとき加熱操作を行って一旦共晶点を通り過ぎれば、たとえ 1000°C に温度をあげても極少量の液化しか起らず封着不良となるであろう。不幸にして、Ti と Ni 単体が相接している場合の拡散係数値についての研究はまだ見当らないので、拡散の進行を近似的にも定量的には予測することができないが、その現象は温度と時間によって定まり、上の図で線上の移動速度は温度によって変化するので、同一の液化状態を実現するにも温度一時間について無数の加熱コースが存在することになる。とりわけ温度は拡散係数 $D = A \exp - \frac{e}{kT}$ の形でわかるようにきびしく効いてくる。もとよりかような状態図は静的平衡条件での相変化を示すものであるから、封着のごとき動的な加熱現象に厳密に当はまるものではなく、Ni 箔中の Ti 濃度も分布していて一様には変化しないが現象の定性的な議論には十分に役立つものである。加熱操作としては①のごときコースを取るのが望ましいが、実際技術としては、部品のガス抜きのための加熱行程：温度分布の平衡化を図るための加熱操作：セラミックへの熱衝撃を考慮した加熱操作等が問

第6図 封着温度コース

第7図 Ti が Ni 箔中に十分に拡散し完全に熔融しはじめた状態

第8図 封着部品の例

題となり、かような高温えの一ステップ操作は恐らく実行しがたいものであろう。

われわれは、第4図の場合に対し実験的に第6図のごとき加熱操作曲線を得た。Ni 箔の厚さは 1/100 mm の場合で 700°C 程度から拡散の進行が顕著となってくる。拡散コース以上での温度偏差は 10°C 程度以下に抑えることが望まれる。Ti の拡散が十分な量に達し、まさに熔融しはじめた状況を第7図に、封着された部品例を第8図に示した。

次に封着に対する諸影響因子について述べると、

a) 温度操作に関連するもの

封着が理想的に達成されるためには、封着面の全面にわたって上に述べた拡散—熔融—bond 現象が一様に進行することが必要である。すなわち加熱に伴う温度分布の一樣性が重要で、そのためには面の接触条件を支配するセラミック面の仕上り精度が問題となってくる。かような場合の熱的接触抵抗を定めるものは面の粗さと平坦度であるが、われわれのような加熱方法を採る場合は熱の流入出条件から見てかなり要求がきびしくなり、粗さが $4\sim 8\mu$ 、平坦度は円周ならびに半径方向で偏差 2μ 以下であるものが 100%の封着率を保証し得た。粗さはむしろ適度に粗い方が有効で、いたずらに平滑で平坦度がこれに伴わない時は最悪の結果を招くであろう。Ti 板の寸法精度には特別な高さを必要とせず、 $0.2\sim 0.3\text{ mm}$ の厚さではある程度のそりがあっても加熱行程で整形されるので差支えない。接触加圧は大きい程良好であるが実際問題として余り大きな圧力を加える方法が問題となろう。われわれは一応 400 g/cm^2 の重力荷重を主に適用した。

(b) bond 現象に関連するもの

セラミック素材の組成や焼成温度が、bond の際の結合力に影響することはその反応内容から予想されるところであり、アルミナについてフラックス含有量および焼成温度の増加とともにシール強度が増加するという報告⁽¹⁶⁾が見受けられる。しかし前記 Ti—BT 法を含めてこの活性合金法では、あらゆるセラミックとその差が意識されないほど良く結合するものである。

セラミックの前処理として酸洗を行うことは、面を活性にして封着力を増すといわれているが、われわれの経験では操作が適当でないとかえって生地を痛めることがありこの処理は必要でなかった。これら部品の封着前の

処理例をまとめて第2表に示してある。処理後の部品の汚染に対する注意は、一般真空技術におけると同様の慎重さを以てすればよく $\text{H}_2\text{O vapour}$ による汚染に特に注意する必要がある。

Ti の品質は $>99.7\%$ といわれるもので十分であり、Ni は真空管用材質のものをわれわれは使用した。Ni シムは厚いほど生成鐵量が多く操作が楽にはなるが、機械的性質の悪い鐵層の存在が多くなることは封着率や封着体の強度を損ずることになるので好ましくなく $1/100\sim 1.5/100\text{ mm}$ が適量であろう。

活性金属法ではその活性金属の活性度を損じないようにすることが大切であり、われわれは封着をもっぱら真空下で行ったが、良く乾燥した稀ガス中でも実施され水素中で行う例⁽¹⁸⁾もある。真空度は 10^{-4} mmHg 以下であればよい。

かようにして封着された部品には、何等の蒸発物とくに金属性の蒸着被膜を認めることはなく、その絶縁抵抗は無限度で、以後の加熱取扱にも 1000°C 程度の高温まで真空気密性の破壊とか蒸発物を生ずることがなく、一ステップで封着が行われることとともにこの方法の最も大きな利点となっている。この技術は前記 Ti—BT 法と同様に封着温度に制約があり、さらに、それよりも $50\sim 100^\circ\text{C}$ 高くなる。

また生成合金鐵の展性も劣るので、後述する発生封着応力は Ti—BT 法によるものより大きくなりがちといえよう。生成鐵の流動性は Ti—Ni よりも Ti—Cu の場合の方が良いがいずれも Ti—BT 法に比べれば劣ることは免れない。これはこの方法の短所でもあり、また長所ともなる。

これまでに述べた技術的性格から、本方法はわれわれの取扱ったような突合はせ形態のシールに最も適しており、その他の形態や大型のものに対しては難かしさがあることが理解されよう。

第2表 封着用部品の処理例

部 品	工程順序	工 程 内 容
セラミック	1. 脱脂洗滌	トリクレンまたは中性洗剤による超音波洗滌→トリクレン蒸気洗滌→アセトン洗滌→乾燥
	2. air oven 焼	電気炉 1100°C , 40min
	3. 真空処理	$10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ mmHg}$, 1100°C , 10min
Ti 板	1. 脱脂洗滌	上に同じ
	2. 真空処理	$10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ mmHg}$, 800°C , 10min
Ni シム	1. 脱脂洗滌	上に同じ (17)
	2. 水素炉処理	900°C , 10min, Dew Point $< -40^\circ\text{C}$

5. 封着応力

これまで論じてきたことは、シール技術のうち化学的内容に属する bond 現象までであって、適切に行われたシールではアルミナの場合でも bond 層の強度はアルミナの強度と等価またはこれを上廻るものである。しかしながら bond が理想的に行われたとしても、その封着体が気密性を保って歩止るか否かはまた自ずから別の問題である。すなわち bond の結果として、一般に熱膨脹特性の異なる材料が高温にて接着され冷却とともに生ずる応力が、部品材料の強度特に普通材料的に最も弱いセラミックの強度を上廻る時は封着体が破壊し、あるいは(材料強度—封着応力)で示される封着体の強度が問

第9図 封着体に発生する応力

題となり、いわゆるシール材料のマッチングが重要な課題となってくる。以下やはりわれわれの取扱った前述の板封じ形態についてかような応力の内容を考察してみることとした。

今、第9図のような封着形態で、金属板の熱膨張がセラミックのそれよりも大きい時は、セラミック円筒の断面には図に示したように半径方向に働く剪断応力 σ_s と円周方向に働くタカ応力 (hoop stress) σ_h 、および曲げモーメント $M_{h,b}$ による応力 $\sigma_{h,b}$ が発生する。また軸方向にも、その断面に働く曲げモーメント M_x により、中立軸線を境とし内側と外側方向が反対にして各表面で最大となる折曲げ応力 σ_x が発生する。 σ_h は締付応力なので圧縮に強い ($\approx 10 \times$ 単純引張強度) セラミックでは考察の対象から除外でき、また $\sigma_{h,b}$ および σ_s は通常かなり小さくなるので結局 σ_x についてのみ考えればよい。

この応力を理論的に厳密に取扱うことは困難なので、われわれは薄肉円筒理論⁽¹⁹⁾に基づいた近似解析⁽²⁰⁾⁽²¹⁾を行った。その結果第9図の封着体で

1) 金属板の曲りに対する剛性が ∞ 、すなわち板が全然曲らないとした場合発生応力が最大となり、

$$x = 0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

の点で、最大値

$$\sigma_{x \max, \infty} = \frac{3 \cdot E_c \Delta \varepsilon}{1.7 + 1.3 M \cdot S \cdot F_D} \quad \dots \dots \dots (2)$$

となる。

2) 金属板の曲りに対する剛性が 0、すなわち板が完全に曲る場合発生応力は最小となり、

$$x = \pi / 4\beta \quad \dots \dots \dots (3)$$

の点で、最大値

$$\sigma_{x \max, 0} = \frac{1.93 \cdot E_c \Delta \varepsilon}{3.5 + 1.3 M \cdot S \cdot F_D} \quad \dots \dots \dots (4)$$

となる。

上式で、 E_c : セラミックのヤング率。

$\Delta \varepsilon$: 単位長さ当りの伸び差。

M (材料係数) $= E_c / E_p$ 。

E_p : 金属板のヤング率

$$S \text{ (形状係数)} = [a^2/R^2(1+\mu_p)^2 + (1-\mu_p^2) + a^2/b^2(1-\mu_p^2) + R^2/b^2(1-\mu_p^2)] \times \frac{1}{2(1-a^2/b^2)} \quad \dots \dots \dots (5)$$

μ_p : 金属板のポアソン比

$$F_D \text{ (寸法係数)} = t_c^{3/2} / t_p R^{1/2} \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$\beta = \sqrt[4]{3(1-\mu_c^2)/(R^2 t_c^2)} \quad \dots \dots \dots (7)$$

μ_c : セラミックのポアソン比

一般にはある曲りを伴ってこの中間の応力値を取るはずであるが、通常の厚さの金属板では曲げに対する剛性がほとんど 0 となるので、理論的には(2)の場合に相当することになる。第10図にこの応力値が軸方向に変化するようすを示した。この図および (1), (3) 式から、板の曲り剛性が ∞ の場合は最大応力の発生部が封着部となり、

第10図 曲げモーメント M_x により断面に働く応力 σ_x の x 方向分布曲線

	ヤング率 E	ポアソン比	折曲げ強度
Ti	$1.09 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$	0.3	
アルミナ	278×10^6	0.2	285 kg/mm^2

第11図 供試材料の熱膨張特性と材料常数

その近辺では外側に圧縮内側に引張り方向の応力が働き、また0の場合には最大応力が封着部より離れた点にあって外側に引張り応力が働くことがわかり、これは実験的にも認められる性質である。

上式で発生応力は封着温度における単位長当りの伸びに比例し、膨脹係数が直線的ならば

$$\Delta \varepsilon = (\alpha_p - \alpha_c) \cdot (T_{\text{seal}} - T_{\text{room}})$$

となるので金属・セラミックの膨脹係数の差と封着温度に比例することがわかり、先に触れた材料のマッチングおよび封着温度が端的に影響することが示されており、この関係はまた総べてのシール形態に共通しているこ

第12図 供試試料の応力計算値

第13図 応力計算値と歩止りの関係

とが記憶されなければならない。部品寸法の撰定に際しては、寸法係数 F_D の形に見られるようにセラミックの肉厚が最も効き、また分子の指数の和が一致することと形状係数 S の形からセラミック円筒の径と肉厚および金属板の形状寸法との間に相似則が成立つことがわかる。また金属板の両側に対称的に封着した場合については、板の厚さを $\frac{1}{2}$ にとり曲り剛性 ∞ の場合の片面封じとして計算される。なお片面封着の場合、理論的にはほとんど曲り剛性0の場合となるはずであるが、 ∞ との中間値ないし大きめとする方が実験の事実に近いようである。

われわれの用いた第11図のごとき膨脹特性と常数を有する材質について、(2)および(4)式により第4図の寸法の封着体の発生応力を計算したものを、横軸に T_i 板の厚さを取って第12図に示した。この計算値と実際の歩止りの間には第13図のような関係が認められた。縦軸は計算値と実測したセラミックの折曲げ強度の比である。すなわち上の計算式を利用し3以上の安全係数を取って設計すれば大体良いことが示される。計算値とのこの開きは、計算に入らない鐵層の存在等種々の要素が考えられるが根本的には近似理論の適合度の問題となろう。

上記のような突合わせシールの形態は封着応力が大きくなるので、応力に関する限りできるだけ膨脹係数の大きい金属を外側にした同心円筒型シールの採用が望ましい。また ductility の高い金属や鐵を使用し、あるいは部品に可撓性を持たせた形状・寸法を採用するなど、応力を軽減する種々の方法が考えられる。

第3表に American Lava Corp. のカタログに示されている封着用セラミックの定数値を掲げておく。

6. 封着体の強度

前に述べたように、封着体の強度は論理的に残留強度(=セラミック材料強度-封着応力)で示され、なんらかの形でこれを上廻る外力が重畳した時に破壊する。実用上かような封着体に働く外力で最も問題となるのは熱的な条件による外力、すなわち加熱による温度分布に伴って発生する熱応力でしかもしばしば衝撃性であることによる。そもそもセラミック・シールの耐熱性は、高温におけるセラミック素材の形状維持性や化学的安定性また真空管技術において重要なガス放出の少ないことなどの面と上記のような熱応力に対する優れた性質の二面で示されている。後者に当る耐熱衝撃性の増大には、残留強度を大にする材質・設計値の選定があげられるが、この他に考慮すべきことは、普通実用上の場面で起る熱衝撃は空気中などの気体雰囲気においてであり、この場合セラミックの熱伝導率が重要な因子になってくる⁽²²⁾⁽²³⁾ こと

第 3 表 封着用セラミックの材料定数

	単 位	Forsterite 2MgO · SiO ₂	Zircon ZrO ₂ · SiO ₂	Alumina Al ₂ O ₃
吸 水 率	%	0 — 0.02	0—0.02	0—0.00
比 重		2.8	3.7	3.7
軟 化 温 度	°C	1440	1440	1650
連続加熱安全温度	°C	1000	1100	1550
モ ー 硬 度		7.5	8	9
熱 膨 脹 係 数	(25—300°C)	100×10 ⁻⁷	44×10 ⁻⁷	65×10 ⁻⁷
	(25—700°C)	112 ♪	41 ♪	79 ♪
引 張 強 度	psi	10,000	12,000	25,000
圧 縮 強 度	psi	8,5000	100,000	400,000
折 曲 ゲ 強 度	psi	20,000	22,000	60,000
絶 縁 耐 力	V/mil (60c/s)	240	250	250
体積固有 抵 抗	(25°C)	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
	(700°C)	1.0×10 ⁸	1.4×10 ⁷	4.0×10 ⁷
誘 電 率	60 c/s	6.3	9.1	—
	1 MC	6.2	8.8	9.3
	100 ♪	6.1	8.6	—
	10,000 ♪	5.8	8.4	9.1
力 (tan δ) 率	60 C/S	0.0014	0.036	—
	1 MC	0.0004	0.0010	0.0003
	10,000 Mc	0.0010	0.0027	0.0014
損 失 係 数	60C/S	0.009	0.327	—
	1 MC	0.002	0.009	0.0028
	10,000 MC	0.0058	0.023	0.0130

第 4 表 各種材料の熱伝導特性

材 質	K (熱伝導率) Cal/cm/°C/s cm ²	C (比 熱) Cal/g°C	ρ (比重)	熱伝達係数 K/Cρ
ア ル ミ ナ	0.045	0.106	3.6	0.118
ベ リ リ ヤ	0.135	0.299	3.0	0.152
不 銹 鋼	0.039	0.12	8.6	0.038
チ タ ン	0.041	0.13	4.5	0.070
熔 融 石 英	0.0038	0.2	2.2	0.0087
硼硅酸ガラス	0.004	0.2	2.2	0.0091
ソーダガラス	0.0022	0.2	2.5	0.0044
グラファイト	0.300	0.3	3.5	0.286
銅	0.900	0.094	8.9	1.08

である。その伝導率が不銹鋼や Ti よりも高いアルミナや、さらに鉄よりも高いベリリヤ磁器がこの点で優れたシール材料と目される所以であろう。参考のため第4表に諸材料の熱伝導率値を比較して示した。

第4図の封着体は 800°C の電気炉中へ大気中より投入し、均熱化したのち再び大気中に取出す衝撃試験や、液体窒素 (−195.7°C) 中に大気中より投入し、また取出す試験に繰返し10回以上堪え気密性が全く損われないことが確かめられた。適当な封着強度を持つならば、その他のセラミック・シールにおいてもこれと同程度の耐熱性を持つこともまた示されている。

む す び

Ti — Ni 活性合金法による板封じ技術を中心に、今日もっとも実用されているメタライズ法と活性金属法の2系統についてそれぞれの技術の特色を比較しつつ解説を行った。セラミック・シール技術は、金属とセラミックの化学的な結合反応をコントロールする技術と、封着体に発生する応力を吟味し適切な材料と設計を選定する技術とがその要素となっているが、細部においては個々の条件に応じてその技術も極めて多彩化されている。セラミック・シールの目的とされる対象によって、これらのなかからもっとも適切な技術的方法が選ばれるべきであり、さらにこれらが改良されて各方面にますます広く活用されるようになることが期待される次第である。

〔文 献〕

- 1) *Electronics* 33, [18] 55(1960)
- 2) *Aviation Week* 115 (May, 1959)
- 3) H. J. Nolte and R. F. Spurck : *Television Eng.* 1, [14] 14 (1950)

- 4) 昭和31年電気通信学会全国大会シンポジウム予稿
- 5) 三田他 : 東芝レビュー 13, 217 (1958)
- 6) 中田他 : 日立評論別冊 34, 79 (1959)
- 7) *Proceeding of The 3rd National Conference on Tube Techniques* New York Uni. Press (1956)
- 8) R. J. Bondley : *Electronics* 20 [7] 97 (1947)
- 9) C. S. Pearsall and P. K. Zingeser : *M. I. T. Tech. Report* NO. 140 (1949)
- 10) H. Bender : *Ceramic Age* 53, [4] 15 (1954)
- 11) T. L. Evans : *Ceramic Age* 64, [2] (1954)
- 12) 比留間他 : 通研成果報告 No. 957 (1956)
- 13) J. E. Beggs : *I. R. E. Trans.* CP-4, No. 1 (1957)
- 14) A. Taylor and R. W. Floyd : *J. I. Metals* 80, 577 (1952)
- 15) Poole and Hume-Rothery : *J. I. Metals* 83, 473 (1955)
- 16) S. S. Cole and F. J. Hynes : *Am. Ceramic Soc.* B. 37, [3] 135 (1958)
- 17) J. M. Lafferty : *I. R. E. Trans.* ED-5, No. 3 (1958)
- 18) 特許公報 : 昭35—13074
- 19) S. Timoshenko : *Theory of plates and Shells* McGraw-Hill Co. (1938)
- 20) 室松他 : 通研成果報告 No. 1328 (1959)
- 21) 高木通泰 : 東芝レビュー 9, [5] 459 (1954)
- 22) W. D. Kingery : *J. Am. Ceramic Soc.* 38, [1] 2 (1955)
- 23) D. H. Preist and R. Talcott : *Am. Ceramic Soc.* B. 38, [3] 99 (1959)

~~~~~ 関西研究部会例会日取り ~~~~~

6月17日(土) 京 都 9月16日(土) 神 戸 12月2日(土) 大 阪