綜 説

真空用セラミックシール

名 和 二 郎*・福 浦 雄 飛*

(昭和37年5月9日受理)

Ceramic - to - Metal Seals

Jiro NAWA and Isamu FUKUURA

(The Nippon Tokushu Tōgyō Kaisha Ltd. Nagoya, Japan)

1. ま え が き

セラミック工業の発展に従って所謂セラミックス—高温で成形焼結された無機材料—に対する一般の認識が高まり、セラミック材料が各種工業分野に活用されてきている。新しい材料の認識とその活用が工業の発展の基礎になるものと考えながら、真空用セラミックシール—セラミックとメタルの封着に関する技術—は近年に至って急激に開発され実用化されるようになった比較的新しい技術であって、セラミックスのもつ優れた性能を、如何にして電子管に活用するかという古くからの試みが、漸く実を結び、ここに電子管工業は新しくセラミックスの時代を迎えた。このセラミックシールの技術は独り電子管工業のみならず、化学、機械、原子力工業といった他の分野にも活用されてセラミックスの用途を一層広めて行くことと思う。

2. 封着用セラミックス

従来真空容器として一般に使用されてきたガラスに比べてセラミックスはつぎのような点で優れている。

- イ) こわれ易いガラスとは比較にならない程高い機械強度をもっている。
- ロ) 熱伝導がよい。
- ハ) 従って熱的衝撃に強い。
- ニ) 軟化温度が高いから高温操作を可能にし、特に高い温度で脱ガス出来る。
- ホ) 良好な高周波特性はマイクロ波領域での使用を可能にする。また、高温での絶縁抵抗も大きい。
- ヘ) ガラスのような電解現象がない。
- ト) 寸法精度を著しく高め得る。

第1表 ガラスとセラミックの性能比較

	鉛ガラス	硼硅酸ガラス	ステアタイト	フォルスセラライト	95%アルミナ
圧縮強さ (kg/cm ²)			8,000	9,000	25,000
引張り強さ (kg/cm ²)	490	490	600	700	1,500
最高安全使用温度 (°C)	400	500	1,100	1,200	1,550
熱伝導率 (cal/cm·sec·°C)					
体積電気 誘電率 ϵ (1Mc)	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁶
固有抵抗 誘電体力率 $\tan \delta$ (1Mc)	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁸	10 ¹²	10 ¹²
	6.5	5	6	6.5	9
	0.002	0.003	0.001	0.0003	0.0003

なお、第1表に真空容器として使用されるガラスとセラミックスの性能を比較した。

電子管用セラミックスとしては最初フォルスセラライトが開発されたが、熱膨張係数が大きく、しかも熱伝導、機械強度が低いため、大型送信管はほとんどアルミナ系セラミックに置き変わってきている。しかしながら、フォルスセラライトの使用上の欠点は、小型化することにより、製作上カバーされるので、たとえばスービスターやチタン金属を使用した Stacked tube の如く、よくフォルスセラライトの特性を利用したマイクロセラミック受信管が開発され、今後の発展が期待されている。各種セラミック材料の性能と比較しながら、現在封着用として一番多く使われているアルミナ系セラミックを中心に説明を進める。

3. アルミナ系セラミックの概要

アルミナ系セラミックは、アルミナ原料を煅焼して

*) 日本特殊陶業株式会社 (名古屋市瑞穂区堀田通り1の17)

光学顕微鏡写真×400

25 μ

電子顕微鏡写真×2,000

5 μ

フォルスデライト

低損失ステアタイト

普通磁器

光学顕微鏡写真 × 400

25 μ

電子顕微鏡写真 × 2,000

5 μ

アルミナ98%

アルミナ95%
第1図 各種磁器の微構造

アルミナ89%

α - Al_2O_3 とし、微粉砕、調製、高压成形の工程を経て $1600^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ の高温で焼成したもので、主体がコランダム結晶からなる緻密質な焼結体である。80%から100%近くアルミナを含んでいるが、このアルミナ含有量によって性能が異なることは勿論のこと原料粒度や純度、成形方法、焼成条件によって色々の性能を示すものが生れてくる。封着用真空容器としてアルミナ系セラミックに要求される項目には次の条件が挙げられる。

a) 真空気密性, b) メタライズ性のよいこと, c) 良好な熱的性質, d) 高い機械的強度, e) 電気的特性のよいこと, f) 寸法精度のよいこと, g) ロットの均一性, h) 経済的な製造法

f) 項以降の条件は製造上の問題になるが、アルミナ系セラミックは他のセラミックに比して製作が困難で、焼結体は非常に硬くて研磨仕上げが難しいなどのため高度の生産技術が要求される。これらの製造技術も年を追って改善進歩を見、複雑な形状のもの、寸法精度の高いものも出来るようになり量産態勢も確立されてきた。最近ではマイクロセラミックスの分野で開発されマイクロモジュールのウエハーなど substrate の量産が始められている。

4. アルミナ系セラミックの構造

化学成分および結晶組織はセラミックスの特性を決定する重要な要素である。アルミナセラミックは一般に主体となるアルミナを85%以上含み、副成分（所謂フラックス）として SiO_2 , CaO , MgO を少量と、それに微量の不純物として K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 などを含む。副成分はガラス質となりセラミックの活性を高め、メタライズ性に影響をおよぼすのでその選択は大事である。ガラス質の成分と量を調整し、適当な温度でメタライズを行うと、生じた液相は冷却時に良好な中間相を形成して気密封着の効果を発揮する。またガラス質はそのほかの不純物と共に他の性能、特に電気的特性に影響をおよぼし易い。

アルミナセラミックの主体をなす α - Al_2O_3 の結晶は、製造履歴により色々の大きさのものがあ、小さいものでは $2\sim 3\mu$ から大きいものでは 20μ を越える。焼結体は空孔を含むのが普通であるが、空孔は出来るだけ少なく含むようにして結晶を細かくすることが気密性をよくし、ガス放出量を少なくするばかりでなく、機械的、電気的性能を向上させる上に必要となる。アルミナ含有量がふえるにしたがって、結晶は大きくなり易くなるので、各種の添加剤を少量加えて結晶成長を抑制する方法がとられている。第1図に各種セラミックスの微構造写真を掲げたが、その中でフォーステラクトおよび89%、95%、98%アルミナは現在封着用に使われているセラミ

ックであり、このような結晶組織のものは $2/100\text{mm}$ の厚さに研磨されても、ヘリウムリーク試験によって真空気密が保証される。

Al_2O_3 95%以上の材質になると硝子質が少なくなり一般にメタライズしにくくなるので、普通には Al_2O_3 含有量が85~95%の材質が封着用に使用されている。

5. 熱的性質

5.1 耐軟化性

純粋な結晶ばかりからなるセラミックでは、その結晶の融点近くまで使用し得るが、一般のセラミックスのようにガラス相を含むものは、ガラスの種類および量によって安全使用温度はかなり低下する。

セラミック中のガラスの軟化現象はかなりの低温から始まるもので、 1700°C 位で焼成するアルミナセラミックでも熱間強度は 1000°C 位からすでに低下を始める（第2図参照）。第2表にセラミックスを構成する各種結晶の融点を、また第3表には安全使用温度、さらに第3図には各種アルミナセラミックの荷重軟化曲線を示す。

第2表 各種結晶の融点

化 合 物	融点 $^\circ\text{C}$
ジルコニア (ZrO_2)	2690
ベリリア (BeO)	2530
ジルコン ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)	1775
スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	分解熔融 2135
アルミナ (Al_2O_3)	2050
フォーステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)	1890
ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	1810 分解熔融
石英 (SiO_2)	1713
ルチル (TiO_2)	1830
クリノエンスタタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)	1557 分解熔融

第3表 各種磁器の安全使用温度

磁 器	安全使用温度 $^\circ\text{C}$
アルミナ (Al_2O_3 100%)	1950
ムライト	1750
アルミナ (Al_2O_3 98%)	1700
ジルコン	1450
アルミナ (Al_2O_3 84%)	1400
フォーステライト	1200
ステアタイト	1100
長石質磁器	1000
ガラス	350~500

第2図 アルミナ磁器の熱間抗曲力

第3図 荷重軟化曲線 (荷重0.75kg/cm²)

5.2 耐熱衝撃性

アルミナセラミックの耐熱衝撃性は thermal stress resistance factor R'' によって示される。第4表に各種材質との比較値を示す。実用上の比較はこれによって一応の目安が得られる。

電子管の外囲器としてフオルステライトよりアルミナ

第4図 アルミナ磁器の熱伝導率

第5図 アルミナ磁器の熱膨脹

が賞用される理由の一つは R'' が大きく熱衝撃に強いからで、たとえば金属封止を行ったアルミナ磁器の外径50mm、内径40mm、高さ50mmの円筒を800°Cの炉中に出し入れを繰返しても亀裂を生じない。このように熱衝撃に強いのは熱膨張係数が大きい割に熱伝導度、機械強度が大きいからである。各種アルミナセラミックで測定した熱伝導度の値を第4図に示す。アルミナ含有量の高いものほど大きな値を示し、また一般に温度上昇とともに低下する。各種磁器との比較を第5表に示す。

アルミナ磁器の熱膨張係数を第5図に、各種磁器との比較を第6表に示すが、普通磁器やムライト磁器よりかなり高い値を示すがほとんど直線的に膨張し転位点はない。金属コパーやFe-Ni合金に近似するので金属封止の場合の重要な性質となっている。

6. 機械的性質

曲げ強さ、硬度を第6, 7図に示した。他種磁器に比べてこれらの数値はいずれも大きい。また、アルミナ含有量が増えると共に強度は大きくなる。

7. 電氣的性質

アルミナは電気絶縁性や高周波特性においても極めて

第4表 各種窯業材料の thermal stress resistance factor R'' **.
(after Priest and Ruth Talcott)

材 料	K (CGS)	$\alpha \times 10^{-6}$	T (psi)	E psi $\times 10^{-6}$	R''
ベリリア磁器	0.53	9.0	10,000	40.0	14.7
石英硝子	0.004	0.5	15,500	10.9	11.4
パイロセラム 9605	0.01	1.4	20,000*	20.0	7.0*
サファイヤー (リンデ製)	0.065	6.7	35,000	50.0	6.8
95%アルミナ磁器	0.05	6.7	26,000	40.2	4.8
ジルコン磁器	0.009	3.36	11,500	19.4	1.6
パイロセラム 9606	0.007	5.7	20,000*	18.0	1.36*
アルミ珪酸塩ガラス (コーニング 1723)	0.005*	4.6	10,000	6-13	1.1*
ステアタイト磁器	0.006	6.4	10,000	10*	0.94*
フォーステライト磁器	0.008	9.1	10,000	10*	0.88*
ソーダ石灰硝子	0.004	9.0	10,000	9.5	0.47
耐火煉瓦	0.0027	5.5	750	2.3	0.16

* 推定値

**thermal stress resistance factor

$$R'' = \frac{KT}{\alpha E}$$

は次の式を簡略化したものである

$$R' = \frac{KT(1-\mu)}{\alpha E}$$

K : 熱伝導率 T : 抗張力

E : 弾性率 μ : ポアソン比

α : 熱膨張係数

第6図 曲げ強さ

第7図 ヌーブ硬度の比較 (500gr)

第5表 各種磁器の熱伝導率

磁 器	熱 伝 導 率 (cal/cm · sec · °C)
ベリリア	0.517
炭化珪素	0.227
マグネシア	0.112
アルミナ	0.041
長石質磁器	0.005
比較金属	
銅	0.9
アルミニウム	0.5

優れた性質を示す。第8図、第9図に各種アルミナ磁器およびほかの磁器との固有抵抗—温度の比較を示す。さらに破壊電圧、高周波損失を第10図、第11図に示した。アルミナ磁器の高周波絶縁抵抗は単にアルミナ含有量によるばかりでなく、含有する不純物、とくにアルカリ成分によっていちじるしく阻害される。第12図にアルミナ90%の材質についてアルカリ成分の含有量の違いによっていかに絶縁抵抗が低下するかを示す。高周波損失についても同じことがいえる。第13図にはアルミナ95%セラミックの高周波特性の温度、周波数による変化を示す。極超短波領域において損失が極めて少ないので、電子管の外囲器に利用されるようになってきた。

第6表 各種磁器の熱膨張係数 (25~700°C)

材 料	線膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)
リチウムチタネート	19.5
マグネシア	12.8
フォーステライト	10.6
ベリリア	8.4
アルミナ	8.0
ステアタイト	7.8
スピネル	6.6
長石質磁器	6.0
ウオラストナイト	5.9
ジルコン	4.6
コーディライト	2.3
熔融石英	0.55
スボジューメン	-0.04 ~ +0.5
ユークリプタイト	-5.6
比較金属	
銅	17
鋼	15
コパー合金	9.2

8. セラミックスの封着技術

優れた性能を示すセラミック材料を、真空容器として使用する試みは既に約25年前ドイツにおける研究を端緒とする。当時セラミック材料には現在のようにフォルステライトやアルミナなど良質のものがなかったためステアタイトが専らその対象になった。しかし、ガラス封着のように容易な方法がセラミックスの封着においては困難であったために、セラミックスの真空容器への実用化は、戦後ドイツの技術を引継いでアメリカにおける強力な研究組織の下にセラミックシールの技術が開発されるまでは、日の目を見なかった。このように長い期間に蓄積された努力と経験が実を結んで、現在では我国においても各種の電子機器にセラミック封着の技術が応用され始めた。

セラミックとセラミックあるいはセラミックと金属を封着する方法には色々あるが、現在実用化されているものとして耐熱金属粉末焼結法と活性金属化法がある。

前者は一般に二つの金属粉末の混合物を使用する。その一つはモリブデンやタングステンのごとき耐熱金属粉末でこれが主体を占め、副成分としてマンガンや鉄のような容易に酸化物を形成するものからなる。所謂レフンケン法として有名なものは Mo-Mn 金属化法のこと、最近では Mn の一部を Ti で置換したり、Mo 単独で金属化する改良法も研究されている。この耐熱金属粉末焼結法によるセラミック面の金属化の機構は複雑で明確にされていないが、金属化した面に、ニッケルメッキを施すと鑢の流れがよくなり、しかも低温鑢、高温鑢の選択が自由に出来るので、大型送信管をはじめ一般に広く使われている。

活性金属化法は鑢合金の成分としてチタニウムが用いられるところの活性合金法とチタニウムの水素化物を使用するハイドライド法の二つに分けられるが、共にチタニウムやジルコニウムの酸素に対する強い親和性を利用したもので直接セラミックの構成酸化物中に拡散固溶して真空中 900°C 前後で金属との封着が可能になる。このように予めセラミックを金属化する必要がなく、たとえばチタニウムと銀銅の合金を鑢剤として使用すると、この鑢剤がそのままセラミックと濡れて封着ができる。

G. E. の J. E. Beggs によって1956年に完成され、マイクロセラミック受信管 (Stacked tube) に応用された方法は、

Ti 70%, Ni 30% の合金 (融点 955°C) を鑢材とするもので、いきなり鑢材を使わないで接着電極をチタニウムでつくり、セラミック (フォルステライト) との間にニッケル箔を置いて真空または不活性ガス中で加熱し、上記重量比のところで合金反応を起せしめて封着し、しかも排気、封止を一回で完成せしめるといった非常に巧妙な方法である。この活性金属化法は今後量産に適した安定な技術として確立されて、広範囲に利用されるようになることと思われる。

つぎに、現在最も広く採用されている Mo-Mn 法を主体にセラミックの封着機構について説明したい。

9. セラミックスの封着機構

Mo-Mn 法では普通 Mn を 15~20% 使用するが、 3μ 以下の微粉末の状態で Mo とよく混合し、有機バインダーで液状にしてから予め表面処理したセラミックに塗布する。その後適度に水蒸気を含んだ水素気流中で、1300~1500°C の温度で焼結を行い、セラミックの表面を金属化 (メタライズ) する。このようにセラミックスの軟化点に近い温度では、セラミックスを構成する酸化物と Mn の酸化物が反応して液相を生じ、冷却時に固化して硝子質の中間相を形成しその中に Mo の粒子が強固に結合された状態になっている。この金属化された面はこのままでは鑢の流れが悪いために、普通メタライズ面はニッケルメッキが施され、適当な鑢剤を用いて金属と封着される。この封着部の断面を図解したものが第14図である。

第15図には湿潤な水素雰囲気中における金属—金属酸化物間の平衡状態図⁽¹⁾を示す。横軸に温度を、縦軸にはガス中に含まれる水蒸気を露点で表わしている。図中の各曲線より下方においては金属として、また上方においては酸化物として安定な範囲である。これから分るように 1.00~1500°C の温度で露点が +30~50°C の条件下

第14図 Mo-Mn法に依るメタライズ断面

第15図 水素中における金属—金属酸化物平衡状態
(after Chang, Welding Research Suppl Dec 1956)

第17図 SiO_2 -MnO 状態図

では、Mo は金属として Mn は酸化物として存在する。したがって、この Mn の酸化物がセラミックの構成酸化物と相互拡散を起して、反応層をつくり、これが中間相となって Mo メタルとセラミックの結合を強めることが理解される。この中間相の形成がセラミックシールの基礎になる重要な問題であり、この構成に対して色々の見解が発表されている。

Mn が酸化物としてセラミックと反応してマンガンアルミネートスピネル ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ができるという事実を指摘したのは A. G. Pincus (195 年) であるが、彼はこのようにしてできたスピネルが Mo 層の空隙を埋めて、セラミックとの結合を強固にすると述べている。しかしながら MnO 、 Al_2O_3 のみが結合の主役とするには Al_2O_3 -MnO 二成分状態図 (第16図) (2) から分るように、最低の液相温度は 1550°C であるから、可成りの高温が強い封着には必要である ことになる。Cole と Hynes (1958 年) は硝子相との反応が封着強度に強く影

第16図 Al_2O_3 -MnO 状態図

第18図 アルミナのメタライズ断面

響することを述べ、Denton と Rawson (1960年) もこの見解を支持して $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 以外に MgO 、 SiO_2 、 CaO 等との化合物が存在すると考えた。たとえば MnO - SiO_2 系状態図 (第17図) (3) を見ると、 1250°C に最低液相温度を有するから、かなりの低温で Rhodonite ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) の結晶生成が考えられ、また実際に顕微鏡でも観察される。

メタライズ強度がガラス相に強く影響されるという見地から、最近 Cole と Sommer (1951年) は Glass-Migration Mechanism (4) を発表した。これによると、セラミックスの硝子相が移動してポーラスな Mo 金属層のすき間を埋めて結合が行われるという考えであって、

抗折強度試験法

抗張強度試験法

第19図 メタライズ強度の測定

第18図の顕微鏡写真⁽⁵⁾を見るとその様子がよく分る。**Mn**とか**Ti**といった副成分は、ガラス相と固溶して性状の異なるガラスを形成するからメタライズ強度に影響をおよぼす。

以上色々の見解を説明したが封着の機構は非常に複雑であり、ガラス相の量や質との関連、さらにガラスの少ないセラミックとの反応機構など今後解明を要する課題は多い。

10. メタライズ強度の測定

第19図には筆者らが行った各種アルミナセラミックのセラミック対セラミックのメタライズ強度の結果を示す。抗折式メタライズ強度は測定法自身にかなりの誤差を伴うので、現在主として簡易な抗張式メタライズ強度試験を採用している。アメリカではASTMの抗張力試験法に準じてメタライズ強度を測定しているようである。

この結果を見ると Al_2O_3 含有量がふえるにしたがって焼結温度は高温側に移る。しかし 98~99% になると 1600~1700°C に焼結してもメタライズ強度は半分以下の値である。一定のアルミナセラミックにおいても、適正温度の上下においてはメタライズ強度は劣化するので、使用するセラミックスに合った焼結温度を実験的に求めることが必要になる。この温度はセラミック材質以

第20図 メタライズ強度テストピースの破壊面

外にメタライズ液の組成、粒度、塗布条件、水素雰囲気などによることは勿論である。温度を上げ過ぎると、ガラス相がモリブデン層に滲透してモリブデンの焼結を阻害し、気孔発生の原因にもなる。また当然ニッケルメッキのつきを悪くする。

第20図には強度試験によって破壊されたテストピースの写真を示したが、ガラスの多い85~90%アルミナセラミックではメタライズ面より少し離れたセラミック部から破断するものが多い。このようなものはメタライズ性は優れているが、封着条件によっては強度的に弱い場合があるので、設計には注意を要する。

11. セラミックシール実施上の問題点

11.1 セラミックシールの設計

セラミックスの機械的強度は既述のように引張りに弱く圧縮に強い。たとえばマグネトロン球に使われているアルミナセラミックでは引張り強度が 1500kg/cm^2 位であるのに対し、圧縮強度は $20,000\text{kg/cm}^2$ 程度である。したがってセラミックシールの設計に当っては、セラミックに応力がかからないようにするのが理想であるが、セラミックスと金属の間に熱膨張差があるので応力がセラミックにかかっても引張りで働くのは避けて、圧縮応力を保つように設計することが肝要である。第21図には普通に用いられるセラミックシールの設計方法⁽⁶⁾を示す。

(a)は圧縮封止と呼ばれる最も一般的な方法である。金属の膨張係数がセラミックより大きい一般の場合には、焼付後の冷却時に封着セラミック部には圧縮応力が残留する、しかし、この場合封着部から少し離れた位置には張力の集中帯ができるから、そこからクラックの発生を避けるように金属の膨張係数や厚さ等を選ばねばならない。

(b)の端面封止 (butt seal) や(c)のピン封止の場合にはセラミックと金属の膨張係数がよく合っていないとセラミックにクラックを発生し易い。殊に(c)のような内面シールの場合、焼付後の冷却時にセラミックの内面に対して切線方向 (金属の膨張が大きい場合) あるいは半径方向 (金属の膨張が小さい場合) に応力がかかる。

したがって次の関係を満足するように、膨張係数の小さい M_o や W と膨張の大きい鉄材を適度に組合せてセラミックの膨張に合はせる必要がある。

$$\frac{\text{セラミックの内径}}{\text{金属の外径}} = \frac{\alpha_B - \alpha_C}{\alpha_B - \alpha_M}$$

α_B : 鉄材の膨張係数

α_C : セラミックの膨張係数

α_M : 金属の膨張係数

11.2 ギャップの調整

金属とセラミックには熱膨張差があるから、焼付温度になると当然その間にギャップができる。融けた鉄は重力と毛細管引力の両者に作用されて封着部を流れはじめるが、ギャップが大きいと重力が打ち勝って鉄は金属の壁を通して流れ落ちてしまう。したがってギャップはできる限り小さくすることが必要であるが、ある程度のギャップは避けられないから、普通はモリブデンのリングなり、セラミックの治具を金属の周りに置いて、

第21図 セラミック封止の構造

焼付温度におけるギャップを調整する。ギャップが小さくなれば毛細管張力のために鉄は封着部に留まって完全な気密封着が得られる。

11.3 封着用金属およびセラミックの選択

第7表および第8表⁽⁷⁾は実用されている封着用金属材料およびその熱膨張値のセラミックスとの比較を表にしたものである。フオルステライトの場合は機械的強度がアルミナに比べて劣るから、熱膨張係数のよく一致した金属、たとえばチタニウムや17クロム鉄などが使用されるが、アルミナセラミックに対してはコバルトが一般によく使われる。ニッケル鉄やクロム鉄も用いられるが、何れも圧縮応力がセラミックにかかるようになっている。特別な考慮を払えば Fe や銅とも直接封着することができる。第9表には実用されている電子管用セラミックの一覧表を掲げた。

11.4 メタライズ層の厚さの調整

Mo-Mn粉末の懸濁液をセラミックに塗布する方法としては筆塗り、吹付、浸漬、スクリーン印刷などがあるが、何れの場合も塗布層の厚さを一定にすることが肝要である $20 \sim 30\mu$ が適当な厚さで、薄すぎるとメッキがつきにくなったり、また鉄付の際鉄がセラミック面に迄拡散して封着強度を弱めることになる。

11.5 鉄付

第10表⁽⁸⁾に封着用に使はれる鉄材を掲げた。

普通よく用いられるものは銀銅共晶鉄 (一名 BT 鉄、Ag72-Cu28) である。鉄付の際は水素雰囲気や dry とし、熔融した鉄が適度にメタライズ層に拡散して合金化

第7表 実用封着材料表

金 属	最大動作温度 (°C)		平均熱膨張 係数 $\times 10^7$ (20~350°)	実 用 形 態	比 抵 抗 ($\Omega\text{-cm}$) (20°C) $\times 10^6$	降 伏 点 (kg/cm ²)	熱 伝 導 率 (cal/cm ² /C/sec)	ガラス の種類
	真空中	空气中						
タンダステン	300	300	44	W, R, B	5.6	13345	0.38	H
モリブデン	2000	200	55	W, R, T, B, S, F	4.8	6437	0.36	H
コバル	1000	600	47	W, R, T, B, S, F	44	3925	0.04	H
43%ニッケル・鉄	1000	600	52	W	65	3768	0.025	H, S
白 金	1600	1400	92	W, T, B, S, F	10.6	314	0.166	S
銅	400	150	178	W, R, T, B, S, F	1.724	1413	0.92	H, S
鉄	500	200	132	W, R, T, B, S, F	9.6	1256	0.17	S
26%クロム・鉄	1000	1000	105	W, R, T, B, S, F	68	4396	0.03	S
シルバニヤ #4	700	600	89	W, R, T, B, S, F	94	—	—	S
デュメット	400	150	{縦 径 71 90	W (1mm以下)	5.7	~3000	—	S

ここに W: 線, B: リボン, T: 管, R: 棒, S: 板, F: 他の加工, H: 硬質ガラス, S: 軟質ガラス
(Kohl W. H.: Material Technology for Electron Tubes.)

第8表 セラミックと金属との熱膨張係数の比較³⁾

品 名	熱膨張係数 (30~700°C)
チ タ ン	97.8×10^{-7}
フォルステライト	92×10^{-7}
17 ク ロ ム 鉄	112×10^{-7}
43% ニ ッ ケ ル 鉄	76.1×10^{-7} (30~380°C) 133.7×10^{-7} (450~700°C) 102.5×10^{-7} (30~700°C)
ア ル ミ ナ	82.1×10^{-7} (30~700°C)
ジ ル コ ン	49×10^{-7} (30~400°C)
モ リ プ デ ン	55×10^{-7} (30~400°C)
コ バ ー ル	47.6×10^{-7} (30~450°C)
ステアタイト	82×10^{-7}

〔池沢 他: 昭31 電気通信学会全国大会 (1956—11)〕

する温度と時間の調整が肝要であって、オーバーブレージングは避けなくてはならない。

11.6 セラミックシールの検査

封着部の真空気密の検査はヘリウムリークデテクターによって行われる。検出用ガスとしてヘリウムを用い質量分析計による検査法で、最高感度は $3.5 \times 10^{-7} \text{mmHg} \cdot \text{cc/sec}$ 位である。これは約40年に 1cc空気の漏洩する孔の大きさに相当し、一般漏洩検出法としては最高のものである。セラミックシールの良好なものは最高感度の検査に充分耐える気密性を有する。

第9表 電子管用セラミック性能一覧表 (NTK)

材料	主要成分	平均線膨張係数 (25—700°C) $\times 10^7$	曲げ強さ kg/cm ²	誘電率 25°C, 1Mc	誘電体力率 25°C, 1Mc	最高安全 使用温度 °C
HA-89	アルミナ 89% Al_2O_3	72	2500	8	0.0006	1450
HA-92	アルミナ 92% Al_2O_3	74	3400	8.5	0.0005	1500
HAM-93	アルミナ 93% Al_2O_3 (褐色)	74	3200	8.5	0.0004	1400
HA-95	アルミナ 95% Al_2O_3	76	3500	9	0.0003	1550
HA-98	アルミナ 98% Al_2O_3	78	3800	9	0.0002	1600
HAP-99	アルミナ 99% Al_2O_3 (多孔質)	78	1300	7	0.0005	1600
MS-11	ステアタイト $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	85	1200	6	0.0008	1100
MS-21	フォルステライト $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	104	1300	6	0.0002	1200

第10表 プレージング用合金(硬鐵)¹⁾

No.	溶融点 (°C)	流動点 (°C)	名 称	化 学 成 分 (%)	フラックス	備 考
1	550	632	Au-In (I. C. A.)	Au 80, In 20	H ₂	硬く、脆い
4	600	640	Low melt. hard solder	Ag 46, Cu 32.5, Sn 21	H ₂	〃
5	607	618	Easy-Flo 45 (H. & H.)	Ag 45, Cu 15, Zn 16, Cd 21	C, F A. P. I.	鉄、非鉄用
6	613	677	Eutec Rod 1700X	Ag 34~36, Cu 24~28, Zn 19~23, Cd 17~19	E 1700X	〃
10	621	732	Sil-Lon (U. W. S.)	Ag 40, Cu 30, Zn 29.5	S	鉄用と一般
12	627	635	Easy-FIs (H. & H.)	Ag 50, Cu 15.5, Zn 16.5, Cd bal	C	〃
15	632	688	Easy-Flo #3 (H. & H.)	Ag 50, Cu 15.5, Zn 15.5, Cd 16, Ni 3	C	鉄、非鉄用
16	641	704	Sil-Fos (H. & H.)	Ag 15, Cu 80, P 5	C	銅、銅合金用
18	660	779	S. S. (H. & H.)	Ag 40, Cu 30, Zn 28, Ni 2	C	〃
21	670	700	Low melt. hard solder	Ag 53, Cu 32, Sn 15	H ₂	硬く、脆い 低蒸気圧
25	685	710	Incosil (W. G. P.)	Ag 63, Cu 27, In 10	H ₂	〃
28	691	738	Medium (H. & H.)	Ag 70, Cu 20, Zn 10	C	〃
33	708	813	Phosco (U. W. S.)	Cu 92, P 7.12	〃	〃
35	720	740	Low melt. hard solder	Ag 59, Cu 31, Sn 10	〃	非鉄用
37	730	760	MA-1 (G. P.)	Ag 72.15, Cu 22.8, Zn 5.05	〃	低蒸気圧
42	741	788	Hard (H. & H.)	Ag 75, Cu 22, Zn 3	C, F	〃
47	777	799	KC-4 (G. P.)	Ag 54, Cu 60, Zn 5, Ni 1	H ₂ F	〃
52	788	852	T. L. (H. & H.)	Ag 9, Cu 53, Zn 38	C, F	〃
56	821	871	Silvaloy A-4 (A. P. W.)	Ag 10, Cu 52, Zn 38	A. P. 2	〃
58	857	871	T. E. Special (H. & H.)	Ag 5, Cu 58, Zn 37	C. E 181	〃
61	890	890	Gold-copper eutectic	Au 80, Cu 20	D, H ₂	〃
62	899	960	Brazing solder	Cu 68~72, Pb 0.3, Fe 0.1, Zn bal	〃	真空部品用
65	950	950	Gold nichel eutectic	Au 82.5, Ni 17.5	D, H ₂	〃
66	950	980	Gold copper alloy	Au 94, Cu 6	D, H ₂	〃
69	970	1010	Gold copper alloy (W. G. P.)	Au 35, Cu 65	H ₂	〃
70	980	1025	Nicoro (W. G. P.)	Au 35, Cu 62, Ni 3	H ₂	〃
71	1010	1038	Microbraz (W. C. C.)	Ni 70, Cr 18, B 3.2, Fe+Si+C _{max} 9	H ₂	ステンレス インコネル
72	1063	1063	Pure gold	Au 100	D, H ₂	〃
74	1082	1082	Pure copper (OFHC)	Cu 100	H ₂	〃
75	1180		Platinum solder	Ag 73, Pt 17	H ₂	Wにも接着
76	1205		Nickel coinage (pre war)	Cu 7, Ni 27	H ₂	〃
77	1450		Nickel	Ni+Co 99~99.5, Traces C, Mn, S	H ₂	W, Moにも 接着
78	1966	1966	Rhodium	Rh 100	H ₂	〃

(注) フラックスの記号は下記の内容を示す。

C: (1) Handy Flux (B 1, F 1.8, K 2.7, Na 0.1), (2) Fのさらに少ないもの

D: (1) 10部の Borax 粉+1部のホウ酸、(2) 乾燥 Borax.

E: Eutectic Fluxes (E. W. A.)

F: Flotectic Flux 1100 (1100~1500°F).

H₂: 水素雰囲気。

A. P. 1: 低温フラックス No. 1100 (A. P. W.)

A. P. 2: 一般用フラックス No. 1200 (A. P. W.)

S1: Sil-フラックス (Red) (U. W. S.)

S2: Sil-フラックス (Blue) (U. W. S.)

[Kohl. W. H.: Material Technology for Electron Tubes P. 316 (1953)]

第22図 セラミックの電子管の1例

第24図 シリコン整流器のセラミックハウジングの1例

第25図 セラミック端子プッシングの1例

第23図 マイクロセラミック管の1例 (GEの複写)

12. セラミックシールの応用例

電子管へのセラミックシールの応用は、既に数年の試験段階を経てその成果が実証され、マグネトロン、クライストロンをはじめ数多くのセラミック管が実用化の段階に入った。最近では受信管にもセラミックシールが応用され、RCAや G. E で開発されたヌービスターや stacked tube などの高性能なマイクロセラミック管も国産化の段階を迎えた。第22, 23図にはこれらセラミック管の写真を掲げた。これらの電子管は今後ますます大巾に普及してゆくことと思われる。

半導体関係の応用としてはシリコン整流器の容器などがある。小型で大電流のものは従来のガラスシールでは強度的に弱く、ほとんどセラミックシールに代ってきている。第24図はこれらの写真である。

つぎは変圧器や各種電気機器の端子としての応用例で、高電圧高電流のターミナル、ブッシングをはじめ、コンデンサー、リレー装置、ケーブルエンドシールなどにセラミックシールが次第に採用されてきている。第25図にこれらの写真を示す。

セラミックシールは 400~500°C 程度の高温にも、また100気圧程度の高圧にも耐えるので、真空ならびに加圧容器の端子として化学、機械工業はもとより今後原子力工業の分野にも進出してゆくことが期待される。

13. むすび

アルミナセラミックを中心にセラミックシールの技術応用面などについて説明した。

今後の問題としては活性金属化法の一般化や、1200°C以上の高温窯を使用した高温シールの研究が挙げられる。

またセラミック側から見た場合、熱膨脹係数を任意に調整できるセラミック封着材料の開発、無研摩で寸法精度の高いセラミックスの開発などが今後の研究課題であると思う。今後一層の発展を期してむすびとする。

〔文 献〕

- (1) J. Kotowski und J. Muschaweck : *Vakuum-Technik*, 1.
- (2), (3) "Phase Diagrams for Ceramists" *J. Am. Cer. Soc.* (1956).
- (4) S. S. Cole, and G. Sommer : *J. Am. Cer. Soc.* 44 No. 6 267~271.
- (5) 同上, 268
- (6) W. F. Gibbons : *Cer. Ind.*, 129, May (1959).
- (7) 真空用金属研究委員会 : 電子管用金属材料 88, 320
- (8) 同上, 274

合本用ファイルをご利用下さい

ビン1本で簡単に、そして美しく、1カ年分を合本出来る独特のものです。

書棚を飾るにも、本誌の整理にも、是非必要なファイル。

頒価 1部 150円 送料 60円

お申込み先

東京都中央区日本橋兜町3の5三共ビル内(旧米山ビル)

真空協会合本係

電 話 4327番