セラミックスの新真空封止用メタライズ技術 「Ni-W 法」の開発

紺谷 省吾¹⁾ 齊藤千代寿²⁾ 谷口 裕一³⁾
岡本 晃⁴⁾ 久保 紘⁵⁾

1. 概 要

マグネトロン等の高周波放射窓、あるいはアレスター、電流導入端子等の外囲器に用いられている酸化物系セラミックスと、金属との真空封止接合のための、セラミックスのメタライズ方法として、従来より、Mo-Mn 法⁽¹⁾⁻⁽³⁾が用いられてきた。しかし、Mo-Mn 法は工程が長く、これがメタライズコスト高の原因になっている。図 1 (a) に Mo-Mn 法の工程流れ図を示す。メタライズされたセラミックスは金属とろう付けされるが、その歩留まりを向上させるためには、メタライズ層表面を Ni で被覆し、ろう材との濡れ性を向上させる必要がある。従来の Mo-Mn 法においては、まずセラミックス表面に Mo が焼き付けられ、その後ろう付け性を向上させるため、メッキにより Ni が Mo 層上に被覆され、次いでそのメッキ層の Mo 層への焼き付け処理が施される。すなわち Ni 被覆までには 2 段階の熱処理を要する。

著者らは、Mo-Mn 法においては Ni メッキに要する工程が長く、この工程を削減することによりメタライズコス

ト低減と、メッキ不良による製品歩留まり低下が防止可能になると考え、Ni メッキ工程を省略した全く新しいセラミックスのメタライズ技術「Ni-W 法」⁽⁴⁾を開発した。

図 1 (b) は Ni-W 法の工程を示しており、この方法は、セラミックス表面に W と酸化物フリットの混合ペーストを塗布し、その上面に Ni ペーストを同様に塗布し、H₂/H₂O 等の雰囲気中で焼成するものである。すなわち Ni-W 法においては、メタライズ層の焼成前に Ni を付与することにより、1 回の熱処理のみで表面を Ni で被覆できる。そのためメッキ工程が全く不要になり、従来法と比較して工程が大幅に短縮される。

2. メタライズ機構

図 1 (b) に示した処理をアルミナ等の酸化物系セラミックスに対して施すことにより、図 2 および図 3 に示す断面構造を持つメタライズ層が形成される。Ni-W 法によるメタライズ層構造の特徴は、上部が Ni 層、下部が W とフリットの混合層からなる二層構造を有することである。この構造は焼成中に生じる以下の現象により形成される。

① W 原子と Ni 原子の相互拡散。

図 1 Mo-Mn 法と Ni-W 法の工程比較。

* 新日本製鉄株式会社中央研究本部第一技術研究所素材第一研究センター

1) 一般 2) 一般 (現在: (株) 日鉄テクノロジー) 3) 研究員 4) 主任研究員 5) センター所長

New Hermetic Sealing Process for Ceramics "Ni-W Process"; S. Kon-ya, C. Saito*, H. Taniguchi, A. Okamoto, H. Kubo (Nippon Steel Corp. *Present address: Nippon Steel Technoresearch Corp.)

1991年1月31日受理

図 2 Ni-W 法の工程途中の断面模式図。

図3 メタライズ層断面写真.

- ② W の焼結と収縮(W 焼結層は体積率で10~40%位の空隙を有する).
- ③ Ni の焼結(気孔をほとんど形成させない).
- ④ 酸化物フリットの溶融.
- ⑤ W 層の収縮に伴う, フリットのセラミックス表面への移動およびセラミックスとの反応.
- ⑥ フリットの, W 層内の空隙充填.

表面 Ni とセラミックス母材の結合は, 表 1 に示す 3 つの機構が複合して成り立っていると推定される.

メタライズ層が保持すべき特性は, ろう付け性(電子材料のろう付けに通常用いられる Ag-Cu 共晶ろう材との濡れ性), 高強度, および真空封止性であるが, このうち, ろう付け性は上部の Ni 層により得られ, 接合強度は下部の(W-フリット)混合層が担っている. 真空封止性は, 溶融したフリットが W 層中のボアを隙間なく充填することによって得られる.

図 4~6 は, Ni-W 法でメタライズされたセラミックス管(92%アルミナ)に鉄管(表面に約 10 μm Ni メッキが施されている)をろう付けして図 7 に示すような接合体を作製し, 鉄管の上下に荷重を加え, 引張試験を行った結果で, メタライズ層焼成の温度, ペースト中の W 含有量, 雰囲気(H_2 と H_2O の比)のそれぞれと, 接合強度の関係を示したものである. 接合強度は, 応力換算が困難であるため, サンプルが破断したときの荷重で示した. 高温, 高 W 含有量, 高還元雰囲気であるほど W の焼結度は高くなり強度は上昇するが, W の焼結度が高くなり過ぎると図 8 に示すように W の空隙が少なくなるため, W とフリットの機械的接合サイト数が減少し, 接合体全体としての強

表1 メタライズ機構.

I. Ni/W	Ni/W 金属間の相互拡散による拡散接合.
II. W/フリット	フリットが溶融し, W 焼結層の空隙を充填. 固化後, 機械的接合(アンカー効果).
III. フリット/セラミックス	溶融フリットとセラミックス中の成分の反応による化学的接合.

図4 焼成温度と接合強度の関係.

図5 ペースト中 W 含有量と接合強度の関係.

図6 水素分圧と水蒸気分圧の比と接合強度の関係.

度はかえって低下する. すなわち焼結度の制御はもっとも重要な因子である. Ni-W 法は, W と Ni を接触させて,

図7 接合体形状。

図8 W層が過焼結したメタライズ層の断面写真。

適量の空隙を持つW層と緻密なNi層を同時に焼成することを特徴とする。そのためには焼成温度、時間、雰囲気等を正確に制御することが、非常に重要である。

3. Ni-W 法によって得られる特性

Ni-W 法は粉末塗布によってNiを付与する方法であり、焼成後のメッキ工程は不要であるため、以下の特徴を有する。

<コスト面>

- ① メッキに要するコスト(設備等)が全く不要となる。
- ② メッキ工程中に生じる製品の汚れ、メッキ不良が全く生じないことにより、歩留まりが大幅に向上する。

<特性面>

① 著者らが確立した最適条件で処理した、図7に示す接合体は、破断荷重平均500 kgfの引張強度と、Heリーク速度 $1.3 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ($10^{-10} \text{ Torr} \cdot \text{l/s}$) 以下の真空封止性を有する。これらの特性値はMo-Mn法と比較して全く劣らないものである。

② 粉末ペーストの塗布によってNiを付与するためNi層厚の変更が容易であり、10 μm 以上のNi層を容易に形成することが可能である。Niは酸化速度が比較的遅く⁽⁵⁾、厚いNi層はW層の酸化防止層として機能するため、優れた耐酸化性を保持するメタライズ層が得られる。図9は図7に示した接合体に、室温→600℃10分→室温の熱サイクル(大気中)を与えて行った耐酸化性試験の結果であり、良好な特性が得られた。

図9 耐酸化性試験結果。

接合強度は焼成ままの試料を100とした相対値で、真空封止性はHeリーク速度の基準値 ($10^{-10} \text{ Torr} \cdot \text{l/s}$) をクリアしたものの割合で表わしてある。

③ 2種以上の金属の混合ペーストを利用することにより、表面層の合金化を容易に行うことができる。例えば、本方法をハンダ付けに対応させる場合、表面層がNi単体のみで被覆されている状態ではハンダはほとんど濡れないが、Niに20%程度のCuを添加することにより、ハンダ濡れ性が大幅に向上し、ハンダ付けへの対応も可能になった。

<適応可能箇所>

「Ni-W 法」は、現在Mo-Mn法が用いられている、マグネトロン、真空スイッチ、アレスター、真空管外囲器、あるいは電流導入端子等の部品、装置にはすべて適用可能であり、また表面Ni層にCuを添加することにより、素子マウント用基板等ハンダ付け性が要求される部分にも利用できる。

非酸化物系セラミックスに対しては、セラミックス表面の酸化処理を施すことにより、本方法でのメタライズが可能である。

4. 特 許

特開平2-142478号他数件を出願中である。

文 献

- (1) J. R. Floyd: Amer. Ceram. Soc. Bull., **42**(1963), 65.
- (2) M. E. Twentyman: J. Mater. Sci., **10** (1975), 765.
- (3) J. T. Klomp: Amer. Ceram. Soc. Bull., **59**(1980), 794.
- (4) 紺谷省吾, 谷口裕一, 岡本 晃, 久保 紘: 日本金属学会秋期講演概要, (1990), 394.
- (5) サムソフ: 酸化物便覧, 日ソ通信社, (1969), p. 165~170.