

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5623783号  
(P5623783)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>B 2 3 K 35/30 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/30	3 1 0 B
<b>C 2 2 C 5/06 (2006.01)</b>	C 2 2 C 5/06	Z
<b>H O 1 M 8/12 (2006.01)</b>	H O 1 M 8/12	
<b>H O 1 M 8/02 (2006.01)</b>	H O 1 M 8/02	Y
<b>B 2 3 K 1/19 (2006.01)</b>	H O 1 M 8/02	S

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-111157 (P2010-111157)	(73) 特許権者	000004640 日本発條株式会社 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地
(22) 出願日	平成22年5月13日(2010.5.13)	(74) 代理人	100096884 弁理士 末成 幹生
(65) 公開番号	特開2011-235345 (P2011-235345A)	(72) 発明者	山内 雄一郎 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発條株式会社内
(43) 公開日	平成23年11月24日(2011.11.24)	(72) 発明者	齋藤 慎二 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発條株式会社内
審査請求日	平成25年2月6日(2013.2.6)	審査官	高木 康晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大気接合用ろう材、接合体、および、集電材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A g と B を必須成分とし、体積比で A g が 5 0 % 以上 9 2 % 未満の範囲内、B が 8 % 超 5 0 % 以下の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて 1 0 0 % となるように調整されていることを特徴とする大気接合用ろう材。

【請求項2】

G e、A l、S i、V、M o、W、S i 酸化物、W 酸化物、S i 炭化物、T i 水素化物、および Z r 水素化物の中から選択された少なくとも1種以上が添加され、B と前記添加された元素の体積比の合計が 8 % 超 5 0 % 以下の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて 1 0 0 % となるように調整されていることを特徴とする請求項1に記載の大気接合用ろう材。

10

【請求項3】

大気中において 6 5 0 以上 8 5 0 以下の融点を有することを特徴とする請求項1 または 2 に記載の大気接合用ろう材。

【請求項4】

請求項1 ~ 3 のいずれかに記載の大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材とからなるとともに、ガスシール性を有することを特徴とする接合体。

【請求項5】

燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用されることを特徴とする請求項

20

4に記載の接合体。

【請求項6】

請求項1～3のいずれかに記載の大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材とからなるとともに、電気伝導性を有することを特徴とする集電材料。

【請求項7】

燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用されることを特徴とする請求項6に記載の集電材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、大気接合用ろう材、そのろう材を用いることにより接合される接合体、および、集電材料に係り、特に、大気接合用ろう材の低融点化技術の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

金属部材同士の接合体、セラミックス部材同士の接合体、および、セラミックス部材と金属部材の接合体は、ろう付により得られる。近年、製品の高精度化や、高信頼化、高機能化等の要求が強くなっており、その要求に応える接合体としてセラミックスと金属の接合体が利用されており、その接合体を得るための接合方法が盛んに研究されている。

【0003】

20

セラミックス部材と金属部材の接合方法として、通常、活性金属ろう付法が用いられる。この手法では、セラミックス部材に対して活性である元素(TiやZr等)をろう材中に添加させ、そのろう材を真空中で加熱することにより、セラミックス部材表面に反応層を形成する。これにより、ろう材のぬれ性および密着性の向上を図る。たとえば、セラミックスとして窒化物を用いる場合には、反応層のセラミックス部材側第1層目にTiNが生じ、炭化物を用いる場合には、TiC、酸化物であればTiOが形成される。

【0004】

ところが、活性金属ろう付法は、真空または不活性ガス雰囲気中で加熱を行う必要があるため、設備コストが高くなり、しかも、大気の給排気が必要なため、連続的生産を行うことができない。このため、製造コストが増大する。また、半導体や医療分野では、真空および活性雰囲気での暴露が不可能な部材や高温での保持が不可能な部材が用いられる場合があり、この場合には、作製プロセスが制約を受ける。以上のような理由から、製造コストの低減を図ることができるのはもちろんのこと、大気雰囲気中でも、比較的低温領域で良好な接合体を得ることができる大気ろう付技術の確立が要求されている。

30

【0005】

大気ろう付技術としては、大気中でろう付を行う一般的な手法であるフラックスろう付法が挙げられる。この手法では、母材の接合面にフラックスを塗布し、フラックスにより接合部での還元雰囲気を得るとともに、酸素進入を遮断することにより、良好な接合体を得る。たとえばろう材としてAg系ろう材であるBAg-8を用いる場合、BAg-8の融点である780よりも低い融点を有するフラックスを用い、ろう材よりも先にフラックスを溶融させる。これにより、接合面の活性化およびろう材の酸化防止を図ることにより、良好な接合体を得る。

40

【0006】

ところが、フラックスろう付法では、通常、トーチ等を用いた局所加熱により接合が行われ、その手法は、点接合や線接合には有効であるが、面接合には適さない。また、セラミックス部材同士あるいはセラミックス部材と金属部材の接合に適用する場合、局所加熱で発生する熱応力によってセラミックス部材の破壊が生じる虞があり、セラミックス部材を有する接合体の作製にも適さない。さらに、フラックスの中にはそれ自体およびその残留物が金属を腐食させる作用を有するものが多く、この場合、接合後にフラックス残留物の除去工程が別途必要となる。

50

## 【 0 0 0 7 】

そこで、フラックスを必要としない大気ろう付技術には、反応性大気ろう付法 (Reactive Air Brazing) を用いることが考えられる (たとえば特許文献 1)。たとえば特許文献 1 の技術では、セラミックス部材と、大気中で Al 酸化物層を形成する耐熱金属部材とを母材として用い、Ag に CuO を添加した Ag - Cu 系ろう材を用いた反応性大気ろう付法によりそれら母材の大気接合を行う。この場合、ろう材の主成分が Ag 等の貴金属成分であるから、ろう付ではフラックスが不要となり、その結果、フラックスによる上記問題を解消することができる。

## 【 0 0 0 8 】

ところが、特許文献 1 の技術では、接合温度が Ag の融点 (約 961 ) より高温である必要があるため、母材である金属部材に著しい酸化が生じる虞がある。また、金属部材とセラミックス部材の接合では、接合温度が高くなるに従い、両部材の熱膨張係数差により生じる熱応力も増大してしまう。

10

## 【 0 0 0 9 】

そこで、反応性大気ろう付法での接合温度を低くするために、Ag 系ろう材の低融点化を図るために種々の材料が提案されている。たとえば特許文献 2 の技術は、Ag - Ge - Si 系合金からなるろう材を提案している。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 0 】

20

【 特許文献 1 】 US 2003 / 0132270 A 1

【 特許文献 2 】 特開 2008 - 202097 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 1 】

しかしながら、特許文献 2 の Ag - Ge - Si 系ろう材は、接合温度まで加熱した場合、ろう材自体の酸化が進行するため、良好な接合体を得ることが困難である。生産性と品質向上の観点から、大気中でも、フラックスを用いることなく、良好な気密性や接合強度を有する接合体を提供することが要求されているが、そのような接合体の提供は、上記問題により困難であった。

30

## 【 0 0 1 2 】

したがって、本発明は、低融点化を図ることにより、大気中でもフラックスを用いないで接合温度を低く設定することができる大気接合用ろう材、そのろう材を用いることにより接合され、良好な気密性や接合強度を有することができる接合体および集電材料を提供することを目的としている。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明の大気接合用ろう材は、Ag (銀) と B (ホウ素) を必須成分とし、体積比で Ag が 50% 以上 92% 未満の範囲内、B が 8% 超 50% 以下の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて 100% となるように調整されていることを特徴とする。

40

## 【 0 0 1 4 】

本発明の大気接合用ろう材では、Ag と B を必須成分としている。Ag は、大気中で溶融した場合でも酸化されにくい主成分であり、B は約 300 以上で酸化し、その酸化物の融点も比較的低い温度 (約 577 ) である低融点材料である。これら必須成分について体積比で Ag が 50% 以上 92% 未満の範囲内、B が 8% 超 50% 以下の範囲の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて 100% となるように調整されているから、金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材とのろう付に上記大気接合用ろう材を適用する場合、ろう付を大気中で行うときでも、母材の酸化を防止することができるから、フラックスが不要となる。また、この場合、ろう材自体の酸化も防止することができる。

50

## 【0015】

さらに、低融点材料であるBを必須成分として含有することにより、ろう材の低融点化を図ることができ、接合温度をAgの融点(約961)以下に設定することができる。このように従来のAg系大気接合用ろう材と比較して接合温度が低いから、母材として金属部材を用いる場合、母材の酸化抑制等を行うことができ、金属部材側の変質を防止することができる。また、母材として金属部材とセラミックス部材を用いる場合、上記のように接合温度が低いから、両部材の熱膨張率差による熱応力を低減することができる。

## 【0016】

以上のことから、大気中でもフラックスを用いないろう付により、良好な気密性や接合強度を有する接合体を得ることができる。また、ろう付を大気中で行うことができ、真空処理が不要であるから、製造コストの低減を図ることができる。

10

## 【0017】

本発明の大気接合用ろう材は種々の構成を用いることができる。たとえば、必須元素である上記2成分に、分散材や活性元素として種々の元素を添加することにより、様々な目的に応じた接合体を得ることができる。

## 【0018】

たとえば、Ge(ゲルマニウム)、Al(アルミニウム)、Si(ケイ素)、V(バナジウム)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)、Mn(マンガン)、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、および、これらの酸化物の中から選択された少なくとも1種以上が添加され、Bと前記添加された元素の体積比の合計が8%超50%以下の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて100%となるように調整されている態様を用いることができる。この場合、添加された元素とは、酸化物の場合、それに含まれる全ての元素のことをいう。上記態様では、得られる接合体の気密性が良好となる。また、たとえば金属部材とセラミックス部材の接合体において、Geを添加することにより、セラミックス上にGe酸化物を析出させることができ、Geは活性金属としての作用を有するから、ぬれ性の向上を図ることができる。また、たとえばZrを添加させることにより、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも蒸気圧が低いZrO<sub>2</sub>が生成するから、耐久性の向上を図ることができる。

20

## 【0019】

また、Si(ケイ素)、Ca(カルシウム)、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、これらの窒化物、炭化物、および、水素化物の中から選択された少なくとも1種以上が添加され、Bと前記添加された元素の体積比の合計が8%超50%以下の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて100%となるように調整されている態様を用いることができる。この場合、添加された元素とは、窒化物、炭化物、および、水素化物の場合、それに含まれる全ての元素のことをいう。上記態様では、得られる接合体の気密性が良好となる。また、たとえばZrを添加させることにより、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも蒸気圧が低いZrO<sub>2</sub>が生成するから、耐久性の向上を図ることができる。

30

## 【0020】

本発明の大気接合用ろう材は、上記のように低融点化を図ることができ、たとえば大気中において650以上850以下の融点を有することができる。

## 【0021】

本発明の接合体は、上記大気接合用ろう材を用いた接合により得られる。すなわち、本発明の接合体は、上記大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材とからなるとともに、ガスシール性を有することを特徴とする。本発明の接合体は、種々の構成を用いることができる。たとえば、接合体は、燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用することができる。

40

## 【0022】

本発明の集電材料は、上記大気接合用ろう材を用いて接合された金属部材同士、セラミックス部材同士、あるいは、金属部材とセラミックス部材とからなるとともに、電気伝導性を有することを特徴とする。本発明の集電材料は、種々の構成を用いることができる。

50

たとえば集電材料は、燃料電池用あるいは固体酸化物型燃料電池用として使用することができる。

【発明の効果】

【0023】

本発明の大気接合用ろう材によれば、大気中での接合でもフラックスが不要となるのはもちろんのこと、ろう材自体の酸化も防止することができる。また、低融点材料であるBを必須成分として含有することにより、ろう材の低融点化を図ることができる等の効果を得ることができる。本発明の接合体あるいは集電材料によれば、本発明の大気接合用ろう材を用いることにより得られ、良好な気密性や接合強度を有することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0024】

【図1】本発明の実施例で作製した接合試験片の概略構成を表す斜視図である。

【図2】本発明の実施例で用いた断面観察用接合試験片を表し、図1の矢印方向1Aでの側断面構成を表す図である。

【図3】本発明の試料1に係るろう材を用いた接合により得られた接合試験片の断面電子顕微鏡図(×30倍)である。

【図4】図3に示す試料1に係る接合試験片の要部の拡大断面電子顕微鏡図(×500倍)である。

【図5】本発明の試料2に係るろう材を用いた接合により得られた接合試験片の断面電子顕微鏡図(×30倍)である。

20

【図6】図5に示す試料2に係る接合試験片の要部の拡大断面電子顕微鏡図(×500倍)である。

【図7】本発明の試料3に係るろう材を用いた接合により得られた接合試験片の断面電子顕微鏡図である。

【図8】図7に示す試料3に係る接合試験片の元素分布分析結果を表し、(A)はAg、(B)はGe、(C)はB、(D)はZr、(E)はOの分布分析結果を表す図である。

【図9】本発明の試料4A~4Cに係るろう材を用いた接合により得られた接合試験片の断面電子顕微鏡図(×500倍)であり、(A)は接合条件を650 / 1hrにした試料4Aの場合、(B)は接合条件を750 / 1hrにした試料4Bの場合、(C)は接合条件を850 / 1hrにした試料4Cの場合の接合試験片の断面電子顕微鏡図である

30

【図10】本発明の試料6に係るろう材を用いた接合により得られた接合試験片の断面電子顕微鏡図(×500倍)である。

【図11】比較試料1に係るろう材を用いた接合により得られた接合試験片の断面電子顕微鏡図(×300倍)である。

【実施例】

【0025】

以下、本発明について実施例を用いて説明する。実施例では、本発明範囲内の大気接合用ろう材を用いて、本発明に係る試料として接合体試験片を作製した。また、本発明範囲外の大気接合用ろう材を用いて、比較試料として接合体試験片を作製した。試料および比較試料の接合体試験片の評価では、全ての試験片についてリーク試験を行い、そのうちの一部の試験片について接合部観察を行った。

40

【0026】

(1) 試料および比較試料の作製

本発明の試料作製に用いることができる大気接合用ろう材は、AgとBを必須成分とし、体積比でAgが50%以上92%未満の範囲内、Bが8%超50%以下の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて100%となるように調整されているろう材である。

【0027】

具体的には、AgとBを必須成分として含有し、Ge、Al、Si、V、Mo、W、Mn、Ti、Zr、および、これらの酸化物の中から選択された少なくとも1種以上が添加され、Bと前記添加された元素の体積比の合計が8%超50%以下の範囲内とし、これら

50

の合計が不可避不純物を含めて100%となるように調整されているろう材である。あるいは、AgとBを必須成分として含有し、Si、Ca、Ti、Zr、これらの窒化物、炭化物、および、水素化物の中から選択された少なくとも1種以上が添加され、Bと前記添加された元素の体積比の合計が8%超50%以下の範囲内とし、これらの合計が不可避不純物を含めて100%となるように調整されているろう材である。

**【0028】**

本発明の試料作製で用いることができる大気接合用ろう材の形態としては、たとえば金属混合粉末を有機溶剤や有機バインダー等によりペーストとした形態や、合金粉末ペーストや、箔、ゾルゲル等の各種形態が挙げられ、特に限定されるものではない。

**【0029】**

本発明の試料作製で用いることができる金属部材の材料としては、たとえばフェライト系ステンレスや、ステンレス、耐熱性ステンレス、FeCrAl合金、FeCrSi合金、Ni基耐熱合金等が挙げられ、特に限定されるものではない。本発明の試料作製で用いたセラミック部材の材料としては、たとえばイットリア安定化ジルコニアや、ジルコニア、アルミナ、マグネシア、ステアタイト、ムライト、チタニア、シリカ、サイアロン等の酸化物セラミックスが挙げられ、特に限定されるものではない。

**【0030】**

実施例では、本発明の各試料に係る大気接合用ろう材としては、表1に示す本発明範囲内の組成を有する混合金属粉末を有機バインダーと混合してペースト状としたものを用いた。本発明の各試料に係る金属部材としては、フェライト系合金であるZMG232L（日立金属社製）の外径14mm、内径8mmの円筒部材を用いた。本発明の各試料に係るセラミック部材としては、表1に示すように、安定化ジルコニア板、マグネシア板、窒化アルミ板、アルミナ板、あるいは、炭化珪素板を用いた。この場合、各板のサイズは、20mm×20mmに設定した。

**【0031】**

各比較試料に係る大気接合用ろう材としては、表1に示す本発明範囲外の組成を有する混合金属粉末を有機バインダーと混合してペースト状としたものを用い、金属部材としては、本発明の各試料と同様な円筒部材を用い、セラミック部材としては、表1に示すように、安定化ジルコニア板を用いた。表1では、大気接合用ろう材の組成の記載について、元素の前に示される割合がその元素の含有割合（体積比）を示している。

**【0032】**

実施例では、ペースト状の大気接合用ろう材を金属部材の一方の端面に塗布し、その塗布面にセラミック部材を載置し、大気中にて表1に示す接合条件（温度・時間）で加熱することにより、各試料および比較試料に係る接合試験片を作製した。

**【0033】**

図1は、作製した接合試験片10の構成を表す模式図である。符号11は円筒部材である金属部材、符号11Aは金属部材の開口部、符号12はセラミック部材、符号13は接合層である。図2は、接合層13を含む接合部の観察断面の模式図である（図1の矢印方向1Aでの側断面構成を表す斜視図である）。

**【0034】**

【表 1】

	ろう材組成 (体積比)	接合条件 温度/時間	セラミック材質	ヘリウム 試験結果
試料 1	Ag-18%B	750°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 2	Ag-50%B	750°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 3	Ag-16%Ge-16%B	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 4 A	Ag-3%Ge-40%B	650°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 4 B	Ag-3%Ge-40%B	750°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 4 C	Ag-3%Ge-40%B	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 A	Ag-3%Ge-17%B-6%Al	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 B	Ag-3%Ge-17%B-6%Si	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 C	Ag-3%Ge-17%B-6%SiO <sub>2</sub>	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 D	Ag-3%Ge-17%B-3%ZrH <sub>2</sub>	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 E	Ag-3%Ge-17%B-3%V	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 F	Ag-3%Ge-17%B-2%Mo	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 G	Ag-3%Ge-17%B-1%W	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 H	Ag-3%Ge-17%B-3%WO <sub>3</sub>	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 I	Ag-3%Ge-17%B-4%TiH <sub>2</sub>	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 5 J	Ag-3%Ge-17%B-5%SiC	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークなし
試料 6	Ag-3%Ge-40%B	850°C/1hr	マグネシア	リークなし
試料 7	Ag-3%Ge-40%B	850°C/1hr	窒化アルミ	リークなし
試料 8	Ag-3%Ge-40%B	850°C/1hr	アルミナ	リークなし
試料 9	Ag-3%Ge-40%B	850°C/1hr	炭化珪素	リークなし
比較試料 1	Ag-18%Ge	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークあり
比較試料 2	Ge-68%B	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークあり
比較試料 3	Ag-4%Ge-8%B	850°C/1hr	安定化ジルコニア	リークあり

10

20

30

## 【0035】

## (2) 試料および比較試料の評価

接合試験片 10 について、金属部材 11 の開口面 11A を閉塞し、金属部材 11 内部を真空排気して、ヘリウムリーク試験を行った。ヘリウムリーク試験結果について、表 1 では、ヘリウムが検出されなかったものをリークなし、ヘリウムが検出されたものをリークありと表記している。また、試料 1 ~ 4, 6 および比較試料 1 については、図 2 に示すように、接合試験片 10 を中央部で切断し、接合層 13 を含む接合部を観察した。以下では、各試料および各比較試料の評価結果について説明する。

40

## 【0036】

## (A) 試料 1

本発明の試料 1 の接合試験片の作製では、表 1 に示すように、セラミック部材 12 として安定化ジルコニア板を用い、体積比で Ag-18%B の組成を有するろう材を用い、加熱温度を 750 に設定したろう付を 1hr 行った。試料 1 の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表 1 に示すように、リークは観察されなかった。これにより、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

## 【0037】

また、図 3 は、試料 1 の接合試験片の断面電子顕微鏡図 (×30 倍)、図 4 は、図 3 に示す試料 1 の接合試験片の要部の拡大断面電子顕微鏡図 (×500 倍) である。接合層 1

50

3には、図4から判るように、Bの粉末(以下、B粉末、符号14)および溶融したAg(以下、溶融Ag、符号15)が観察され、溶融していないAg(以下、未溶融Ag)および空孔は存在しなく、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

【0038】

(B) 試料2

本発明の試料2の接合試験片の作製では、表1に示すように、セラミックス部材12として安定化ジルコニア板を用い、体積比でAg-50%Bの組成を有するろう材を用い、加熱温度を750に設定したろう付を1hr行った。試料2の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表1に示すように、リークは観察されなかった。これにより、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

10

【0039】

また、図5は、試料1の接合試験片の断面電子顕微鏡図(x30倍)、図6は、図5に示す試料2の接合試験片の要部の拡大断面電子顕微鏡図(x500倍)である。接合層13には、図6から判るように、B粉末(符号14)および溶融Ag(符号15)が観察され、未溶融Agおよび空孔は存在しなく、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

【0040】

(C) 試料3

本発明の試料3の接合試験片の作製では、表1に示すように、セラミックス部材12として安定化ジルコニア板を用い、体積比でAg-16%Ge-16%Bの組成を有するろう材を用い、加熱温度を850に設定したろう付を1hr行った。試料3の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表1に示すように、リークは観察されなかった。これにより、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

20

【0041】

図7は、試料3の接合試験片の断面電子顕微鏡図である。図8は、図7に示す接合試験片の元素分布分析結果を表し、(A)はAg、(B)はGe、(C)はB、(D)はZr、(E)はOの分布分析結果を表す図である。図7に示される領域と図8(A)~(E)に示される領域は対応している。図8では、赤色に近づくに従い、その元素の存在量が多いことを示し、青色に近づくに従い、その元素の存在量が少ないことを示している。試料3の接合試験片では、図8(B)、8(E)から判るように、Geの酸化物が多く析出していた。これにより、大気接合用ろう材の添加元素としてGeを用いると、Geの酸化物を析出させることができることを確認した。

30

【0042】

(D) 試料4A~4C

本発明の試料4A~4Cの接合試験片の作製では、表1に示すように、セラミックス部材12として安定化ジルコニア板を用い、体積比でAg-3%Ge-40%Bの組成を有するろう材を用いた。接合条件について、表1に示すように、試料4Aの場合、加熱温度を650に設定したろう付を1hr行い、試料4Bの場合、加熱温度を750に設定したろう付を1hr行い、試料4Cの場合、加熱温度を850に設定したろう付を1hr行った。試料4A~4Cの接合試験片のヘリウムリーク試験では、いずれの接合試験片についても、表1に示すように、リークは観察されなかった。

40

【0043】

図9(A)は、試料4Aの接合試験片の断面電子顕微鏡図(x500倍)、図9(B)は、試料4Bの接合試験片の断面電子顕微鏡図(x500倍)、図9(C)は、試料4Cの接合試験片の断面電子顕微鏡図(x500倍)である。試料4A~4Cの接合試験片のいずれについても、接合層13には、図9(A)~9(C)から判るように、未溶融Agおよび空孔は存在しなく、大気接合用ろう材が溶融した。これにより、本発明範囲内の組成を有する大気接合用ろう材は、650以上850以下の融点を有することを確認した。

【0044】

(E) 試料5A~5J

50



本発明の試料 5 A ~ 5 J の接合試験片の作製では、表 1 に示すように、セラミックス部材 1 2 として安定化ジルコニア板を用い、加熱温度を 8 5 0 に設定したろう付を 1 h r 行った。

【 0 0 4 5 】

ろう材について、試料 5 A の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 6 % A l の組成を有するろう材を用い、試料 5 B の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 6 % S i の組成を有するろう材を用い、試料 5 C の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 6 % S i O <sub>2</sub> の組成を有するろう材を用い、試料 5 D の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 3 % Z r H <sub>2</sub> の組成を有するろう材を用いた。

【 0 0 4 6 】

試料 5 E の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 3 % V の組成を有するろう材を用い、試料 5 F の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 2 % M o の組成を有するろう材を用い、試料 5 G の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 1 % W の組成を有するろう材を用い、試料 5 H の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 3 % W O <sub>3</sub> の組成を有するろう材を用い、試料 5 I の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 4 % T i H <sub>2</sub> の組成を有するろう材を用い、試料 5 J の場合、体積比で A g - 3 % G e - 1 7 % B - 5 % S i C の組成を有するろう材を用いた。

【 0 0 4 7 】

試料 5 A ~ 5 J の接合試験片のヘリウムリーク試験では、いずれの接合試験片についても、表 1 に示すように、リークは観察されなかった。

【 0 0 4 8 】

( F ) 試料 6

本発明の試料 6 の接合試験片の作製では、表 1 に示すように、セラミックス部材 1 2 としてマグネシア板を用い、体積比で A g - 3 % G e - 4 0 % B の組成を有するろう材を用い、加熱温度を 8 5 0 に設定したろう付を 1 h r 行った。試料 6 の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表 1 に示すように、リークは観察されなかった。これにより、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

【 0 0 4 9 】

また、図 1 0 は、試料 1 の接合試験片の要部の拡大断面電子顕微鏡図 ( × 5 0 0 倍 ) である。接合層 1 3 には、図 1 0 から判るように、B 粉末 ( 符号 1 4 ) および溶融 A g ( 符号 1 5 ) が観察され、未溶融 A g および空孔は存在しなく、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

【 0 0 5 0 】

( F ) 試料 7

本発明の試料 7 の接合試験片の作製では、表 1 に示すように、セラミックス部材 1 2 として窒化アルミ板を用い、体積比で A g - 3 % G e - 4 0 % B の組成を有するろう材を用い、加熱温度を 8 5 0 に設定したろう付を 1 h r 行った。試料 7 の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表 1 に示すように、リークは観察されなかった。これにより、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

【 0 0 5 1 】

( F ) 試料 8

本発明の試料 8 の接合試験片の作製では、表 1 に示すように、セラミックス部材 1 2 としてアルミナ板を用い、体積比で A g - 3 % G e - 4 0 % B の組成を有するろう材を用い、加熱温度を 8 5 0 に設定したろう付を 1 h r 行った。試料 8 の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表 1 に示すように、リークは観察されなかった。これにより、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

【 0 0 5 2 】

( F ) 試料 9

本発明の試料 9 の接合試験片の作製では、表 1 に示すように、セラミックス部材 1 2 として炭化珪素板を用い、体積比で A g - 3 % G e - 4 0 % B の組成を有するろう材を用い

10

20

30

40

50

、加熱温度を850 に設定したろう付を1hr行った。試料9の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表1に示すように、リークは観察されなかった。これにより、大気接合用ろう材が溶融したことを確認した。

【0053】

(G) 比較試料1

比較試料1の接合試験片の作製では、表1に示すように、セラミックス部材12として安定化ジルコニア板を用い、体積比でAg - 18%Geの組成を有するろう材を用い、加熱温度を850 に設定したろう付を1hr行った。比較試料1の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表1に示すように、リークが観察された。これにより、大気接合用ろう材が溶融しなかったことを確認した。

10

【0054】

また、図11は、比較試料1の接合試験片の要部の拡大断面電子顕微鏡図(×300倍)である。接合層13には、図11から判るように、粒状の未溶融Ag(符号16)が存在し、粒状の未溶融Ag間に空孔(符号17)が存在し、大気接合用ろう材が溶融しなかったことを確認した。以上のことから、Ag - Ge系ろう材は、850 よりも融点が高く、低融点を有しないことを確認した。

【0055】

(H) 比較試料2

比較試料2の接合試験片の作製では、表1に示すように、セラミックス部材12として安定化ジルコニア板を用い、体積比でGe - 68%Bの組成を有するろう材を用い、加熱温度を850 に設定したろう付を1hr行った。比較試料2の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表1に示すように、リークが観察された。これにより、大気接合用ろう材が溶融しなかったことを確認した。これによりGe - B系ろう材は、850 よりも融点が高く、低融点を有しないことを確認した。

20

【0056】

(I) 比較試料3

比較試料3の接合試験片の作製では、表1に示すように、セラミックス部材12として安定化ジルコニア板を用い、体積比でAg - 4%Ge - 8%Bの組成を有するろう材を用い、加熱温度を850 に設定したろう付を1hr行った。比較試料3の接合試験片のヘリウムリーク試験では、表1に示すように、リークが観察された。これにより、大気接合用ろう材が溶融しなかったことを確認した。比較試料3と試料1~9との比較から、Bの添加量は8%超であることが好適であることを確認した。

30

【0057】

以上の結果から、大気接合用ろう材の低融点化を図るためには、主成分であるAgにBの添加が必要不可欠であり、その組成比を本発明範囲内に設定する必要があることを確認した。具体的には、大気接合用ろう材の組成比について、Bの添加量の下限值は上記のように体積比で8%超である必要があり、Bの添加量の上限值は体積比で50%以下である必要があることを確認した。上限値について、Bの添加量が体積比で50%を超える場合、主成分がBとなるため、所望の接合強度、蒸気圧、融点を得ることができなくなるからである。

40

【0058】

以上のようなAg - B系低融点大気接合用ろう材には、他の元素を添加して、濡れ性や接合強度等の特性の向上を図ることができることを確認した。たとえば試料3の評価結果から判るように、金属部材とセラミックス部材の接合体において、Geを添加することにより、セラミックス上にGe酸化物を析出させることができることを確認した。また、必須元素である上記2成分に、Geに加えて、種々の金属や、酸化物、窒化物、炭化物、水素化物等を添加したが、そのようなAg - B系低融点大気接合用ろう材を用いることにより得られるいずれの接合体も、良好な気密性を得ることができることを確認した。このように必須元素である上記2成分に、分散材や活性元素として種々の元素を添加することができるから、様々な目的に応じた接合体を得ることができる可能性が示された。

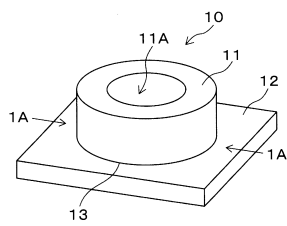
50

【符号の説明】

【0059】

10... 接合試験片、11... 金属部材、12... セラミックス部材、13... 接合層、14... B粉末、15... 溶融 Ag、16... 未溶融 Ag、17... 空孔

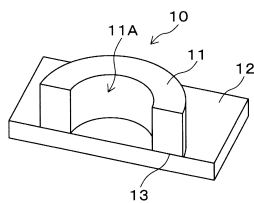
【図1】



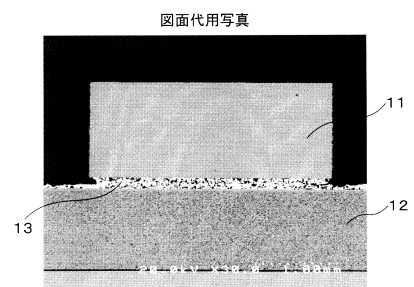
【図4】



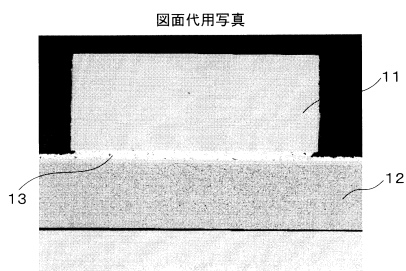
【図2】



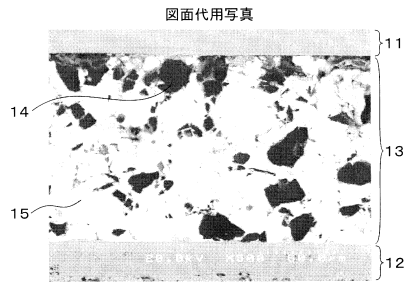
【図5】



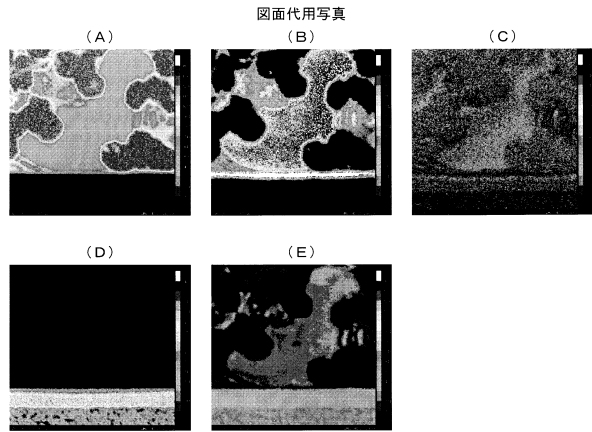
【図3】



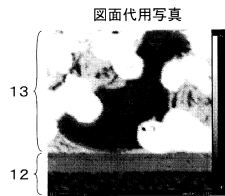
【図 6】



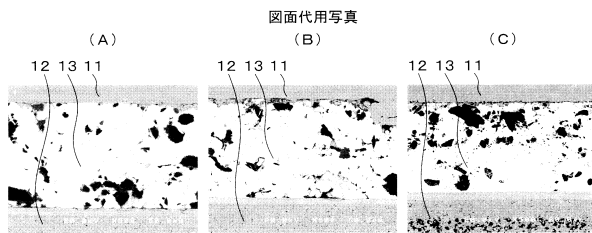
【図 8】



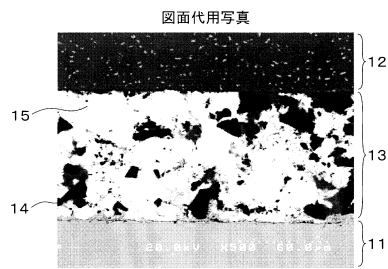
【図 7】



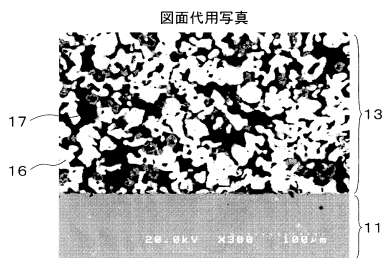
【図 9】



【図 10】



【図 11】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 3 K 1/00 (2006.01) B 2 3 K 1/19 B  
B 2 3 K 35/22 (2006.01) B 2 3 K 1/00 3 3 0 Z  
B 2 3 K 101/36 (2006.01) B 2 3 K 35/22 3 1 0 A  
B 2 3 K 101:36

(56)参考文献 特開平04 - 270094 (JP, A)  
特開平09 - 024487 (JP, A)  
特表2007 - 518565 (JP, A)  
特開2010 - 207863 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 2 3 K 35 / 00 - 35 / 40  
C 2 2 C 5 / 06  
C 0 4 B 37 / 00 - 37 / 04