

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6373256号
(P6373256)

(45) 発行日 平成30年8月15日 (2018. 8. 15)

(24) 登録日 平成30年7月27日 (2018. 7. 27)

(51) Int. Cl. F 1
C O 4 B 37/00 (2006.01)
 C O 4 B 37/00 Z
 C O 4 B 37/00 B

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2015-506819 (P2015-506819)	(73) 特許権者	000004064
(86) (22) 出願日	平成26年3月19日 (2014. 3. 19)		日本碍子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/057486		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(87) 国際公開番号	W02014/148533	(74) 代理人	110000017
(87) 国際公開日	平成26年9月25日 (2014. 9. 25)		特許業務法人アイテック国際特許事務所
審査請求日	平成29年1月26日 (2017. 1. 26)	(72) 発明者	泉 有仁枝
(31) 優先権主張番号	特願2013-56631 (P2013-56631)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(32) 優先日	平成25年3月19日 (2013. 3. 19)		日本碍子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小林 義政
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	森本 健司
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

接合体であって、

第 1 部材と、

第 2 部材と、

遷移金属のうち 1 以上を含む酸化物セラミックスからなり前記第 1 部材と前記第 2 部材とを接合する接合部と、を備え、

前記酸化物セラミックスは、主成分の遷移金属である第 1 成分として F e を含有する他に、第 2 成分として S i , Z r , T i , S n , N b , S b 及び T a のうち 1 以上を含有し

、

前記接合体の接合強度としての 4 点曲げ強度が 2 M P a 以上であり、

前記第 1 部材と前記第 2 部材との熱膨張係数の差が 4 . 0 p p m / K 以上である、
接合体。

【請求項 2】

接合体であって、

第 1 部材と、

第 2 部材と、

遷移金属のうち 1 以上を含む酸化物セラミックスからなり前記第 1 部材と前記第 2 部材とを接合する接合部と、を備え、

前記酸化物セラミックスは、主成分の遷移金属である第 1 成分として C u 及び N i のう

ち1以上を含有する他に、第2成分としてLi, Na及びKのうち1以上を含有し、
前記接合体の接合強度としての4点曲げ強度が2MPa以上であり、
前記第1部材と前記第2部材との熱膨張係数の差が4.0ppm/K以上である、
接合体。

【請求項3】

前記酸化物セラミックスは、気孔率が5体積%以上70体積%以下である、請求項1又は2に記載の接合体。

【請求項4】

前記酸化物セラミックスと前記第1部材及び前記第2部材の少なくとも一方との接合界面に生成した反応層の厚さが、3μm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の接合体。

10

【請求項5】

第1部材と第2部材とを接合した接合体の製造方法であって、

前記第1部材と前記第2部材との間に、主成分の遷移金属である第1成分としてFeの金属原料と第2成分としてSi, Zr, Ti, Sn, Nb, Sb及びTaのうち1以上を含有する第2化合物とを含む原料を配置した積層体を作製し、該積層体を大気中、前記金属原料の酸化物の融点より低い温度範囲である400℃以上900℃以下の範囲で焼成して形成された前記金属原料が酸化した酸化物セラミックにより前記第1部材と前記第2部材とを接合する接合部を形成する接合工程、を含み、

前記接合工程では、前記第1部材と前記第2部材との熱膨張係数の差が4.0ppm/K以上である前記第1部材と前記第2部材とを用いる、
接合体の製造方法。

20

【請求項6】

第1部材と第2部材とを接合した接合体の製造方法であって、

前記第1部材と前記第2部材との間に、主成分の遷移金属である第1成分としてCu及びNiのうち1以上を含有する金属原料と第2成分としてLi, Na及びKのうち1以上を含有する第2化合物とを含む原料を配置した積層体を作製し、該積層体を大気中、前記金属原料の酸化物の融点より低い温度範囲である400℃以上900℃以下の範囲で焼成して形成された前記金属原料が酸化した酸化物セラミックにより前記第1部材と前記第2部材とを接合する接合部を形成する接合工程、を含み、

30

前記接合工程では、前記第1部材と前記第2部材との熱膨張係数の差が4.0ppm/K以上である前記第1部材と前記第2部材とを用いる、
接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、接合体としては、多孔質セラミックスからなるハニカム体の表面に金属層からなる一対の電極を設けたものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。この接合体では、金属層はCr, Feを含み、ハニカム体との境界部に金属シリサイドからなる拡散層が存在し、高温環境下において電氣的接合の信頼性を確保するとしている。また、接合体としては、窒化珪素焼結体からなるセラミックス部材と金属部材との間に緩衝層を介在させて接合したものが提案されている（例えば、特許文献2参照）。この接合体では、活性金属の窒化物を5～20質量%含む窒化珪素質焼結体層と遷移金属及びその合金からなる低ヤング率金属層と、更に活性金属の窒化物を25～70質量%含む窒化珪素質焼結体層とを順次配置した緩衝層を有する。また、接合体としては、非酸化物セラミックスと、金属とを、非活性金属材にVを添加したロウ材により接合したものが提案されている（例えば、特許文献3参照）。この接合体では、ロウ材を用いて1000℃～1200℃に加熱

40

50

して接合している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-246340号公報

【特許文献2】特開平6-1670号公報

【特許文献3】特開平5-194052号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

しかしながら、特許文献1、2に記載された接合体では、接合層が金属からなるため、耐熱性、耐酸化性が低く、接合の信頼性が低いという問題があった。また、特許文献3では、ロウ材により接合しており、大気中高温での安定性が懸念される。また、焼成温度が高いことも課題であった。このように、部材同士をより簡素により信頼性を高めて接合することが望まれていた。

【0005】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、2つの部材をより簡素に、より信頼性を高めて接合することができる接合体及びその製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

上述した主目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、セラミックス部材と金属部材とを、又は、セラミックス部材とセラミックス部材とを、あるいは、金属部材と金属部材とを金属酸化物による酸化物セラミックスで接合すると、より簡素に、より信頼性を高めて接合することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の接合体は、

第1部材と、

第2部材と、

遷移金属のうち1以上を含む酸化物セラミックスからなり前記第1部材と前記第2部材とを接合する接合部と、

30

を備えた接合体

を備えたものである。

【0008】

本発明の接合体の製造方法は、

第1部材と第2部材とを接合した接合体の製造方法であって、

前記第1部材と前記第2部材との間に金属原料を配置した積層体を作製し、該積層体を大気中、前記金属原料の酸化物の融点より低い温度範囲で焼成して形成された前記金属原料が酸化した酸化物セラミックにより前記第1部材と前記第2部材とを接合する接合部を形成する接合工程、

40

を含むものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、2つの部材をより簡素に、より信頼性を高めて接合することができる。この理由は、以下のように推察される。例えば、接合部は、酸化物セラミックであるため、高温、酸素雰囲気下でも安定である。また、比較的反応性に富む金属原料を接合部の原料とするため、ある程度、部材と反応しやすく、部材の成分を取り込むことにより、この成分が拡散した状態で接合部と部材とを結合できる。その一方、大気中での焼成により、金属が酸化することで反応しにくく変化することにより、取り込んだ部材成分が接合部へ拡散しすぎるのを防ぐことが考えられる。また、接合する部材が多孔質セラミックである

50

場合は、比較的緻密である酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔内に侵入して接合層と多孔質セラミックスとを強固に結合する。このため、2つの部材をより簡素に、より信頼性を高めて接合することができるものと推察される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】接合体20の構成の概略の一例を示す説明図。

【図2】接合体20Bの構成の概略の一例を示す説明図。

【図3】反応層の厚さを求める説明図。

【図4】接合体20の一例であるハニカム構造体40の説明図。

【図5】多孔質セラミックスであるハニカム接合体の説明図。

【図6】緻密材料の接合体の説明図。

【図7】接合部の金属原料の熱分析測定結果。

【図8】実験例1の多孔質セラミックス及び接合部の断面のSEM写真。

【図9】実験例14の金属部材及び接合部の断面のSEM写真。

【図10】実験例15の複合酸化物材及び接合部の断面のSEM写真。

【図11】接合体50の説明図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

次に、本発明を実施するための形態を図面を用いて説明する。図1は、本発明の一実施形態である接合体20の構成の概略の一例を示す説明図であり、図2は、接合体20Bの構成の概略の一例を示す説明図であり、図3は、反応層の厚さを求める説明図である。図1に示すように、本発明の接合体20は、多孔質のセラミックスからなる第1部材22と、金属からなる第2部材24と、第1部材22と第2部材24とを接合する遷移金属の酸化物セラミックスの接合部30と、を備えている。あるいは、図2に示すように、本発明の接合体20Bは、緻密材からなる第1部材22Bと、緻密材からなる第2部材24Bと、第1部材22Bと第2部材24Bとを接合する遷移金属の酸化物セラミックスの接合部30Bと、を備えている。即ち、第1部材及び第2部材は、多孔質材としてもよいし、緻密材としてもよい。また、接合体は、多孔質材と多孔質材とを接合したものとしてもよいし、多孔質材と緻密材とを接合したものとしてもよいし、緻密材と緻密材とを接合したものとしてもよい。以下、本実施形態の接合体について説明する。

【0012】

接合対象である第1部材又は第2部材は、多孔質セラミックスであるものとしてもよい。多孔質セラミックスは、多孔質であるセラミックスであれば特に限定されない。多孔質とは、その表面に開気孔を有するものであればよく、例えば、気孔率が10体積%以上であるものとしてもよく、20体積%以上が好ましく、40体積%以上であるものがより好ましい。また、簡便に作製する観点からは、気孔率は、90体積%以下であることが好ましい。多孔質セラミックスの気孔率は、その用途などに応じて適宜選択すればよい。この多孔質セラミックスの平均細孔径は、例えば、1 μm 以上300 μm 以下の範囲が好ましい。この範囲では、酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔内に侵入しやすく、より強固に接合することができる。この平均細孔径は、5 μm 以上がより好ましく、10 μm 以上が更に好ましい。また、この平均細孔径は、100 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下が更に好ましい。なお、多孔質セラミックスの気孔率や平均細孔径は、水銀圧入法で測定した結果をいうものとする。

【0013】

この多孔質セラミックスは、例えば、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ホウ素などの炭化物、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ジルコニウムなどの窒化物、サイアロンなどの酸窒化物、ケイ化モリブデンなどのケイ化物、リン酸ジルコニウムなどから選択される1以上の無機材料を含んで形成されているものとしてもよい。また、多孔質セラミックスは、例えば、コーゼライト、ムライト、ゼオライト、チタン酸アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素及び

酸化マグネシウムなどから選択される1以上の無機材料を含んで形成されているものとしてもよい。多孔質セラミックスの形状は、特に限定されないが、その用途に応じて選択することができ、例えば、板状、円筒状、ハニカム状などが挙げられ、流体が流通可能な構造であるものとしてもよい。具体的には、この多孔質セラミックスは、流体の流路となる複数のセルを形成する隔壁部を備えたハニカム構造体であるものとするのが好ましい。この多孔質セラミックスは、金属部材が電極である場合、例えば、導電性を有するものとしてもよい。なお、「導電性を有する」とは、電気抵抗率が $10^6 \Omega \text{ cm}$ 未満である場合をいい、「導電性を有さない」とは、電気抵抗率が $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上である場合をいう。この場合、多孔質セラミックスは、SiCと、SiCを結合するSiとを含み、このSiCとこのSiとにより細孔が形成されている複合材料であるものとするのが好ましい。このSi結合SiCセラミックスでは、導電性を有するため、例えば、電極としての金属部材を接合することがあり、本発明を適用する意義が高い。

10

【0014】

接合対象である第1部材又は第2部材は、緻密材であるものとしてもよい。緻密材は、気孔率の低い緻密な部材であれば特に限定されず、例えば、金属部材としてもよいし、緻密なセラミックスとしてもよい。緻密材は、例えば、気孔率が5体積%以下であるものとしてもよく、1体積%以下が好ましく、0.5体積%以下であるものがより好ましい。金属部材は、典型金属、遷移金属など、金属からなるものであれば特に限定されないが、例えば、導電性の高いものが好ましい。遷移金属では、Fe、Co、Ni、Cuなどの金属及び合金が好ましい。また、用途に応じては、Pt、Auなどの貴金属を用いるものとしてもよい。この金属部材は、電極であるものとしてもよく、この場合、Cr-Ni-Fe系合金(SUS304)やCr-Fe系合金(SUS430)などのステンレス鋼などが好適に用いられる。この金属部材は、少なくともFeとCrとを含む合金であることが好ましく、少なくともFeが70質量%以上90質量%未満であり、Crが10質量%以上30質量%未満の合金であることがより好ましい。材質的に安定であり、導電性が良好だからである。金属部材の形状は、板状など、用途に応じて適宜選択することができる。緻密なセラミックスとしては、例えば、上記多孔質セラミックスで挙げた材質のいずれかを緻密に焼結したものとしてもよいし、多孔質セラミックスの気孔に充填材や含浸材などを充填した部材としてもよいし、複数種の金属を含む複合酸化物部材としてもよい。充填した部材としては、具体的には、多孔質のSiCの気孔に金属Siを含浸させたSi含浸SiC焼結体などが挙げられる。この材料では、熱伝導性がよく、且つ金属Siにより導電性がよい。また、複合酸化物部材としては、例えば、LaCrO₃基材料やBaTiO₃基材料、LaMnO₃基材料、LaCoO₃基材料、NaCo₂O₄基材料、Ca₃Co₄O₉基材料、LaNiO₃基材料、SrTiO₂基材料などの導電性セラミックス材が挙げられる。なお、「基材料」とは、例えば、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属及び価数の異なる元素により一部が置換された材料をも含む趣旨である。具体的には、La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃などである。

20

30

【0015】

本発明の接合部は、遷移金属のうち1以上を含む酸化物セラミックスからなり第1部材と第2部材とを接合するものである。導電性を有する第1部材と導電性を有する第2部材とを接合する場合、遷移金属酸化物は導電性を有するため、接合部に好ましい。遷移金属としては、例えば、Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Ti、V、Zr、Nb、Mo、Ta、Wから選ばれる1以上を含むことが好ましく、Fe、Ni、Mn、Cuなどが、より好ましい。例えば、酸化物セラミックスは、Fe₂O₃や、NiO、MnO₂、CuOのうち1以上であるものとしてもよい。この酸化物セラミックスは、その用途に応じて、導電性を有していてもよいし、導電性を有していないものとしてもよい。例えば、第1部材と第2部材とを固定するのみであれば、酸化物セラミックスは導電性を有していてもよい。また、導電性を有する第1部材と第2部材とを接合する際には、酸化物セラミックスは導電性を有するものとする。本発明の接合部は、多孔質セラミックスである第1部材と第2部材との間に介在し、多孔質セラミックスの細孔内に侵入し、この多孔質セラミックス

40

50

と第2部材とを接合する酸化物セラミックスとしてもよい。この酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔に侵入する構造を有すると、接合強度をより高めることができ好ましい。

【0016】

本発明の接合部において、第1部材又は第2部材と、酸化物セラミックスとの界面の反応層の厚さは、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。第1部材と第2部材とを接合部で接合する接合処理を行う際に、加熱を行うと、第1部材及び／又は第2部材と、酸化物セラミックスとが反応し、複合相が生成することがある。このような複合相を含む反応層はできる限り少ない方が好ましく、この反応層は存在しないことが、更に好ましい。この反応層の厚さの求め方を説明する。図3は、反応層32の厚さを求める説明図である。第1部材22と接合部30との界面、又は第2部材24と接合部30との界面に生成する反応層32の厚さは、電子顕微鏡（SEM）で観察して得た画像を用いて測定する。具体的には、接合体20の断面を3000倍の倍率でSEM-EDXにて観察する。次に、この画像の界面を5等分する界面に垂直な垂線（測定線）を引き、界面に生成した反応層32の下限と上限と、測定線の交点との間の長さを測定し、5カ所の平均を反応層の厚さとする。

10

【0017】

本発明の接合部は、その気孔率が70体積%以下であることが好ましく、55体積%以下であることがより好ましく、30体積%以下であることが更に好ましい。酸化物セラミックスは、緻密体である方が接合強度の観点からは、より好ましい。この接合部は、その気孔率が5体積%以上であることが好ましく、10体積%以上であることがより好ましく、20体積%以上であることが更に好ましい。酸化物セラミックスは、気孔を有する方が応力緩和の面からは、より好ましい。この酸化物セラミックスの気孔率の算出方法を説明する。上述のようにSEMにより撮影した微構造写真の画像を画像解析ソフトを用いて画像解析することにより、酸化物セラミックスの気孔率を求めるものとする。まず、接合部の酸化物セラミックスのうち面積 $0.5 \times 10^{-6}\text{m}^2$ の部分を選択し、二値化処理を行い、細孔と酸化物セラミックスとの像を区別する。二値化処理を行う条件は、得られた画像に応じて、適宜設定するものとし、例えば経験的に求めた値を用いるものとする。この二値化処理した画像により、酸化物セラミックスとその細孔とを分離し、その面積比を算出することで気孔率とする。なお、この断面の面積比は、体積比にほぼ相当するものとして気孔率（体積%）とする。

20

30

【0018】

本発明の接合部は、造孔材が加えられて作製されたものとしてもよい。造孔材は、例えば、何らかの処理により消失するものが好ましく、例えば、熱処理により焼失するカーボンブラック、コークス、澱粉、白玉粉、天然樹脂、及び、合成樹脂からなる群から選択された少なくとも1種以上としてもよい。例えば、接合部の造孔材の配合量は、体積割合で10体積%以上が好ましく、20体積%以上がより好ましい。造孔材が10体積%以上で配合されると、接合部での応力緩和がより向上するため好ましい。また、接合部の造孔材の配合量は、体積割合で50体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。造孔材が50体積%以下で配合されると、接合部での機械的強度の低下をより抑制することができ好ましい。接合部での造孔材の配合量は、応力緩和の程度と接合部での機械的強度との関係に応じて適宜選択することが好ましい。

40

【0019】

本発明の接合部において、酸化物セラミックスは、酸化前の体積Xに対する酸化後の体積Yの比である体積変化比 Y/X が0.7以上であることが好ましい。この体積変化比 Y/X は、1.3以上であることがより好ましく、1.6以上であることが更に好ましい。例えば、多孔質セラミックスを接合する場合、この体積変化比が大きいほど、酸化による膨張などで多孔質セラミックスの細孔内に酸化物セラミックスが侵入しやすく好ましい。例えば、体積変化比 Y/X は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ が2.14、 CuO/Cu が1.77、M

50

NiO/Ni が1.62、 MgO/Mg が0.79、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ が1.28である。

【0020】

本発明の接合部において、酸化物セラミックスは、主成分の金属である第1成分の他に、金属元素である第2成分を含有することが好ましい。接合部が第2成分を含むと、酸化物セラミックスの第1成分の酸化物（主酸化物とも称する）に第2成分が固溶することなどによって導電性が更に付与され、加熱使用による導電性の低下などをより抑制でき、好ましい。また、接合部が第2成分を含むと、接合部の電気抵抗をより低減することができ、発熱が起きにくく、好ましい。この第2成分は、例えば、酸化物セラミックスの第1成分の価数と異なる価数の金属元素であることが好ましく、第1成分と同種の金属としてもよいし、異種の金属であるものとしてもよい。この第2成分は、例えば、Li, Na, K, Ga, Si, Zr, Ti, Sn, Nb, Sb及びTaのうち1以上の元素であることが好ましい。この接合部は、例えば、第1成分を含む原料に第2成分を含む化合物（第2化合物とも称する）を添加して作製されているものとしてもよい。この第2化合物は、導電助材としてもよい。この第2化合物は、炭酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩であるものとしてもよく、このうち炭酸塩や酸化物であるものとしてもよい。第2成分の含有量は、例えば、接合部の元素のモル量基準で、0.2mol%以上であることが好ましく、0.5mol%以上であることがより好ましく、1.0mol%以上であることが更に好ましい。また、この含有量は、50mol%以下であることが好ましく、30mol%以下であることが好ましく、15mol%以下であることが更に好ましい。具体的には、酸化物セラミックスの主酸化物が Fe_2O_3 であるときに、第2化合物は、例えば、同種元素では Fe_3O_4 や FeO 、異種元素では TiO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 ZrO_2 などが挙げられる。また、主酸化物が CuO や NiO であるときには、第2化合物は、例えば、 Li_2CO_3 や Na_2CO_3 、 K_2CO_3 などが挙げられる。なお、「主酸化物」とは、接合部の構成化合物のうち最も含有量が多い酸化物をいい、例えば、接合部の40mol%以上の酸化物としてもよいし、50mol%以上の酸化物としてもよいし、70mol%以上の酸化物としてもよい。

【0021】

また本発明の接合体は、第1部材と第2部材との接合性が高いことが好ましい。接合性が高いとは、第1部材及び第2部材と接合部である酸化物セラミックスとの界面に剥離や、多孔質セラミックス、金属部材、接合部である酸化物セラミックスにクラックの発生が認められないことをいうものとする。接合性の評価方法を説明する。本発明の接合体を樹脂で包含し、ダイヤモンドスラリー等で鏡面程度まで研磨し観察試料を作製する。次に、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて1500倍以上の倍率で観察して、多孔質セラミックス及び金属部材と接合部との剥離や、多孔質セラミックス、金属部材、接合部におけるクラックの発生を確認する。この確認結果に基づいて、第1部材と第2部材との接合性を評価することができる。

【0022】

本発明の接合体は、第1部材と第2部材との接合強度が3.5MPa以上であることが好ましい。接合強度は、4点曲げ試験（JIS-R1632）によって測定するものとする。また、この接合強度は5.0MPa以上がより好ましく、10MPa以上が更に好ましい。接合強度は高ければ高いほど強固に接合し、信頼性が高まるため好ましいが、材料の構成上、上限は500MPa程度といえる。

【0023】

また、導電性を有する多孔質セラミックスに、電極としての金属部材を接合した本発明の接合体は、電気抵抗率が、 $10^6\Omega\text{cm}$ 以下であることが好ましい。また、接合体は、電気抵抗率が $10^5\Omega\text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $10^3\Omega\text{cm}$ 以下であることが更に好ましい。電気抵抗率は低いほど導電性に優れ接合体として効率良く電気を利用できるが、材料の構成上、下限は $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 程度といえる。電気抵抗率は、20mm角の立方体状に加工または作製した接合体に電極としてAgペーストを焼き付けたものを測定試

料とし、2端子法にて測定するものとする。

【0024】

本発明の接合体は、第1部材と第2部材との間に金属原料を配置した積層体を作製し、この積層体を大気中、金属原料の酸化物の融点より低い温度範囲で焼成して形成された酸化物セラミックにより第1部材と第2部材とを接合する接合工程を経て作製されているものとしてもよい。この工程では、焼成によって金属原料が酸化して得られた酸化物セラミックにより接合部が形成される。焼成する接合温度は、接合部の材質に応じて好適な範囲が設定されるが、400℃以上がより好ましく、500℃以上がより好ましく、600℃以上が更に好ましい。また、接合温度は、900℃以下が好ましく、850℃以下がより好ましく、800℃以下が更に好ましい。この接合温度は、十分酸化する観点からはより高い方が好ましく、エネルギー消費の観点からはより低い方が好ましい。本発明の接合体において、接合部は、平均粒径が1μm以上40μm以下である金属原料を用いて作製されているものとしてもよい。この接合部の原料の平均粒径は、30μm以下が好ましく、10μm以下がより好ましく、5μm以下が更に好ましい。また、この平均粒径は、3μm以上であることがより好ましい。この原料粒子の平均粒径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置を用い、水を分散媒として測定したメディアン径(D50)をいうものとする。また、本発明の接合体において、接合部は、酸化前の体積Xに対する酸化後の体積Yの比である体積変化比Y/Xが、0.7以上である金属原料を用いて作製されたものとしてもよい。特に、体積変化比Y/Xが、1.3以上、更に好ましくは1.6以上である金属原料を用いて作製されたものとしてもよい。

【0025】

本発明の接合部は、異なる粒度を有する複数の原料粉体を混合して作製されたものであることが好ましい。こうすれば、接合部での接合強度をより高めることができる。例えば、接合する第1又は第2部材が多孔質セラミックスである場合に、接合部は、多孔質セラミックスの平均細孔径A(μm)以下の平均粒径(μm)を有する第1原料粉体と、平均細孔径Aよりも大きい平均粒径(μm)を有する第2原料粉体とを混合して作製されているものとしてもよい。第1原料粉体の平均粒径(μm)は、例えば、平均細孔径A(μm)の1/2以下の大きさであることが好ましく、1/3以下の大きさであることがより好ましい。また、第2原料粉体の平均粒径(μm)は、例えば、平均細孔径Aの2倍以上の大きさであることが好ましく、3倍以上の大きさであることがより好ましい。第1原料粉体は、多孔質セラミックスの気孔に入り込むうえで好ましく、第2原料粉体は、接合部自体の強度を向上するうえで好ましい。このとき、第1原料粉体の配合量が第2原料粉体に対して多く配合されていることが好ましい。例えば、第1原料粉体の配合量は、体積割合において、好ましくは20体積%以上であり、より好ましくは35体積%以上である。なお、接合部は、多孔質セラミックスの平均細孔径A以下の平均粒径を有する第1原料粉体のみを用いて作製されているものとしてもよい。

【0026】

本発明の接合体は、第1部材と第2部材との熱膨張係数(CTE)の差が4.0ppm/K以上であるものとしてもよい。熱膨張係数の差が比較的大きい部材を接合した接合体であっても、酸化物セラミックスの接合部により、接合強度や導電性を保つことができる。特に、繰り返し加熱して使用される接合体においても、接合強度及び導電性を保つことができる。この熱膨張係数の差は、6.0ppm/K以上であるものとしてもよいし、15ppm/K以下であるものとしてもよい。例えば、熱膨張係数は、Cr-Ni-Fe系合金(SUS304)では18ppm/Kであり、Cr-Fe系合金(SUS430)では12ppm/K、Si結合SiC焼結体では4.6ppm/K、Al₂O₃多孔体では7.0ppm/K、LaCrO₃では9.4ppm/Kである。

【0027】

本発明の接合体は、第1部材と第2部材とを接合した構造を有するものとするれば特に限定されず、例えば、ハニカム構造体、熱電素子、セラミックスヒーター、酸素やNO_xなどのガス検出センサーなどに用いることができる。例えば、ハニカム構造体においては、

金属部材に電圧を印加することによりハニカム構造体を加熱するものなどに好適に用いられる。図4は、接合体20の一例であるハニカム構造体40の説明図である。このハニカム構造体40は、電極端子45に電圧を印加することによりハニカム基材41を加熱するよう構成されている。このハニカム構造体40は、ハニカム基材41と、多孔質セラミックス22に相当しハニカム基材41に比して高い導電性を有する高導電性多孔質部42と、金属部材24に相当し高導電性多孔質部42に接合された金属電極44と、金属電極44に接続された電極端子45とを備えている。上述の図1に示した接合体20と同様に、接合部30は、高導電性多孔質部42と金属電極44とを接合する遷移金属のうち1以上を含む酸化物セラミックスである。このとき、接合部30は、例えば、導電性を有する金属酸化物であるものとしてもよい。なお、ハニカム基材41と高導電性多孔質部42との導電性の違いは、例えば、金属の含有量の違いによるものとしてもよい。例えば、ハニカム構造体がSi結合SiCセラミックスにより形成されている場合、高導電性多孔質部42はSiの含有量がより多いものとしてもよい。

10

【0028】

次に、本発明の接合体の製造方法について説明する。本発明の接合体の製造方法は、例えば、第1部材及び第2部材を作製する基材作製工程と、第1部材及び第2部材の間に接合部を形成しこれらを接合する接合工程と、を含むものとしてもよい。なお、第1部材及び第2部材を別途用意し、基材作製工程を省略するものとしてもよい。

【0029】

〔基材作製工程〕

20

この工程では、基材を作製する。例えば、第1部材が多孔質セラミックス又は緻密セラミックスであるときには、原料を混合し、所定の成形方法で成形し成形した成形体を焼成することにより基材を作製するものとしてもよい。この多孔質セラミックスは、例えば、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ホウ素などの炭化物、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ジルコニウムなどの窒化物、サイアロンなどの酸窒化物、ケイ化モリブデンなどのケイ化物、リン酸ジルコニウムなどから選択される1以上の無機材料を含んで形成するものとしてもよい。また、多孔質セラミックスは、例えば、コーゼライト、ムライト、ゼオライト、チタン酸アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素及び酸化マグネシウムなどから選択される1以上の無機材料を含んで形成するものとしてもよい。この工程では、例えば、骨材である無機材料と、造孔材と、分散媒と、を混合して坯土やスラリーを調製してもよい。このとき、多孔質セラミックスの気孔率や平均細孔径は、上述した範囲、例えば、気孔率は10体積%以上の範囲、平均細孔径は1 μ m以上300 μ m以下の範囲になるように原料配合を調製することが好ましい。また、この工程では、多孔質セラミックスの気孔に含浸材を含浸する処理を行い、第1部材とするものとしてもよい。この含浸処理は、例えば、多孔質セラミックスの上に含浸基材を形成し、含浸基材が溶融する温度で加熱するものとしてもよい。多孔質セラミックスが、Si結合SiC焼結体であるときに、含浸材は金属Siとしてもよい。

30

【0030】

この工程では、第1及び第2部材が金属部材であるときには、所定の形状に金属を加工するものとしてもよい。金属部材としては、典型金属、遷移金属など、金属からなるものであれば特に限定されないが、例えば、導電性の高いものが好ましい。遷移金属では、Fe、Co、Ni、Cuなどの金属及び合金が好ましい。また、用途に応じては、Pt、Auなどの貴金属を用いるものとしてもよい。この金属部材は、例えば、板状に加工するものとしてもよい。

40

【0031】

この工程で作製する第1部材と第2部材とは、その熱膨張係数の差が4.0ppm/K以上であるものとしてもよい。熱膨張係数の差が比較的大きい部材を接合した接合体であっても、酸化物セラミックスの接合部により、接合強度や導電性を保つことができる。特に、繰り返し加熱して使用される接合体においても、接合強度及び導電性を保つことがで

50

きる。この熱膨張係数の差は、 6.0 ppm/K 以上であるものとしてもよいし、 15 ppm/K 以下であるものとしてもよい。

【0032】

この基材作製工程について、例えば、多孔質セラミックスとしてSi結合SiCセラミックス（複合材料）を作製する場合について具体的に説明する。この場合、例えば、SiC粉末とSi粉末とを所定の体積割合で混合し、水などの分散媒、造孔材に加えて、更に、これに有機バインダー等を添加して混練し、可塑性の坯土を形成することができる。造孔材としては、のちの焼成により焼失するものが好ましく、例えば、澱粉、コークス、発泡樹脂などを用いることができる。バインダーとしては、例えばセルロース系などの有機系バインダーを用いることが好ましい。分散剤としては、エチレングリコールなどの界面活性材を用いることができる。この多孔質セラミックスは、例えば、セルが並んで配設される形状の金型を用いて上述した任意の形状に押出成形することによりハニカム成形体として形成するものとしてもよい。得られたハニカム成形体は、乾燥処理、仮焼処理、焼成処理を行うことが好ましい。仮焼処理は、焼成温度よりも低い温度でハニカム成形体に含まれる有機物成分を燃焼除去する処理である。焼成温度は、 1400°C 以上 1500°C 以下とすることができ、 1430°C 以上 1450°C 以下が好ましい。焼成雰囲気は特に限定されないが、不活性雰囲気が好ましく、Ar雰囲気がより好ましい。このような工程を経て、焼結体であるハニカム基材（Si結合SiCセラミックス）を得ることができる。

【0033】

〔接合工程〕

この工程では、第1部材及び第2部材を接合部により接合する接合処理を行う。第1部材及び第2部材は、上述したいずれかの部材を用いるものとするればよい。接合部に用いる材料としては、例えば、遷移金属の粉体が挙げられる。これを酸化して酸化物セラミックスとすることが好ましい。なお、金属酸化物の粉体は、加熱処理によっても第1部材及び第2部材との接合が十分でないため、接合部の原料としては適切でない。この金属粉体は、例えば、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下の範囲のものを用いることが好ましい。この範囲では、適切な接合強度が得られやすい。この接合部の原料の平均粒径は、 $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。また、この平均粒径は、 $3 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

【0034】

この工程では、異なる粒度を有する複数の原料粉体を混合して接合部の原料粉体とすることが好ましい。こうすれば、接合部での接合強度をより高めることができる。例えば、第1部材が多孔質セラミックスである場合、多孔質セラミックスの平均細孔径A（ μm ）以下の平均粒径（ μm ）を有する第1原料粉体と、平均細孔径Aよりも大きい平均粒径（ μm ）を有する第2原料粉体とを混合するものとしてもよい。第1原料粉体の平均粒径（ μm ）は、例えば、平均細孔径A（ μm ）の $1/2$ 以下の大きさであることが好ましく、 $1/3$ 以下の大きさであることがより好ましい。また、第2原料粉体の平均粒径（ μm ）は、例えば、平均細孔径Aの2倍以上の大きさであることが好ましく、3倍以上の大きさであることがより好ましい。第1原料粉体は、多孔質セラミックスの気孔に入り込むうえで好ましく、第2原料粉体は、接合部自体の強度を向上するうえで好ましい。このとき、第1原料粉体の配合量は、第2原料粉体に対して多いものとすることが好ましい。例えば、第1原料粉体の配合量は、体積割合において、好ましくは20体積%以上であり、より好ましくは35体積%以上である。なお、多孔質セラミックスの平均細孔径A以下の平均粒径を有する第1原料粉体のみを接合部の原料粉体としてもよい。

【0035】

この工程では、接合部の原料粉体に、主成分の金属である第1成分の他に、金属元素である第2成分を含む化合物（第2化合物）を添加することが好ましい。この第2化合物は、導電助材としてもよい。接合部に第2化合物を添加すると、酸化物セラミックスの主酸化物に第2化合物が固溶することなどによって導電性が更に付与され、加熱使用による導電性の低下などをより抑制でき、好ましい。また、接合部に第2化合物を添加すると、接

合部の電気抵抗をより低減することができ、発熱が起きにくく、好ましい。この第2化合物は、例えば、主酸化物の価数と異なる価数の金属元素を含んでいる化合物であることが好ましく、主酸化物と同種の金属を含むものとしてもよいし、異種の金属を含むものとしてもよい。この第2化合物は、例えば、Li, Na, K, Ga, Si, Zr, Ti, Sn, Nb, Sb及びTaのうち1以上の元素を含むことが好ましい。第2化合物は、炭酸塩であるものとしてもよいし、酸化物であるものとしてもよい。第2化合物の添加量は、例えば、接合部のすべての元素のモル量基準で、0.2mol%以上であることが好ましく、0.5mol%以上であることがより好ましく、1.0mol%以上であることが更に好ましい。また、この含有量は、50mol%以下であることが好ましく、30mol%以下であることが好ましく、15mol%以下であることが更に好ましい。具体的には、酸化物セラミックスの主酸化物が Fe_2O_3 であるときに、第2化合物としては、例えば、同種元素では Fe_3O_4 や FeO 、異種元素では TiO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 ZrO_2 などが挙げられる。また、主酸化物が CuO や NiO であるときには、第2化合物は、例えば、 Li_2CO_3 や Na_2CO_3 、 K_2CO_3 などが挙げられる。

【0036】

この工程では、金属部材の移動を制限した状態で金属原料を焼成することが好ましい。こうすれば、金属部材のずれなどを防止することができる。また、金属部材と接合部とをより確実に接合することができるものと考えられる。ここで、「移動を制限」とは、例えば、押さえ治具などにより押さえる程度の加重を与えて金属部材を固定するものとしてもよい。積極的に加圧して多孔質セラミックスと金属部材とを固定することも可能であるが、製造工程の簡略化の観点からは、そのような処理を省略する方が好ましい。接合処理は、例えば大気中で行うことができる。接合温度（焼成温度）は、400℃以上900℃以下が好ましい。この温度範囲では、酸化物セラミックスに酸化することができる。この接合温度は、接合部の材質に応じて好適な範囲が設定されるが、500℃以上がより好ましく、600℃以上が更に好ましい。また、接合温度は、850℃以下がより好ましく、800℃以下が更に好ましい。この接合温度は、十分酸化する観点からはより高い方が好ましく、エネルギー消費の観点からはより低い方が好ましい。このように、大気中という簡易な雰囲気、且つ900℃以下というより低温で接合処理を行うことができる。また、この工程では、酸化物セラミックスの気孔率が60体積%以下となるように焼成することが好ましく、50体積%以下がより好ましく、30体積%以下が更に好ましい。酸化物セラミックスは、緻密体である方が、接合強度の観点からは、より好ましい。また、この工程では、酸化物セラミックスの気孔率が5体積%以上となるように焼成することが好ましく、10体積%以上となるように焼成することがより好ましく、20体積%以上となるように焼成することが更に好ましい。酸化物セラミックスは、気孔を有すると、応力緩和の面からは、より好ましい。

【0037】

この工程では、接合部の原料粉体に造孔材を加えるものとしてもよい。例えば、接合部の造孔材の配合量は、体積割合で10体積%以上が好ましく、20体積%以上がより好ましい。造孔材を10体積%以上で配合すると、接合部での応力緩和がより向上するため好ましい。また、この配合量は、体積割合で50体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。造孔材が50体積%以下で配合されると、接合部での機械的強度の低下をより抑制することができ好ましい。接合部での造孔材の配合量は、応力緩和の程度と接合部での機械的強度との関係に応じて適宜選択すればよい。

【0038】

以上説明した本実施形態の接合体及びその製造方法によれば、2つの部材をより簡素に、より信頼性を高めて接合することができる。この理由は、以下のように推察される。例えば、接合部は、酸化物セラミックスであるから、高温、酸素雰囲気下でも安定である。また、比較的反応性に富む金属原料を接合部の原料とするため、ある程度、第1及び第2部材と反応しやすく、これらの部材の成分を取り込むことにより、この成分が拡散した状態で接合部と第1及び第2部材とを結合できる。その一方、大気中での焼成により、金属

が酸化することで反応しにくく変化することにより、部材から取り込んだ成分が接合部へ拡散しすぎるのを防ぐことが考えられる。また、接合する部材が多孔質セラミックスである場合は、比較的緻密である酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔内に侵入して接合層と多孔質セラミックスとを強固に結合する。このため、2つの部材をより簡素に、より信頼性を高めて接合することができる。また、本実施形態の接合体では、比較的大きな熱膨張係数の差がある部材を接合することができる。この理由は、例えば、接合部に気孔が残存することにより、第1部材と第2部材との間に発生する応力を緩和していることや、接合部の界面で物質移動があることで傾斜的に熱膨張係数が変化していることなどが考えられる。また、本実施形態の接合体では、接合時に真空や不活性ガス雰囲気などの雰囲気制御を要さず、大気中低温で容易に接合することができる。

10

【0039】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【実施例】

【0040】

以下には、接合体を具体的に製造した例を実験例として説明する。なお、実験例1～18、21～25が本発明の実施例に相当し、実験例19、20、26が比較例に相当する。本実施例では、接合対象である部材として、多孔質セラミックス、緻密セラミックス、金属部材、複合酸化物部材などを用いた。

【0041】

20

[多孔質セラミックスの作製]

多孔質セラミックスとして、Si結合SiC焼結体と、 Al_2O_3 多孔体とを作製した。Si結合SiC焼結体の多孔質セラミックスの原料として、SiC粉末及び金属Si粉末を体積比で38:22となるように混合して「混合粉末」を作製した。上記「混合粉末」に、バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース、造孔材としてデンプン、吸水性樹脂を添加すると共に、水を添加して多孔質材料用原料（成形原料）とした。成形原料を混練し円柱状の坏土を作製した。得られた円柱状の坏土を押出し成形機にて押出し成形することによりハニカム状の成形体を作製した。この成形体を、大気雰囲気下120℃にて乾燥し乾燥体を得た。この乾燥体を大気雰囲気下、450℃にて脱脂後、常圧のAr雰囲気下、1450℃で2時間焼成した。このようにして得た、ハニカム状の多孔質セラミックスから10×20×35mmの直方体状の試料を切り出し、基材（多孔質セラミックス）を得た。この基材は、水銀ポロシメーター（マイクロメトリックス社製オートポアIV9520）を用いた水銀圧入法により測定した気孔率が40体積%であり、同様の方法で測定した平均細孔径が10μmであった。 Al_2O_3 多孔体は、アルミナ粉体を造孔材と共に混練して坏土とし、この坏土をプレス成形し、1200℃で焼結した。この基材は、気孔率が40体積%であり、平均細孔径が10μmであった。

30

【0042】

[緻密セラミックスの作製]

緻密セラミックスとして、金属SiをSiC焼結体に含浸したSi含浸SiC焼結体と、複合酸化物材料である $LaCrO_3$ のセラミックス材とを作製した。Si含浸SiC焼結体では、原料としてのSiC粉末に、バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース、造孔材としてデンプン、吸水性樹脂を添加すると共に、水を添加して多孔質材料用原料（成形原料）とした。成形原料を混練し得られた円柱状の坏土を押出し成形機にて押出し成形することにより棒状の成形体（10×20×35mm）を作製した。この成形体を、大気雰囲気下120℃にて乾燥し、大気雰囲気下、450℃にて脱脂後、常圧のAr雰囲気下、1450℃で2時間焼成した。このようにして得た多孔質セラミックスに金属Siを含浸させ、基材（緻密セラミックス）を得た。含浸処理は、以下のように行った。まず、多孔質セラミックスに金属Siのペレットを載せ、1500℃の減圧雰囲気とし、毛細管現象により金属Siを多孔質内部へ含浸させた。その後、Arを大気圧まで導入して冷却し、Si含浸SiC焼結体を得た。この基材は、水銀ポロシメーターを用いた水

40

50

銀圧入法により測定した気孔率が0.1体積%以下であった。LaCrO₃では、酸化ランタンと酸化クロムとを等モル量混合し、プレス成形により棒状の成形体(10×20×35mm)に成形した。この成形体を大気雰囲気下1600℃で2時間焼成し、焼結体を得た。Si含浸SiC焼結体及び複合酸化物部材は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により測定した気孔率が0.1体積%以下であった。

【0043】

金属部材として、ステンレス材(SUS)を用意した。ステンレス材は、Cr-Fe系合金(SUS430)を用いた。この金属部材は、3×4×20mmの棒状に切り出して実験に用いた。また、金属部材は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により測定した気孔率が0.1体積%以下であった。

10

【0044】

[接合体の作製]

接合材の原料粉体(Fe, Cu, Niの金属粉体及びFe₂O₃のいずれか)と、バインダーとしてのポリビニルブチラル樹脂(PVB)と、溶媒としてのテルピネオールとを混合し、接合材ペーストを作製した。この接合材ペーストを、接合対象である2つの部材の上に塗布し、これらをペースト側を内側にして貼り合わせた。貼り合わせたサンプルを大気中80℃で1晩放置し、テルピネオールを十分乾燥させた。このサンプルの上に押さえ治具を載せて2つの部材のずれを規制した状態とし、大気中200~800℃で焼成(接合)した。実験例1~11は、図5に示すようにハニカムの側面同士を接合する形状とし、実験例12~18は、図6に示すように棒状体の先端同士で接合する形状とした。

20

【0045】

[実験例1]

実験例1は、第1部材及び第2部材をSi結合SiC焼結体とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とした。接合部の原料として、基材の平均細孔径10μmよりも小さい平均粒径3μmの第1原料粉体(Fe粉末)と、基材の平均細孔径10μmよりも大きい平均粒径35μmの第2原料粉体(Fe粉末)とを用いた。この第1原料粉体と第2原料粉体とを、体積比で40:60で混合した。また、実験例1は、接合条件を、大気中、750℃、1時間とした。なお、実験例1~20の各サンプルの部材や、接合部原料の種類、金属原料の配合比率、接合条件をまとめて表1に示す。

【0046】

30

[実験例2~7]

実験例2~7では、第2成分を含む第2化合物(導電助材)を接合部に添加することを検討した。第2成分は、Ti, Sn, Nbとした。実験例2~4は、接合部の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてTiO₂を1.0mol%、3.0mol%、5.0mol%それぞれ添加したものとした。なお、この添加量は、接合部全体のmol量に対する第2化合物のmol量である。また、実験例5, 6は、接合部の主成分の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてSnO₂を1.0mol%、10mol%それぞれ添加したものとした。また、実験例7は、接合部の主成分の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてNb₂O₅を10mol%添加したものとした。

【0047】

40

[実験例8~11]

実験例8は、平均粒径3μmの原料粉体(Cu粉末)を100体積%用いた以外は実験例1と同様に作製した。実験例9は、第2成分をLiとし、第2化合物としてLi₂CO₃を1mol%添加した以外は実験例8と同様に作製した。実験例10は、平均粒径35μmの原料粉体(Ni粉末)を100体積%用いた以外は実験例1と同様に作製した。実験例11は、第2化合物としてLi₂CO₃を1mol%添加した以外は実験例10と同様に作製した。

【0048】

[実験例12、13]

実験例12は、第1部材及び第2部材をSi含浸SiC焼結体とし、接合部の主酸化物

50

の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてTiO₂を1.0mol%添加したものとした。接合部の原料として、第1原料粉体と第2原料粉体とを体積比で40:60で混合した。また、実験例13は、第2化合物としてSnO₂を1.0mol%添加した以外は実験例12と同様とした。

【0049】

[実験例14～18]

実験例14は、第1部材及び第2部材をステンレス材(SUS)とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてTiO₂を3.0mol%添加したものとした。実験例14では、接合部の原料として、第1原料粉体と第2原料粉体とを体積比で40:60で混合して用いた。実験例15は、第1部材をLaCrO₃のセラミックス材、第2部材をステンレス材(SUS)とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてTiO₂を1.0mol%添加したものとした。実験例15では、接合部の原料として、第1原料粉体と第2原料粉体とを体積比で40:60で混合して用いた。実験例16は、第1部材及び第2部材をステンレス材(SUS)とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とし、第2化合物はなしとした。実験例16では、接合部の原料として、平均粒径35μmの第2原料粉体を100体積%用いた。実験例17は、第1部材及び第2部材をステンレス材(SUS)とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてTiO₂を1.0mol%添加したものとした。実験例17は、接合部の原料として、平均粒径35μmの第2原料粉体を100体積%用いた。実験例18は、第1部材及び第2部材をステンレス材(SUS)とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とし、第2化合物はなしとした。実験例18は、接合部の原料として、平均粒径3μmの第1原料粉体を100体積%用いた。

【0050】

[実験例19～20]

実験例19は、第1部材をSi含浸SiC焼結体とし、第2部材をステンレス材とし、接合材原料を平均粒径5μmの酸化鉄(Fe₂O₃)粉末とした。実験例20は、接合材原料を平均粒径5μmの鉄粉末とし、接合温度を200℃とした以外は実験例19と同様の条件で作製した。

【0051】

【表 1】

	第1部材		第2部材		接合部原料				金属原料の 配合比率 体積%		接合条件	
	材質	気孔率 体積%	材質	気孔率 体積%	金属 原料	第2 化合物	添加量 mol%	3 μm	35 μm	温度 ℃	雰囲気	
実験例1	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Fe	無し	0	40	60	750	大気	
実験例2	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Fe	TiO ₂	1					
実験例3	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Fe	TiO ₂	3					
実験例4	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Fe	TiO ₂	5					
実験例5	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Fe	SnO ₂	1	100	0			
実験例6	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Fe	SnO ₂	10					
実験例7	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Fe	Nb ₂ O ₅	10					
実験例8	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Cu	無し	0					
実験例9	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Cu	Li ₂ CO ₃	1	100	0			
実験例10	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Ni	無し	0	0	100			
実験例11	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Ni	Li ₂ CO ₃	1	0	100			
実験例12	Si含浸SiC	<0.1	Si含浸SiC	<0.1	Fe	TiO ₂	1	40	60			
実験例13	Si含浸SiC	<0.1	Si含浸SiC	<0.1	Fe	SnO ₂	1					
実験例14	SUS	<0.1	SUS	<0.1	Fe	TiO ₂	3					
実験例15	LaCrO ₃	<0.1	SUS	<0.1	Fe	TiO ₂	1					
実験例16	SUS	<0.1	SUS	<0.1	Fe	無し	0	0	100			
実験例17	SUS	<0.1	SUS	<0.1	Fe	TiO ₂	1	0	100			
実験例18	SUS	<0.1	SUS	<0.1	Fe	無し	0	100	0			
実験例19	Si結合SiC	40	SUS	<0.1	Fe ₂ O ₃	無し	0	5 μm-100体積%		800	大気	
実験例20	Si結合SiC	40	SUS	<0.1	Fe			5 μm-100体積%		200		

【0052】

[実験例21～23]

実験例21は、第1部材をSi結合SiC焼結体とし、第2部材をステンレス材（SUS）とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてTiO₂を1.0mol%添加したものとした。実験例22は、第1部材をSi含浸SiC焼結体とした以外は実験例21と同様とした。実験例23は、第1部材をAl₂O₃多孔体とした以外は実験例21と同様とした。

【0053】

[実験例24，25]

実験例24は、第1部材をSi結合SiC、第2部材をステンレス材（SUS）とし、接合部の主酸化物の金属原料をFe粉末とし、第2化合物としてTiO₂を1.0mol%添加した。接合部の原料に、金属原料と第2化合物との合計100質量部に対し、造孔

材としてポリメチルメタクリレート樹脂を33質量部添加した。実験例25は、ポリメチルメタクリレート樹脂を金属原料と第2化合物の合計100質量部に対し77質量部添加した以外は実験例24と同様とした。実験例21～25では、接合部の原料として、第1原料粉体と第2原料粉体とを体積比で40：60で混合して用いた。

【0054】

[実験例26]

実験例26は、接合材原料を平均粒径3 μ mのシリコン(Si)粉末とした以外は実験例1と同じ条件とした。なお、実験例21～26の各サンプルの部材や、接合部原料の種類、金属原料の配合比率、接合条件をまとめて表2に示す。

【0055】

【表 2】

	第1部材			第2部材			接合部原料			金属原料の 配合比率 体積%		接合条件	
	材質	気孔率 体積%	CTE ppm/K	材質	気孔率 体積%	CTE ppm/K	金属 原料	第2 化合物	添加 量 mol%			温度 °C	雰囲気
実験例21	Si結合SiC	40	4.6	SUS	<0.1	12	Fe	TiO ₂	1	3 μm	35 μm		雰囲気
実験例22	Si含浸SiC	<0.1	4.5	SUS	<0.1	12	Fe	TiO ₂	1	40	60	750	大気
実験例23	Al ₂ O ₃	40	7	SUS	<0.1	12	Fe	TiO ₂	1				
実験例24	Si結合SiC	40	4.6	SUS	<0.1	12	Fe	TiO ₂	1	40	60	750	大気
実験例25	Si結合SiC	40	4.6	SUS	<0.1	12	Fe	TiO ₂	1				
実験例26	Si結合SiC	40	4.6	SUS	<0.1	12	Si	無し	0	100	0	750	大気

【0056】

(接合材の熱分析)

接合体に用いた金属のうち、Fe及びNiの熱分析を行った。測定は、80mgの試料を用い、TG-DTA測定器（リガク製ThermoPlusEVO）を用いて室温から1000℃まで行った。図7は、接合部の金属原料の熱分析測定結果である。Feは、200℃から発熱し始め、420℃に発熱ピークを示した。Niは、200℃から発熱し始

10

20

30

40

50

め、550℃に発熱ピークを示した。これらの金属は、400℃以上で加熱すると酸化物になりやすく、好ましいことがわかった。また、発熱による熱量が与えられるから、焼成温度により得られる熱量に比べ、より高い熱量で接合処理を行うことができるものと推察された。

【0057】

(接合材の結晶相同定)

上記作製した接合体を用い、接合部の酸化物セラミックスの構成結晶相を同定した。測定は、回転対陰極型X線回折装置(理学電機製、RINT)を用い、材料のX線回折パターンを得た。X線回折測定の場合は、CuK α 線源、50kV、300mA、 $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ とした。

10

【0058】

(接合部の気孔率)

接合部の気孔率を画像解析により求めた。上記作製した接合体を樹脂で包含し、第1部材、第2部材及び接合部(酸化物セラミックス)が同時に観察できる断面を鏡面研磨した。この研磨した面を電子顕微鏡(SEM; フィリップス社製XL30)により200倍の倍率で観察し、微構造写真を撮影した。この撮影した微構造写真の画像を画像解析することにより、酸化物セラミックスの気孔率を測定した。図8は、実験例1の多孔質セラミックス及び接合部の断面のSEM写真である。画像解析ソフトにはImage-Pro 5Jを使用した。微構造写真から、接合部の面積 $0.5 \times 10^{-6} \text{m}^2$ の領域を任意に選択し、二値化処理を行い、細孔と酸化物セラミックスの像を区別した。この区別した画像により、酸化物セラミックスとその細孔とを分離し、その面積比を算出することで接合部の気孔率とした。なお、この断面の面積比は、体積比にほぼ相当するものとして気孔率(体積%)とした。

20

【0059】

(界面の反応層厚さ)

上記作成した接合体を用い、接合界面について検討した。第1部材と接合部との界面、又は第2部材と接合部との界面に生成する反応層の厚さは、電子顕微鏡(SEM)で観察して得た画像を用いて測定した。具体的には、樹脂にて包含した接合体をダイヤモンドスラリーにて鏡面研磨したものを観察試料とし、この断面研磨面を3000倍の倍率でSEM-EDXにて観察した。次に、図3で説明したように、この画像の界面を5等分する界面に垂直な垂線(測定線)を引き、界面に生成した反応層の下限と上限と、測定線の交点との間の長さを測定し、5カ所の平均を反応層厚さとした。図9は、実験例14の金属部材及び接合部の断面のSEM写真である。図10は、実験例15の複合酸化物材及び接合部の断面のSEM写真である。第1部材と第2部材とが同じ材質の場合、接合界面はともに同等とし、第1部材の界面のみ評価した。SEMにより3000倍の倍率で観察しても、界面に組成差によるコントラストが確認できない場合、反応層は「無し」とした。

30

【0060】

(接合強度)

接合体の接合強度は、4点曲げ試験(JIS-R1632に準拠)により評価した。図5、6に示した接合体のB軸方向(上下方向)に荷重をかけて各接合体の接合強度を評価した。接合強度が3.5MPa以上の場合を「A」、接合強度が2.0MPa以上3.5MPa未満の場合を「B」、接合強度が1.0MPa以上2.0MPa未満の場合を「C」、接合強度が1.0MPa未満または測定不能であるものを「D」とした。また、接合強度を測定できなかったものは「測定不能」とした。なお、この接合強度3.5MPaはSi結合SiC焼結体の機械的強度であり、接合強度はこれよりも高いといえる。

40

【0061】

(電気抵抗率)

接合体の電気抵抗率は、図11に示す接合体50を用いて行った。図11に示すように、20mm×20mmの直方体状の第1部材52と直方体状の第2部材54とを接合部51で接合した接合体に、15mm×15mmのAgペーストを電極55として焼き付けた

50

ものを測定試料とした。この接合体の電極に、ソースメーター（ケースレー製、2450型）を接続し、直流2端子法で接合体の電気抵抗率を測定した。得られた電気抵抗率が $10^3\Omega\text{cm}$ 以下であるものを「A」、 $10^3\Omega\text{cm}$ 以上 $10^5\Omega\text{cm}$ 未満であるものを「B」、 $10^5\Omega\text{cm}$ 以上 $10^6\Omega\text{cm}$ 未満であるものを「C」、 $10^6\Omega\text{cm}$ 以上、または測定不能であるものを「D」とした。

【0062】

（初期特性評価）

各接合材の作製時の評価（初期特性評価）を行った。電気抵抗率が $10^3\Omega\text{cm}$ 以下、且つ接合強度が3.5MPa以上の場合を「A」、電気抵抗率が $10^3\Omega\text{cm}$ 以下、且つ接合強度が2.0MPa以上3.5MPa未満の場合、または、電気抵抗率が $10^3\Omega\text{cm}$ 以上 $10^5\Omega\text{cm}$ 未満、且つ接合強度が3.5MPa以上の場合を「B」、接合強度が1.0MPa以上2.0MPa未満、または、電気抵抗率が $10^5\Omega\text{cm}$ 以上 $10^6\Omega\text{cm}$ 未満の場合を「C」、接合強度が1.0MPa未満の場合、または、電気抵抗率が $10^6\Omega\text{cm}$ 以上、または測定不能の場合を「D」とした。

【0063】

（耐熱試験）

接合体の耐熱試験は、接合強度の測定試料の接合体を用い、大気中、800℃、24時間保持することにより行った。この耐熱試験後に、上記、接合強度測定及び電気抵抗率測定を行った。耐熱試験評価は、耐熱試験の前後において、接合強度変化が10%以内か、耐熱試験後の接合強度が10MPa以上、且つ電気抵抗変化が1桁以内であるものを「A」とした。また、接合強度変化が10%以内、且つ電気抵抗変化が2桁以上であるが電気抵抗値が $10^6\Omega\text{cm}$ 未満であるものを「B」とした。また、接合強度変化が10%より大きい、又は、電気抵抗変化が2桁以上且つ電気抵抗値が $10^6\Omega\text{cm}$ 以上であるものを「C」とした。また、耐熱試験後に接合強度及び電気抵抗率が測定不能であるものを「D」とした。

【0064】

（総合評価）

上記測定結果に応じて、各サンプルを総合評価した。総合評価は、初期特性評価及び耐熱性評価のいずれもが「A」である場合を「A（最良）」とした。また、初期特性評価及び耐熱性評価の少なくとも1以上が「B」以上である場合、即ち2つの評価が「A」「B」の場合、「B」「A」の場合、及び「B」「B」の場合を「B（良）」とした。また、初期特性評価及び耐熱性評価の少なくとも1以上が「C」である場合を「C（可）」とした。また、初期特性評価及び耐熱性評価の少なくとも1以上が測定不能「D」である場合を「F（不可）」とした。

【0065】

（結果と考察）

実験例1～20の測定結果をまとめて表3に示す。表3には、接合部（酸化物セラミックス）の結晶相及び気孔率（体積%）、基材と接合材との反応層の厚さ、初期特性及びその評価、耐熱性試験結果及びその評価、及び総合評価をまとめて示した。表2に示すように、実験例1～20は、接合部の結晶相が酸化物層であった。実験例1～11において、基材と接合部との間に、基材と接合部とが反応して生成する複合相などを含む反応層は認められなかった。なお、実験例12～18では、反応層が形成されているが、その厚さは $1\mu\text{m}$ 以下と薄かった。接合材である酸化物セラミックスと接合される部材との間の界面は、部材を構成する成分の一部が酸化物セラミックス中へ拡散することで接合していると考えられる。例えば、界面の元素分析を行った結果、Fe-Cr系合金（SUS430）と Fe_2O_3 系接合材の界面では、SUS中のCrと微量成分であるMnとが酸化物セラミックス層へ拡散して接合していることがわかった。また、Si結合SiC焼結体と Fe_2O_3 系接合材との界面では、Si成分が酸化物セラミックス層へ拡散することで接合していることがわかった。本実施例の接合体では、酸化物に比べ活性な金属を接合部の原料に用いることで、部材と反応しやすく、部材の成分を取り込みやすいと考えられた。また、

大気中で焼成しているため、昇温と共に金属が酸化することで反応しにくくなり、取り込んだ部材の成分が接合部へ拡散しすぎるのを防いでいると考えられた。また、接合する部材が多孔質セラミックスである場合は、SEM観察により、比較的緻密である酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔内に侵入して接合部と多孔質セラミックスとを強固に結合することがわかった。このため、部材の接合をより好適に行うことができると推察された。

【0066】

実験例1～18では、接合部が遷移金属の酸化物セラミックスであるため、好適な導電性を有することがわかった。また、実験例1～18では、耐熱試験後に接合状態や電気抵抗率がほとんど変化せず、耐熱性評価が高い傾向を示した。この理由は、接合部が酸化物セラミックスであるため、接合に寄与している成分の更なる拡散が抑制されているためであると考えられた。特に、実験例2～7、9、11～15、17は、接合部に導電助材（ TiO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 LiCO_3 ）を含んでおり、表2に示すように、電気抵抗率や耐熱性評価が非常に良好であった。即ち、酸化物セラミックスには導電助材を含むことがより好ましいことがわかった。また、これらの導電助材を添加すると、接合部の抵抗をより低減することができるとわかった。このため、例えば通電部材として接合部を用いる場合、発熱が起きにくく、好ましいことがわかった。また、導電助材を添加すると、酸化物セラミックスに導電助材の元素が固溶することなどによって導電性が更に付与されることが考えられ、加熱使用による導電性の低下をより抑制できるとわかった。例えば、酸化物セラミックスの主酸化物がFe酸化物である場合、 Fe_3O_4 などの異相や Fe_2O_3 中に導入された酸素欠陥によって導電性を有するものと考えられる。しかしながら、耐熱試験を行うと、それら異相や酸素欠陥が減少し、導電性が低下することが考えられる（実験例1、8、10、16、18参照）。一方、異種元素を含む導電助材を含む場合、主酸化物中に固溶した異種元素が導電性に寄与すると考えられ、耐熱性評価がより向上すると推察された。

【0067】

また、実験例1～18では、接合強度が高く、更に耐熱試験後にも接合強度の低下が起きなかった。これも、接合部が酸化物セラミックスであるためと考えられた。特に、遷移金属の酸化物セラミックスでは、接合処理により金属から酸化物への体積変化があり、このときある程度の気孔が形成されるものと考えられる。この気孔が応力緩和に有効であるものと考えられた。あるいは、接合界面で物質移動があることにより、傾斜的に熱膨張係数が変化しているためであると考えられた。なお、実験例1～11では、4点曲げ試験において、基材部分で破断していたことから、接合部の本質的な接合強度は測定できておらず、接合強度は基材の強度（3.5MPa）よりも高いといえた。また、実験例12～18では、接合強度は数10MPaとかなり高かった。

【0068】

一方、接合部の原料が酸化物である実験例19は、部材の接合を十分に行うことができなかった。また、接合温度が200℃と低い実験例20では、部材の接合を十分に行うことができなかった。接合温度は、400℃以上であることが好ましいことがわかった。また、接合する部材及び接合部の金属原料の酸化温度を考慮すると、接合温度は900℃以下、より好ましくは800℃以下であると推察された。

【0069】

【表 3】

	酸化物セラミックス		界面の反応層厚さ		初期特性		初期特性評価	耐熱試験後の特性		耐熱性評価	総合評価
	結晶相	気孔率 体積%	第1部材 μm	第2部材 μm	電気 抵抗率	接合強度 MPa		電気 抵抗率	接合強度		
実験例1	Fe_2O_3	11.2	無し	-	A	A	A	B	A	B	B
実験例2	Fe_2O_3	10.9		-	A	A	A	A	A	A	A
実験例3	Fe_2O_3	12.0		-	A	A	A	A	A	A	A
実験例4	Fe_2O_3	11.3		-	A	A	A	A	A	A	A
実験例5	Fe_2O_3	9.5		-	A	A	A	A	A	A	A
実験例6	Fe_2O_3	10.0		-	A	A	A	A	A	A	A
実験例7	Fe_2O_3	11.1		-	A	A	A	A	A	A	A
実験例8	CuO	10.7		-	A	A	A	B	B	B	B
実験例9	CuO	10.1	無し	-	A	A	A	B	B	B	B
実験例10	NiO	19.5	無し	-	B	A	B	B	B	B	B
実験例11	NiO	17.5	無し	-	A	A	A	B	B	B	B
実験例12	Fe_2O_3	15.0	0.25	-	A	A	A	A	B	A	A
実験例13	Fe_2O_3	13.4	0.16	-	A	A	A	A	B	A	A
実験例14	Fe_2O_3	17.6	0.50	-	A	A	A	A	B	A	A
実験例15	Fe_2O_3	8.1	無し	0.4	A	A	A	A	B	A	A
実験例16	Fe_2O_3	18.0	0.58	-	A	A	A	A	B	A	A
実験例17	Fe_2O_3	40.6	0.60	-	A	A	A	A	B	A	A
実験例18	Fe_2O_3	20.2	0.55	-	A	A	A	B	A	B	B
実験例19	Fe_2O_3	観察不能	無し	無し	C	測定不能	D	D	D	D	F
実験例20	Fe_2O_3										

【0070】

実験例21～26の測定結果をまとめて表4に示す。表4に示すように、熱膨張係数の差が4.0 ppm/K以上ある第1部材と第2部材とを接合させた実験例21～23では、初期特性評価及び総合評価は高いものであった。即ち、接合強度が高く、耐熱性も高い

10

20

30

40

50

ことがわかった。このように、酸化物セラミックスにより接合した接合体では、熱膨張係数差の大きい部材を、接合強度及び耐熱性をより高めて接合することができることがわかった。また、接合部気孔率が55～70体積%と高い実験例24, 25においても、良好な接合強度及び耐熱性を有していることがわかった。一方、遷移金属ではないSi金属を接合部の原料として用い、大気中で焼成することにより作製した実験例26では、酸化がほとんど進まず、金属Siが残存するため、電気抵抗率は低い値を示したものの、接合強度が得られず、更に耐熱性も低く、接合部としての機能が低かった。

【0071】

【表 4】

	酸化物セラミックス		界面の反応層厚さ		初期特性		初期特性評価	耐熱試験後の特性		耐熱性評価	総合評価
	結晶相	気孔率 体積%	第1部材 μm	第2部材 μm	電気 抵抗率	接合強度 MPa		電気 抵抗率	接合強度		
実験例21	Fe_2O_3	11.4	無し	無し	A	A	A	A	A	A	A
実験例22	Fe_2O_3	10.8	無し	無し	A	A	A	A	A	A	A
実験例23	Fe_2O_3	7.5	無し	無し	B	A	B	B	A	B	B
実験例24	Fe_2O_3	54.8	無し	4.8	B	B	B	B	B	B	B
実験例25	Fe_2O_3	70	無し	3	B	C	C	B	C	B	C
実験例26	SiO_2 、Si	測定不能	無し	-	C	D	D	D	D	D	F

【0072】

このように、2つの部材と、これらを接合する遷移金属の酸化物セラミックスの接合部と、を備えた接合体は、より簡素により信頼性を高めて接合することができることがわかった。特に、本実施例では、接合時に真空や不活性ガス雰囲気などの雰囲気制御を要さず

10

20

30

40

50

、大気中、低温で接合できる点が極めて優位であった。

【００７３】

本出願は、２０１３年３月１９日に出願された日本国特許出願第２０１３－０５６６３１号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【００７４】

本発明は、多孔質セラミックスや金属部材などを接合する接合体の製造分野に利用可能である。

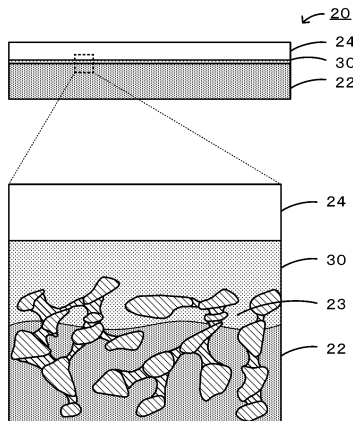
【符号の説明】

【００７５】

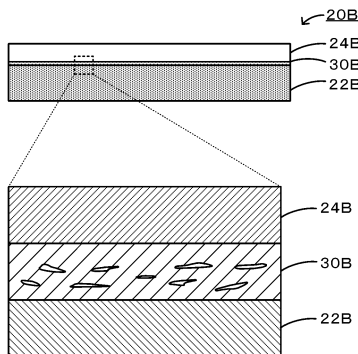
２０，２０Ｂ 接合体、２２，２２Ｂ 第１部材、２３ 細孔、２４，２４Ｂ 第２部材、３０，３０Ｂ 接合部、３２ 反応層、４０ ハニカム構造体、４１ ハニカム基材、４２ 高導電性多孔質部、４３ 細孔、４４ 金属電極、４５ 電極端子、５０ 接合体、５１ 接合部、５２ 第１部材、５４ 第２部材、５５ 電極。

10

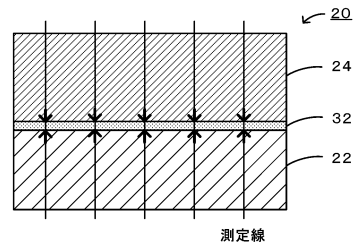
【図１】



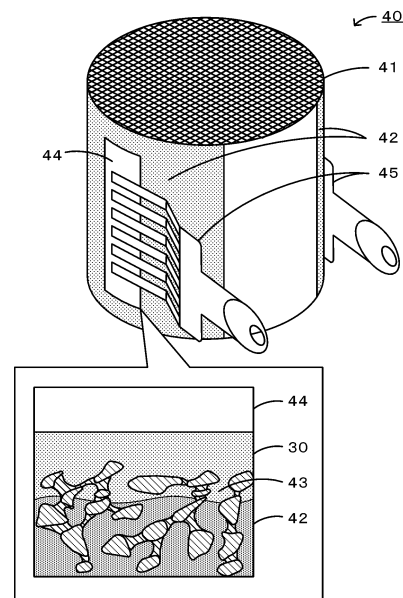
【図２】



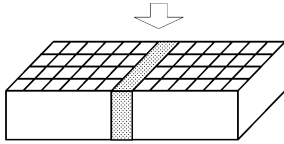
【図３】



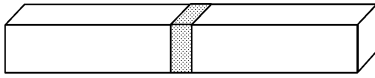
【図４】



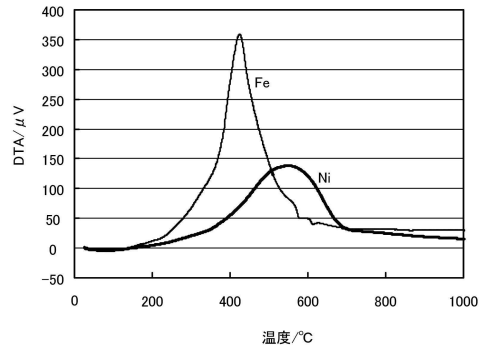
【図 5】



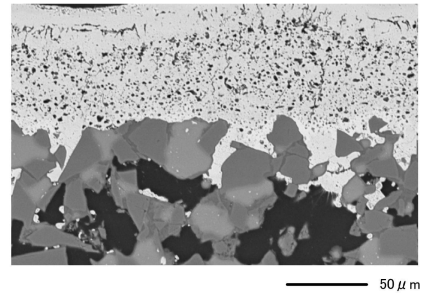
【図 6】



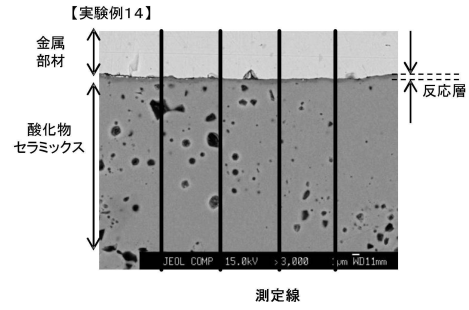
【図 7】



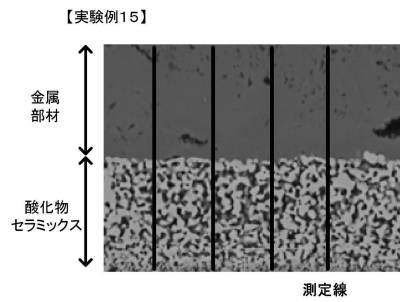
【図 8】



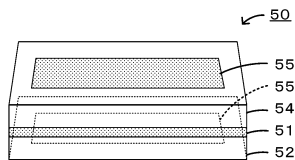
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 小野 久子

(56)参考文献 特公昭62-004357 (JP, B2)

特公昭56-048463 (JP, B2)

特開2011-065975 (JP, A)

特公昭61-011907 (JP, B2)

特公昭63-051993 (JP, B2)

特開2011-108621 (JP, A)

特開2003-049208 (JP, A)

特開平05-286776 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 37/00