

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年7月16日(16.07.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/144928 A1**

(51) 国際特許分類:

*B32B 15/04* (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)

*B32B 15/08* (2006.01) *C23C 22/66* (2006.01)

*B32B 15/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/043575

(22) 国際出願日: 2019年11月7日(07.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2019-001657 2019年1月9日(09.01.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 齊藤 大未 (SAITO Masami); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内 Aichi (JP). 近藤 宏司 (KONDO Koji); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 宮野 博宇 (MIYANO Hirotaka); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).

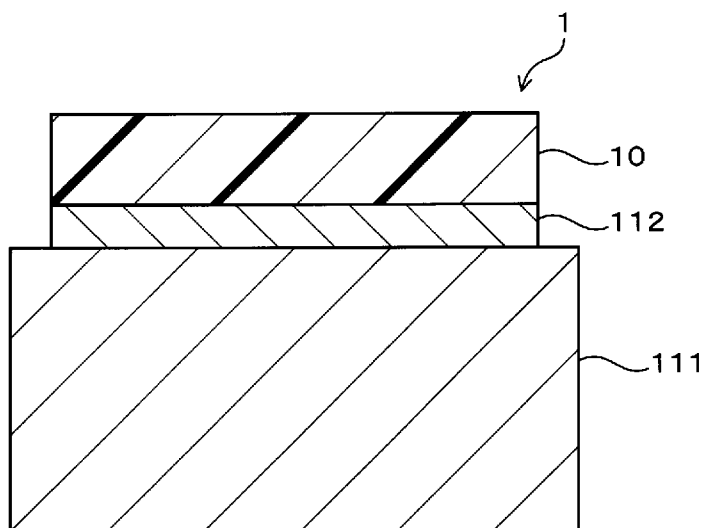
(74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: JOINING STRUCTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 接合構造体およびその製造方法

(図1)



(57) Abstract: This bonded structure (1) has a first substrate (111) which is configured from aluminum or an aluminum alloy, a first thin film layer (112) which is formed on the surface of the first substrate (111), and a resin adhesive layer (10) which is bonded on the surface of the first thin film layer (110). The first thin film layer (112) is configured from a silicate glass that is a solid solution of a metal element having a valence different from that of Si. The resin adhesive layer (10) contains a resin that includes a structure site derived from ionic polymerization, or contains a resin capable of dehydration condensation.



WO 2020/144928 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

---

(57) 要約：接合構造体（1）は、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材（111）と、第1基材（111）の表面に形成された第1薄膜層（112）と、第1薄膜層（111）の表面に結合した樹脂接着層（10）と、を有している。第1薄膜層（112）は、Siとは異なる価数を有する金属元素が固溶したケイ酸塩ガラスより構成されている。樹脂接着層（10）は、イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂、または、脱水縮合可能な樹脂を含んでいる。

## 明 細 書

**発明の名称：接合構造体およびその製造方法**

### 関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2019年1月9日に提出された日本出願番号2019-001657号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

### 技術分野

[0002] 本開示は、接合構造体およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0003] 従来、アルミニウム合金基材同士を樹脂接着層にて接着してなる接合構造体が広く知られている。

[0004] なお、先行する特許文献1には、アルミニウム合金基材と、その表面に形成されたアルカリ交流電解酸化皮膜と、アルカリ交流電解酸化皮膜上に接合された熱可塑性樹脂成形体と、を備え、アルカリ交流電解酸化皮膜の表面の小孔に熱可塑性樹脂成形体の一部が入り込んだ構造を有する接合構造体が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-70940号公報

### 発明の概要

[0006] 従来広く知られた接合構造体は、基材表面の表面凹凸に樹脂接着層を構成する樹脂が入り込むことによるアンカー効果によって接合されている。しかし、このようなアンカー効果による接合では、表面凹凸の状態で強度がばらつく。そのため、基材と樹脂接着層とを強固に接合することが難しい。

[0007] 本開示は、アルミニウムまたはアルミニウム合金製の基材と樹脂接着層とを強固に接合することができる接合構造体、また、当該接合構造体の製造に好適な製造方法を提供することを目的とする。

[0008] 本開示の一態様は、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された

第1基材と、

上記第1基材の表面に形成された第1薄膜層と、

上記第1薄膜層の表面に結合した樹脂接着層と、を有しており、

上記第1薄膜層は、Siとは異なる価数を有する金属元素が固溶したケイ酸塩ガラスより構成されており、

上記樹脂接着層は、イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂、または、脱水縮合可能な樹脂を含む、接合構造体にある。

[0009] 本開示の他の態様は、表面に $Al_2O_3$ からなる酸化皮膜層が形成されたアルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる第1基材をアルカリ性のケイ酸塩溶液に接触させ、上記酸化皮膜層を、Siとは異なる価数を有する金属元素が固溶したケイ酸塩ガラスよりなる第1薄膜層に変換することにより、表面に上記第1薄膜層が形成された上記アルミニウムまたは上記アルミニウム合金よりなる上記第1基材を準備する準備工程と、

上記第1基材における上記第1薄膜層、硬化によってイオン重合に由来する構造部位を含む樹脂または脱水縮合可能な樹脂となる樹脂接着材料より形成された樹脂接着材料層が順に積層された積層体を得る積層工程と、

上記積層体を加熱し、上記第1薄膜層と上記樹脂接着材料層との界面で化学反応を生じさせた後、さらに加熱温度を上げて上記樹脂接着材料層を硬化させ、上記第1薄膜層の表面に結合した樹脂接着層を形成する接着工程と、  
を有する、接合構造体の製造方法にある。

[0010] 上記接合構造体は、上記構成を有している。そのため、上記接合構造体によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材と、樹脂接着層とを強固に接合することができる。これは、以下の理由によるものと考えられる。

[0011] Siとは異なる価数を有する金属元素が固溶した第1薄膜層のケイ酸塩ガラスは、第1薄膜層と樹脂接着層とが結合する前の段階で、金属元素の固溶により生じたアニオン部位またはカチオン部位や、 $O^-$ 、OH基（ヒドロキシル基）などの活性部位を表面に有している。また、イオン重合に由来する構

造部位を含む樹脂は、第1薄膜層と樹脂接着層との結合時に、ケイ酸塩ガラスにおけるアニオン部位とイオン性反応またはカチオン部位とイオン性反応を生じることができる。そのため、樹脂接着層がイオン重合に由来する構造部位を含む樹脂を含む場合には、第1薄膜層と樹脂接着層とをイオン結合により結合することができる。また、脱水縮合可能な樹脂は、OH基を有しており、第1薄膜層と樹脂接着層との結合時に、ケイ酸塩ガラス表面のOH基と脱水縮合反応を生じることができる。そのため、樹脂接着層が脱水縮合可能な樹脂を含む場合には、第1薄膜層と樹脂接着層とを共有結合により結合することができる。

[0012] 一方、第1基材と第1薄膜層との間では、第1基材に含まれるAⅰ元素と第1薄膜層のSⅰ元素とによる化学結合（Aⅰ－Sⅰ結合）、および／または、第1基材に含まれるAⅰ元素と第1薄膜層のO元素とによる化学結合（Aⅰ－O結合）を形成することができる。よって、上記接合構造体によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材と、樹脂接着層とを強固に接合することができる。

[0013] 上記接合構造体の製造方法は、上記工程を有する。そのため、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材と、樹脂接着層とが強固に接合された接合構造体を製造することができる。また、通常であれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金は、酸化皮膜層を除去してもすぐに酸化皮膜層が形成されてしまうため、酸化皮膜層の十分な除去が難しい。上記準備工程では、酸化皮膜層の除去と第1薄膜層の生成とが同時に行われるので、第1基材と第1薄膜層との間に酸化皮膜層が残り難くなる。そのため、上記接合構造体の製造方法によれば、第1基材と第1薄膜層との間の化学結合を確実なものとすることができる。また、上記接着工程によれば、樹脂接着材料の硬化温度よりも低い温度で第1薄膜層と樹脂接着材料層との界面で化学反応を生じさせる。そのため、上記接合構造体の製造方法によれば、樹脂接着層の過熱による熱劣化を抑制することができる。

[0014] なお、請求の範囲に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の

具体的手段との対応関係を示すものであり、本開示の技術的範囲を限定するものではない。

### 図面の簡単な説明

- [0015] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、
- [図1]図1は、実施形態1に係る接合構造体を示した模式図であり、
- [図2]図2は、実施形態1に係る接合構造体の化学構造の一例を示した模式図であり、
- [図3]図3は、図2に示した接合構造体において、第1薄膜層と樹脂接着層とが結合する前の化学構造の一例を示した模式図であり、
- [図4]図4は、第1薄膜層と樹脂接着層と間の界面反応機構の一例を説明した説明図であり、
- [図5]図5は、実施形態1に係る接合構造体の化学構造の他の一例を示した模式図であり、
- [図6]図6は、図5に示した接合構造体において、第1薄膜層と樹脂接着層とが結合する前の化学構造の一例を示した模式図であり、
- [図7]図7は、実施形態2に係る接合構造体を示した模式図であり、
- [図8]図8は、実施形態3に係る接合構造体の製造方法における準備工程を具体例で説明した説明図であり、
- [図9]図9は、実験例1における接合強度評価の説明図であり、(a)は、引張りせん断強度を測定する際の試験片、(b)は、接合強度評価結果を示した図であり、
- [図10]図10は、実験例2における、TEM-EDS（透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析）による試料2-1の断面解析結果であり、(a)は明視野像、(b)はO元素分布像、(c)はAl元素分布像、(d)はSi元素分布像であり、
- [図11]図11は、実験例2における、TEM-EDSによる試料2-1の厚み方向のライン分析結果を示した図であり、

[図12]図12は、実験例3における、表面修飾プローブを用いた走査型プローブ顕微鏡による表面観察結果であり、(a)は、ケイ酸塩処理されていない試料2-1C表面の吸着力像、(b)はケイ酸塩処理された試料2-1表面の吸着力像であり、

[図13]図13は、実験例4における、ATR法によるFT-IRスペクトルであり、(a)は、ケイ酸塩処理による薄膜層を表面に有さないA1を用いたときのスペクトル、(b)は、ケイ酸塩処理による薄膜層を表面に有するA1を用いたときのスペクトルであり、

[図14]図14は、実験例5における、樹脂接着層の厚みと初期引張りせん断強度との関係を示した図であり、

[図15]図15は、実験例6における、継手付き配管試料の作製手順を示した図であり、

[図16]図16は、実験例6における、ケイ酸塩溶液のpHと、接合構造体を適用した継手付き配管の耐圧強度との関係を示した図であり、

[図17]図17は、実験例7における、試料7-1、試料7-1Cの示差走査熱量測定(DSC)の結果であり、

[図18]図18は、図17の丸印で囲った部分を拡大した拡大図であり、

[図19]図19は、実験例8における、ケイ酸塩溶液との接触時間とケイ酸塩溶液の温度との関係を示した図である。

## 発明を実施するための形態

### [0016] (実施形態1)

実施形態1の接合構造体について、図1～図5を用いて説明する。図1に例示されるように、本実施形態の接合構造体1は、第1基材111と、第1薄膜層112と、樹脂接着層10と、を有している。以下、これを詳説する。

[0017] 第1基材111は、アルミニウムまたはアルミニウム合金（以下、まとめてアルミニウム合金等ということがある。）より構成されている。第1基材111としては、具体的には、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構

成される各種形状の部材における基材などを挙げることができる。アルミニウム合金としては、例えば、1000系Al合金、2000系Al合金、3000系Al合金、4000系Al合金、5000系Al合金、6000系Al合金、7000系Al合金などを挙げることができる。各種形状の部材としては、例えば、管状部材、管状部材が挿通される孔を有する部材、板状部材などを挙げることができる。

[0018] 第1薄膜層112は、第1基材111の表面に形成されている。第1薄膜層112は、第1基材111と接着樹脂層10との間に配置され、第1基材111と接着樹脂層10とに結合している。第1薄膜層112は、具体的には、第1基材111の表面のうち、樹脂接着層10が接着される接着面部分に設けられる。つまり、接着面部分の大きさに応じて、第1薄膜層112は、第1基材111の表面に部分的に形成されていてもよいし、第1基材111の表面の全てに形成されていてもよい。第1薄膜層112が形成される第1基材111の表面（アルミニウム合金等の表面）部分は、基本的には、酸化皮膜層に覆われていない。なお、本開示の効果が得られる限りにおいて、酸化皮膜層は存在していてもよい。

[0019] 第1薄膜層112は、ケイ酸塩ガラスより構成されている。ケイ酸塩ガラスには、Si（シリコン）とは異なる価数を有する金属元素が固溶している。つまり、金属元素は、ケイ酸塩ガラスにドーパされるドーパントである。金属元素としては、具体的には、例えば、Al（アルミニウム）、Mg（マグネシウム）、Na（ナトリウム）、Zn（亜鉛）、Ni（ニッケル）などを例示することができる。これらは1種または2種以上固溶されていてもよい。なお、金属元素は、少なくともAl元素を含むことができる。この構成によれば、ケイ酸塩ガラス表面の活性向上、表面に $Al_2O_3$ からなる酸化皮膜層が形成されたアルミニウム合金等のケイ酸塩処理による第1薄膜層112の形成が容易である、などの利点がある。なお、Al元素が固溶したケイ酸塩ガラスは、通常、アルミノケイ酸塩ガラスと称される。また、金属元素の価数がSiの価数よりも小さい場合には、ケイ酸塩ガラスをアニオン化す

ることができ、金属元素の価数がSiの価数よりも大きい場合には、ケイ酸塩ガラスをカチオン化することができる。

[0020] 樹脂接着層10は、イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂、または、脱水縮合可能な樹脂を含んで構成されている。

[0021] イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂は、イオン重合に由来する構造部位を1か所以上含んでおれば、イオン重合以外の重合に由来する構造部位を含んでいてもよい。また、イオン重合に由来する構造部位は、樹脂の分子構造部分だけでなく、樹脂を重合する際に用いられた硬化剤や反応助剤等も含むことができる。なお、イオン重合は、カチオン重合、アニオン重合のいずれであってもよい。イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂としては、具体的には、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、メラニン樹脂、ユリア樹脂などを挙げることができる。これらのうち、好ましくは、エポキシ樹脂であるとよい。エポキシ樹脂材料はエポキシ基を有するので、第1薄膜層と樹脂接着層との結合時に、第1薄膜層の $O^-$ 、 $Al^-$ などのアニオン部位とのイオン性反応（対応するカチオン部位は $C^+$ ）によりイオン結合を生じることができる上、第1薄膜層のOH基との化学反応により共有結合を生じることでもある。そのため、この構成によれば、強固な接合力を得やすくなる。なお、イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂がエポキシ樹脂である場合、イオン重合に由来する構造部位は、エポキシ樹脂材料の主剤に由来する主剤部位であってもよいし、硬化剤に由来する硬化剤部位であってもよい。

[0022] 脱水縮合可能な樹脂は、基本的には、OH基（ヒドロキシル基）を有している。したがって、脱水縮合可能な樹脂は、第1薄膜層と樹脂接着層との結合時に、ケイ酸塩ガラス表面に存在するOH基（ $Si-OH$ 基でもある）と脱水縮合反応（シラノール反応でもある）を生じることができる。脱水縮合可能な樹脂としては、具体的には、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂などを挙げることができる。これらのうち、縮合反応性の良さなどの観点から、好ましくは、シリコーン樹脂であるとよい。

[0023] 接合構造体1は、上記構成を有している。そのため、接合構造体1によれ

ば、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材111と、樹脂接着層10とを強固に接合することができる。これは、以下の理由によるものと考えられる。

[0024] Siとは異なる価数を有する金属元素が固溶した第1薄膜層112のケイ酸塩ガラスは、第1薄膜層112と樹脂接着層10とが結合する前の段階で、金属元素の固溶により生じたアニオン部位またはカチオン部位や、 $O^-$ 、OH基（ヒドロキシル基）などの活性部位を表面に有している。また、イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂は、第1薄膜層112と樹脂接着層10との結合時に、ケイ酸塩ガラスにおけるアニオン部位とイオン性反応またはカチオン部位とイオン性反応を生じることができる。そのため、樹脂接着層10がイオン重合に由来する構造部位を含む樹脂を含む場合には、第1薄膜層112と樹脂接着層10とをイオン結合により結合することができる。また、脱水縮合可能な樹脂は、OH基を有しており、第1薄膜層112と樹脂接着層10との結合時に、ケイ酸塩ガラス表面のOH基と脱水縮合反応を生じることができる。そのため、樹脂接着層10が脱水縮合可能な樹脂を含む場合には、第1薄膜層112と樹脂接着層10とを共有結合により結合することができる。

[0025] 一方、第1基材111と第1薄膜層112との間では、第1基材111に含まれるAl元素と第1薄膜層のSi元素とによる化学結合（Al—Si結合）、および／または、第1基材111に含まれるAl元素と第1薄膜層112のO元素とによる化学結合（Al—O結合）を形成することができる。よって、接合構造体1によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材111と、樹脂接着層10とを強固に接合することができる。

[0026] 図2～図5を用い、上述した接合構造体1の作用効果における、第1薄膜層112と樹脂接着層10との結合についてより具体的に説明する。先ず、図2～図4を用い、第1薄膜層112が、Al元素が固溶したケイ酸塩ガラスであるアルミノケイ酸塩ガラスより構成されており、樹脂接着層10が、

イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂としてエポキシ樹脂を含む場合を例に用いて説明する。

[0027] 図3に例示されるように、第1薄膜層112のアルミノケイ酸塩ガラスは、第1薄膜層112と樹脂接着層10とが結合する前の段階で、Al元素の固溶により生じたAl<sup>+</sup>や、O<sup>-</sup>、OH基(Si-OH基)などの活性部位を表面に有している。また、図2に例示されるエポキシ樹脂材料は、図3に示される主剤（ここでは、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルエーテル、BPADGEということがある。）と硬化剤（ここでは、例えば、ジシアンジアミド、DYCIということがある。）との硬化物より構成されている。エポキシ樹脂材料のエポキシ基は、図2、図4に例示されるように、第1薄膜層112と樹脂接着層10との結合時に、アルミノケイ酸塩ガラスにおけるアニオン部位であるO<sup>-</sup>、Al<sup>+</sup>とイオン性反応を生じる。そのため、図2に例示される接合構造体1では、第1薄膜層112と樹脂接着層10とをイオン結合により結合することができる（図2中の点線の丸印の部分）。なお、エポキシ樹脂材料のエポキシ基は、図4に例示されるように、アルミノケイ酸塩ガラス表面のOH基との化学反応により、共有結合を生じることもできる。

[0028] 次に、図5、図6を用い、第1薄膜層112が、Al元素が固溶したケイ酸塩ガラスであるアルミノケイ酸塩ガラスより構成されており、樹脂接着層10が、脱水縮合可能な樹脂としてシリコン樹脂を含む場合を例に用いて説明する。

[0029] 図6に例示されるように、第1薄膜層112のアルミノケイ酸塩ガラスは、第1薄膜層112と樹脂接着層10とが結合する前の段階で、OH基(Si-OH基)を表面に有している。また、図5に例示されるシリコン樹脂は、図6に例示されるように、第1薄膜層112と樹脂接着層10とが結合する前の段階で、OH基(Si-OH基)を表面に有している。そのため、シリコン樹脂は、図5に例示されるように、第1薄膜層112と樹脂接着層10との結合時に、アルミノケイ酸塩ガラス表面のOH基と脱水縮合反応を生じ

ることができる。そのため、図5に例示される接合構造体1では、第1薄膜層112と樹脂接着層10とを共有結合により結合することができる。

[0030] なお、上記では、図2～図6を用いて本実施形態の接合構造体1の具体例を説明したが、本実施形態の接合構造体1の構成は、図2～図6に限定されるものではない。すなわち、ケイ酸塩ガラスに固溶される金属元素、樹脂接着層10に含まれるイオン重合に由来する構造部位を含む樹脂や脱水縮合可能な樹脂の種類などに応じて、図2～図6、その他の記載、出願時の技術常識などを参酌し、その接合構造体における界面反応を理解することができる。また、接合後の状態と接合前の状態とでは化学結合の状態が異なるが、図2および図3、図5および図6では、便宜上、接合後の状態の部位に付した符合と同じ符合を、接合前の状態の部位にも付している。

[0031] 接合構造体1において、第1薄膜層112におけるCa含有量は、20質量%以下とすることができる。Ca含有量は、樹脂接着層10を結合させる前のケイ酸塩ガラス表面に存在するOH基と関係があり、Ca含有量が多いとOH基の量が減少し、樹脂接着層10を結合させる前のケイ酸塩ガラスの表面活性が低下する傾向がある。上記構成によれば、樹脂接着層10を結合させる前のケイ酸塩ガラス表面の活性点数を向上させやすくなるため、ケイ酸塩ガラスと樹脂接着材料との界面反応を十分に生じさせやすくなり、第1薄膜層112と樹脂接着層10との共有結合による結合箇所を増加させやすくなる。それ故、この構成によれば、第1基材111と樹脂接着層10とが強固に接合されやすくなる。なお、上述したCa含有量は、第1薄膜層112の質量に対するCaの質量割合である。Ca含有量は、TEM-EDS（透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析）により測定することができる。

[0032] 第1薄膜層112におけるCa含有量は、好ましくは、15質量%以下、より好ましくは、10質量%以下、さらに好ましくは、5質量%以下とすることができる。なお、上記の観点から、Ca含有量は低いほどよいため、Ca含有量の下限には特に制限がない。しかし、Caは、ケイ酸塩ガラス中に

混入しやすい元素であり、完全に取り除くにはコストがかかる場合がある。そのため、Caは、例えば、不可避不純物として含まれていてよく、また、1質量%以上含まれていてもよい。

[0033] 接合構造体1において、第1薄膜層112の膜厚は、2nm以上25nm以下とすることができる。この構成によれば、第1基材111と樹脂接着層10とが強固に接合されやすくなる。また、第1基材111と第1薄膜層112の表面までをAlとSiの濃度が傾斜混合されやすくなることで強度が強くなるなどの利点がある。第1薄膜層111の膜厚は、第1薄膜層112の表面にAlが過剰に存在するのを抑制しやすくなるなどの観点から、好ましくは、3nm以上、より好ましくは、4nm以上、さらに好ましくは、5nm以上とすることができる。また、第1薄膜層111の膜厚は、第1薄膜層が比較的硬いガラスであることから厚いと割れが生じる可能性が高くなるなどの観点から、好ましくは、23nm以下、より好ましくは、20nm以下、さらに好ましくは、15nm以下とすることができる。なお、第1薄膜層111の膜厚は、TEM-EDSによる断面の元素分布および厚み方向のライン分析より求めた、10箇所の膜厚測定値の平均値である。

[0034] 接合構造体1において、樹脂接着層10の厚みは、10mm以下とすることができる。この構成によれば、界面の腐食を抑制しやすくなるなどの利点がある。樹脂接着層10の厚みは、樹脂接着層10の強度向上などの観点から、好ましくは、5mm以下、より好ましくは、2mm以下、さらに好ましくは、1mm以下、さらにより好ましくは、0.5mm以下とすることができる。なお、樹脂接着層10の厚みは、マイクロメータより求めた、5箇所の厚み測定値の平均値である。

[0035] (実施形態2)

実施形態2の接合構造体について、図7を用いて説明する。なお、実施形態2以降において用いられる符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

[0036] 図7に例示されるように、本実施形態の接合構造体1は、実施形態1の接合構造体1と同様に、第1基材111と、第1薄膜層112と、樹脂接着層10と、を有している。本実施形態の接合構造体1は、さらに、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第2基材121と、第2基材121の表面に形成された第2薄膜層122と、を有している。第2薄膜層122は、上述したケイ酸塩ガラスより構成されており、樹脂接着層10は、第2薄膜層122の表面にも結合している。

[0037] 第2基材121は、上述した第1基材111の記載を参照し、同様に構成することができる。第2薄膜層122は、上述した第1薄膜層112の記載を参照し、同様に構成することができる。樹脂接着層10と第2薄膜層122との結合は、上述した接着樹脂層10と第1薄膜層112との結合に関する記載を参照し、同様に構成することができる。その他の構成についても、実施形態1の記載を参照し、同様に構成することができる。なお、本実施形態において、第2基材121は、第1基材111と同じアルミニウム合金等より構成されていてもよいし、異なるアルミニウム合金等より構成されていてもよい。また、第2薄膜層122は、第1薄膜層112と同じケイ酸塩ガラスより構成されていてもよいし、異なるケイ酸塩ガラスより構成されていてもよい。

[0038] 本実施形態の接合構造体1によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材111と、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第2基材121とを樹脂接着層10を間に挟んで強固に接合することができる。その他の作用効果は、実施形態1と同様である。

[0039] 本実施形態の接合構造体1において、樹脂接着層10の厚みは、2mm以下とすることができる。つまり、第1基材111と第2基材121とを互いに接合する場合に、第1基材111と第2基材121との間に形成する樹脂接着層10の厚みは、2mm以下とすることができる。この構成によれば、第1基材111と第2基材121との間で高い初期引張りせん断強度を確保しやすくなり、第1基材111と第2基材121との接合強度に優れた接合

構造体 1 が得られる。

[0040] 樹脂接着層 10 の厚みは、高い初期引張りせん断強度を確保しやすくなる、封止性が高くなるなどの観点から、好ましくは、1.5 mm 以下、より好ましくは、1 mm 以下、さらに好ましくは、500  $\mu$ m 以下、さらにより好ましくは、400  $\mu$ m 以下とすることができる。また、樹脂接合層 10 の厚みは、温度変化によって第 1 基材 111 および第 2 基材 121 との間に発生する応力を緩和しやすくなるなどの観点から、好ましくは、1  $\mu$ m 以上、より好ましくは、5  $\mu$ m 以上、さらに好ましくは、20  $\mu$ m 以上とすることができる。なお、樹脂接着層 10 の厚みは、マイクロメータより求めた、5箇所 の厚み測定値の平均値である。

[0041] (実施形態 3)

実施形態 3 の接合構造体の製造方法について、図 8 を用いて説明する。

[0042] 本実施形態の接合構造体の製造方法（以下、本製造方法と省略する場合がある。）は、準備工程と、積層工程と、接着工程と、を有している。以下、これを詳説する。なお、本実施形態の説明では、実施形態 1 および 2 の説明を適宜参照することができる。

[0043] <準備工程>

準備工程は、表面に  $Al_2O_3$  からなる酸化皮膜層が形成されたアルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる第 1 基材をアルカリ性のケイ酸塩溶液に接触させ、酸化皮膜層を、Si とは異なる価数を有する金属元素が固溶したケイ酸塩ガラスよりなる第 1 薄膜層に変換することにより、表面に第 1 薄膜層が形成されたアルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる第 1 基材を準備する工程である。

[0044] ケイ酸塩溶液は、具体的には、ケイ酸塩水溶液とすることができる。ケイ酸塩溶液に含まれるケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム（水ガラス、メタ珪酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム等を含む）などを例示することができる。これらは 1 種または 2 種以上含まれていてもよい。これらケイ酸塩のうち、Si と Na の存在比をコントロールしやすいなどの観点か

ら、ケイ酸ナトリウムを好適なものとして挙げることができる。なお、上記した各種ドーパントは、ケイ酸ナトリウムの中では複分解反応を起こすため、少量に留めることが望ましい。

[0045] ケイ酸塩溶液のケイ酸塩濃度は、アルミニウム合金等の表面に形成される第1薄膜層の膜厚確保、 $Al_2O_3$ からなる酸化皮膜層の除去などの観点から、好ましくは、 $0.1\text{ mol/L}$ 以上、より好ましくは、 $0.2\text{ mol/L}$ 以上、さらに好ましくは、 $0.3\text{ mol/L}$ 以上とすることができる。また、ケイ酸塩溶液のケイ酸塩濃度は、濃度が過度に高くなると $Al$ 表面をエッチングし粗化してしまうおそれがあるなどの観点から、好ましくは、 $1.5\text{ mol/L}$ 以下、より好ましくは、 $1\text{ mol/L}$ 以下、さらに好ましくは、 $0.5\text{ mol/L}$ 以下とすることができる。

[0046] ケイ酸塩溶液は、 $Al_2O_3$ からなる酸化皮膜層を溶解させるとともに $Al$ 元素が固溶したケイ酸塩ガラスの析出を促すなどの観点から、アルカリ性に調製されている。ケイ酸塩溶液をアルカリ性に調製する方法としては、例えば、水酸化ナトリウム等、水酸化物イオンを放出可能なアルカリ性の化合物をケイ酸塩溶液中に添加する方法などを例示することができる。また、用いるケイ酸塩の種類によっては、加水分解によりアルカリ性を示すことがある。

[0047] ケイ酸塩溶液の $pH$ は、ケイ酸塩溶液の安定化等の観点から、好ましくは、 $10$ 以上、より好ましくは、 $11$ 以上、さらに好ましくは、より好ましくは、 $12$ 以上とすることができる。なお、 $pH$ が $10$ 以上、望ましくは $11$ 以上であれば、ケイ酸塩溶液が安定化されやすくなることは、 $Si$ の電位- $pH$ 平衡図から理解することができる。また、ケイ酸塩溶液の $pH$ は、析出するケイ酸塩ガラスへの $Al$ の固溶促進、析出したケイ酸塩ガラスの溶解抑制、膜厚確保などを図りやすくなるなどの観点から、好ましくは、 $14$ 以下、より好ましくは、 $13.5$ 以下、さらに好ましくは、 $13$ 以下とすることができる。

[0048] ケイ酸塩溶液の温度は、十分なケイ酸塩ガラスの析出を促すなどの観点か

ら、好ましくは、 $35^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは、 $40^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上とすることができる。また、ケイ酸塩溶液の温度は、接合構造体の製造時におけるケイ酸塩溶液の取扱い性向上、安全性向上などの観点から、好ましくは、 $90^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは、 $70^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは、 $60^{\circ}\text{C}$ 以下とすることができる。

[0049] 酸化皮膜層が形成された第1基材をケイ酸塩溶液に接触させる方法としては、例えば、酸化皮膜層が形成された第1基材全体をケイ酸塩溶液に浸漬させる方法、第1基材の酸化皮膜層をケイ酸塩溶液に浸漬する方法、酸化皮膜層にケイ酸塩溶液をスプレーする方法などを挙げることができる。好ましくは、比較的簡単である、薄膜層の成膜性、膜質などの観点から、酸化皮膜層が形成された第1基材全体をケイ酸塩溶液に浸漬させる方法を採用することができる。なお、酸化皮膜層が形成された第1基材をケイ酸塩溶液に接触させる前に、必要に応じて、第1基材の表面を脱脂処理することができる。また、酸化皮膜層が形成された第1基材をケイ酸塩溶液に接触させる前に、必要に応じて、表面が過度に粗化されないように第1基材の表面をアルカリ処理することができる。

[0050] ケイ酸塩溶液との接触時間は、十分なケイ酸塩ガラスの析出を促す、酸化皮膜層の除去性向上等による接合強度向上などの観点から、好ましくは、15秒以上、より好ましくは、30秒以上、さらに好ましくは、1分以上とすることができる。また、ケイ酸塩溶液の温度は、接合構造体の製造時におけるケイ酸塩溶液の取扱い性向上、安全性向上などの観点から、好ましくは、1時間以下、より好ましくは、30分以下、さらに好ましくは、10分以下、さらにより好ましくは、3分以下とすることができる。

[0051] 準備工程において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる酸化皮膜層がアルカリ性のケイ酸塩溶液に接触すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ がケイ酸塩溶液中に溶解して酸化皮膜層が除去され、アルミニウム合金等の表面に、Al元素が固溶したケイ酸塩ガラスよりなる第1薄膜層が形成する。つまり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる酸化皮膜層が、Al元素が固溶したケイ酸塩ガラスよりなる第1薄膜層に変換される。この変

換は、複分解反応と称されることもある。なお、第1基材を構成するAlの一部は、ケイ酸溶液中に溶解し、ケイ酸塩ガラスに固溶されてもよい。また、他の金属元素をケイ酸塩ガラスに固溶させる場合には、用いるケイ酸塩溶液中に、所定の金属元素を含む塩を添加するなどすればよい。

[0052] 上述した準備工程を、図8を用いて具体的に説明する。なお、ここでは、アルカリ性のケイ酸塩溶液としてpH10～14程度のケイ酸ナトリウム水溶液（ケイ酸ソーダ液）を用いたケイ酸塩処理の例を示すが、これに限定されるものではない。

[0053] 図8（a）に示されるように、表面に $Al_2O_3$ からなる酸化皮膜層111aが形成されたアルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる第1基材111を用意する。酸化皮膜層111aの表面は、脱脂処理することができる。次いで、図8（b）に示されるように、アルカリ性のケイ酸塩溶液2中に第1基材111を浸漬する。ケイ酸塩溶液2中には、ケイ酸ナトリウムに由来する $HSiO_3^-$ 、 $Na^+$ が存在している。上記浸漬により、 $Al_2O_3$ が溶け出し、ケイ酸塩溶液2中に、 $Al(OH)_4^-$ 、 $H^+$ が生じる。次いで、図8（c）に示されるように、 $HSiO_3^-$ と $H^+$ と $Al(OH)_4^-$ とからAl元素が固溶したケイ酸塩（アルミノケイ酸塩）112aが析出する。なお、実際には、成長しすぎたケイ酸塩112aが溶解すると同時に、 $Al_2O_3$ の溶解反応とケイ酸塩112aの析出反応とが繰り返される。そのため、析出したケイ酸塩112aの溶解速度とケイ酸塩112aの析出速度とが同じとなり、ケイ酸塩112aが過度に厚く成膜されることはない。そして、最終的には、酸化皮膜層111aの $Al_2O_3$ がケイ酸塩（アルミノケイ酸塩）112aに置き換わる。これにより、アルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる第1基材111に第1薄膜層112が形成される。なお、ケイ酸ナトリウム水溶液を用いたケイ酸塩処理によると、残渣としてケイ酸塩膜の表面にNaOH等のNa成分が付着する場合がある。また、上記浸漬後、第1薄膜層112が形成された第1基材111は、ケイ酸塩溶液2より分離され、必要に応じて洗浄される。

[0054] <積層工程>

積層工程は、第1基材における第1薄膜層、硬化によってイオン重合に由来する構造部位を含む樹脂または脱水縮合可能な樹脂となる樹脂接着材料より形成された樹脂接着材料層が順に積層された積層体を得る工程である。本実施形態では、積層体は、第1基材、第1薄膜層、樹脂接着材料層の順に積層された積層構造を有している。

[0055] 硬化によってイオン重合に由来する構造部位を含む樹脂となる樹脂接着材料としては、例えば、未硬化のエポキシ樹脂材料、ポリウレタン樹脂材料などを例示することができる。未硬化のエポキシ樹脂材料は、主剤と硬化剤とを含んで構成されることができる。また、硬化によって脱水縮合可能な樹脂となる樹脂接着材料としては、例えば、未硬化のシリコーン樹脂材料、ポリエステル樹脂材料などを例示することができる。

[0056] 積層体は、具体的には、例えば、第1基材における第1薄膜層の表面に塗布等によって樹脂接着材料を層状に形成することにより準備することができる。

[0057] <接着工程>

接着工程は、積層体を加熱し、第1薄膜層と樹脂接着材料層との界面で化学反応を生じさせた後、さらに加熱温度を上げて樹脂接着材料層を硬化させ、第1薄膜層の表面に結合した樹脂接着層を形成する工程である。

[0058] 樹脂接着材料がエポキシ樹脂材料である場合には、積層体を加熱することができる。具体的には、積層体を加熱により昇温し、好ましくは135℃以上145℃以下の温度範囲で所定時間保持し、第1薄膜層と樹脂接着材料層との界面で化学反応（この例では、少なくともイオン性反応）を生じさせる。この際、135℃以上の温度とすることが好ましいのは、第1薄膜層と樹脂接着材料層との界面で化学反応を確実なものとするなどの理由による。また、145℃以下の温度とすることが好ましいのは、145℃を超えるとエポキシ樹脂材料の硬化反応が生じやすくなるなどの理由による。その後、さらに積層体を加熱により昇温し、好ましくは145℃超160℃以下の温度

範囲で所定時間保持し、樹脂接着材料層を硬化（この例では、架橋）させ、第1薄膜層の表面に結合した樹脂接着層を形成する。この際、160℃以下の温度とすることが好ましいのは、160℃を超えるとアウトガスが発生しやすくなるなどの理由による。なお、所定時間保持して樹脂接着材料層を硬化させた後は、自然放置して冷却してもよいし、強制的に冷却してもよい。

[0059] 樹脂接着材料がシリコン樹脂材料である場合には、具体的には、図示はしないが、積層体を加熱により昇温し、好ましくは130℃以上140℃以下の温度範囲で所定時間保持し、第1薄膜層と樹脂接着材料層との界面で化学反応（この例では、脱水縮合反応（シラノール反応））を生じさせ、その後、さらに積層体を加熱により昇温し、好ましくは、140℃超180℃以下の温度範囲で所定時間保持し、樹脂接着材料層を硬化させ、第1薄膜層の表面に結合した樹脂接着層を形成すればよい。

[0060] 本製造方法は、上記工程を有する。そのため、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材と、樹脂接着層とが強固に接合された接合構造体を製造することができる。また、通常であれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金は、酸化皮膜層を除去してもすぐに酸化皮膜層が形成されてしまうため、酸化皮膜層の十分な除去が難しい。上記準備工程では、酸化皮膜層の除去と第1薄膜層の生成とが同時に行われるので、第1基材と第1薄膜層との間に酸化皮膜層が残り難くなる。そのため、本製造方法によれば、第1基材と第1薄膜層との間の化学結合を確実なものとすることができる。また、上記接着工程によれば、樹脂接着材料の硬化温度よりも低い温度で第1薄膜層と樹脂接着材料層との界面で化学反応を生じさせる。そのため、本製造方法によれば、樹脂接着層の過熱による熱劣化を抑制することができる。

[0061] なお、実施形態2で説明した第2薄膜層および第2基材をさらに有する接合構造体を製造する場合には、本製造方法の各工程を以下のように変形することができる。

[0062] 上述した準備工程において、上記と同様にして、さらに、表面に第2薄膜

層が形成されたアルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる第2基材を準備する。

[0063] 上述した積層工程において、第1基材における第1薄膜層、樹脂接着材料層、さらに第2基材における第2薄膜層が順に積層された積層体を準備する。つまり、この場合には、積層体は、第1基材、第1薄膜層、樹脂接着材料層、第2薄膜層、第2基材の順に積層された積層構造を有している。

[0064] 積層体は、具体的には、例えば、第1薄膜層の表面と第2薄膜層の表面とが離間された状態で互いに向き合うように、第1基材と第2基材とを配置し、第1薄膜層の表面と第2薄膜層の表面との間に形成される空間に樹脂接着材料を充填して樹脂接着材料層を形成することなどによって準備することができる。この方法によれば、形成される樹脂接着層を比較的均一に薄肉化しやすくなる。なお、狭い空間に樹脂接着材料を充填する方法としては、例えば、空間の端面（空間の入口）に接するように樹脂接着材料を配置し、樹脂接着材料を加熱により低粘度化させて流動させ、空間に充填させる方法などを例示することができる。この際、上記充填のための加熱は、樹脂接着材料が反応しない温度で実施すればよい。

[0065] 他にも例えば、積層体は、第1基材における第1薄膜層の表面、および／または、第2基材における第2薄膜層の表面に樹脂接着材料を層状に塗布し、両者を貼り合わせることでにより準備することもできる。

[0066] 上述した接着工程において、上記積層体を加熱し、第1薄膜層と樹脂接着材料との界面、および、第2薄膜層と樹脂接着材料との界面で化学反応を生じさせた後、さらに加熱温度を上げて未硬化の樹脂接着材料層を硬化させ、第1薄膜層の表面および第2薄膜層に結合した樹脂接着層を形成する。

[0067] （実験例）

#### <実験例1>

長さ  $l = 40 \text{ mm}$ 、幅  $w = 10 \text{ mm}$ 、厚さ  $t = 1 \text{ mm}$  の形状を有する酸化皮膜層付きのアルミニウム基材をアルカリ洗浄した後、これを  $\text{pH} 12.4$ 、液温  $50^\circ\text{C}$ 、ケイ酸ナトリウム濃度  $0.4 \text{ mol/L}$  のケイ酸ナトリウム

水溶液中に1分間浸漬し、その後、純水で洗浄した。これにより、 $Al_2O_3$ よりなる酸化皮膜層がAl元素を固溶したケイ酸塩ガラスよりなる薄膜層（膜厚7nm）に置換されたアルミニウム基材を準備した。なお、薄膜層の膜構造の詳細については、実験例2、実験例3にて後述する。

[0068] 次に、図9（a）に示されるように、上記のように準備した2枚のアルミニウム基材を、各端部の基材面同士の間隙に隙間が形成された状態で長さ10mmの範囲にわたって重複するように配置した。なお、隙間の間隔は、0.2mmとした。次いで、上記隙間の端部（図中、Aの部分）に樹脂接着材料を塗布した。樹脂接着材料は、主剤としての2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジグリシジルエーテル（BPADGE）と、硬化剤としてのジシアンジアミド（DYCI）とで構成されたエポキシ樹脂材料を用いた。次いで、80℃に加熱することにより、樹脂接着材料を低粘度化して流動移動させ、上記隙間に充填した。これにより、アルミニウム基材／薄膜層／樹脂接着材料層／薄膜層／アルミニウム基材の順で積層された積層構造を有する積層体を得た。

[0069] 次に、得られた積層体を加熱し、135℃で10分間保持した後、さらに加熱温度を上げ、155℃で20分間保持した後、自然冷却させた。これにより、一方のアルミニウム基材の表面に形成されたAlを固溶したケイ酸塩ガラスよりなる薄膜層と、他方のアルミニウム基材の表面に形成されたAl元素を固溶したケイ酸塩ガラスよりなる薄膜層と、両薄膜層に結合した樹脂接着層と、を有する、図9（a）に示される形態の試験片1-1を作製した。

[0070] 上記試験片の作製において、ケイ酸ナトリウム水溶液中への浸漬処理を実施せず、酸化皮膜層がついたままのアルミニウム基材を用いた点以外は同様にして、比較用の試験片1-1Cを作製した。

[0071] 各試験片を用いて、引張りせん断強度を測定した。測定には、万能試験装置（島津製作所製、「オートグラフ」）を用いた。測定条件は、引張速度5mm/分、掴み幅10mm、測定数=4とした。その結果を、図9（b）に

接合強度評価の結果を示す。

[0072] 図9(b)に示されるように、酸化皮膜層付きのアルミニウム基材表面をケイ酸塩処理して作製した試験片1-1は、酸化皮膜層付きのアルミニウム基材表面をケイ酸塩処理せずに作製した試験片1-1Cに比べ、高い初期引きせん断強度を示した。これは、試験片1-1では、アルミニウム基材表面に形成されたケイ酸塩ガラスの薄膜層と樹脂接着層との界面にイオン結合が生じ、また、アルミニウム基材と薄膜層との界面では、Al-Si結合、Al-O結合等の化学結合が形成されたためであると考えられる。

[0073] <実験例2>

表面に酸化皮膜層が形成されたアルミニウムのケイ酸塩処理によって生じた薄膜層の構成を確認するため、以下の実験を行った。

[0074] Siウェハの表面にAl膜を蒸着した。なお、Al膜の表面は自然に形成された酸化皮膜を有している。Al蒸着膜を形成したSiウェハをアルカリ洗浄した後、これをpH12.4、液温50℃、ケイ酸ナトリウム濃度0.4mol/Lのケイ酸ナトリウム水溶液中に1分間浸漬し、その後、純水で洗浄した。これにより、Al蒸着膜の表面に薄膜層が形成された試料2-1を作製した。得られた試料2-1について、TEM-EDS（透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析）による断面解析、厚み方向のライン分析を実施した。なお、薄膜層の表面にはカーボン蒸着膜からなる保護膜を形成した。その結果を図10および図11に示す。

[0075] 図10に示される、TEM-EDSによる試料2-1の断面解析結果によれば、図10(a)に示されるように、Al蒸着膜と保護膜との間に、薄膜層が形成されていることがわかる。また、図10(b)~図10(d)に示されるように、この薄膜層は、O元素、Al元素、および、Si元素を含んで構成されていることがわかる。この結果から、薄膜層は、Al元素が固溶されたケイ酸塩ガラスより構成されているといえる。

[0076] また、ケイ酸塩ガラス中に固溶したAl元素は、Al蒸着膜表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からケイ酸塩水溶液中に溶け出たAl<sup>3+</sup>に由来するものであるといえる。な

お、A l 膜から溶け出た A l <sup>3+</sup> に由来するものも一部含まれていると考えられる。したがって、ケイ酸塩溶液中に S i とは異なる価数の金属元素のイオンを存在させることにより、ケイ酸塩ガラスの析出時に A l 元素とは異なる金属元素を固溶させることも可能であるといえる。

[0077] また、図 1 1 に示される、T E M - E D S による試料 2 - 1 の厚み方向のライン分析結果によれば、薄膜層を構成する各元素の濃度分布から、薄膜層の厚みは、約 7 n m であった。

[0078] <実験例 3>

S i とは異なる価数を有する金属元素が固溶したケイ酸塩ガラス膜の表面の活性部位を確認するため、以下の実験を行った。

[0079] 実験例 2 における試料 2 - 1 の作製と同様にして試料 3 - 1 を準備した。また、実験例 2 における試料 2 - 1 の作製において、ケイ酸塩処理を実施しなかった点以外は同様にして試料 3 - 1 C を準備した。

[0080] 表面修飾プローブを用いた走査型プローブ顕微鏡（S P M）を用い、各試料の表面活性解析を行った。なお、表面修飾プローブには、ばね定数が 0. 3 5 N / m、H S C H <sub>2</sub> (C H <sub>2</sub>) <sub>3</sub> C H <sub>2</sub> にて表面被覆された針部を有するプローブを用いた。この表面修飾プローブは、O H 基との親和性が高い。そのため、この表面修飾プローブを用いた走査型プローブ顕微鏡による表面活性分析により、測定対象の表面にある O H 基による吸着力を求めることができる。吸着力が大きいほど、測定対象の表面に O H 基が多く存在するといえる。

[0081] 図 1 2 ( a ) に示される、ケイ酸塩処理されていない試料 2 - 1 C の表面（酸化皮膜層表面）に対し、図 1 2 ( b ) に示される、ケイ酸塩処理された試料 2 - 1 の表面（薄膜層表面）は、高い吸着力を示していることがわかる。なお、本例では、試料 2 - 1 C の表面の平均吸着力は、0. 4 7 n N であった。また、試料 2 - 1 の表面の平均吸着力は、2. 2 9 n N であった。この結果から、A l 元素が固溶したケイ酸塩ガラスの表面には、活性な O H 基が存在していることが確認された。なお、ケイ酸塩ガラス中に S i とは異な

る価数のA l 元素が固溶することで、A l<sup>+</sup>、O<sup>-</sup>が生じる。これらもOH基と同様のイオン性の活性部位としてイオン性反応を生じることが可能なものである。

[0082] また、図12(b)に示されるように、A l 元素が固溶したケイ酸塩ガラスの表面に、吸着力が高い領域に比べて吸着力が小さい領域（図中のB部分）が確認された。この吸着力小領域に存在する元素をTEM-EDSにより調査したところ、C a 元素が確認された。なお、このC a 成分は、本例で用いたケイ酸塩処理に用いた原料中に含まれていたものと考えられる。上記の結果から、C a 元素が過度にケイ酸塩ガラス中に固溶されると、OH基がない、あるいは、OH基が失活した領域が多く発生し、樹脂接着層との接合強度を低下させるおそれがある。樹脂接着層を結合させる前のケイ酸塩ガラス表面の活性点数を向上させやすくするなどの観点から、薄膜層におけるC a 含有量は20質量%以下とするのがよい。

[0083] <実験例4>

薄膜層と樹脂接着層と間の界面反応機構を調査するため、以下の実験を行った。

[0084] 実験例2における試料2-1の作製時と同様のケイ酸塩処理にて、S i ウェハ表面のA l 蒸着膜の表面に薄膜層を形成した。薄膜層の表面に、上述したエポキシ樹脂材料の主剤であるB P A D G Eを塗布し、135℃で10分間保持した後、155℃で20分間保持するという加熱条件で加熱した後、テトラヒドロフラン（T H F）にて洗浄した。これにより、試料4-1（薄膜層／B P A D G E）を得た。また、薄膜層の表面に、上述したエポキシ樹脂材料の硬化剤であるD Y C Iを塗布し、135℃で10分間保持した後、155℃で20分間保持するという加熱条件で加熱した後、テトラヒドロフラン（T H F）にて洗浄した。これにより、試料4-2（薄膜層／D Y C I）を得た。また、S i ウェハ表面のA l 蒸着膜の表面に薄膜層を形成しただけのものを、試料4-3（薄膜層）とした。

[0085] S i ウェハ表面のA l 蒸着膜にB P A D G Eを塗布した点以外は試料4-

1と同様にして、試料4-4 (Al/BPADGE)を得た。また、Siウエハ表面のAl蒸着膜にDYCIを塗布した点以外は試料4-2と同様にして、試料4-5 (Al/DYCI)を得た。また、Siウエハ表面にAl蒸着膜を形成しただけのものを、試料4-6 (Al)とした。

[0086] 各試料について、ATR法によるFT-IR測定により、FT-IRスペクトルを測定した。その結果を、図13に示す。

[0087] 図13 (b) に示されるように、試料4-1 (薄膜層/BPADGE)、試料4-2 (薄膜層/DYCI)、および、試料4-3 (薄膜層)のFT-IRスペクトルを比較すると、試料4-1 (薄膜層/BPADGE)のFT-IRスペクトルでは、波数が $1000\text{ cm}^{-1}$ の前後に樹脂残渣ピークが見られた。実験例3におけるケイ酸塩ガラスの表面状態を考慮すると、この結果から、樹脂接着層材料としてエポキシ樹脂材料を用いた場合には、図4に示したように、エポキシ樹脂材料の主剤と薄膜層とが主に反応していると考えられる。具体的には、エポキシ樹脂材料の主剤には、第1薄膜層表面にあるAl<sup>-</sup>、O<sup>-</sup>、OH基等の活性部位と反応する官能基としてエポキシ基が含まれる。そのため、主剤のエポキシ基が、第1薄膜層表面のAl<sup>-</sup>、O<sup>-</sup>とイオン性反応をし、これによりイオン結合が形成される。また、エポキシ基が、第1薄膜層表面のOH基と化学反応し、これにより共有結合が形成される。

[0088] <実験例5>

実験例1と同様にして、薄膜層がある場合とない場合における2枚のアルミニウム基材の基材面同士の間隙の大きさを変更することにより、樹脂接着層の厚みが異なる複数の試料を作製し、樹脂接着層の厚みと初期の引張りせん断強度との関係を求めた。その結果を図14に示す。図14に示されるように、薄膜層を形成した試料における引張りせん断強度は、薄膜層を形成しなかった試料における初期の引張りせん断強度を上回っていることがわかる。図14では、アルミニウム基材間の樹脂接着層の厚みが $1000\text{ }\mu\text{m}$  (=1mm)以下までとされているが、アルミニウム基材間の樹脂接着層の厚み

が2 mm以下でも、同様の傾向が見られた。なお、図示はしないが、85℃湿度85%にて1000 hの条件で試料を耐久評価した後に引張りせん断強度を測定したところ、アルミニウム基材間の樹脂接着層の厚みが10 mm以下で、薄膜層を形成した試料における耐久後の引張りせん断強が、薄膜層を形成しなかった試料における耐久後の引張りせん断強度を上回った。

[0089] また、図14によれば、アルミニウム基材間の樹脂接着層の厚みが1000  $\mu$ m以下になるにつれ、初期の引張りせん断強度が高くなる傾向があることがわかる。とりわけ、アルミニウム基材間の樹脂接着層の厚みが400  $\mu$ m以下になると、初期の引張りせん断強度の向上効果が大きくなることわかる。

[0090] <実験例6>

アルミニウム合金製の配管および配管用の継手部材の接合に、本開示の接合構造体を適用した場合について評価した。具体的には、図15に示される形状を有する、A3003系アルミニウム合金からなる配管91と、A3003系アルミニウム合金からなる継手部材91とを準備した。なお、準備した配管91および継手部材92は、脱脂処理されている。

[0091] 次いで、図15(a)に示さるよう、配管および継手部材を、所定のpH、液温70℃、ケイ酸ナトリウム濃度0.2 mol/Lのケイ酸ナトリウム水溶液2中に1分間浸漬した。なお、ケイ酸ナトリウム水溶液2のpHは、10以上14以下の範囲内とした。なお、上記浸漬中、攪拌は行っていない。上記浸漬後、配管91および継手部材92を純水で洗浄した。次いで、図15(b)に示されるよう、継手部材92の孔内壁表面と、配管91端部表面の継手部材92を接合する部分とにシリコーン樹脂材料を塗布した後、配管91端部に継手部材92を取り付けた。次いで、これを加熱し、135℃で5分間保持した後、さらに加熱温度を上げ、180℃で20分間保持した後、自然冷却させた。以上により、図15(c)に示されるよう、配管91端部に継手部材92を接合した継手付き配管90からなる複数の試料を作製した。

[0092] 得られた各継手付き配管試料について、継手部材にオイル配管を接続し、オイル圧力を上げることにより破断圧力を求めるという方法にて耐圧試験を行った。その結果を、図16に示す。図16に示されるように、本開示の接合構造体を適用することにより、高い耐圧強度を有する継手付き配管が得られた。また、ケイ酸塩溶液のpHが大きくなるにつれて耐圧強度が増加する傾向が見られた。これは、酸化皮膜層からケイ酸塩溶液中へのAlの溶解が促進されるとともに、析出するケイ酸塩ガラスへのAl元素の固溶が促進されたためであると考えられる。

[0093] <実験例7>

酸化皮膜層付きのアルミニウム基材の表面をアルカリ性のケイ酸塩溶液にて処理し、エポキシ樹脂材料を塗布した試料7-1と、上記ケイ酸塩溶液による処理をすることなく、酸化皮膜層付きのアルミニウム基材の表面にエポキシ樹脂材料を塗布した試料7-1Cを準備した。なお、用いたエポキシ樹脂材料の硬化開始温度は、145℃である。これら各試料について、示差走査熱量測定(DSC)を行った。その結果を図17および図18に示す。

[0094] 図17および図18に示されるように、試料7-1は、エポキシ樹脂材料の硬化開始温度の145℃よりも低い135℃で発熱反応が生じていることが確認された。この結果から、薄膜層と樹脂接着材料との界面反応温度は、樹脂接着材料の硬化反応温度よりも低いことがわかる。したがって、薄膜層と樹脂接着材料との界面反応を先に生じさせた後、さらに加熱温度を上げて樹脂接着材料を硬化させることで、樹脂接着層の過熱による熱劣化を抑制することが可能になるといえる。

[0095] <実験例8>

実験例1の試験片1-1の作製と同様にして、複数の試験片を作製した。但し、本例では、ケイ酸塩溶液としてのケイ酸ナトリウム水溶液におけるケイ酸ナトリウム濃度は0.4mol/L、pHは12.7に固定した。また、ケイ酸ナトリウム水溶液の液温、ケイ酸ナトリウム水溶液への浸漬時間を変化させた。そして、実験例1と同様の引張りせん断試験を行った。本例で

は、引張りせん断強度が $2000\text{ N/cm}^2$ 以上であった場合を「○」とし、引張りせん断強度が $2000\text{ N/cm}^2$ 未満であった場合を「×」とした。その結果を、図19に示す。

[0096] 図19に示されるように、ケイ酸塩溶液との接触時間を15秒以上とすることにより、 $2000\text{ N/cm}^2$ 以上の接合強度が得られることがわかる。また、ケイ酸塩溶液の温度を $35^\circ\text{C}$ 以上とすることにより、 $2000\text{ N/cm}^2$ 以上の接合強度が得られることがわかる。

[0097] 本開示は、上記各実施形態、各実験例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。また、各実施形態、各実験例に示される各構成は、それぞれ任意に組み合わせることができる。すなわち、本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は、当該実施形態や構造等に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

[0098] また、上記接合構造体は、例えば、配管と配管部材（例えば、継手部材、固定部材等）との接合、配管同士の接合、部材表面の樹脂コート、部材表面に形成した封止材（樹脂接着層を封止材として利用）、熱交換器の部材同士の接合、熱交換器と配管との接合等の熱交換器と熱交換器周辺の部品との接合などに種々適用することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第1基材（111）と、  
                  上記第1基材の表面に形成された第1薄膜層（112）と、  
                  上記第1薄膜層の表面に結合した樹脂接着層（10）と、を有しており、  
                  上記第1薄膜層は、Siとは異なる価数を有する金属元素が固溶したケイ酸塩ガラスより構成されており、  
                  上記樹脂接着層は、イオン重合に由来する構造部位を含む樹脂、または、脱水縮合可能な樹脂を含む、接合構造体（1）。
- [請求項2]           上記金属元素は、Alを含む、請求項1に記載の接合構造体。
- [請求項3]           上記第1薄膜層におけるCa含有量が、20質量%以下である、請求項1または2に記載の接合構造体。
- [請求項4]           上記第1薄膜層の膜厚が2nm以上25nm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の接合構造体。
- [請求項5]           さらに、アルミニウムまたはアルミニウム合金より構成された第2基材（121）と、  
                  上記第2基材の表面に形成された第2薄膜層（122）と、を有しており、  
                  上記第2薄膜層は、上記ケイ酸塩ガラスより構成されており、  
                  上記樹脂接着層は、上記第2薄膜層の表面にも結合している、請求項1～4のいずれか1項に記載の接合構造体。
- [請求項6]           上記樹脂接着層の厚みは、10mm以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の接合構造体。
- [請求項7]           上記樹脂接着層の厚みは、2mm以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の接合構造体。
- [請求項8]           表面に $Al_2O_3$ からなる酸化皮膜層が形成されたアルミニウムまたはアルミニウム合金よりなる第1基材（111）をアルカリ性のケ

イ酸塩溶液に接触させ、上記酸化皮膜層を、Siとは異なる価数を有する金属元素が固溶したケイ酸塩ガラスよりなる第1薄膜層（112）に変換することにより、表面に上記第1薄膜層が形成された上記アルミニウムまたは上記アルミニウム合金よりなる上記第1基材を準備する準備工程と、

上記第1基材における上記第1薄膜層、硬化によってイオン重合に由来する構造部位を含む樹脂または脱水縮合可能な樹脂となる樹脂接着材料より形成された樹脂接着材料層が順に積層された積層体を得る積層工程と、

上記積層体を加熱し、上記第1薄膜層と上記樹脂接着材料層との界面で化学反応を生じさせた後、さらに加熱温度を上げて上記樹脂接着材料層を硬化させ、上記第1薄膜層の表面に結合した樹脂接着層（10）を形成する接着工程と、

を有する、接合構造体の製造方法。

[請求項9]       上記ケイ酸塩溶液のケイ酸塩濃度が、 $0.1\text{ mol/L}$ 以上 $1.5\text{ mol/L}$ 以下である、請求項8に記載の接合構造体の製造方法。

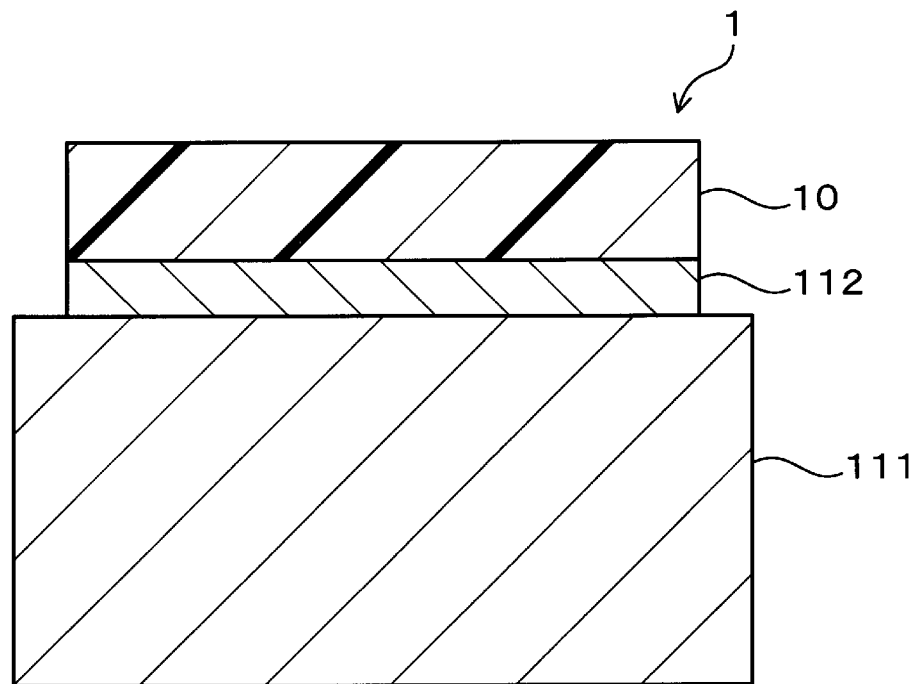
[請求項10]       上記ケイ酸塩溶液のpHは、10以上14以下である、請求項8または9に記載の接合構造体の製造方法。

[請求項11]       上記ケイ酸塩溶液の温度は、 $35^{\circ}\text{C}$ 以上である、請求項8～10のいずれか1項に記載の接合構造体の製造方法。

[請求項12]       上記ケイ酸塩溶液との接触時間が、15秒以上である、請求項8～11のいずれか1項に記載の接合構造体の製造方法。

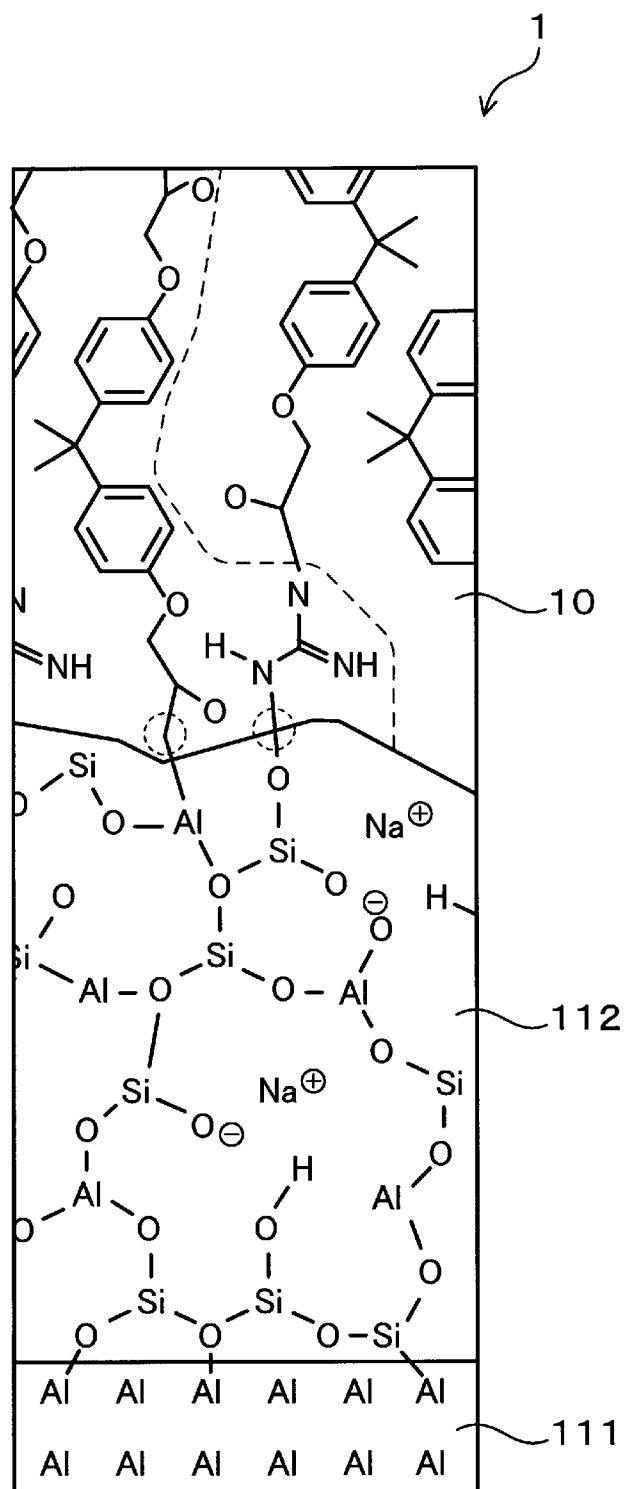
[図1]

(図1)



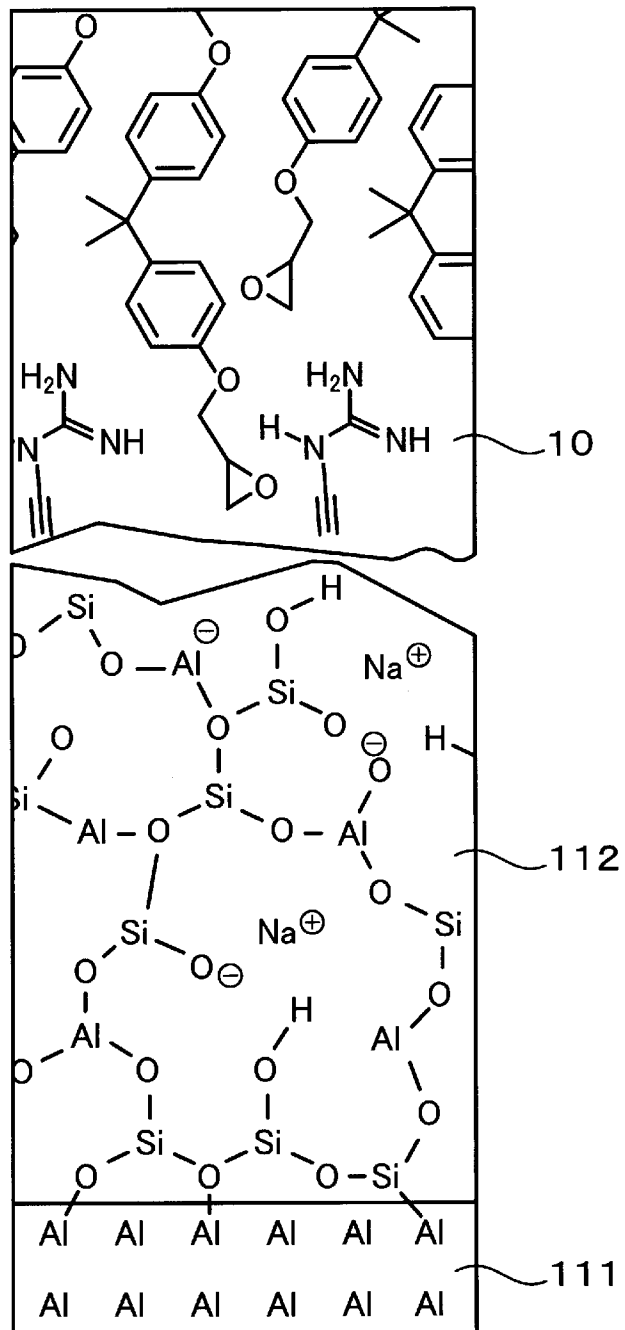
[図2]

(図2)



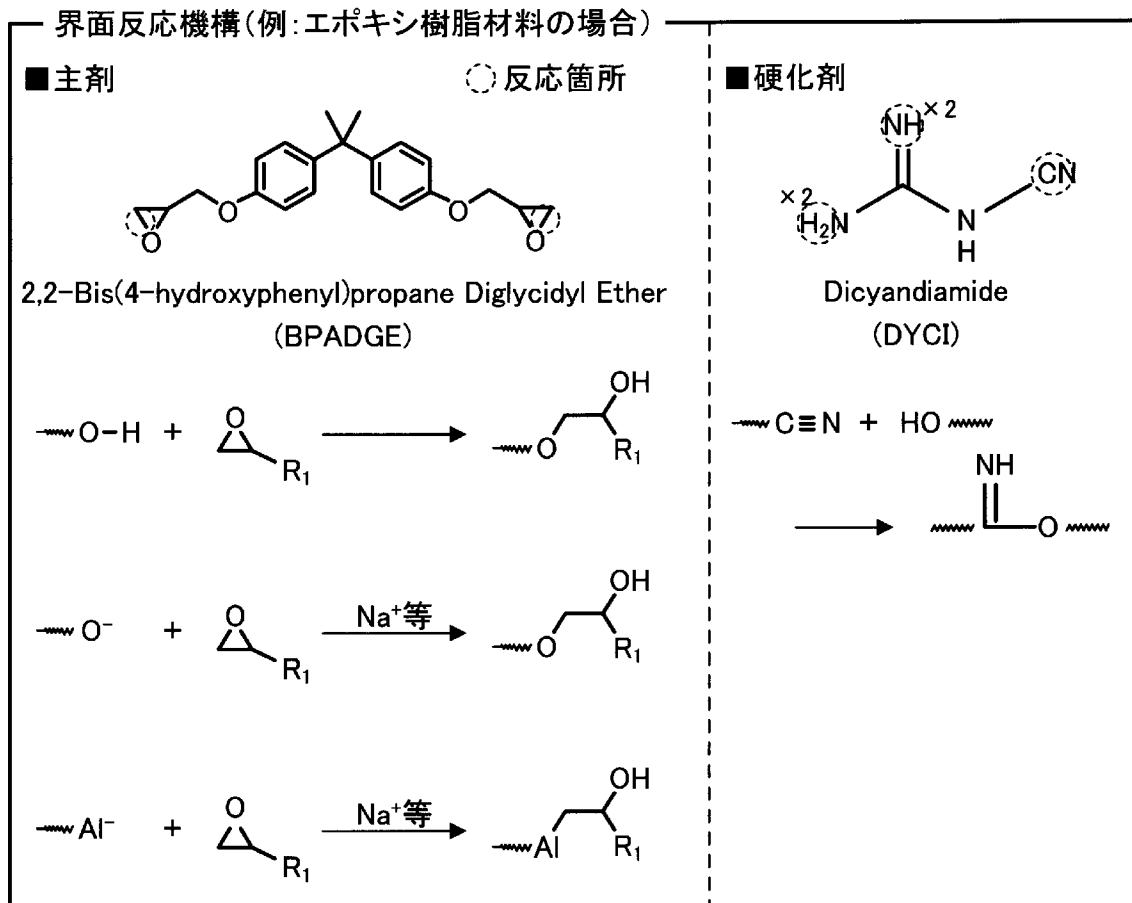
[図3]

(図 3)

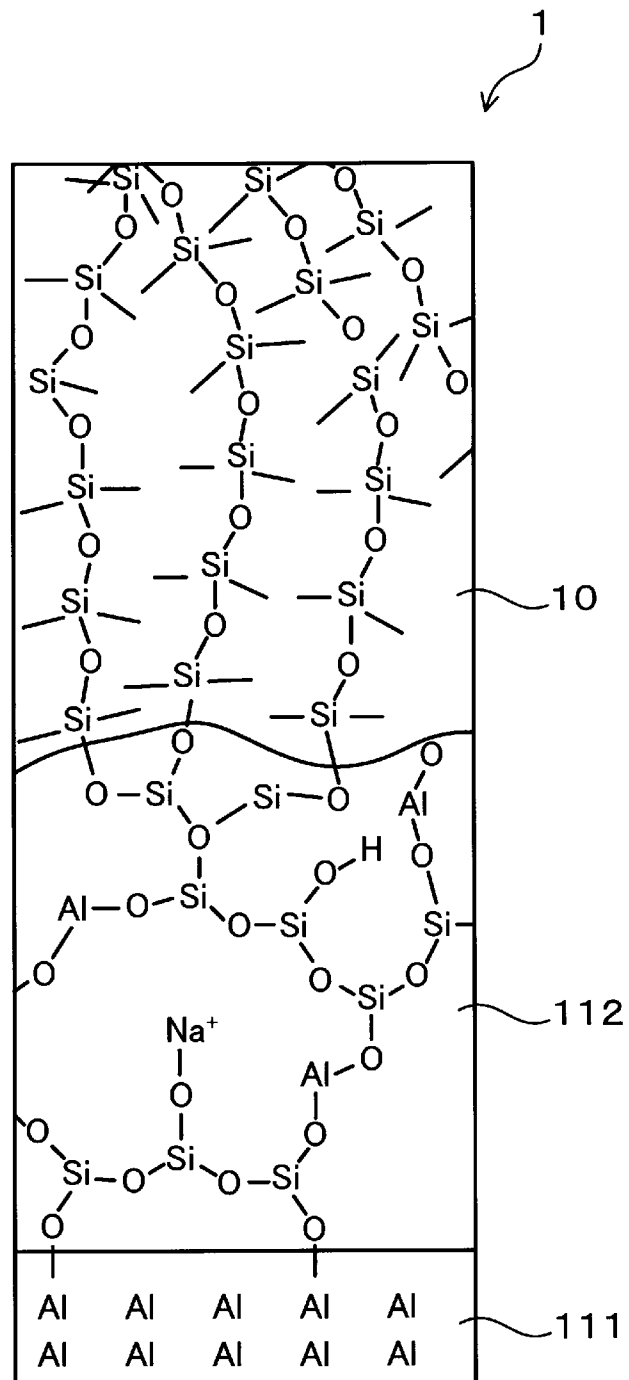


[図4]

(図 4)

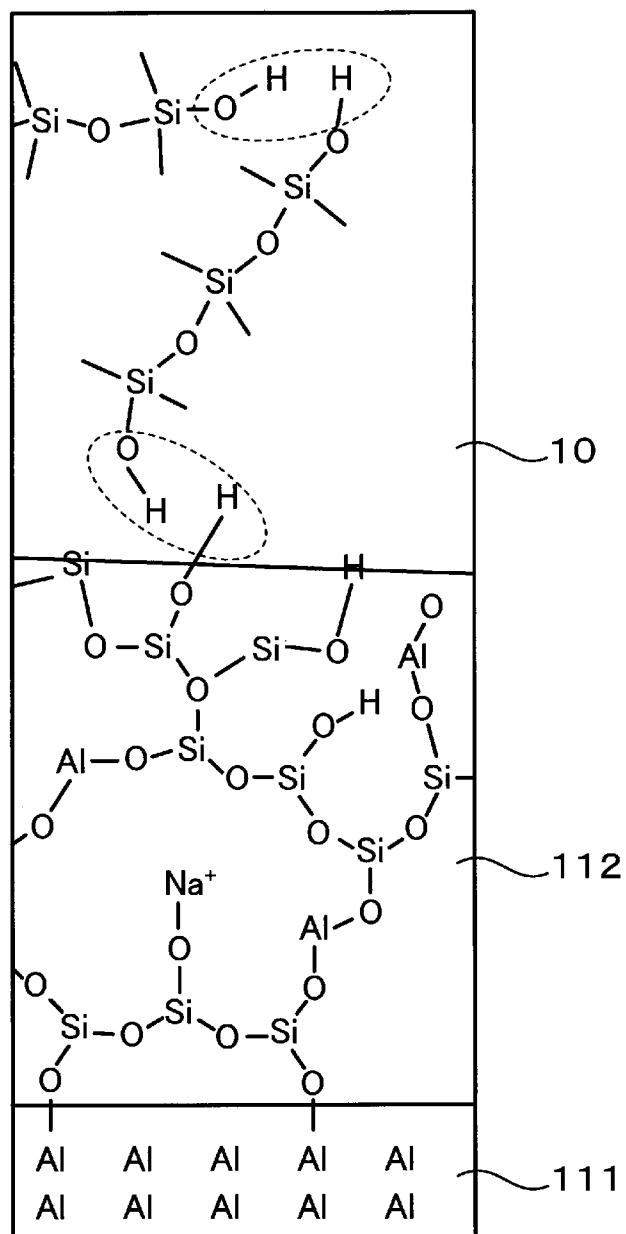


(図 5)



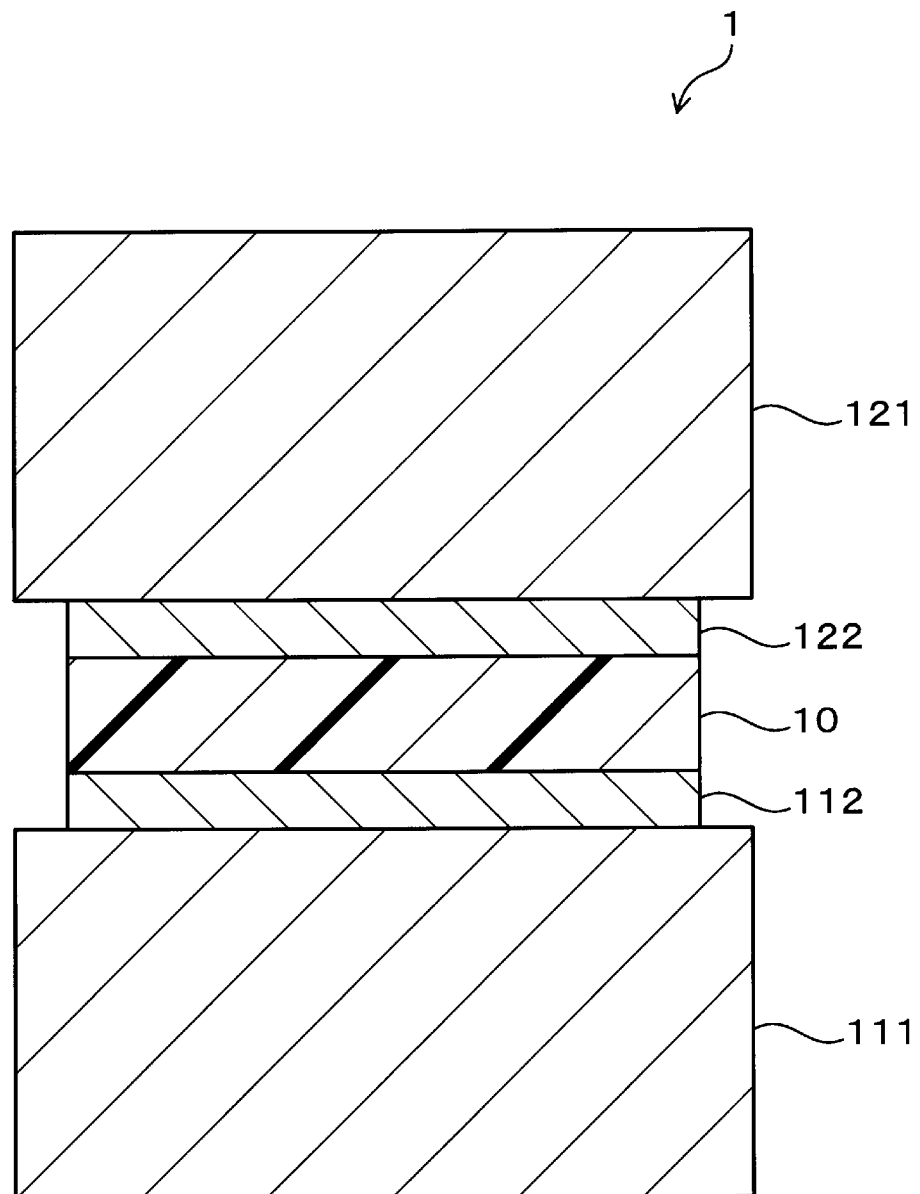
[図6]

(図 6)



[図7]

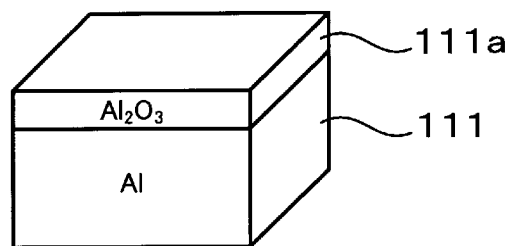
(図7)



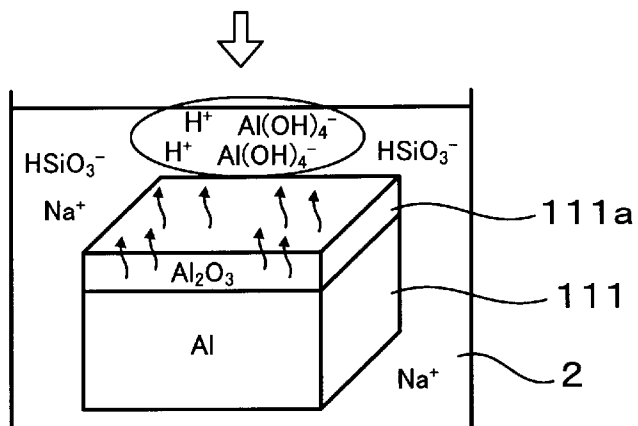
[図8]

(図8)

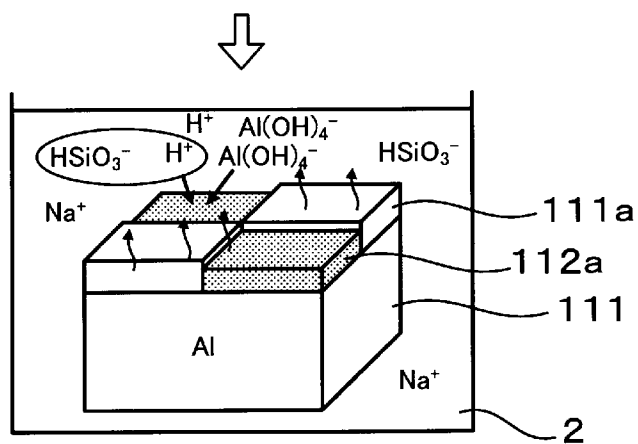
(a)



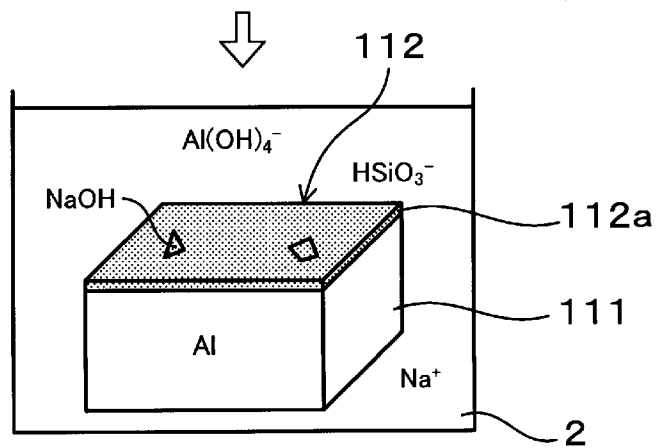
(b)



(c)



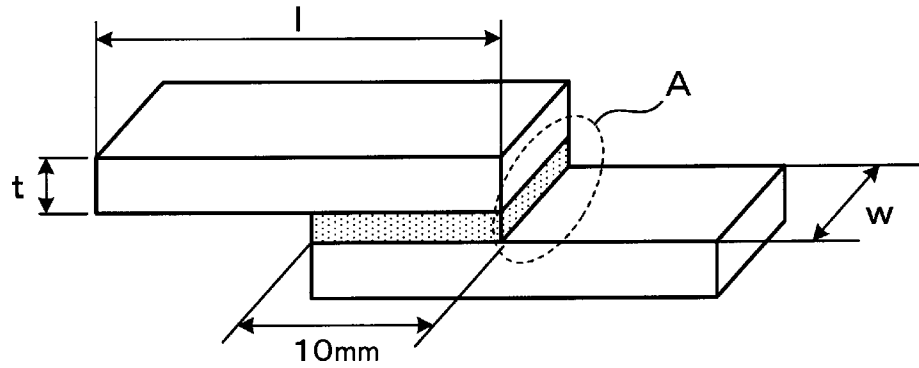
(d)



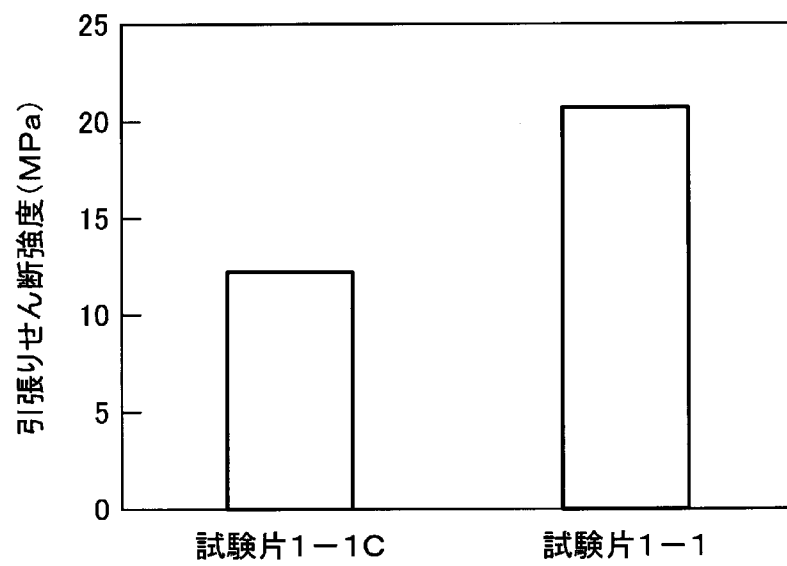
[図9]

(図 9)

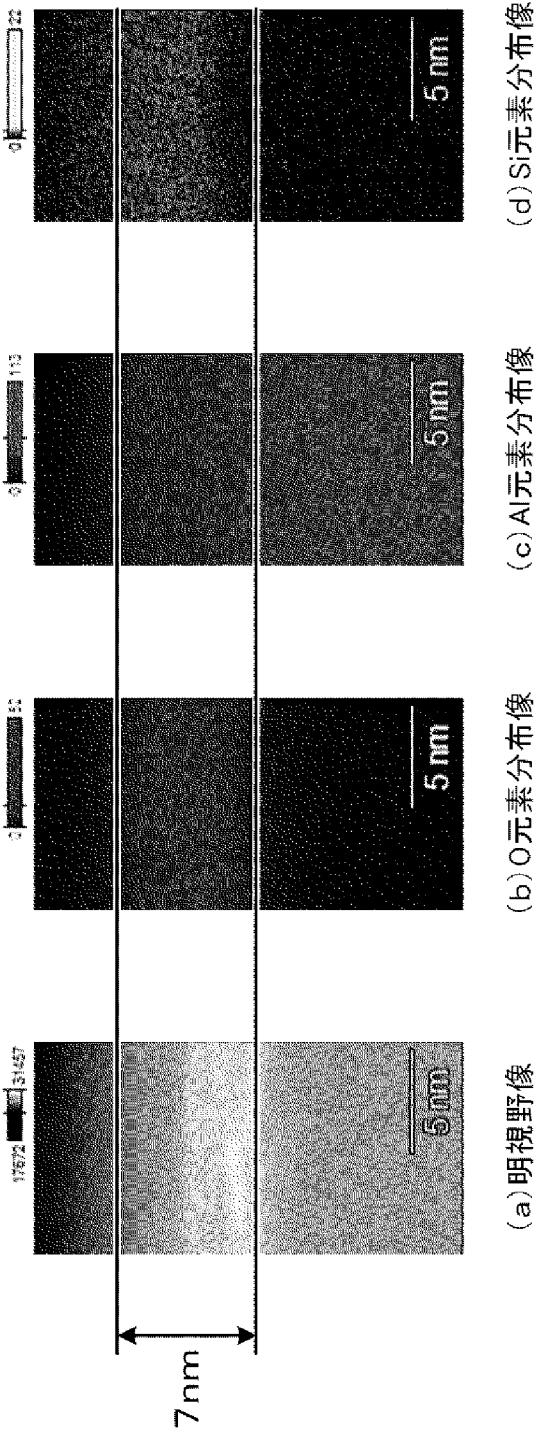
(a)



(b)

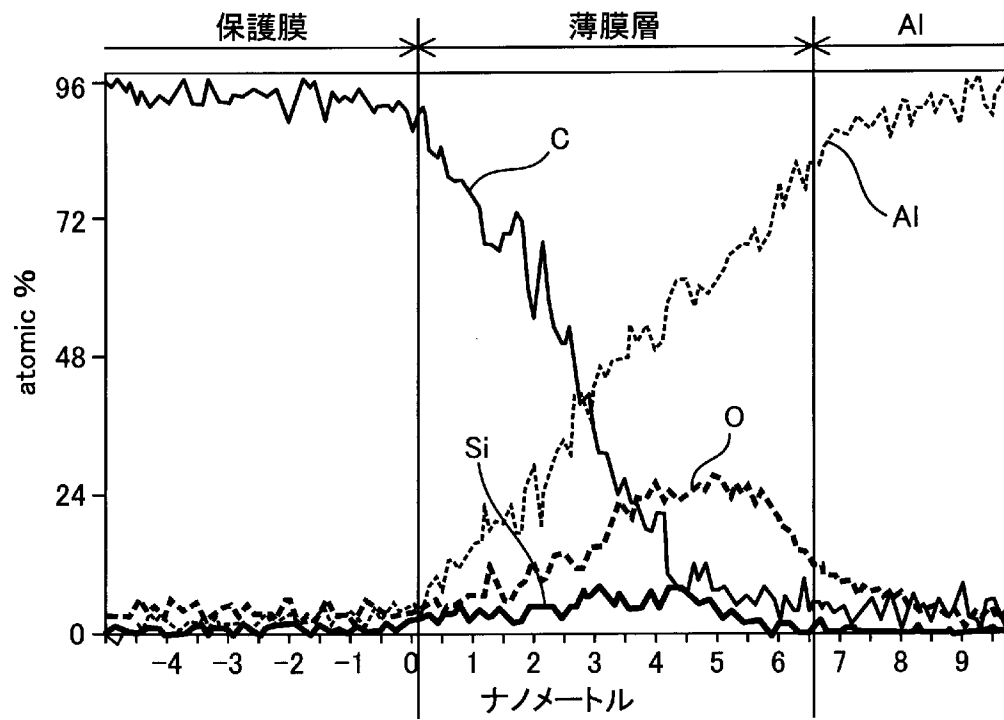


[図10]  
(図 1 0)



[図11]

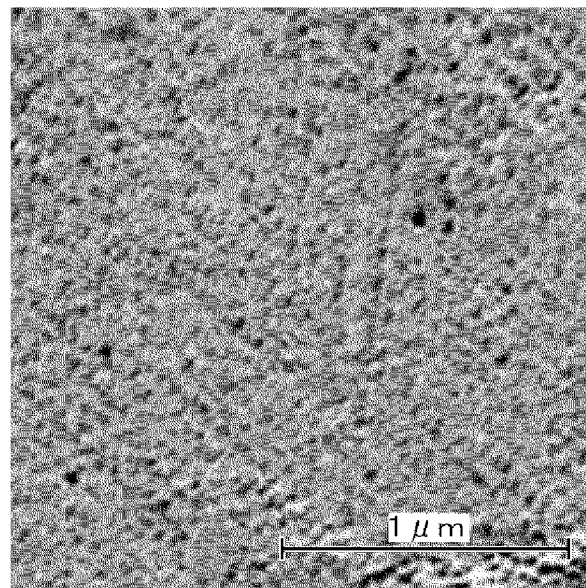
(図 1 1)



[図12]

(図12)

(a)

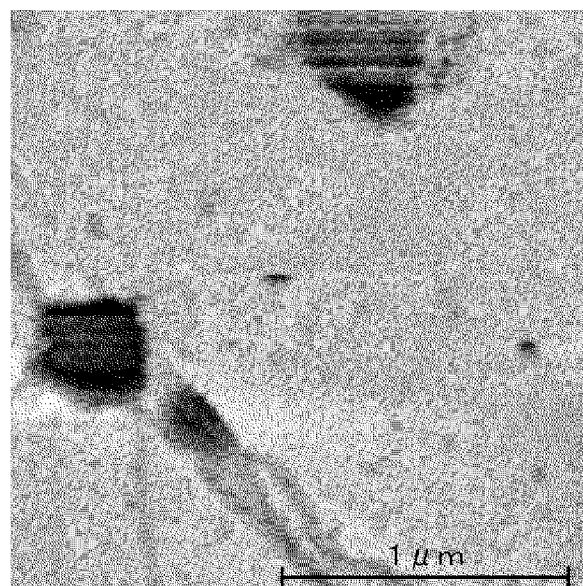


吸着力像

吸着大

吸着小

(b)



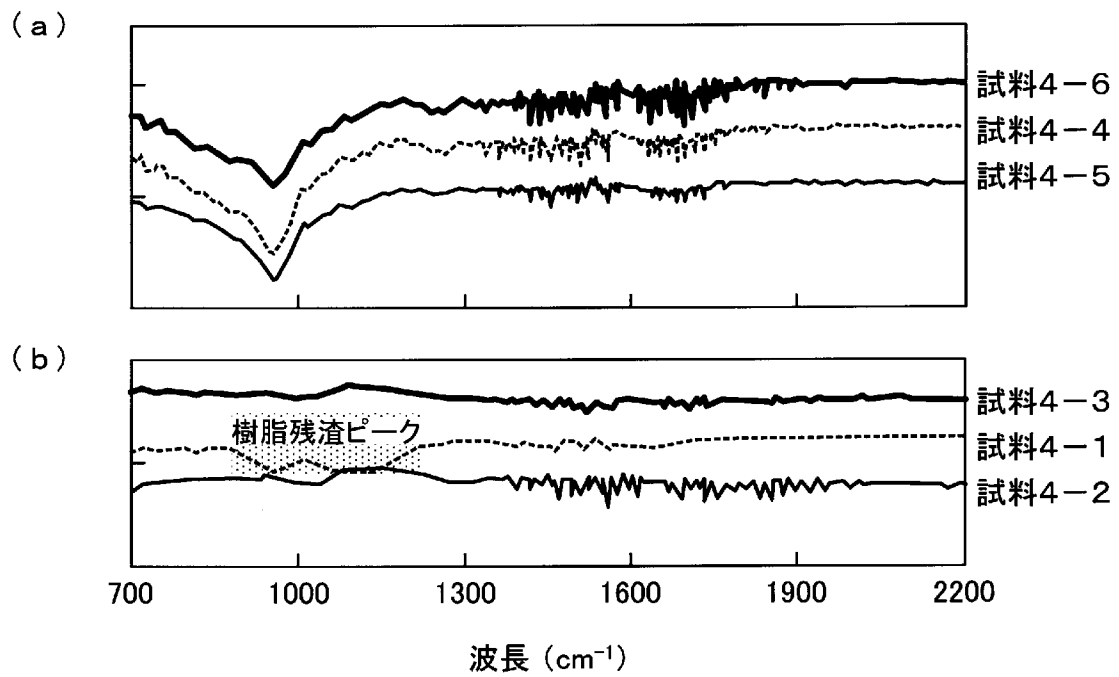
吸着力像

吸着大

吸着小

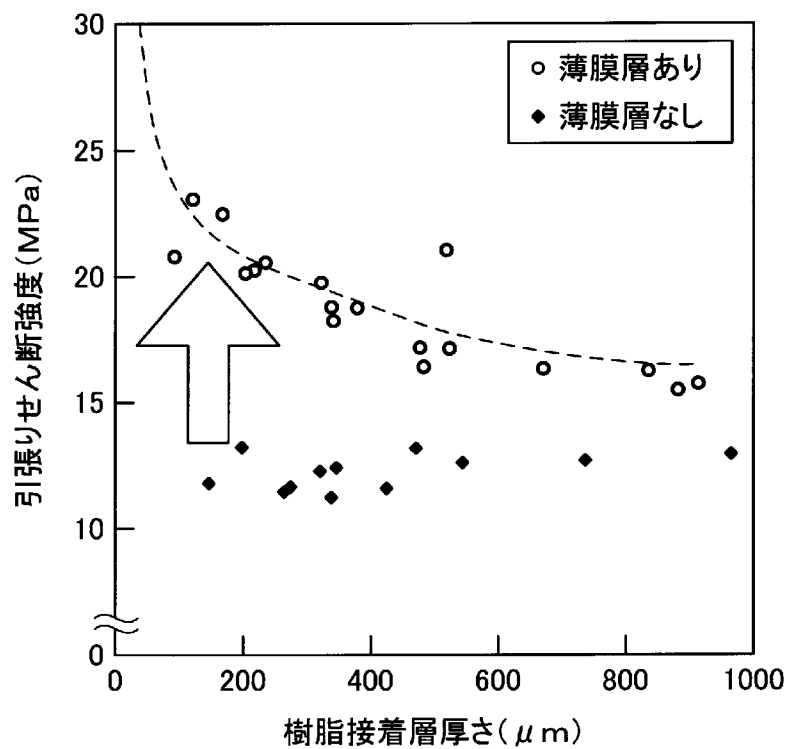
[図13]

(図 1 3)



[図14]

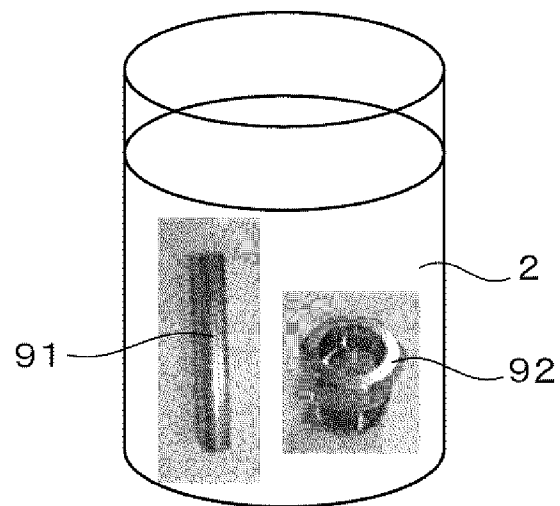
(図 1 4)



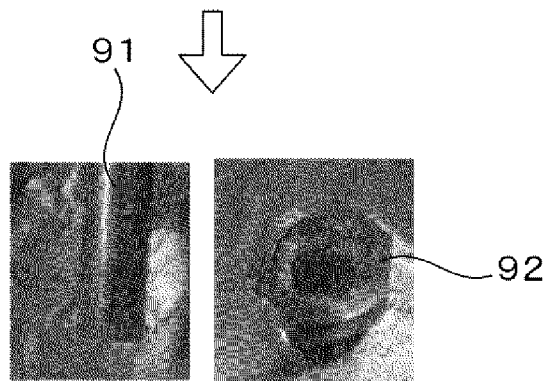
[図15]

(図15)

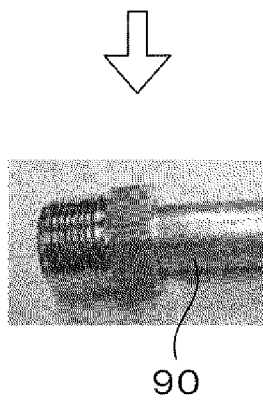
(a)



(b)

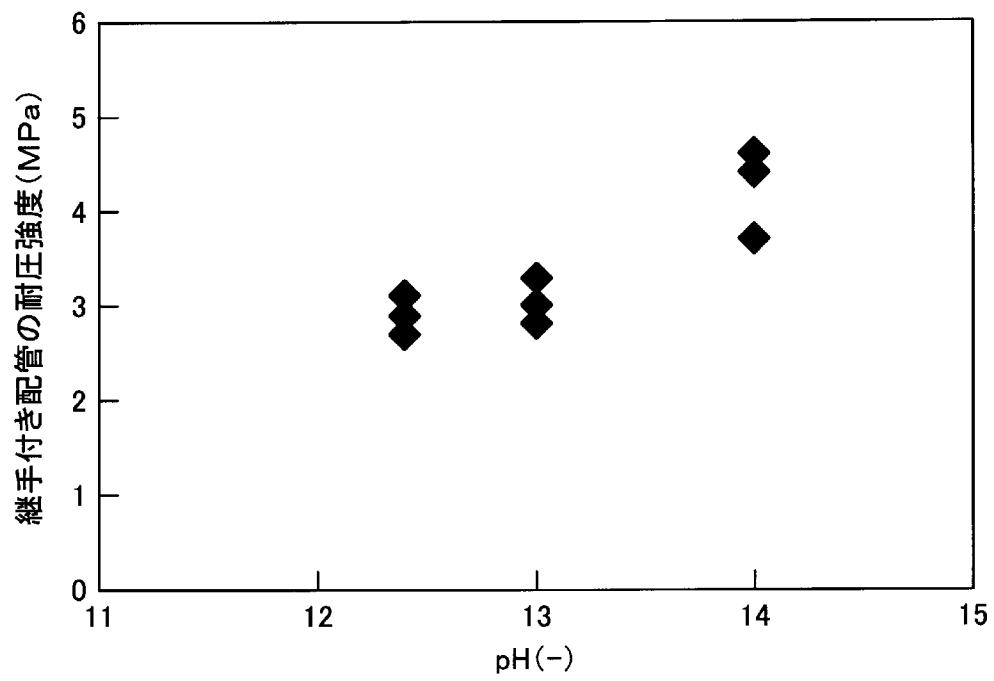


(c)



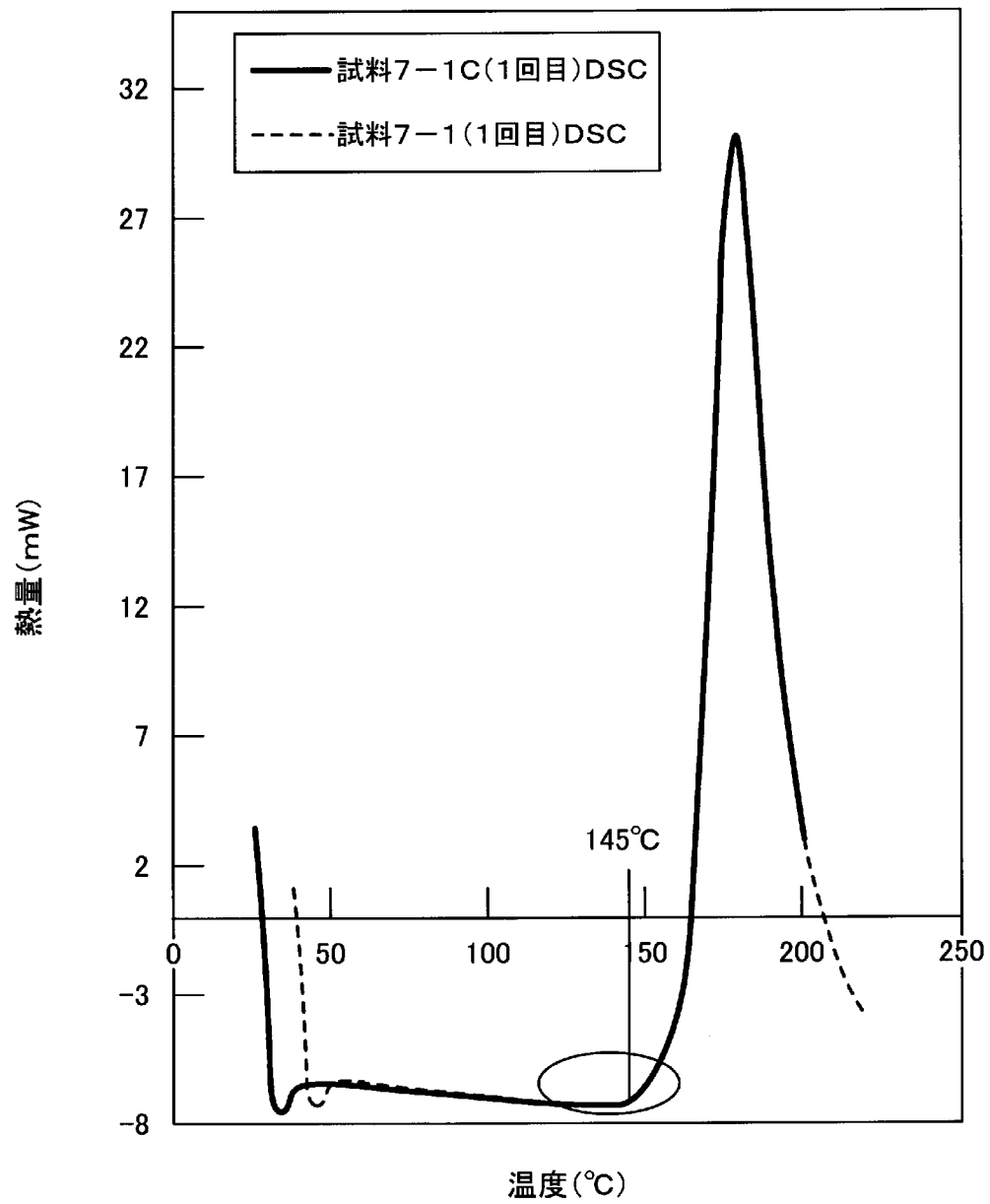
[図16]

(図 16)



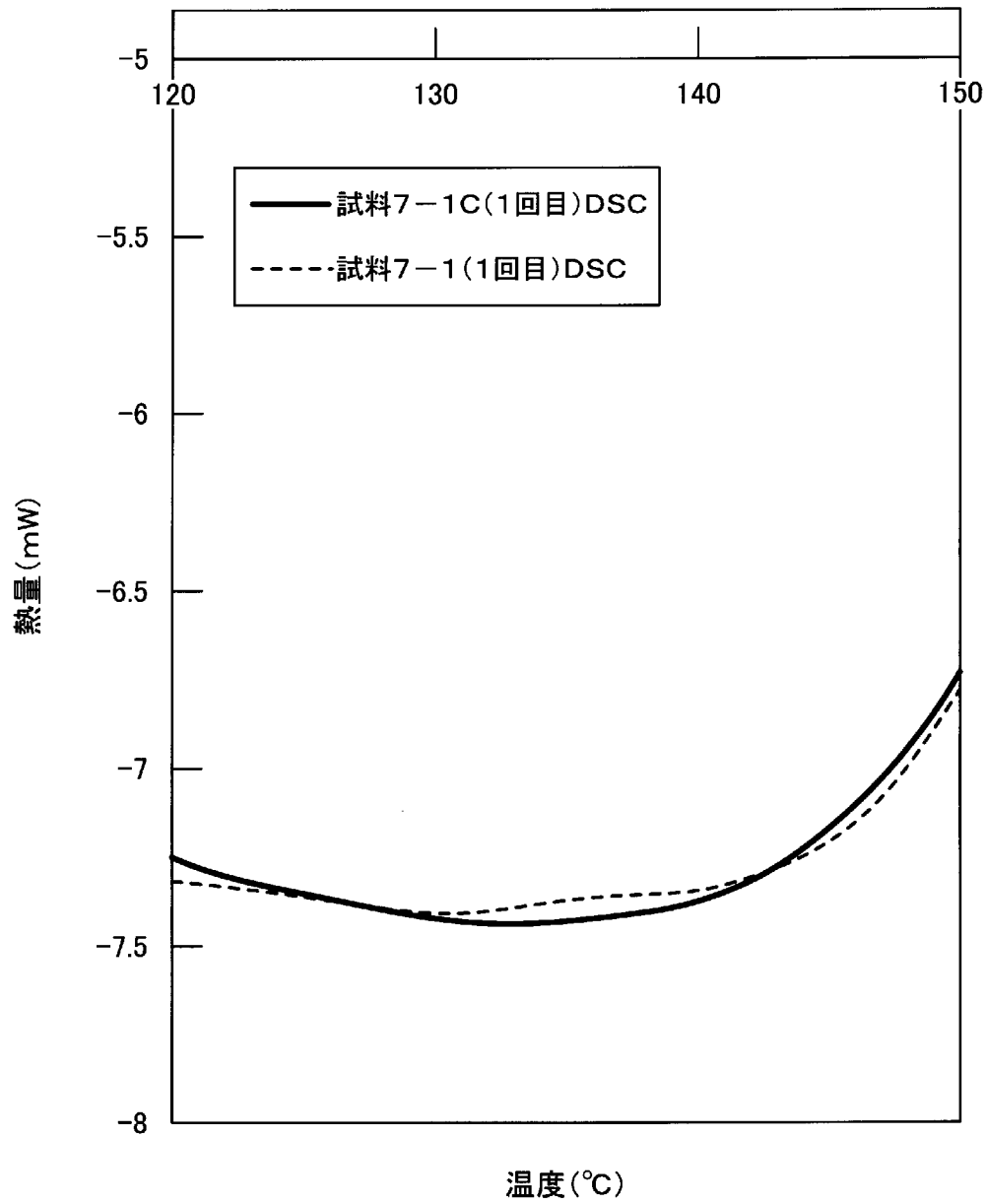
[図17]

(図 17)



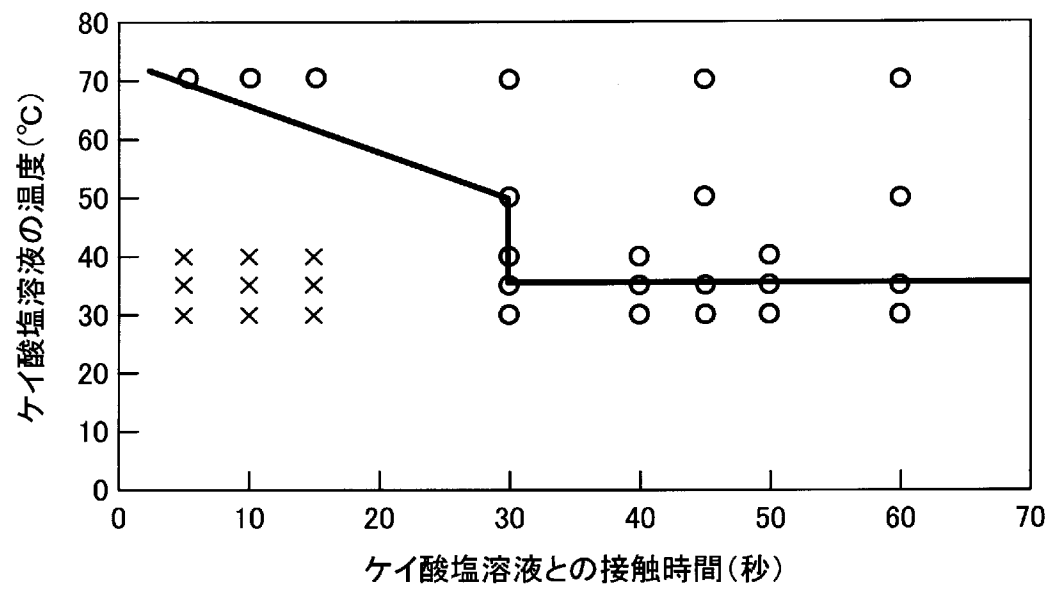
[図18]

(図 18)



[図19]

(図 19)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043575

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B15/04 (2006.01) i, B32B15/08 (2006.01) i, B32B15/20 (2006.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, C23C22/66 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B32B15/04, B32B15/08, B32B15/20, B32B27/00, C23C22/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2017-203213 A (KOBE STEEL, LTD.) 16 November 2017, claims, paragraphs [0047], [0049], [0062], [0065], [0098], [0122]<br>& WO 2017/195808 A1 | 1-12                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
04.12.2019

Date of mailing of the international search report  
07.01.2020

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043575

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2017-203208 A (KOBE STEEL, LTD.) 16 November 2017, claims, paragraphs [0039], [0040], [0045], [0050], [0053], [0057], [0065], [0093] & US 2018/0216235 A1, claims, paragraphs [0046]-[0048], [0055], [0063], [0066], [0067], [0072], [0114]-[0116] & WO 2017/006805 A1 & CN 107849697 A | 1-12                  |
| A         | JP 2016-89261 A (KOBE STEEL, LTD.) 23 May 2016, entire text & US 2017/0334171 A1 & WO 2016/076344 A1 & EP 3219828 A1 & KR 10-2017-0060103 A & CN 107075691 A                                                                                                                               | 1-12                  |
| A         | WO 2018/207685 A1 (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD.) 15 November 2018, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                              | 1-12                  |
| A         | JP 50-158534 A (HONNY CHEMICALS CO., LTD.) 22 December 1975, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                    | 1-12                  |
| A         | JP 63-67136 A (SUMITOMO ALUMINIUM KK) 25 March 1988, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                            | 1-12                  |
| A         | JP 8-144064 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 04 June 1996, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                       | 1-12                  |
| A         | JP 2004-18906 A (MITSUBISHI ALUM CO., LTD.) 22 January 2004, entire text (Family: none)                                                                                                                                                                                                    | 1-12                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B15/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C23C22/66(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B15/04, B32B15/08, B32B15/20, B32B27/00, C23C22/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                         | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2017-203213 A (株式会社神戸製鋼所) 2017.11.16,<br>特許請求の範囲、[0047], [0049], [0062], [0065],<br>[0098], [0122] & WO 2017/195808 A1 | 1-12           |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.12.2019

国際調査報告の発送日

07.01.2020

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

團野 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

5279

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                 | 関連する<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 2017-203208 A (株式会社神戸製鋼所) 2017. 11. 16,<br>特許請求の範囲、[0039] ~ [0040], [0045], [0050], [0053], [0057], [0065], [0093]<br>& US 2018/0216235 A1<br>Claims, [0046]-[0048], [0055], [0063], [0066]-[0067], [0072], [0114]-[0116] & WO 2017/006805 A1 & CN 107849697 A | 1-12           |
| A                     | JP 2016-89261 A (株式会社神戸製鋼所) 2016. 05. 23,<br>全文 & US 2017/0334171 A1 & WO 2016/076344 A1 & EP 3219828 A1<br>& KR 10-2017-0060103 A & CN 107075691 A                                                                                                               | 1-12           |
| A                     | WO 2018/207685 A1 (日本軽金属株式会社) 2018. 11. 15,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                       | 1-12           |
| A                     | JP 50-158534 A (ハニー化成株式会社) 1975. 12. 22,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                          | 1-12           |
| A                     | JP 63-67136 A (住友アルミニウム株式会社) 1988. 03. 25,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                        | 1-12           |
| A                     | JP 8-144064 A (古河電気工業株式会社) 1996. 06. 04,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                          | 1-12           |
| A                     | JP 2004-18906 A (三菱アルミニウム株式会社) 2004. 01. 22,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                      | 1-12           |