(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/148533 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 37/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057486

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)

(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 2013-056631 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 泉 有仁枝 (IZUMI, Yunie); 〒4678530 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 Aichi (JP). 小林 義政 (KOBAYASHI, Yoshimasa); 〒4678530 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 Aichi (JP). 森本 健司 (MORIMOTO, Kenji); 〒4678530 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 Aichi (JP). 川崎 真司 (KAWASAKI, Shinji); 〒4678530 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 Aichi (JP).

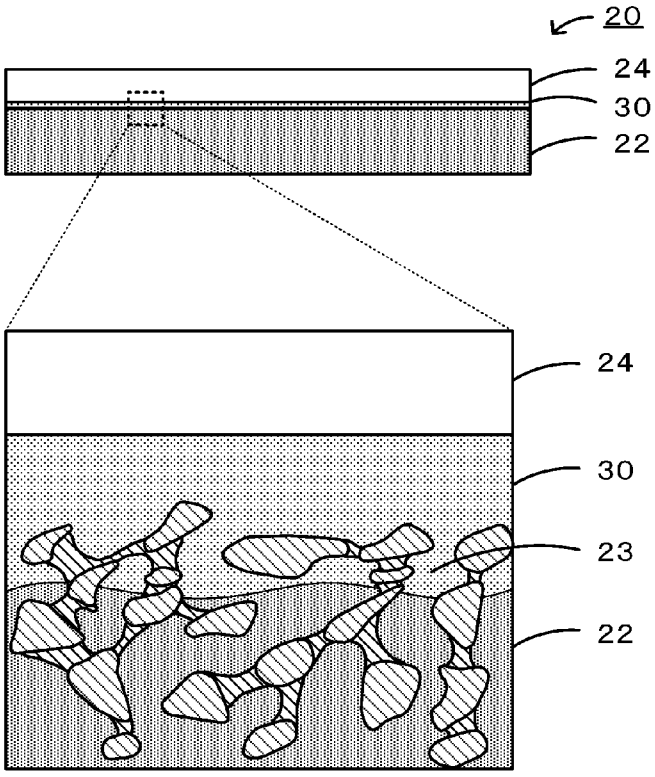
(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目１６番２６号ＳＣ伏見ビル Aichi (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: JOINED BODY, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : 接合体及びその製造方法



(57) **Abstract**: This joined body (20) is provided with: a first member (22) comprising a porous ceramic; a second member (24) comprising metal; and a joint part (30) which comprises a transition metal oxide ceramic, and which joins the first member (22) and the second member (24). Otherwise, this joined body may be provided with: a first member comprising a compact material; a second member comprising a compact material; and a joint part which comprises a transition metal oxide ceramic, and which joins the first member and the second member.

(57) 要約: 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、接合体は、緻密材からなる第１部材と、緻密材からなる第２部材と、第１部材と第２部材とを接合する遷移金属の酸化物セラミックスの接合部と、を備えているものとしてもよい。

WO 2014/148533 A1

(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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 接合体及びその製造方法

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気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]　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

[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いだし、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、

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、

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、酸化物セラミックスであるため、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、１μｍ以上３００μｍ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、５μｍ以上がより好ましく、１０μｍ以上が更に好ましい。また、この平均細孔径は、１００μｍ以下がより好ましく、５０μｍ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、コージェライト、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ことが好ましい。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10^6Ωｃｍ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10^6Ωｃｍ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ことが好ましい。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。

[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、$LaCrO_3$基材料や$BaTiO_3$基材料、$LaMnO_3$基材料、$LaCoO_3$基材料、$NaCo_2O_4$基材料、$Ca_3Co_4O_9$基材料、$LaNiO_3$基材料、$SrTiO_2$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、$LaMnO_3$基材料では、$(La_{0.9}Sr_{0.1})MnO_3$などである。

[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、Fe_2O_3や、ＮｉＯ、MnO_2、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なくてもよい。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は、３．０μｍ以下であることが好ましく、１．０μｍ以下であることがより好ましく、０．１μｍ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３０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。

[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０．５×１０$^{-6}$ｍ^{2}の部分を任意に選択し、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。

[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。

[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、Fe_2O_3／Ｆｅが２．１４、ＣｕＯ／Ｃｕが１．７７、Mn_2O_3／Ｍｎが２．２２、ＮｉＯ／Ｎｉが１．６２、ＭｇＯ／Ｍｇが０．７９、Al_2O_3／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}Ωｃｍ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}Ωｃｍ以下であることがより好ましく、10^{3}Ωｃｍ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}Ωｃｍ程度といえる。電気抵抗率は、直径２０ｍｍ角の直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、Al_2O_3多孔体では７．０ｐｐｍ／Ｋ、$LaCrO_3$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ＮＯｘ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。

[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］

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、コージェライト、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、を混合して坏土やスラリーを調整してもよい。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１μｍ以上３００μｍ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。

[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。

[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。

[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、可塑性の坏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℃以上１５００℃以下とすることができ、１４３０℃以上１４５０℃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１μｍ以上４０μｍ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、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。

[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。

[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] ［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。

[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。ＬａＣｒO_3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。

[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Fe_2O_3のいずれか）と、バインダーとしてのポリビニルブチラール樹脂（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。

[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] ［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TiO_2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SnO_2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Nb_2O_5を１０ｍｏｌ％添加したものとした。

[0047] ［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Li_2CO_3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Li_2CO_3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、接合部の主酸化物の金属原料をＦｅ粉末とし、第２化合物としてTiO_2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SnO_2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TiO_2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$LaCrO_3$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TiO_2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TiO_2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、接合材原料を平均粒径５μｍの酸化鉄（Fe_2O_3）粉末とした。実験例２０は、接合温度を２００℃とした以外は実験例１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 vol%		接合条件	
	材質	開気孔率 /vol%	材質	開気孔率 vol%	金属原料	第2化合物	添加量 mol%	3μm	35μm	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				
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_2O_5	10				
実験例8	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Cu	無し	0	100	0		
実験例9	Si結合SiC	40	Si結合SiC	40	Cu	Li_2CO_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_2CO_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_2O_3	無し	0	5μm−100vol%		800	大気
実験例20	Si結合SiC	40	SUS	<0.1	Fe			5μm−100vol%		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ＴｉO_2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Al_2O_3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ルレート樹脂を３３質量部添加した。実験例２５は、ポリメチルメタクリル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３μｍ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	開気孔率 体積%	CTE ppm/K	材質	開気孔率 体積%	CTE ppm/K	金属原料	第2化合物	添加量 mol%	3μm	35μm	温度 /℃	雰囲気
実験例21	Si結合SiC	40	4.6	SUS	<0.1	12	Fe	TiO_2	1	40	60	750	大気
実験例22	Si含浸SiC	<0.1	4.5	SUS	<0.1	12	Fe	TiO_2	1				
実験例23	Al_2O_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ＴｈｒｅｍｏＰｌｕｓ

ＥＶＯ）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線回折測定の条件は、ＣｕＫα線源、５０ｋＶ、３００ｍＡ、２θ＝２０～６０°とした。

[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－Ｐｒｏ０．５Ｊを使用した。微構造写真から、接合部の面積０．５×１０$^{-6}$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。

[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。

[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。

[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10^3Ωｃｍ

以下であるものを「Ａ」、１０^{3}Ωｃｍ以上１０^{5}Ωｃｍ未満であるものを「Ｂ」、１０^{5}Ωｃｍ以上１０^{6}Ωｃｍ未満であるものを「Ｃ」、１０^{6}Ωｃｍ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}Ωｃｍ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}Ωｃｍ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}Ωｃｍ以上１０^{5}Ωｃｍ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}Ωｃｍ以上１０^{6}Ωｃｍ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}Ωｃｍ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}Ωｃｍ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}Ωｃｍ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１μｍ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ことがわかった。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と考えられ、加熱使用による導電性の低下をより抑制できることがわかった。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/%	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４．０ｐｐｍ／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、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。

請求の範囲

[請求項1] 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、

を備えた接合体。

[請求項2] 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成分の他に、第２成分としてＬｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｇａ，Ｓｉ，Ｚｒ，Ｔｉ，Ｓｎ，Ｎｂ，Ｓｂ及びＴａのうち１以上を含有する、請求項１に記載の接合体。

[請求項3] 前記酸化物セラミックスは、前記第１成分としてＦｅを含有し、前記第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、請求項２に記載の接合体。

[請求項4] 前記酸化物セラミックスは、前記第１成分としてＣｕ及びＮｉのうち１以上を含有し、前記第２成分としてＬｉ，Ｎａ及びＫのうち１以上を含有する、請求項２に記載の接合体。

[請求項5] 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１～４のいずれか１項に記載の接合体。

[請求項6] 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が、３μｍ以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の接合体。

[請求項7] 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、請求項１～６のいずれか１項に記載の接合体。

[請求項8] 前記接合部は、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酸化物セラミックスである、請求項１～７のいずれか１項に記載の接合体。

[請求項9] 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、

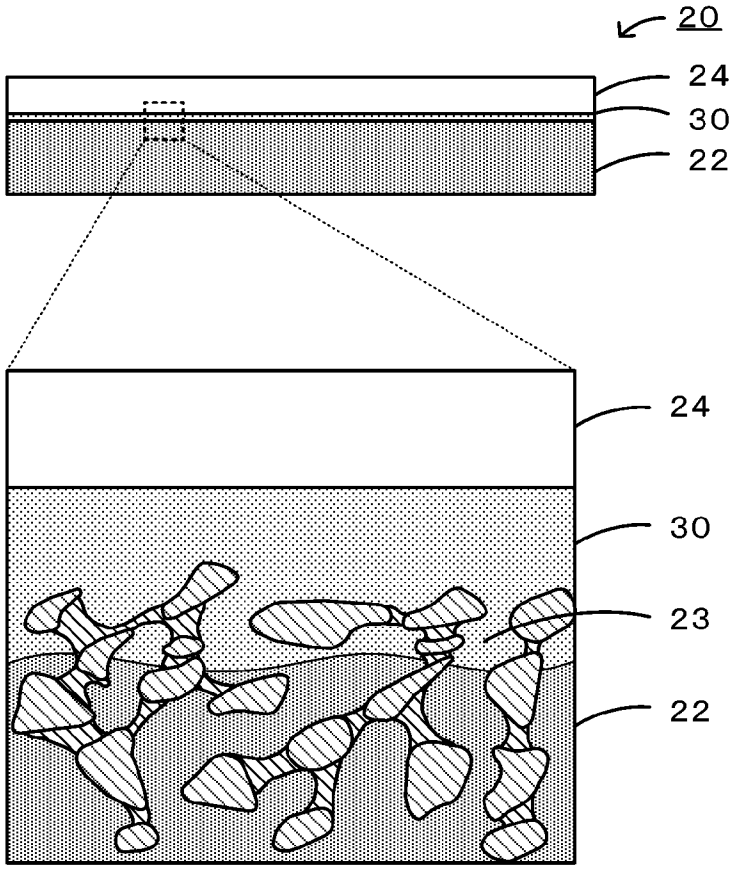
を含む接合体の製造方法。

[請求項10] 前記接合工程では、４００℃以上９００℃以下の範囲で前記積層体を焼成する、請求項９に記載の接合体の製造方法。

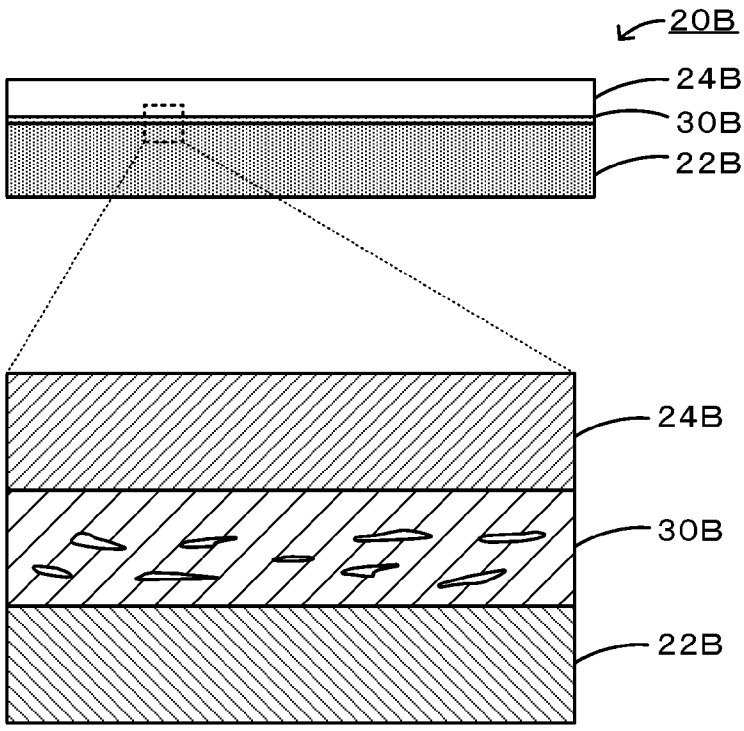
[請求項11] 前記接合工程では、主成分の金属である第１成分の他に、Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｇａ，Ｓｉ，Ｚｒ，Ｔｉ，Ｓｎ，Ｎｂ，Ｓｂ及びＴａのうち１以上の第２成分を含有する原料を前記第１部材と前記第２部材との間に配置する、請求項９又は１０に記載の接合体の製造方法。

[請求項12] 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、請求項９～１１のいずれか１項に記載の接合体の製造方法。

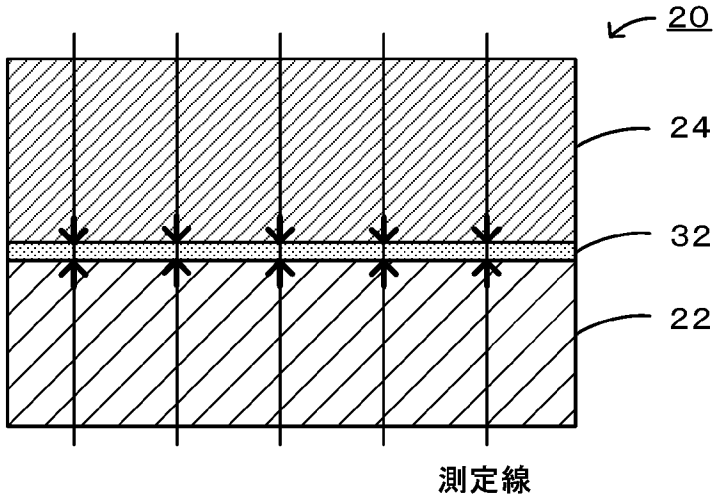
[図1]



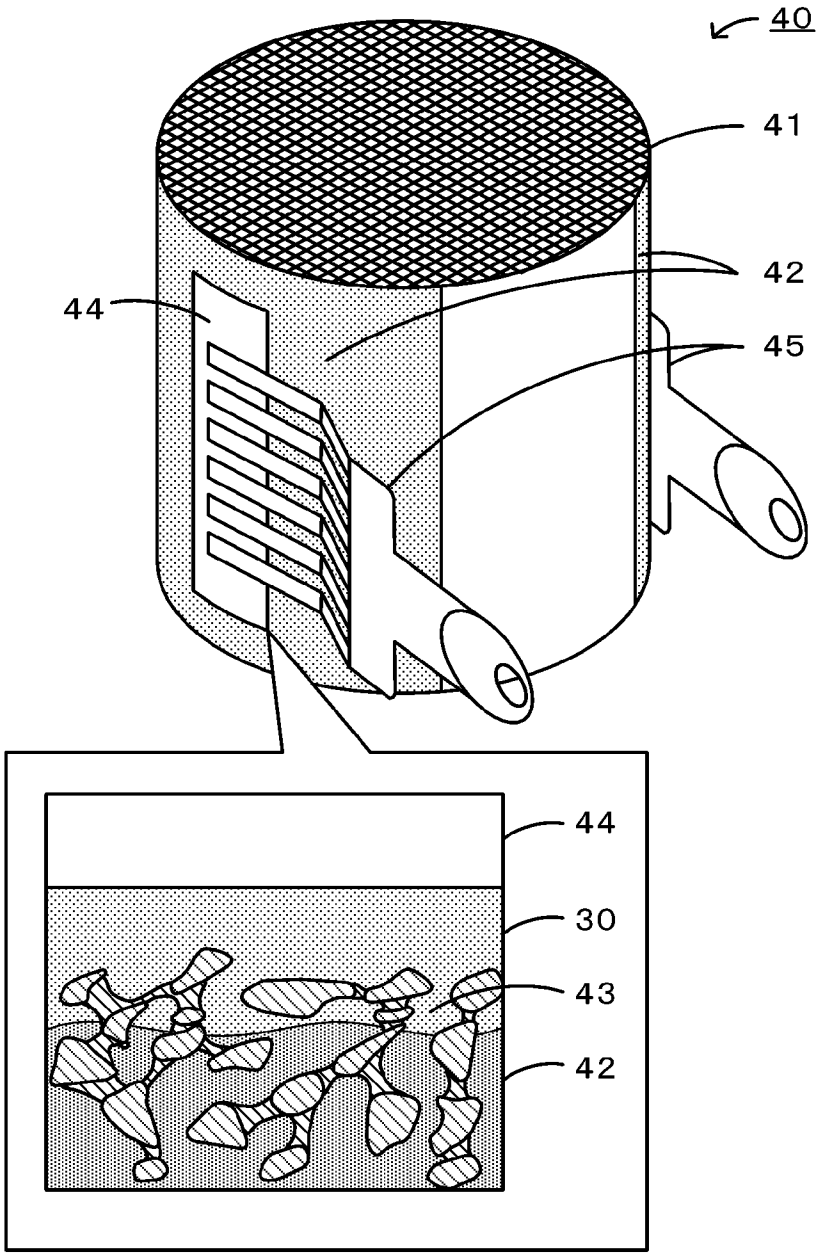
[図2]



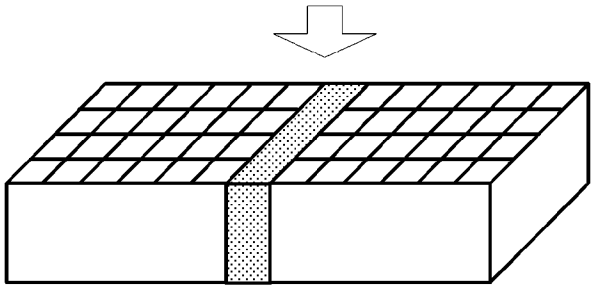
[図3]



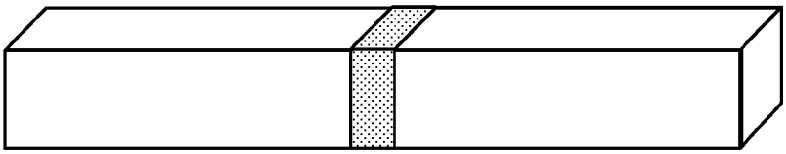
[図4]



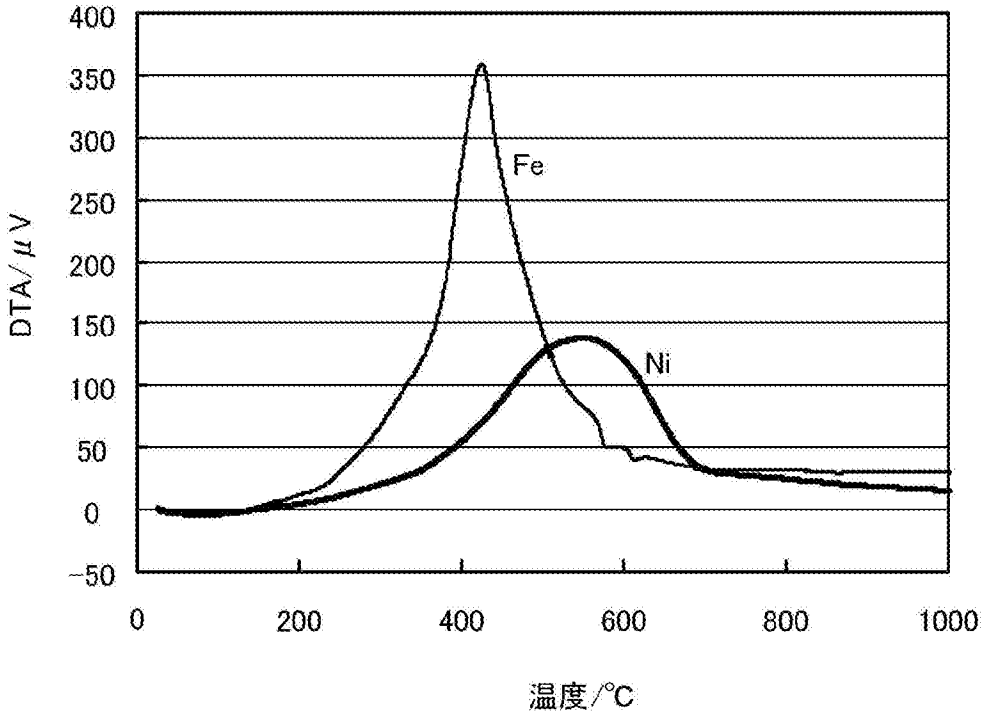
[図5]



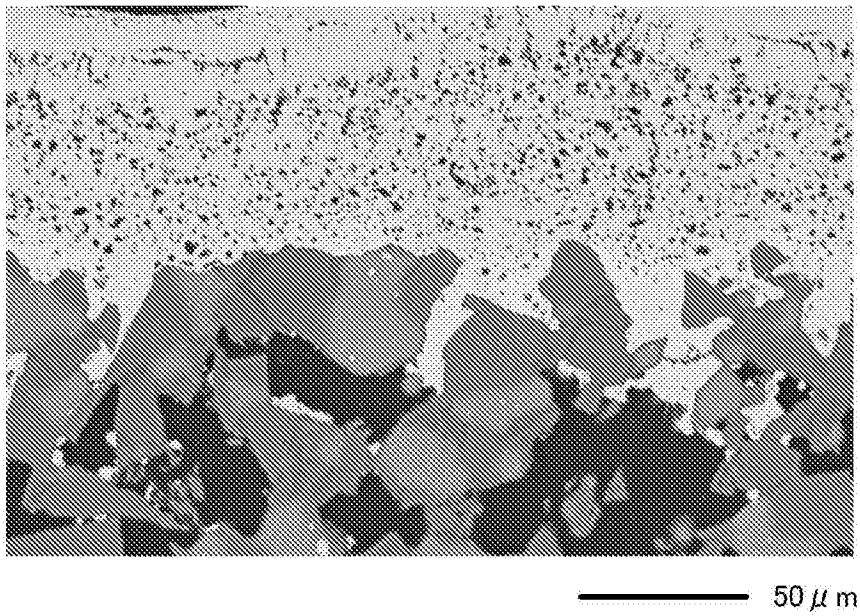
[図6]



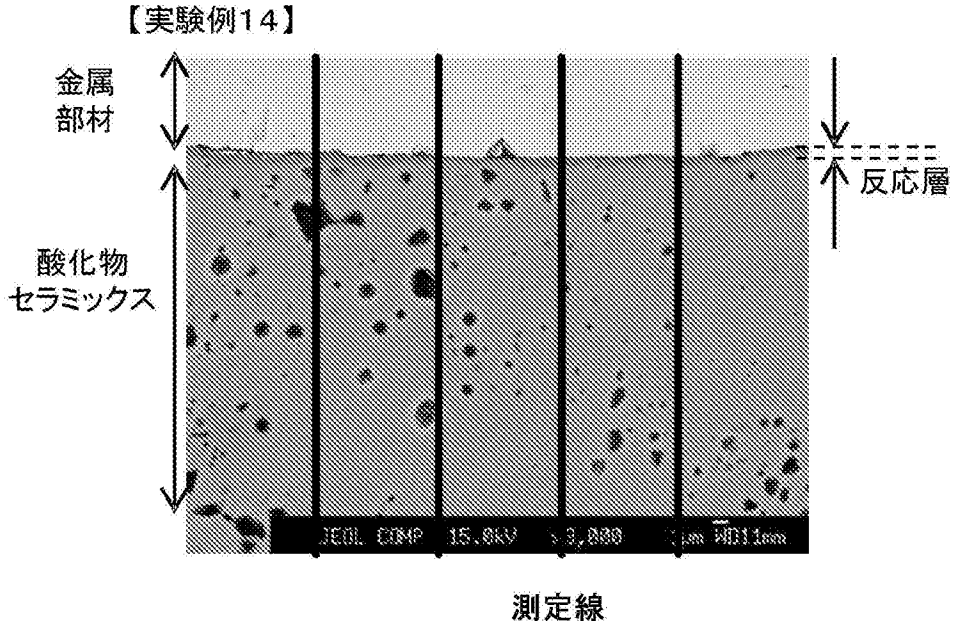
[図7]


400
350
300
250
200
150
100
50
0
−50
DTA/μV
Fe
Ni
0
200
400
600
800
1000
温度/℃

[図8]



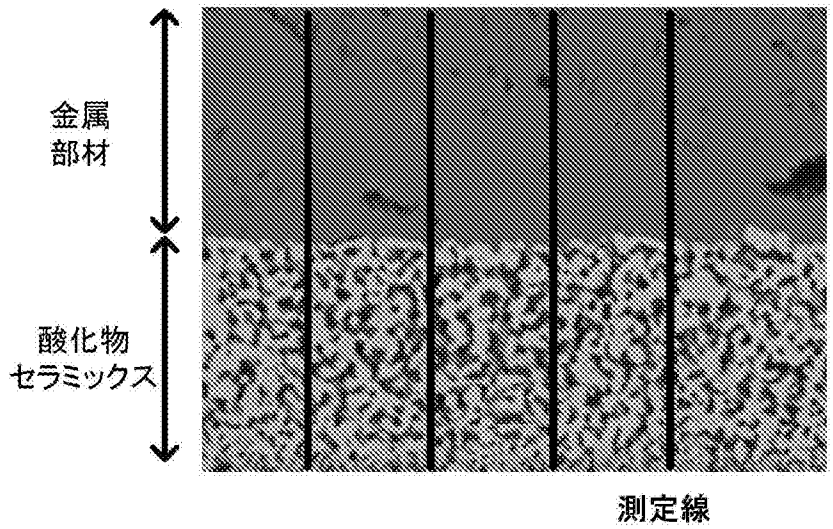
[図9]



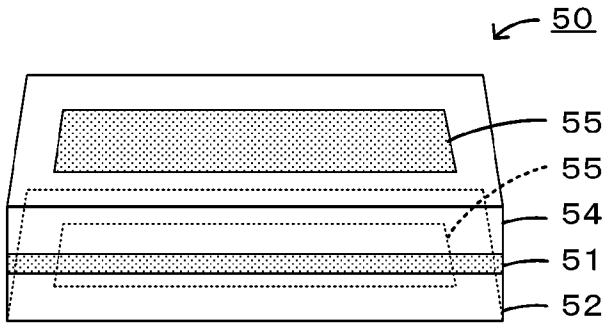
測定線

[図10]

【実験例15】



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B37/02(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)
C04B37/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2011-65975 A (NGK Insulators, Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), claims 1, 2, 5; paragraphs [0026], [0032] to [0034] & US 2010/0196795 A1 & US 2010/0193104 A1 & EP 2224516 A1 & EP 2223897 A1 & CA 2691025 A1 & CA 2691904 A1 & CA 2691025 A1	1-4,6-12 2-5,11
X Y A	JP 61-11907 B2 (Usui Kokusai Sangyo Kaisha, Ltd.), 05 April 1986 (05.04.1986), claims; page 1, right column, line 26 to page 2, right column, line 4 & US 4523554 A & GB 2128919 A & DE 3337364 A1 & FR 2534902 A1	1,2,6-12 5 3,4

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May, 2014 (29.05.14)	10 June, 2014 (10.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057486

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 62-4357 B2 (Usui Kokusai Sangyo Kaisha, Ltd.), 29 January 1987 (29.01.1987), claims; page 2, left column, line 34 to right column, line 10; examples (Family: none)	1,2,6-12 5 3,4
X A	JP 63-51993 B2 (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 17 October 1988 (17.10.1988), claims; page 1, right column, lines 1 to 2; page 2, left column, line 42 to right column, line 30; examples (Family: none)	1,2,7,8 3-5,9-12
X Y	JP 2011-108621 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims; paragraphs [0012], [0014], [0021], [0024], [0033], [0034] & US 2011/0052916 A1 & EP 2302719 A1	1,5-10,12 2-5,11
X Y	JP 56-48463 B2 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 November 1981 (16.11.1981), claims; page 2, left column, line 17 to right column, line 10 (Family: none)	1,6-10,12 2-5,11
Y	JP 2003-49208 A (Aida Chemical Industries Co., Ltd.), 21 February 2003 (21.02.2003), paragraphs [0020], [0021] (Family: none)	2-5,11
Y	JP 5-286776 A (Noritake Co., Ltd.), 02 November 1993 (02.11.1993), paragraphs [0026], [0027] (Family: none)	2-5,11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５７４８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B37/02(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.　C04B37/02

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	関連する請求項の番号
X Y	JP 2011-65975 A (日本碍子株式会社) 2011.03.31, 【請求項１】、【請求項２】、【請求項５】、【００２６】、【００３２】－【００３４】 & US 2010/0196795 A1 & US 2010/0193104 A1 & EP 2224516 A1 & EP 2223897 A1 & CA 2691025 A1 & CA 2691904 A1 & CA 2691025 A1	1-4,6-12 2-5,11
X Y A	JP 61-11907 B2 (臼井国際産業株式会社) 1986.04.05, 特許請求の範囲、第１頁右欄第２６行－第２頁右欄第４行 & US 4523554 A & GB 2128919 A & DE 3337364 A1 & FR 2534902 A1	1,2,6-12 5 3,4

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．０５．２０１４	１０．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｔ　４０３５
小野　久子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	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	関連する請求項の番号
X Y A	JP 62-4357 B2（臼井国際産業株式会社）1987.01.29，特許請求の範囲、第２頁左欄第３４行－右欄第１０行、実施例（ファミリーなし）	1,2,6-12 5 3,4
X A	JP 63-51993 B2（三井造船株式会社）1988.10.17，特許請求の範囲、第１頁右欄第１－２行、第２頁左欄第４２行－右欄第３０行、実施例（ファミリーなし）	1,2,7,8 3-5,9-12
X Y	JP 2011-108621 A（日本碍子株式会社）2011.06.02，特許請求の範囲、【００１２】、【００１４】、【００２１】、【００２４】、【００３３】、【００３４】 & US 2011/0052916 A1 & EP 2302719 A1	1,5-10,12 2-5,11
X Y	JP 56-48463 B2（工業技術院長）1981.11.16，特許請求の範囲、第２頁左欄第１７行－右欄第１０行（ファミリーなし）	1,6-10,12 2-5,11
Y	JP 2003-49208 A（相田化学工業株式会社）2003.02.21，【００２０】、【００２１】（ファミリーなし）	2-5,11
Y	JP 5-286776 A（株式会社ノリタケカンパニーリミテド）1993.11.02，【００２６】、【００２７】（ファミリーなし）	2-5,11