

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257835 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 37/02 (2006.01)

阪府大阪市中央区大手前1丁目7番31号OMMビル8階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021572

(22) 国際出願日: 2024年6月13日(13.06.2024)

(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 2023-098151 2023年6月14日(14.06.2023) JP

(71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 湯口 章雄(YUGUCHI, Akio); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).

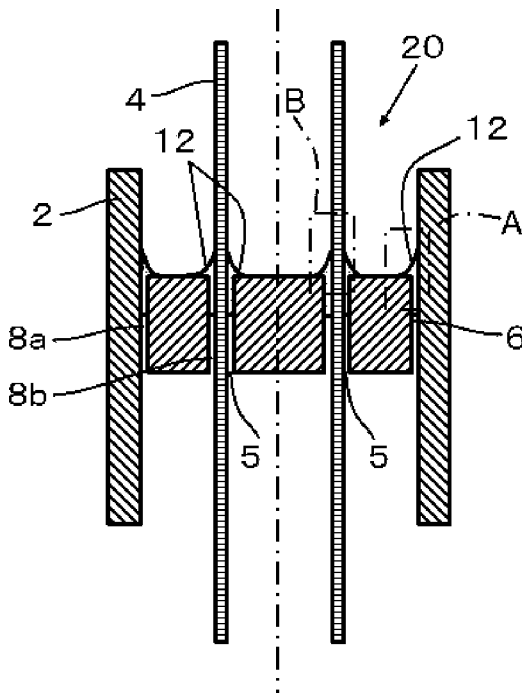
(74) 代理人: 弁理士法人ブナ国際特許事務所 (BUNA PATENT ATTORNEYS); 〒5406591 大

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: JOINED BODY OF METAL AND INSULATOR, USE THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCING JOINED BODY OF METAL AND INSULATOR

(54) 発明の名称: 金属と絶縁体との接合体、その用途、および金属と絶縁体との接合体の製造方法



(57) Abstract: This joined body has a metal member, an insulation member, and a joined member in which the metal member and the insulation member are joined. When a section of the surface of the metal member that is in contact with the joining member is defined as a joining section, the average crystal grain size in a surface layer of the metal member in the joining section is smaller than the average crystal grain size inside the metal member. The joined body is for use in an airtight terminal, or the like.

(57) 要約: 接合体は、金属部材と、絶縁部材と、金属部材と絶縁部材とを接合した接合材と、を有し、金属部材の表面において、接合材と接する部位を接合部としたとき、該接合部における金属部材の表層の平均結晶粒径は、金属部材の内部の平均結晶粒径よりも小さい。上記接合体は、気密端子等に用いられる。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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)）

明 細 書

発明の名称：

金属と絶縁体との接合体、その用途、および金属と絶縁体との接合体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、金属と絶縁体との接合体、該接合体を含む気密端子等の用途、および金属と絶縁体との接合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 気密端子は、ハーメチックシールなどとも呼ばれ、例えば、気密性が要求されるチャンバーおよび配管等の内外の信号および電流の導入口として使用されている。気密端子は、通常、柱状の導通ピンと、該導通ピンを挿入するための貫通孔を有する絶縁体である絶縁部材と、該絶縁部材の外周面を囲繞する筒状のスリーブと、を備える。導通ピンおよびスリーブは、金属部材で構成されている。そのため、絶縁部材と金属部材との高度な接合技術が要求される。

[0003] 特許文献1には、筒部材と、該筒部材の内周に気密に接合されるセラミック絶縁材料からなる板部材（上記絶縁部材に相当する）と、該板部材を貫通する導電材料からなるピンとを備えた貫通端子が記載されている。さらに、特許文献1には、筒部材は、少なくとも鉄、ニッケルおよびコバルトを成分とする合金であることが記載されている。

[0004] 特許文献1の貫通端子は、気密性を維持するために、セラミック絶縁材料からなる板部材と銅等の導電材料からなるピンとの間に、金属の管を介在させて接合している。これにより、貫通端子は、残留応力にかかわらず気密性を維持できると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-323856号公報

発明の概要

[0006] 本開示に係る金属と絶縁体との接合体（以下、単に「接合体」ということがある）は、金属部材と、絶縁部材と、金属部材と絶縁部材とを接合した接合材と、を有する。金属部材の表面において、接合材と接する部位を接合部としたとき、該接合部における金属部材の表層の平均結晶粒径は、金属部材の内部の平均結晶粒径よりも小さい。

[0007] 本開示の接合体は、例えば、電磁波透過用窓部材、給電端子、気密端子等の用途に用いられる。

[0008] 本開示の接合体の製造方法は、絶縁部材と、金属部材と、金属またはガラスを含む接合材と、を準備する準備工程と、絶縁部材と金属部材とを接合材で接合してプレ接合体を作製する接合工程と、プレ接合体を -100°C 以下の温度で冷却して接合体を得る冷却工程と、を含む。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の一実施形態に係る接合体を示す斜視図である。

[図2]図1に示す接合体の断面図である。

[図3]図2におけるA部分の拡大断面図である。

[図4A]図2のA部分における接合部の他の例を示す拡大断面図である。

[図4B]図2のA部分における接合部のさらに他の例を示す拡大断面図である。

[図5A]接合部とならない例を示す拡大断面図である。

[図5B]接合部とならない他の例を示す拡大断面図である。

[図6]図2におけるB部分の拡大断面図である。

[図7A]図2のB部分における接合部の他の例を示す拡大断面図である。

[図7B]図2のB部分における接合部のさらに他の例を示す拡大断面図である。

[図8]本開示の他の気密端子の断面図である。

[図9A]図2のA部分における接合部の他の例を示す拡大断面図である。

[図9B]図2のB部分における接合部の他の例を示す拡大断面図である。

[図10]本開示における接合部の特定方法を説明するためのマイクロ스코プ画像である。

[図11]本開示における接合部から離れた表層の位置を特定するためのマイクロ스코プ画像である。

[図12]本開示の接合体を製造する方法の一実施形態を示すフローチャートである。

[図13]本開示の接合体を構成する各部材の組み立て方法を示すための分解図である。

[図14A]本開示における第1金属部材の接合部における結晶形状を撮影したマイクロ스코プ画像（倍率：1500倍）である。

[図14B]本開示における第1金属部材の接合部から離れた位置の結晶形状を撮影したマイクロ스코プ画像（倍率：1500倍）である。

[図15A]図14Aに示す結晶形状をトレースしたマイクロ스코プ画像である。

[図15B]図14Bに示す結晶形状をトレースしたマイクロ스코プ画像である。

[図16A]図15Aに示す結晶形状のトレースを示す図である。

[図16B]図15Bに示す結晶形状のトレースを示す図である。

[図17A]図15A、15Bから求めた、第1金属部材の表面からの距離（ μm ）に対する平均結晶粒径の変化を示すグラフである。

[図17B]図15A、15Bから求めた、第1金属部材の表面からの深さ割合（％）に対する結晶の微細化率（内部の平均結晶粒径を100％とする）を示すグラフである。

[図18A]本開示における第2金属部材の接合部の表層および内部の結晶形状を撮影し、かつ結晶形状をトレースしたマイクロ스코プ画像（倍率：1500倍）である。

[図18B]本開示における第2金属部材の接合部から離れた表層および内部の結晶形状を撮影し、かつ結晶形状をトレースしたマイクロ스코プ画像（倍率：

1500倍)である。

[図19A]図18Aに示す結晶形状のトレースを示す図である。

[図19B]図18Bに示す結晶形状のトレースを示す図である。

[図20A]図19A、19Bから求めた、第2金属部材の表面からの距離(μm)に対する平均結晶粒径の変化を示すグラフである。

[図20B]図19A、19Bから求めた、第2金属部材の表面からの深さ割合(%)に対する結晶の微細化率(内部の平均結晶粒径を100%とする)を示すグラフである。

[図21A]液体窒素中に浸漬して冷却した金属単体の表層および内部の結晶形状を撮影し、かつ結晶形状をトレースしたマイクロスコブ画像(倍率:1500倍)である。

[図21B]低温処理していない金属単体の表層および内部の結晶形状を撮影し、かつ結晶形状をトレースしたマイクロスコブ画像(倍率:1500倍)である。

[図22A]図21Aに示す結晶形状のトレースを示す図である。

[図22B]図21Bに示す結晶形状のトレースを示す図である。

[図23A]図21A、21Bから求めた、金属単体の表面からの距離(μm)に対する平均結晶粒径の変化を示すグラフである。

[図23B]図21A、21Bから求めた、金属単体の表面からの深さ割合(%)に対する結晶の微細化率(内部の平均結晶粒径を100%とする)を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の実施形態に係る接合体を、図面を参照して説明する。但し、以下で参照する各図は、説明の便宜上、本開示の実施形態を簡略化して示したものである。従って、以下に開示する接合体は、参照する各図に示されていない任意の構成部材を備え得る。また、各図中の部材の寸法は、実際の構成部材の寸法および各部材の寸法比率等を忠実に表したのではない。

[0011] 前記した特許文献1に記載の貫通端子は、機械的強度が低いので、外部か

ら応力がかかった場合に、ろう付けした接合部付近にある、金属材料からなる筒部材、管およびピンにクラックが発生しやすい。特に、低温環境下や、高圧力環境下で貫通端子が使用された場合には、ろう付け部付近にある金属材料に大きな応力がかかり、筒部材、管およびピンにクラックが発生しやすい。筒部材、管およびピンにクラックが発生すると、貫通端子の気密性が低下する。とりわけ、繰り返し応力がかかった場合にクラックが発生しやすい。

[0012] 図1は本実施形態に係る接合体20を示す斜視図であり、図2はその断面図である。図1、2に示す接合体20は、例えば気密端子として用いることができる。

[0013] 接合体20は、筒状体である第1金属部材2と、柱状体である第2金属部材4とを含む金属部材を有しており、絶縁体である絶縁部材6と接合される。絶縁部材6は、第1金属部材2の筒状体の内壁内に位置するとともに貫通孔5を有する。第2金属部材は貫通孔5を貫通して位置する。

[0014] 第1金属部材2および第2金属部材4と絶縁部材6は、接合材12により接合されている。絶縁部材6と第1金属部材2および第2金属部材4は、それぞれ間隙部8a、8bを介して互いに対向し、接合材12の少なくとも一部は間隙部8a、8b内に位置している。他の態様として、少なくとも部分的に間隙部8a、8bを設けずに、例えば、第1金属部材2および第2金属部材4が絶縁部材6と当接していてもよい。接合材12としては、例えば、ろう材等の金属、ガラス等が挙げられる。

[0015] 図3は、図2におけるA部分の拡大断面図である。図3に示すように、筒状体を含む第1金属部材2と絶縁部材6とを接合する接合材12は、第1延出部12a1と、間隙部8a内に位置する第1充填部12a2とを有する。第1延出部12a1は、絶縁部材6から離れる方向へ伸び、かつ第1金属部材2の表面の一部と、絶縁部材6の表面の一部とに接するフィレット形状を有する。

[0016] 第1金属部材2の表面において、接合材12と接する部位を第1接合部1

0 aとする。図3では、第1延出部12 a 1および第1充填部12 a 2と接する部位の第1金属部材2の表面を第1接合部10 aとする。

図2におけるA部分は、図3だけでなく、図4 A、4 Bに示すような形態を有する。図4 Aでは、接合材12は第1充填部12 a 2のみを有する。図4 Bでは、接合材12は第1延出部12 a 1のみを有する。

第1充填部12 a 2は、間隙部8 a内で、接合材12が第1金属部材2と絶縁部材6の両方に接していることが必要である。両方に接しているとは、間隙部8 a内で第1金属部材2と絶縁部材6とを最短距離で結ぶ線分上に接合材12が存在していることである。ただし、線分上の第1金属部材2または絶縁部材6に接しないボイド（接合材12中の閉じた空隙）はないものとして扱う。図5 A、5 Bに示すように、接合材12が第1金属部材2と絶縁部材6の少なくとも一方に接していない場合（D部分）は、第1接合部10 aではない。接合材12が第1金属部材2と絶縁部材6のいずれにも接している場合でも、ボイドを除いて、間隙部8 a内で第1金属部材2と絶縁部材6とを最短距離で結ぶ線分上に接合材12が存在していない部分は、第1接合部10 aではない。

[0017] 本実施形態では、第1接合部10 aにおける第1金属部材2の第1表層2 a 1の平均結晶粒径は、第1金属部材2の第1内部2 bの平均結晶粒径よりも小さくなっている。

例えば、第1金属部材2の第1内部2 bの平均結晶粒径を D_i (μm)、第1表層2 a 1の平均結晶粒径を D_s (μm) とするとき、式： $D_s \leq 0.7 D_i$ で表すことができる。すなわち、第1表層2 a 1の平均結晶粒径 D_s が第1内部2 bの平均結晶粒径 D_i の70%以下であることをいう。式： $D_s \leq 0.6 D_i$ の関係を有してもよい。

[0018] このように、第1金属部材2の第1表層2 a 1では結晶が微細化しているために、機械的強度が向上する。そのため、例えば、絶縁部材6から第1接合部10 aを介して、第1金属部材2に応力（機械的応力、熱応力など）がかかった場合に、第1金属部材2である筒状体の内壁の第1表層2 a 1にクラ

ックが発生するのを低減することができる。

第1金属部材2の第1内部2bの平均結晶粒径は比較的大きいので、第1金属部材2の第1表層2a1に微細なクラックが発生したとしても、クラックの内部への進展を低減することができるとともに、第1金属部材2の剛性が高いので接合体20に応力が繰り返しかかった場合でも、破壊が起こりにくくなる。

[0019] 第1金属部材2の第1表層2a1とは、第1金属部材2の表面（内壁面）から、厚さに対して深さLが5%までの領域をいう。例えば、筒状体である第1金属部材2の厚さが0.75mmの場合、第1表層2a1は、表面から厚さ方向に深さLが0.0375mmまでの領域をいう。

[0020] 第1金属部材2の第1内部2bとは、第1金属部材2の表面（内壁面）から、厚さに対して深さが20%以上80%以下の領域をいう。例えば、第1金属部材2の厚さが0.75mmの場合、第1内部2bは、表面から厚さ方向に深さ0.15mm以上0.6mm以下の領域である。

[0021] 第1金属部材2の第1接合部10aから離れた表層2a2の平均結晶粒径は、第1金属部材2の第1内部2bの平均結晶粒径よりも小さく、かつ第1接合部10aに接する第1金属部材2の第1表層2a1の平均結晶粒径よりも大きくなっているのがよい。

これにより、第1内部2bへのクラックの進展を低減しつつ、第1接合部10aから離れた表層2a2へのクラックの進展をも低減することができる。繰り返し応力がかかった場合にも筒状体である第1金属部材2の破壊が低減できる。

第1接合部10aから離れた表層2a2の特定方法は後述する。

[0022] 図6は、図2におけるB部分の拡大断面図である。図6に示すように、柱状体を含む第2金属部材4と絶縁部材6とを接合する接合材12は、絶縁部材6から離れる方向へ伸びる第2金属部材4の表面の一部と、絶縁部材6の表面の一部とに接するフィレット形状を有する第2延出部12b1と、間隙部8b内に位置する第2充填部12b2とを有する。

[0023] 第2金属部材4の表面において、接合材12と接する部位を第2接合部10bとする。図6において、第2延出部12b1および第2充填部12b2と接する部位の第2金属部材4の表面を第2接合部10bとする。

[0024] 図7Aでは、接合材12は、第2充填部12b2のみを有する。図7Bでは、接合材12は、第2延出部12b1のみを有する。

接合材12と接する第2接合部10bは、図6に示した形態のみならず、図7Aおよび図7Bに示したような形態をも包含している。

[0025] 図6、7A、7Bに示す、柱状体を含む第2金属部材4と絶縁部材6との接合においても、第2接合部10bにおける第2金属部材4の第2表層4a1の平均結晶粒径は、第2金属部材4の第2内部4bの平均結晶粒径よりも小さくなっている。例えば、第2金属部材4の第2内部4bの平均結晶粒径を D_i (μm)、第2表層4a1の平均結晶粒径を D_s (μm) とするとき、式： $D_s \leq 0.7 D_i$ で表すことができる。 $D_s \leq 0.6 D_i$ であってもよい。

[0026] 第2金属部材4の第2表層4a1とは、第2金属部材4の表面から、厚さ(中実ピン等の柱状体の場合は直径の半分)に対して深さLが5%までの領域をいう。例えば、第2金属部材4が直径1.6mm(半径0.8mm)の場合、第2表層4a1は、表面から径方向に深さLが0.04mmまでの領域である。

[0027] 第2金属部材4の第2内部4bとは、第2金属部材4の表面から径方向の厚さ(中実ピン等の柱状体の場合は直径の半分)に対して深さ20%以上の領域をいう。例えば、第2金属部材4の直径が1.6mm(半径0.8mm)の場合、第2内部4bは、表面から径方向に0.16mmよりも深い領域である。第2内部4bの上限は、第2金属部材4の中心C(軸心)である。

[0028] 第2金属部材4において、第2接合部10bから離れた表層4a2の平均結晶粒径は、第2金属部材4の第2内部4bの平均結晶粒径よりも小さく、かつ第2接合部10bに接する第2金属部材4の第2表層4a1の平均結晶粒径よりも大きくなっている。

[0029] 図2に示した接合体20は、絶縁部材6の片側（上側）で第1金属部材2および第2金属部材4と接合したものであったが、図8に示す接合体21のように、絶縁部材6の両側（上下）で第1金属部材2および第2金属部材4と接合されていてもよい。

[0030] 図9A、9Bに示すように、絶縁部材6は、第1金属部材2と対向する外周面および第2金属部材4が挿通する貫通孔5の内壁面にそれぞれ面取り部14を有していてもよい。面取り部14は、C面およびR面の少なくとも一つを含んでいればよい。図9A、9Bでは面取り部14は絶縁部材6の片側（上側）に位置しているが、絶縁部材6の両側（上下）に位置してもよい。

[0031] 第1延出部12a1および第2延出部12b1の特定方法を図10に基づいて説明する。図10は、本開示における第2接合部10bおよびその周辺の断面を示すマイクロ스코プ画像である。図10では、第2延出部12b1（第2接合部10b）を例に挙げて説明するが、第1延出部12a1（第1接合部10a）についても同じ特定方法で特定する。

[0032] （a）図10に示すように、絶縁部材6の表面およびその延長線に第1直線L1を引く。第1直線L1は、第2金属部材4と交差する。

（b）第2金属部材4の外周面の輪郭に第2直線L2を引く。第2直線L2は、第1直線L1と交差する。第1直線L1と第2直線L2の交点を原点P1とする。

（c）原点P1を起点とし、かつ第2直線L2から第2延出部12b1側に角度が 1° となる第3直線L3を引く。

（d）第3直線L3と第2延出部12b1の輪郭とが最初に交差する点を点P2とする。

（e）第1直線L1に平行で、かつ点P2を通る第4直線L4を引く。

第2延出部12b1は、第1直線L1と第4直線L4の間に位置している接合材12と定義する。第2延出部12b1における第2接合部10bは、第1直線L1と第4直線L4の間にある第2金属部材4の表面である。なお、後述する理由から、第2接合部10bは、第1直線L1と第5直線L5の

間にあるように図示している。

図10には、第2金属部材4の両側に第2延出部12b1があるので、それぞれの第2延出部12b1について、第2接合部10bを特定するとよい。

第2直線L2と第3直線L3との角度を 1° としたが、 0.8° 以上、 1.6° 以下の範囲で適宜選択すればよい。上記範囲内であれば、第2接合部10bの第2表層4a1における結晶が微細化している。第2延出部12b1は、点P2を通して絶縁部材6から離れる方向に薄く延びているが、薄膜であるために実質的に接合には寄与していないと考えられる。図10は第2接合部10bの特定方法を理解しやすいように模式的に示したものであり、実際には点P2は点P4付近にある。

なお、第2延出部12b1（特にその末端部分）に不規則な凸部または膨出部がある場合は、当該凸部または膨出部は第2延出部12b1を特定するときに考慮しないのがよい。

[0033] 上記の特定方法で第2接合部10bを特定するのが困難な場合、延出部のうち、厚さが $15\mu\text{m}$ 以上の部分を第2延出部12b1としてもよい。図10において、第1直線L1に平行な第5直線L5より上の部分の延出部は厚さが $15\mu\text{m}$ 未満であり、実質的に接合には寄与していないと考えられる。

[0034] 以上のいずれの方法によっても、第2接合部10bの特定が困難な場合、第2延出部12b1の円弧状断面形状を利用して特定してもよい。図10に示す断面視において、第2延出部12b1の輪郭にできるだけ沿うように円弧C1を描く。できるだけ沿うとは、円弧C1と第2延出部12b1の輪郭との差が最も小さくなることである。円弧C1と第2延出部12b1の輪郭の差は、例えば次のように求められる。円弧C1の中心から円弧C1に向かう直線を引いて、直線と円弧C1との交点Eおよび直線と第2延出部12b1の輪郭との交点Fをそれぞれ特定する。円弧C1の中心から円弧C1に向かう方向を正の方向として、交点Eから交点Fまでの直線の長さを円弧C1と第2延出部21bの輪郭の差とする。例えば、円弧C1の中心から円弧C

1を9等分した9本の直線を引いて、それぞれの直線において円弧C1と第2延出部12b1の輪郭の差を求め、この差の合計が最も小さくなる状態を円弧C1と第2延出部12b1の差が最も小さいとする。円弧C1を何等分するかは第2延出部21bの形状によって適宜調整すればよい。円弧C1の周長は円周の1/4とする。円弧C1は両端に点P3、P4を有する。円弧C1の点P4は、第2金属部材4に最も近い点である。円弧C1の点P4を通り、第1直線L1と平行な第6直線L6を引く（図10では、第5直線L5と重なりあっている）。このとき、第2接合部10bは、第1直線L1と第6直線L6の間にある部位である。

第1延出部12a1も同じ特定方法で特定する。

[0035] 第2接合部10bから離れた表層4a2の特定方法を図11に基づいて説明する。

(1) 第2接合部10bの上端を始端(0mm)とする。始端部分と、第2金属部材4の表面に沿って始端から離れた複数部分(例えば図11に示すように、0.25mm間隔の複数部分)とで第2金属部材4の表層と第2内部4bの平均結晶粒径をそれぞれ測定する。

(2) 下記式にて結晶の微細化率(%)を計算する。

式：微細化率(%) = { (表層の平均結晶粒径) / (内部の平均結晶粒径) } × 100

計算結果を表1に示す。表層および内部は前記したとおりである。

[表1]

接合部からの距離 (mm)	平均結晶粒径 (μm)		微細化率 (%)
	表層	内部	
0.00	10.0	14.7	68%
0.25	10.3	13.2	78%
0.50	10.4	13.4	77%
0.75	12.2	12.8	95%
1.00	11.1	13.0	85%
1.25	11.7	13.8	85%

測定間隔は、0.25 mmに限定するものではなく、適宜変更可能である。

(3) 上記表1から、始端(0 mm)から離れ、始端よりも微細化率(%)が大きく、かつ微細化率(%)の値が80%を超えている領域(すなわち、測定位置0.75 mm、1.00 mmおよび1.25 mmを含む領域)を、第2接合部10bから離れた表層4a2とする。

[0036] 第1接合部10aから離れた表層2a2は、第2接合部10bから離れた表層4a2と同じ特定方法で特定することができる。

[0037] 図1、2に示した接合体20の製造方法を説明する。図12はその製造方法を示すフローチャートで、図13は各部材の組み立て方法を示す分解図である。

図12に示すように、本開示の接合体を製造するにあたっては、原料となる絶縁体である絶縁部材6と、金属部材(第1金属部材2および第2金属部材4)と、金属またはガラスを含む接合材12と、を準備する(準備工程)。

絶縁体とは、20℃における体積固有抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot m$ 以上である絶縁材料をいう。

[0038] 絶縁部材6は、例えば、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素、フォスフェライト、コージェライトおよびサファイヤのいずれかを主成分とするのがよい。これらの絶縁部材6のうちセラミック材料は安価で機械的強度に優れ、サファイヤは光透過性に優れる。

絶縁部材における主成分とは、絶縁部材を構成する成分の合計100質量%のうち、60質量%以上を占める成分をいう。特に、主成分は、絶縁部材を構成する成分の合計100質量%のうち、95質量%以上を占める成分であるとよい。絶縁部材を構成する成分は、X線回折装置(XRD)を用いて求めればよい。各成分の含有量は、成分を同定した後、蛍光X線分析装置(XRF)またはICP発光分光分析装置を用いて、成分を構成する元素の含有量を求め、同定された成分に換算すればよい。

[0039] 第1金属部材2および第2金属部材4は、絶縁部材6との接合により発生する残留応力を低減させるうえで、熱膨張係数を小さくするために、Fe、NiおよびCoを含有し、Fe、NiおよびCoの合計含有量が99質量%以上であるのがよい。これにより、第1金属部材2および第2金属部材4の割れを低減することができる。この場合、絶縁部材6は熱膨張係数が第1金属部材2および第2金属部材4に近似するアルミナを主成分としてもよい。第1金属部材2および第2金属部材4は、Feが40質量%以上56質量%以下、Niが25質量%以上40質量%以下、Coが10質量%以上30質量%以下であるとよい。さらに、Feが50質量%以上56質量%以下、Niが26質量%以上33質量%以下、Coが14質量%以上20質量%以下であるとよい。

具体的には、第1金属部材2は、インバー36（Fe54質量%、Ni36質量%）等のFe-Ni合金、コバール（Fe53質量%、Ni29質量%、Co17質量%）等のFe-Ni-Co合金であってもよい。

柱状の第2金属部材4は、前記した第1金属部材2と同じ組成の金属であってもよい。また、第2金属部材4は、第1金属部材2と異なる金属、例えばCu（銅）、Cuを主成分とする合金等であってもよい。

第1金属部材2がCuまたは主成分がCuである合金で、第2金属部材4が、コバール、インバー36等の合金であってもよい。

接合材12は、ろう材等の金属またはガラスを含むのがよい。

[0040] 本開示における組み合わせの例として、第1金属部材2および第2金属部材4の少なくとも一方は、Feが40質量%以上56質量%以下、Niが25質量%以上40質量%以下、Coが10質量%以上30質量%以下の組成を含み、前記絶縁部材6はアルミナを含み、および前記接合材12は、Ag、Cuを含み、AgとCuの合計含有量が90質量%以上であるろう材を含むのがよい。

[0041] 準備工程後、図13に示すように、絶縁部材6の貫通孔5に柱状の第2金属部材4を挿入し、絶縁部材6を筒状の第1金属部材2内に挿入する。絶縁

部材 6 と少なくとも第 1 金属部材 2 との対向面および対向面近傍の絶縁部材 6 の少なくとも一つの表面のいずれか一つと、および絶縁部材 6 と少なくとも第 2 金属部材 4 との対向面および対向面近傍の絶縁部材 6 の少なくとも一つの表面のいずれか一つと、にそれぞれ接合材 1 2 を配置して組立体を得る（組立工程）。

[0042] 組立体を真空または不活性ガス中で加熱して接合材 1 2 を溶融後、200℃以下に冷却して接合材 1 2 を固化させる。これにより、絶縁部材 6 と第 1 金属部材 2、および絶縁部材 6 と第 2 金属部材 4 とが接合したプレ接合体を得る（接合工程）。

[0043] 接合材 1 2 を配置する前に、あらかじめ絶縁部材 6 にメタライズ層を形成してもよい。メタライズ層としては、例えば Mo - Mn 系メタライズ層等が挙げられる。メタライズ層形成後、該メタライズ層にメッキ層を形成してもよい。前記メッキ層は、Ni メッキを含む。前記メタライズ層の形成有無に関わらず、少なくとも第 1 金属部材 2 の少なくとも内壁面および第 2 金属部材 4 の少なくとも外周面のいずれか一つにメッキ層を形成してもよい。前記メッキ層は、Ni メッキを含む。

[0044] 得られたプレ接合体は、-100℃以下の雰囲気温度で冷却して接合体 20 を得る（冷却工程）。プレ接合体を冷却処理することにより、接合部に当接する第 1 金属部材 2 および第 2 金属部材 4 の部分（すなわち、第 1 表層 2 a 1、第 2 表層 4 a 1 の部分）の結晶を微細化することができる。金属の結晶が微細化すると、微細化した部分では、機械的強度が向上し、第 1 接合部 10 a および第 2 接合部 10 b におけるクラックの発生が低減され、金属と絶縁体であるセラミックとの接合体 20 の機械的強度が向上し、破壊を低減することができる。

[0045] 冷却は、例えば、-100℃以下の冷却液に浸漬することによって行うことができる。冷却液としては、例えば、液体酸素（沸点-183℃）、液体窒素（沸点-196℃）、液体水素（沸点-253℃）、液体ヘリウム（沸点-269℃）等が挙げられる。浸漬時間は、1 分以上であり、10 分以上

であってもよい。プレ接合体は、液体中でなく、雰囲気温度が -100°C 以下の気体雰囲気下中で -100°C 以下に冷却してもよい。浸漬時間を長くすることにより、第1表層2a1および第2表層4a1の平均結晶粒径を小さくすることができる。所望の平均結晶粒径となるように浸漬時間を適宜調整すればよい。

本開示の接合体20は、金属全体では無く、第1接合部10aおよび第2接合部10bの第1表層2a1および第2表層4a1の金属結晶が他の部分に比べて微細化している。これは、第1接合部10aおよび第2接合部10bの第1表層2a1および第2表層4a1では、接合により残留応力が発生しているためである。

[0046] 本開示の接合体は、半導体製造装置内に電磁波を導入する、または加速器の高周波を出力するなどの電磁波透過用窓部材として用いることができる。この窓部材は、筒状の第1金属部材2を有し、この第1金属部材2の内壁面に絶縁部材6の外周面が接合された構造を有する。前記した柱状体を含む第2金属部材4は必ずしも必要ではない。使用する絶縁部材6は、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素、フォスフェイト、コーゼライトおよびサファイヤのいずれかを主成分とするのがよい。

絶縁部材6がサファイヤの場合、電磁波透過用窓部材はのぞき窓としても用いることができる。のぞき窓は、例えば、容器、配管、半導体製造装置および炉などの設備、の内部を視覚的に確認する窓として用いられる。

[0047] 本開示の接合体は、給電端子としても用いることができる。給電端子は、例えば、 100A 以上の大電流を設備に導入するための給電端子などに用いられる。この給電端子は、柱状体を含む第2金属部材4を有し、前記絶縁部材6は、第2金属部材4が貫通する貫通孔5を有する。前記した筒状の第1金属部材2は必ずしも必要ではない。

[0048] 本開示の接合体は、上記給電端子において、高い気密性が求められる気密端子としても用いることもできる。気密端子は、例えば、外部から真空容器に電流を導入する給電端子、気密性が要求される容器、配管、設備等の内部に

設けられたセンサーの信号を外部に伝達するための信号端子などに用いられる。この気密端子は、図 1、2、8 に示すように、絶縁部材 6 が、第 1 金属部材 2 の筒状体の内壁内に位置し、かつ柱状の第 2 金属部材 4 が貫通する貫通孔 5 を有する。

気密端子に用いられる接合体 20、21 は、第 1 金属部材 2 および第 2 金属部材 4 が、Fe が 40 質量%以上 56 質量%以下、Ni が 25 質量%以上 40 質量%以下、Co が 10 質量%以上 30 質量%以下の組成を含み、絶縁部材 6 はアルミナを含み、接合材 12 が、Ag、Cu を含み、Ag と Cu の合計含有量が 90 質量%以上であるろう材を含むのがよい。

これにより、第 1 金属部材 2 である筒状体と絶縁部材 6 との間、および第 2 金属部材 4 である柱状体と絶縁部材 6 と間の気密性に優れると共に、それらの間の接合強度にも優れる。これは、第 1 金属部材 2、第 2 金属部材 4 および絶縁部材 6 の熱膨張係数が近似し、接合材 12 の濡れ性がよいためである。従って、応力がかかった場合でも第 1 金属部材 2 および第 2 金属部材 4 に割れが生じにくくなる。

気密端子は、 -100°C 以下の環境下で使用されても、気密性に優れ、かつ気密端子を構成する第 1 金属部材 2 および第 2 金属部材 4 および絶縁部材 6 の割れを低減することができる。

[0049] 次に、実施例を挙げて、結晶の微細化を詳細に説明する。

[0050] (実施例 1)

図 8 に示した断面構造を有する接合体 21 を作製し、筒状の第 1 金属部材 2 の第 1 接合部 10a (図 9A 参照) における結晶の微細化を検討した。接合体 21 を構成する各部材は以下のとおりである。

第 1 金属部材 2 : Fe-Ni-Co 合金 (Fe 53 質量%、Ni 29 質量%、Co 17 質量%を含むコバール) から作製された、厚さ 0.75 mm の筒状体 (スリーブ)。

第 2 金属部材 4 : 第 1 金属部材 2 と同じ Fe-Ni-Co 合金から作製された、直径 1.6 mm の柱状体 (ピン)。

絶縁部材 6 : アルミナを 99.5 質量%含む焼結体であり、第 2 金属部材 4 が挿通する 2 つの貫通孔 5 を有する。

接合材 12 : Ag、Cu を含み、Ag と Cu の合計含有量が 90 質量%以上であるろう材。

接合体 21 は、組み立て後、 -100°C 以下の液体窒素に 10 分間浸漬した。

[0051] このようにして低温処理した接合体 21 を樹脂包埋した後にダイヤモンドカッターで切断する。切断面をダイヤモンドディスクで粗研磨処理し、ダイヤモンド砥粒を用いてバフ研磨処理した後に、シリカ砥粒を用いてバフ研磨処理した。これにより研磨面が鏡面状態になる。研磨面を 5%硝酸－エタノール混合溶液または王水（濃硝酸と濃塩酸を体積比 3 : 1 で混合した液体）などで適度に化学研磨する。化学研磨に代えて、集束イオンビーム（FIB : Focused Ion Beam）加工、イオミリング加工などで適度に物理研磨を行ってもよい。これにより金属の結晶粒界が観察しやすくなる。このようにして処理した試料の断面をマイクロ스코プ（キーエンス社製の VHX-5000、倍率 1500 倍）で撮影した。

[0052] 図 14 A、14 B は、第 1 金属部材 2 である筒状体の断面の結晶形状を撮影したマイクロ스코プ画像であり、図 14 A は第 1 接合部 10 a における第 1 金属部材 2 の第 1 表層 2 a 1 から第 1 内部 2 b にわたる結晶形状を示し、図 14 B は第 1 接合部 10 a から離れた位置（通常部）における第 1 金属部材 2 の表層 2 a 2 から内部にわたる結晶形状を示している。図 14 A、14 B において、横方向は、第 1 金属部材 2 の表面からの深さ方向を示し、縦方向（すなわち、第 1 金属部材 2 の表面に沿った方向）は、平均結晶粒径の測定方向を示している。

通常部は、第 1 金属部材 2 と接合した絶縁部材 6 の表面から 1 mm 離れた位置である。

図 15 A、15 B は、それぞれ図 14 A、14 B に示す結晶形状をトレースしたマイクロ스코プ画像である。すなわち、図 15 A、15 B は、図 1

4 A、1 4 B に示したマイクロ스코プ画像の電子データをパワーポイント（マイクロソフト社の商標）に取り込み、描画ツールを用いて結晶の輪郭を描き写して作成した。マイクロ스코プ画像を印刷し、表面に薄紙を重ね、結晶の輪郭を該薄紙に書き写して作成してもよい。

図 1 6 A、1 6 B は、それぞれ図 1 5 A、図 1 5 B に示す結晶形状のトレースを示す図である。

[0053] 平均結晶粒径の測定位置は、表面からの深さ方向の距離 d (μm) とその割合 (%) で示す。深さ方向の割合 (%) は、第 1 金属部材 2 の厚さ 0. 7 5 mm を 1 0 0 % とし、式： $(d/0. 7 5) \times 1 0 0$ から計算する。深さ方向の割合 (%) で示す測定位置は、任意に 1. 6 %、3. 2 %、5. 0 %、7. 5 %、1 0 %、1 5 %、2 0 %、3 0 %、4 0 %、5 0 %、6 5 % とした。これらの測定位置は、図 1 6 A、1 6 B のトレース上に、平均結晶粒径の測定方向に平行な縦線で示している。

図 1 6 A、1 6 B のトレース上の各測定位置で、平均結晶粒径の測定方向に沿って 1 5 0 μm の直線を引く。この直線と結晶粒界が交差する点の合計数から 1 を引いたものを結晶カウント数とする。直線の長さ 1 5 0 μm を結晶カウント数で除した数を平均結晶粒径とする。

平均結晶粒径の測定箇所について説明する。図 8 に左右の第 1 金属部材 2 と、絶縁部材 6 とを接合する 4 つの第 1 延出部 1 2 a 1 が示されている。測定箇所は、それぞれの第 1 延出部 1 2 a 1 に接する部位の第 1 接合部 1 0 a の 4 箇所と、それぞれの第 1 接合部 1 0 a から離れた通常部の 4 箇所である。平均結晶粒径はそれぞれの測定位置において、4 箇所の平均結晶粒径の平均値とした。その結果を表 2 および図 1 7 A に示す。図 1 7 A のグラフは、表面からの距離 (μm)、すなわち表面からの深さ方向の距離 (μm) に対する平均結晶粒径の変化を示している。

[表2]

測定箇所	平均結晶粒径 (μ m)											
	測定位置：表面からの距離 (μ m)											
	表面からの深さ割合 (%)											
	12 1.6%	24 3.2%	37.5 5.0%	56 7.5%	75 10%	112.5 15%	150 20%	225 30%	300 40%	375 50%	488 65%	
(1)	9.4	10.7	10.0	10.7	15.0	15.0	15.0	15.0	16.7	16.7	16.7	
(2)	9.4	10.0	10.7	13.6	13.6	15.0	15.0	15.0	15.0	13.6	13.6	
(3)	10.7	10.7	9.4	13.6	13.6	16.7	15.0	13.6	15.0	13.6	15.0	
(4)	10.0	9.4	11.4	13.6	13.6	15.0	13.6	13.6	16.7	13.6	13.6	
平均	9.9	10.2	10.4	12.9	14.0	15.4	14.7	14.3	15.9	14.4	14.7	
(1)	13.6	12.5	11.5	12.5	13.6	12.5	12.5	18.8	13.6	15.0	16.7	
(2)	13.6	11.5	12.5	12.5	13.6	13.6	12.5	13.6	13.6	15.0	13.6	
(3)	15.0	13.6	12.5	13.6	12.5	13.6	13.6	13.6	15.0	16.7	13.6	
(4)	12.5	11.5	13.6	15.0	13.6	11.5	12.5	16.7	12.5	15.0	11.5	
平均	13.7	12.3	12.5	13.4	13.3	12.8	12.8	15.7	13.7	15.4	13.9	
接 合 部												
通 常 部												

[0054] 表3は、表2の測定結果に基づき、第1金属部材2の表面から深さ15%までのそれぞれの測定位置の平均結晶粒径と、内部（表面から深さの20%以上65%以下の領域）の平均結晶粒径から結晶の微細化率を求めたものである。結晶の微細化率は下記式にて計算する。

$$\text{式：微細化率（\%）} = \{ (\text{それぞれの測定位置の平均結晶粒径}) / (\text{内部の平均結晶粒径}) \} \times 100$$

図17Bのグラフは表面からの深さ割合（%）に対する結晶の微細化率の変化を示している。

[表3]

測定箇所		微細化率（%）					
		$\left[\begin{array}{c} \text{測定位置：表面からの距離（\mu m）} \\ \text{表面からの深さ割合（\%）} \end{array} \right]$					
		12 1.6%	24 3.2%	37.5 5.0%	56 7.5%	75 10%	112.5 15%
接 合 部	(1)	59%	67%	62%	67%	94%	94%
	(2)	65%	69%	74%	94%	94%	104%
	(3)	74%	74%	65%	94%	94%	116%
	(4)	70%	66%	80%	96%	96%	105%
	平均	67%	69%	70%	88%	94%	105%
通 常 部	(1)	89%	82%	75%	82%	89%	82%
	(2)	100%	84%	92%	92%	100%	100%
	(3)	103%	94%	86%	94%	86%	94%
	(4)	92%	84%	100%	110%	100%	84%
	平均	96%	86%	88%	94%	94%	90%

[0055] 表4は、表2の測定結果に基づき、第1金属部材2の表層（表面から深さ5%までの領域）の平均結晶粒径と、内部（表面からの深さが20%以上65%以下の領域）の平均結晶粒径から結晶の微細化率を求めたものである。結晶の微細化率は下記式にて計算する。

$$\text{式：微細化率（\%）} = \{ (\text{表層の平均結晶粒径}) / (\text{内部の平均結晶粒径}) \}$$

) } × 100

[表4]

低温処理 あり	平均結晶粒径 (μm)		微細化率 (%)
	表層	内部	
接合部	10.2	14.8	69%
通常部	12.8	14.3	90%

[0056] 表4から明らかなように、第1接合部10aの第1表層2a1は、第1内部2bよりも平均結晶粒径が小さい。通常部の表層も、内部より平均結晶粒径が小さいが、第1接合部10aの第1表層2a1よりも平均結晶粒径が大きい。通常部は結晶の微細化率が90%で殆ど微細化していないのに対して、第1接合部10aの第1表層2a1は、微細化率が69%であった。

[0057] (実施例2)

実施例1で使用した接合体21を用いて、絶縁部材6に接合した柱状の第2金属部材4の第2接合部10b（図9B参照）における結晶の微細化を検討した。

図18A、18Bは、第2金属部材4である柱状体（ピン）の断面の結晶形状を撮影したマイクロ스코プ画像であり、図18Aは第2接合部10bにおける第2金属部材4の第2表層4a1から第2内部4bにわたる結晶形状を示し、図18Bは第2接合部10bから離れた位置（通常部）における第2金属部材4の表層4a2から内部にわたる結晶形状を示している。これらの図では、結晶形状をトレースしている。図19A、19Bは、それぞれ図18A、18Bに示す結晶形状のトレースを示す図である。

平均結晶粒径の測定箇所について説明する。図8には、左右の第2金属部材4と、絶縁部材6とを接合する8つの第2延出部12b1が示されている。測定箇所は、左の第2金属部材4と絶縁部材6の上側表面とを接合する2つの第2延出部12b1と、右の第2金属部材4と絶縁部材6の下側表面とを接合する2つの第2延出部12b1とのそれぞれに接する部位の第2接合

部 10b の 4 箇所と、それぞれの第 2 接合部 10b から離れた通常部の 4 箇所である。平均結晶粒径はそれぞれの測定位置において、4 箇所の平均結晶粒径の平均値とした。その他は、実施例 1 と同じ方法で試験を行った。その結果を表 5 に示す。

低温処理していない接合体における第 2 接合部 10b およびそれから離れた通常部の平均結晶粒径も同じ方法で試験を行った。その結果を表 6 に示す。

図 20A のグラフは、表 5, 6 の結果を示したもので、表面からの距離 (μm) に対する平均結晶粒径の変化を示している。

[表5]

測定箇所		平均結晶粒径 (μm) 〔 測定位置：表面からの距離 (μm) 表面からの深さ割合 (%) 〕										
		12.8 1.6%	25.6 3.2%	40 5.0%	60 7.5%	80 10%	120 15%	160 20%	240 30%	320 40%	400 50%	520 65%
接 合 部	(1)	10.0	10.0	10.7	13.6	16.7	13.6	18.8	18.8	17.6	17.0	18.8
	(2)	8.3	9.8	10.7	12.5	13.6	13.6	15.2	15.6	15.8	16.5	16.7
	(3)	9.4	10.3	10.8	13.2	14.6	14.1	15.9	16.3	16.7	17.3	17.2
	(4)	10.0	10.4	11.4	13.6	13.6	15.0	13.6	14.6	16.7	16.8	17.7
	平均	9.4	10.1	10.9	13.2	14.6	14.1	15.9	16.3	16.7	16.9	17.6
通 常 部	(1)	12.5	13.6	13.6	13.6	15.0	15.0	18.8	16.7	18.8	16.7	18.8
	(2)	15.0	15.0	15.0	13.6	15.0	13.6	18.8	16.7	18.9	18.8	18.5
	(3)	11.5	12.5	12.5	16.7	15.0	12.5	12.5	18.8	13.6	12.5	13.6
	(4)	15.0	15.0	15.0	12.5	16.7	16.7	12.5	13.6	15.0	15.0	16.6
	平均	13.5	14.0	14.0	14.1	15.4	14.5	15.6	16.4	16.6	15.7	16.9

[表6]

測定箇所	平均結晶粒径 (μm) 〔 測定位置：表面からの距離 (μm) 〕 表面からの深さ割合 (%)										
	12.8 1.6%	25.6 3.2%	40 5.0%	60 7.5%	80 10%	120 15%	160 20%	240 30%	320 40%	400 50%	520 65%
接 合 部	(1)	16.7	20.4	19.8	21.4	18.8	18.8	16.7	18.8	16.7	18.8
	(2)	16.7	16.7	16.7	18.8	18.8	22.9	18.8	18.8	25.0	16.7
	(3)	16.1	17.7	17.9	18.4	18.1	19.8	18.4	18.0	18.9	18.1
	(4)	15.0	16.7	16.7	15.0	16.7	18.8	21.4	15.0	15.0	18.8
	平均	16.1	17.9	17.7	18.4	18.1	20.1	18.8	17.6	18.9	18.1
通 常 部	(1)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	18.8	25.0	25.0	21.4	21.4
	(2)	15.0	18.8	18.8	18.8	15.0	15.0	16.7	18.8	16.7	15.0
	(3)	15.0	18.8	18.8	16.7	25.0	18.8	18.8	18.8	21.4	18.8
	(4)	16.7	19.4	18.7	21.4	16.7	18.8	16.7	18.8	16.7	18.8
	平均	17.0	19.6	19.4	19.6	19.5	17.8	19.3	20.3	19.0	18.5

[0058] 表 7、8 は、それぞれ表 5、6 の測定結果に基づき、第 2 金属部材 4 の表面から深さ 15%までのそれぞれの測定位置の平均結晶粒径と、内部（表面から深さの 20%以上 65%以下の領域）の平均結晶粒径から結晶の微細化率を求めたものである。結晶の微細化率は下記式にて計算する。

式：微細化率（%）＝ {（それぞれの測定位置の平均結晶粒径） / （内部の平均結晶粒径）} × 100

図 20B のグラフは、表 7、8 の結果を示したもので、表面からの深さ割合（%）に対する平均結晶粒径の変化を示している。

[表7]

測定箇所		微細化率 (%)					
		測定位置：表面からの距離 (μm) 表面からの深さ割合 (%)					
		12.8 1.6%	25.6 3.2%	40 5.0%	60 7.5%	80 10%	120 15%
接 合 部	(1)	55%	55%	59%	75%	92%	75%
	(2)	52%	62%	67%	78%	85%	85%
	(3)	56%	62%	65%	79%	88%	85%
	(4)	63%	66%	72%	86%	86%	94%
	平均	57%	61%	66%	80%	88%	85%
通 常 部	(1)	70%	76%	76%	76%	84%	84%
	(2)	82%	82%	82%	74%	82%	74%
	(3)	81%	88%	88%	117%	106%	88%
	(4)	103%	103%	103%	86%	115%	115%
	平均	84%	87%	87%	88%	96%	90%

[表8]

測定箇所		微細化率 (%)					
		〔 測定位置：表面からの距離 (μm) 表面からの深さ割合 (%) 〕					
		12.8 1.6%	25.6 3.2%	40 5.0%	60 7.5%	80 10%	120 15%
接 合 部	(1)	93%	114%	110%	120%	105%	105%
	(2)	83%	83%	83%	93%	93%	114%
	(3)	88%	96%	97%	100%	99%	108%
	(4)	88%	98%	98%	88%	98%	110%
	平均	88%	98%	97%	100%	99%	109%
通 常 部	(1)	91%	91%	91%	91%	91%	80%
	(2)	85%	106%	106%	106%	85%	85%
	(3)	78%	97%	97%	86%	130%	97%
	(4)	93%	108%	104%	120%	93%	105%
	平均	87%	101%	100%	101%	100%	92%

[0059] 表9、10は、それぞれ表7、8の測定結果に基づき、第2金属部材4の表層（表面から深さ5%までの領域）の平均結晶粒径と、内部（表面からの深さが20%以上65%以下の領域）の平均結晶粒径から結晶の微細化率を求めたものである。結晶の微細化率は下記式にて計算する。

$$\text{式：微細化率 (\%)} = \{ (\text{表層の平均結晶粒径}) / (\text{内部の平均結晶粒径}) \} \times 100$$

[表9]

低温処理 あり	平均結晶粒径 (μm)		微細化率 (%)
	表層	内部	
接合部	10.2	16.7	61%
通常部	13.9	16.2	86%

[表10]

低温処理 なし	平均結晶粒径 (μm)		微細化率 (%)
	表層	内部	
接合部	17.2	18.4	94%
通常部	18.7	19.6	96%

[0060] これらの試験結果から明らかなように、液体窒素で低温処理した接合体では、第2接合部10bの第2表層4a1で結晶が微細化しており（結晶の微細化率61%）、第2内部4bの平均結晶粒径を100%としたとき、第2表層4a1の微細化率は56～67%であった。一方、通常部では、微細化率が86%であり、殆ど結晶の微細化は認められなかった。

また、低温処理していない接合体では、接合部における微細化率も94%であり、通常部における微細化率が96%程度であり、実質的に表層部の結晶は微細化していない。

[0061]（参考例）

実施例1、2で使用した第2金属部材4と同じ材質の柱状の金属単体を用いて、 -100°C 以下の液体窒素に10分間浸漬して低温処理した試料の結晶の微細化を調べた。測定箇所は任意の4箇所とした。また、比較のため、低温処理していない試料についても結晶の微細化を調べた。

図21A、21Bは、それぞれ低温処理した金属単体および低温処理していない金属単体の断面の結晶形状を撮影したマイクロ스코プ画像である。これらの図では、結晶形状をトレースしている。図22A、22Bは、それぞれ図21A、21Bに示す結晶形状のトレースを示す図である。

平均結晶粒径の測定、微細化率の計算は、実施例1と同じ方法で行った。その結果を表11、12、13および図23A、23Bに示す。

[表11]

測定箇所		平均結晶粒径 (μm)											結晶粒径 (単位: μm)	
		〔 測定位置: 表面からの距離 (μm) 〕												
		表面からの深さ割合 (%)												
		12.8 1.6%	25.6 3.2%	40 5.0%	60 7.5%	80 10%	120 15%	160 20%	240 30%	320 40%	400 50%	520 65%		
低温処理あり	(1)	13.5	12.2	13.6	12.5	21.4	21.4	18.8	21.4	15.0	15.0	13.6		
	(2)	16.8	12.1	15.0	16.7	16.7	15.0	13.6	15.0	16.7	16.7	13.6		
	(3)	13.6	15.0	15.0	13.6	16.7	16.7	15.0	16.7	16.7	18.8	21.4		
	(4)	13.6	16.7	16.7	16.7	15.0	13.6	16.7	21.4	15.0	21.4	15.0		
	平均	14.4	14.0	15.1	14.9	17.5	16.7	16.0	18.6	15.9	18.0	15.9		
低温処理なし	(1)	15.0	16.7	13.6	18.8	15.0	15.0	15.0	16.7	15.0	18.8	16.7		
	(2)	13.6	13.6	16.7	18.8	16.7	16.7	15.0	16.7	18.8	13.6	13.6		
	(3)	16.7	16.7	16.7	18.8	15.0	18.8	16.7	13.6	15.0	13.6	15.0		
	(4)	16.7	13.6	15.0	15.0	16.7	12.5	16.7	13.6	15.0	16.7	13.6		
	平均	15.5	15.2	15.5	17.9	15.9	15.8	15.9	15.2	16.0	15.7	14.7		

[表12]

測定箇所		微細化率 (単位: %)					
		微細化率 (%) [測定位置: 表面からの距離 (μm) 表面からの深さ割合 (%)]					
		12.8 1.6%	25.6 3.2%	40 5.0%	60 7.5%	80 10%	120 15%
低温 処理 あり	(1)	81%	73%	81%	75%	128%	128%
	(2)	111%	80%	99%	110%	110%	99%
	(3)	77%	85%	85%	77%	94%	94%
	(4)	76%	93%	93%	93%	84%	76%
	平均	86%	83%	90%	89%	104%	99%
低温 処理 なし	(1)	91%	102%	83%	114%	91%	91%
	(2)	88%	88%	107%	121%	107%	107%
	(3)	113%	113%	113%	127%	101%	127%
	(4)	110%	90%	99%	99%	110%	83%
	平均	101%	98%	101%	115%	103%	102%

[表13]

金属単体	平均結晶粒径 (μm)		微細化率 (%)
	表層	内部	
低温処理あり	14.5	16.9	86%
低温処理なし	15.4	15.5	99%

表 1 1, 1 2, 1 3 および図 2 3 A、2 3 B に示すように、低温処理した金属単体および低温処理していない金属単体のいずれも結晶の微細化は認められなかった。

[0062] 以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示の接合体は、上記実施形態に限定されるものではなく、種々の変更や改善が可能である。

符号の説明

[0063] 2 第 1 金属部材

- 2 a 1 第1表層
- 2 b 第1内部
- 2 a 2 第1接合部から離れた表層
- 4 第2金属部材
- 4 a 1 第2表層
- 4 b 第2内部
- 4 a 2 第2接合部から離れた表層
- 5 貫通孔
- 6 絶縁部材
- 8 a、8 b 間隙部
- 1 0 a 第1接合部
- 1 0 b 第2接合部
- 1 2 接合材
- 1 2 a 1 第1延出部
- 1 2 a 2 第1充填部
- 1 2 b 1 第2延出部
- 1 2 b 2 第2充填部
- 1 4 面取り部
- 2 0 接合体

請求の範囲

- [請求項1] 金属部材と、
絶縁部材と、
前記金属部材と前記絶縁部材とを接合した接合材と、
を有し、
前記金属部材の表面において、前記接合材と接する部位を接合部としたとき、該接合部における前記金属部材の表層の平均結晶粒径は、前記金属部材の内部の平均結晶粒径よりも小さい、金属と絶縁体との接合体。
- [請求項2] 前記絶縁部材と前記金属部材とが間隙部を介して互いに対向し、
前記接合材は、少なくとも一部が前記間隙部内に位置する請求項1に記載の金属と絶縁体との接合体。
- [請求項3] 前記接合材は、前記金属部材の表面に沿って前記絶縁部材から離れる方向へ伸び、かつ前記金属部材の表面の一部と、前記絶縁部材の表面の一部とに接するフィレット形状を有する請求項1に記載の金属と絶縁体との接合体。
- [請求項4] 前記接合材は、前記金属部材の表面に沿って前記絶縁部材から離れる方向へ伸び、かつ前記金属部材の表面の一部と、前記絶縁部材の表面の一部とに接するフィレット形状を有する請求項2に記載の金属と絶縁体との接合体。
- [請求項5] 前記接合部から離れた前記金属部材の表層の平均結晶粒径は、前記金属部材の前記内部の平均結晶粒径よりも小さく、
かつ
前記接合部における前記金属部材の前記表層の平均結晶粒径よりも大きい、
請求項1～4のいずれかに記載の金属と絶縁体との接合体。
- [請求項6] 前記金属部材は、筒状体を含む第1金属部材を有し、
前記絶縁部材は、前記第1金属部材の前記筒状体の内壁内に位置する

、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属と絶縁体との接合体。

[請求項7] 前記金属部材は、柱状体を含む第 2 金属部材を有し、
前記絶縁部材は、貫通孔を有し、
前記第 2 金属部材は、前記貫通孔を貫通して位置する請求項 1 ～ 4 の
いずれかに金属と絶縁体との接合体。

[請求項8] 前記金属部材は、筒状体を含む第 1 金属部材と、柱状体を含む第 2
金属部材とを有し、
前記絶縁部材は、前記第 1 金属部材の前記筒状体の内壁内に位置する
とともに貫通孔を有し、
前記第 2 金属部材は前記貫通孔を貫通して位置する請求項 1 ～ 4 のい
ずれかに記載の金属と絶縁体との接合体。

[請求項9] 前記金属部材は、F e、N i およびC oを含有し、前記F e、前記
N i および前記C oの合計含有量が99質量%以上である請求項 1 ～
4 のいずれかに記載の金属と絶縁体との接合体。

[請求項10] 前記絶縁部材は、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素、フ
ォルステライト、コージェライトおよびサファイヤのいずれかを主成
分とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属と絶縁体との接合体
。

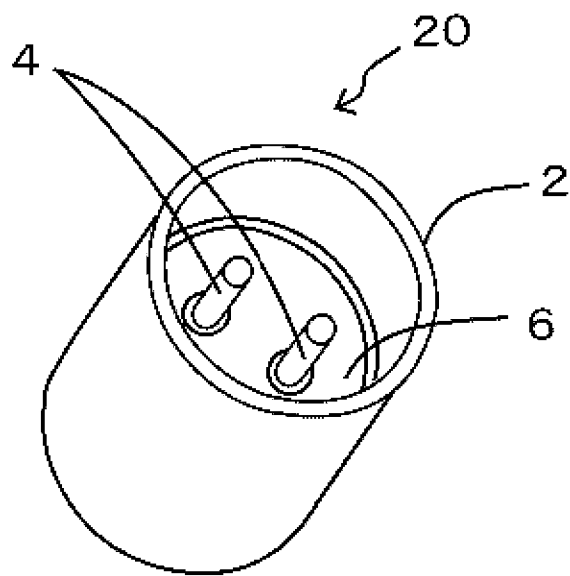
[請求項11] 前記接合材が金属またはガラスを含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに
記載の金属と絶縁体との接合体。

[請求項12] 前記金属部材は、F eを40質量%以上56質量%以下、N iを2
5質量%以上40質量%以下、C oを10質量%以上30質量%以下
含み、
前記絶縁部材はアルミナを含み、
前記接合材は、A g、C uを含み、前記A gと前記C uの合計含有量
が90質量%以上であるろう材を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記
載の金属と絶縁体との接合体。

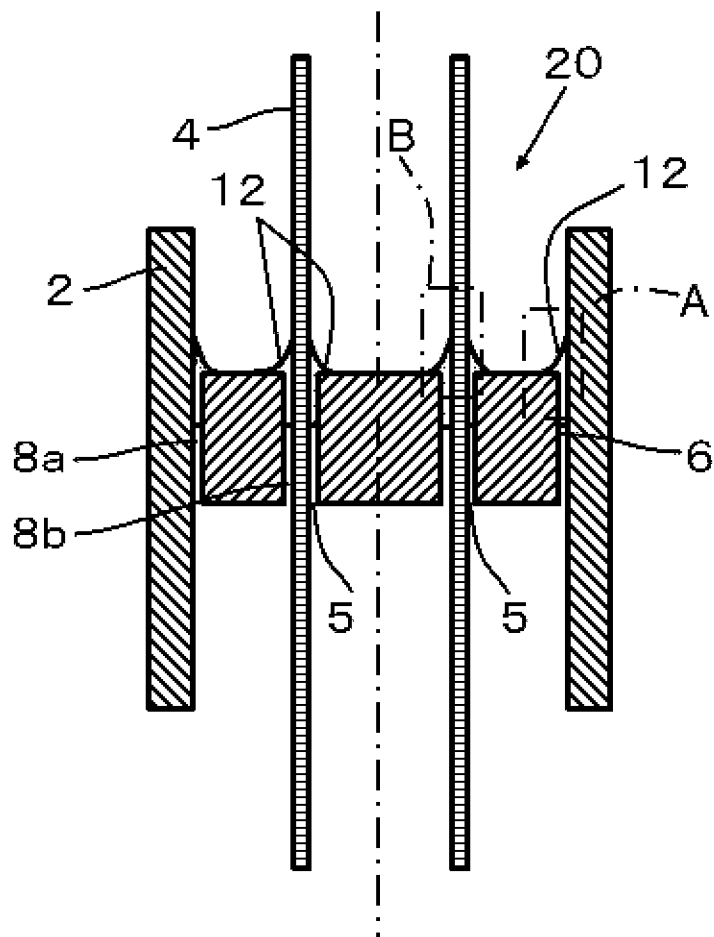
[請求項13] 請求項 10 に記載の接合体を用いた電磁波透過用窓部材。

- [請求項14] 請求項7に記載の接合体を用いた給電端子。
- [請求項15] 請求項8に記載の接合体を用いた気密端子。
- [請求項16] 請求項12に記載の接合体を用いた気密端子
- [請求項17] −100℃以下の環境下で使用される、請求項16に記載の気密端子。
- [請求項18] 金属部材と、絶縁部材と、金属またはガラスを含む接合材と、を準備する準備工程と、
前記絶縁部材と前記金属部材とを前記接合材で接合してプレ接合体を作製する接合工程と、
前記プレ接合体を−100℃以下の雰囲気温度で冷却して接合体を得る冷却工程と、
を含む、金属と絶縁体との接合体の製造方法。
- [請求項19] 前記冷却が、前記プレ接合体を、液体窒素、液体酸素および液体水素のいずれかを主成分とする液体に浸漬して行われる、請求項17に記載の金属と絶縁体との接合体の製造方法。

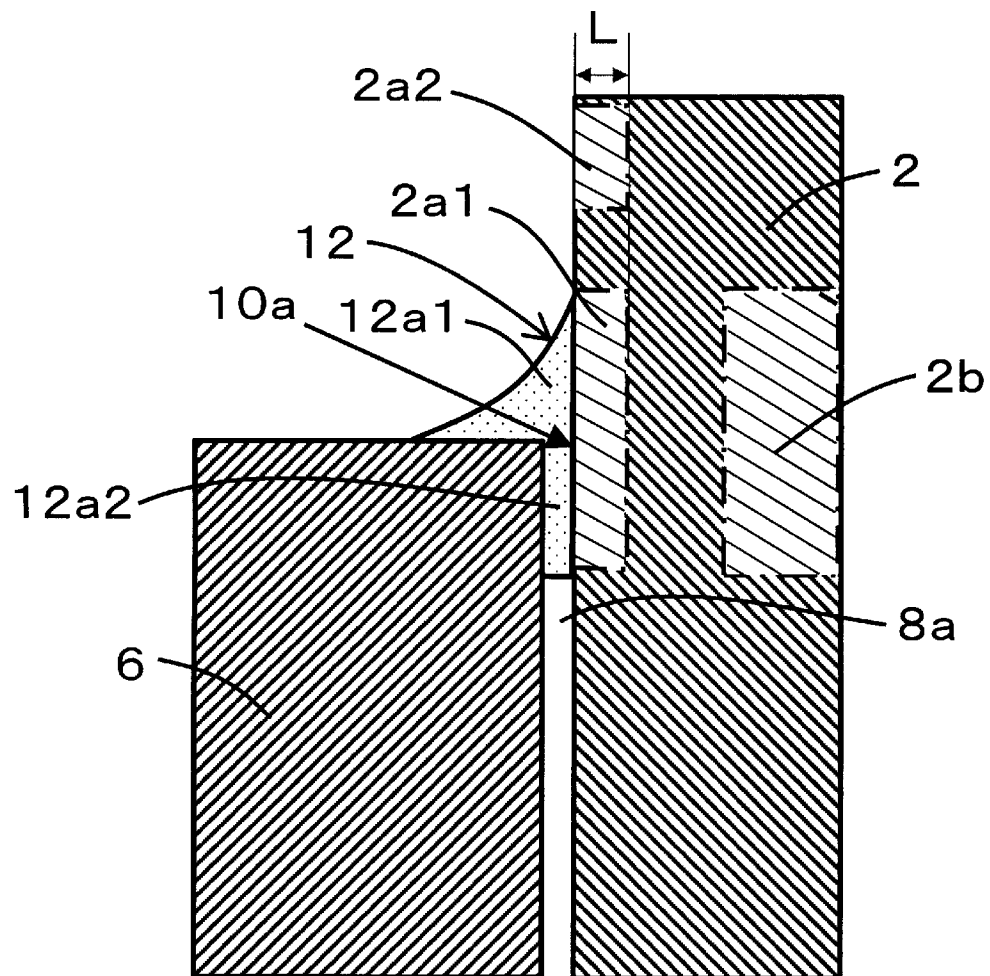
[図1]



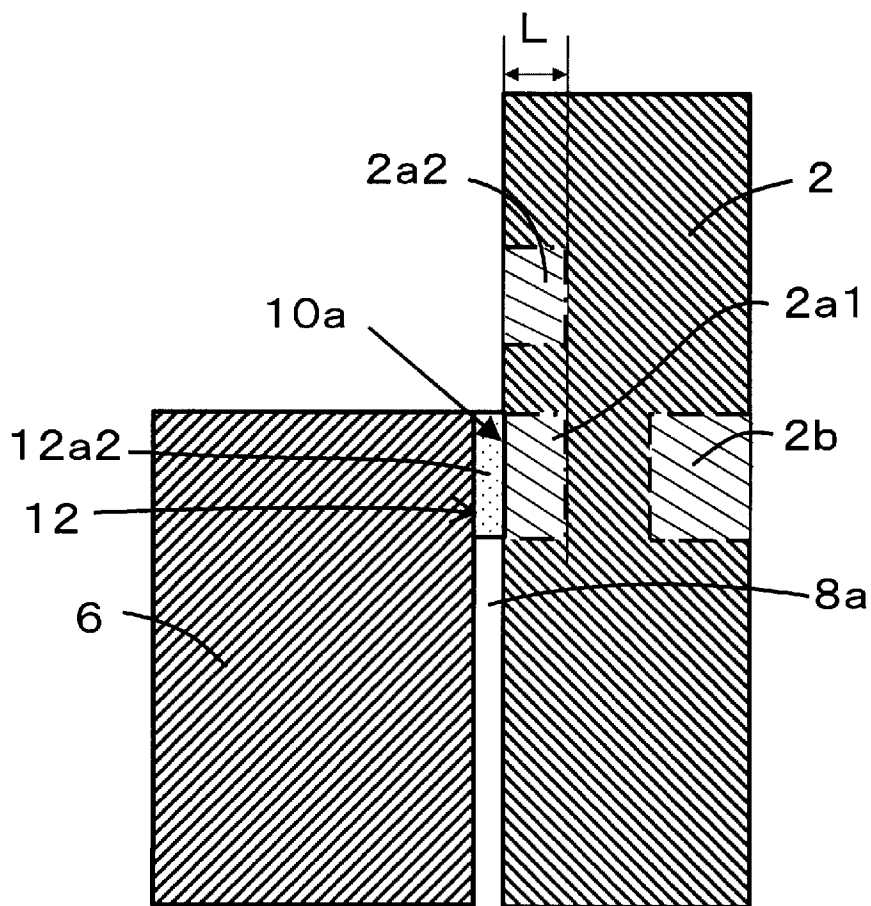
[図2]



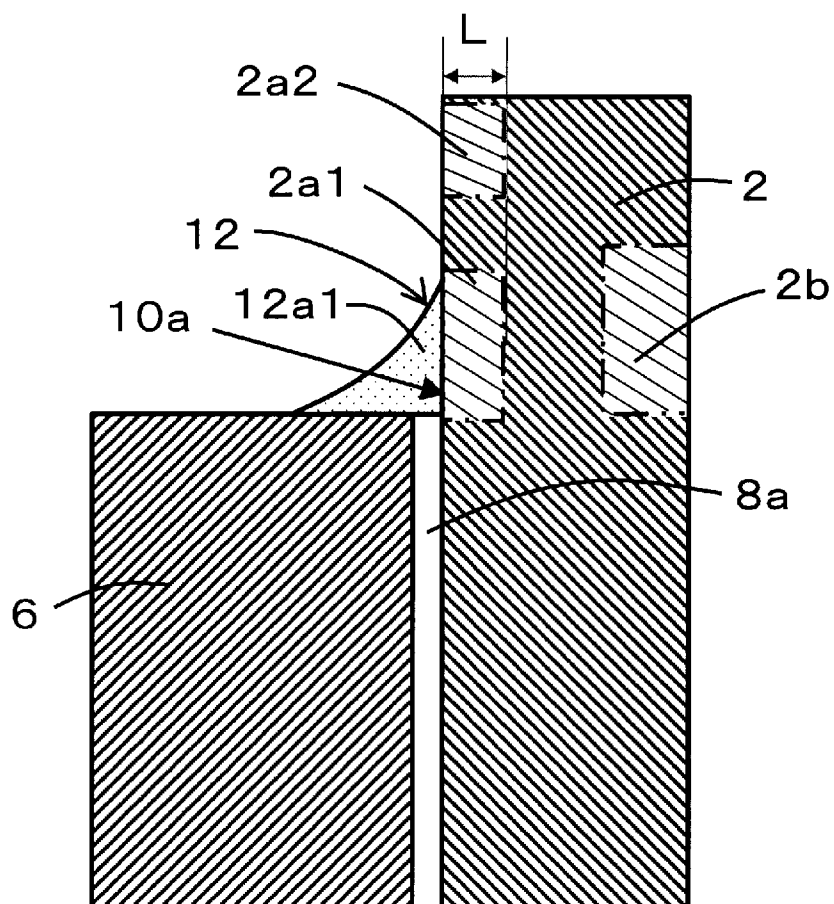
[図3]



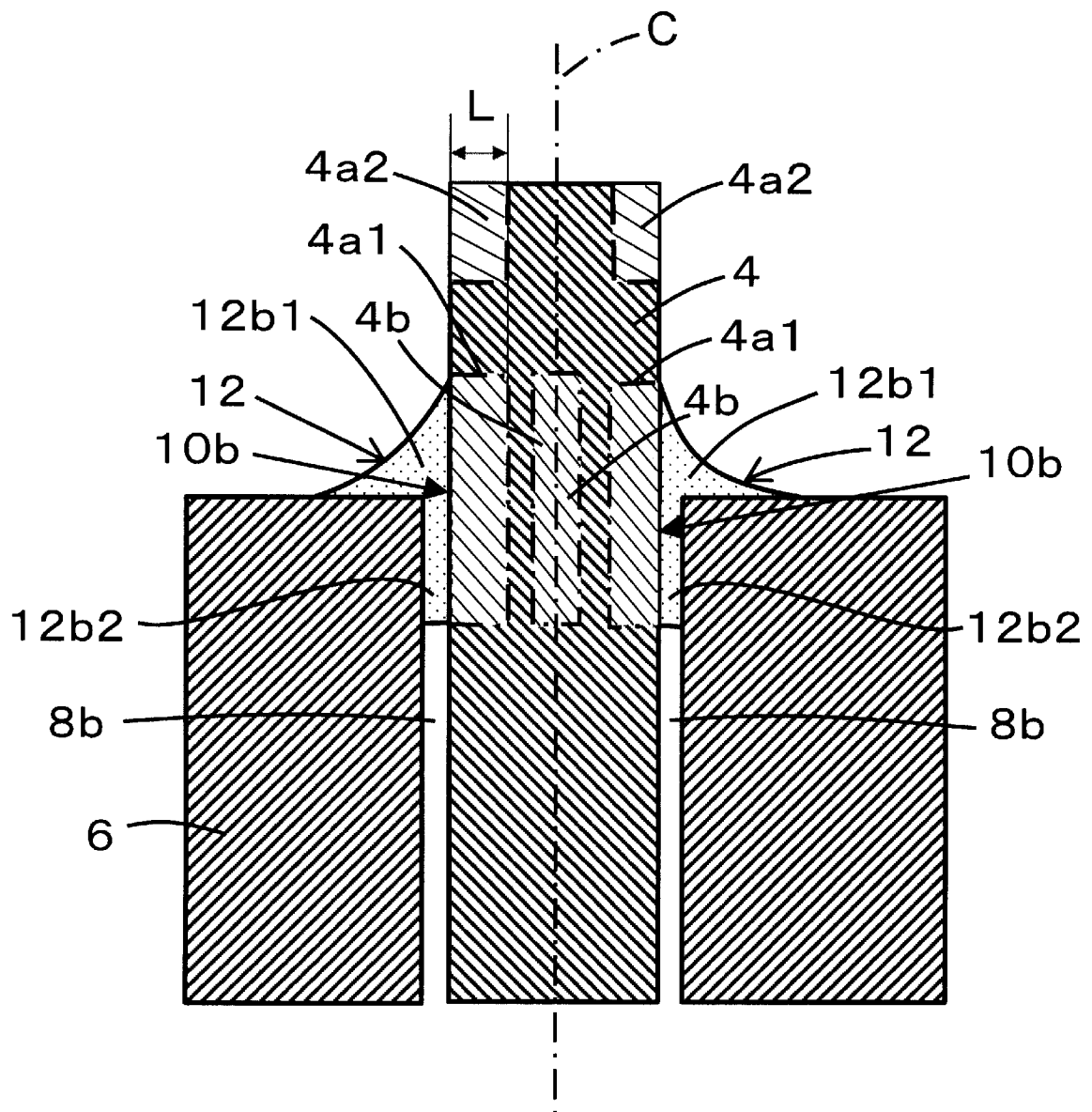
[図4A]



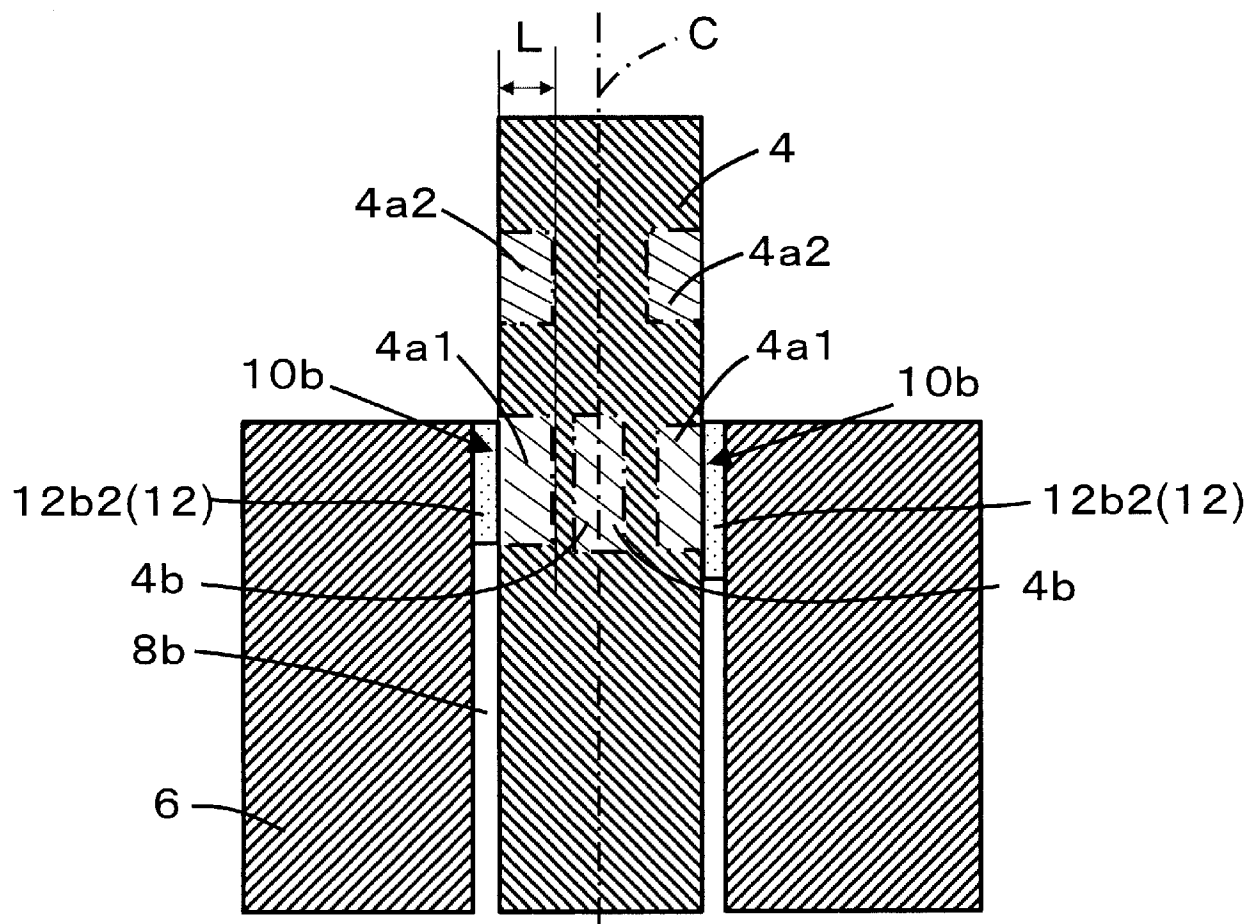
[図4B]



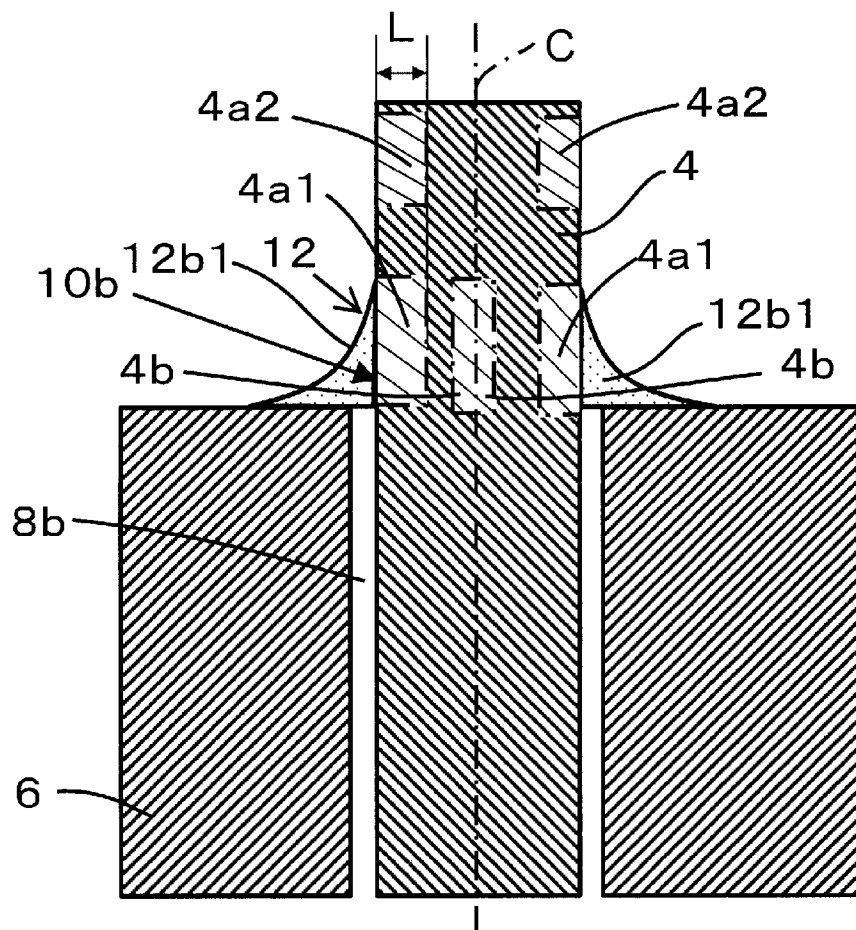
[図6]



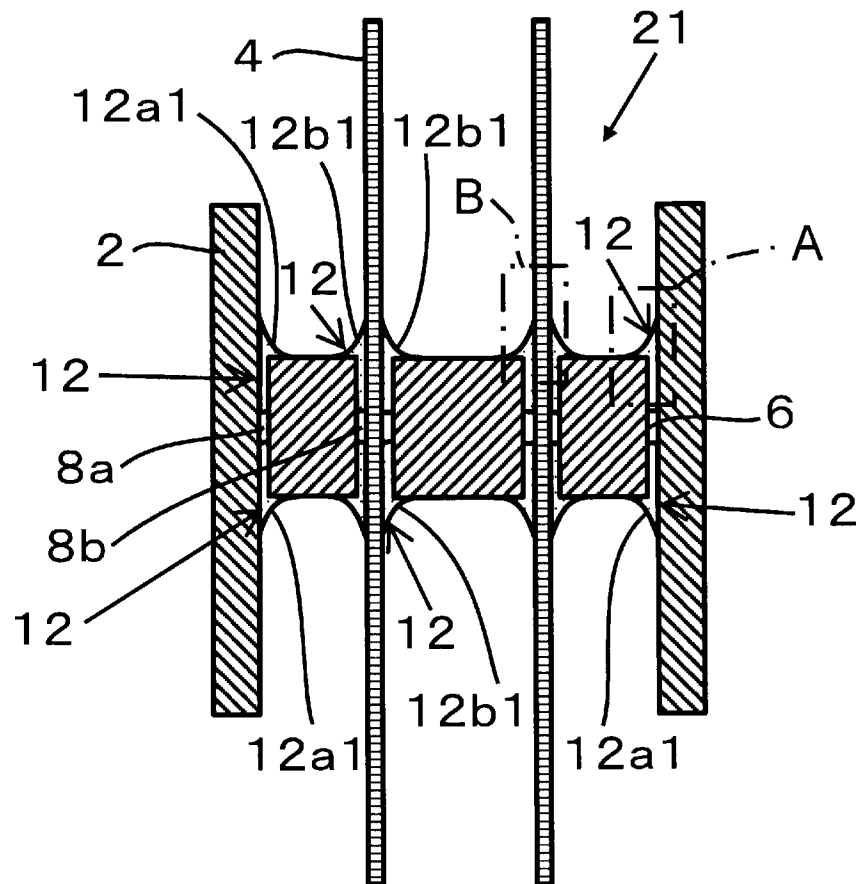
[図7A]



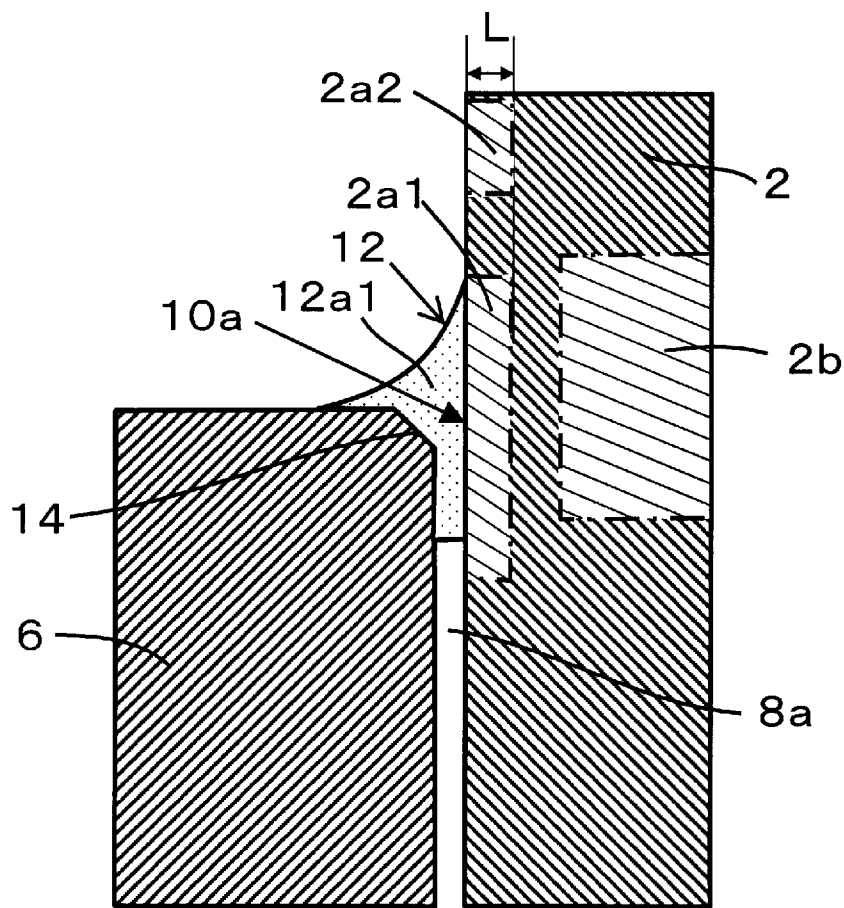
[図7B]



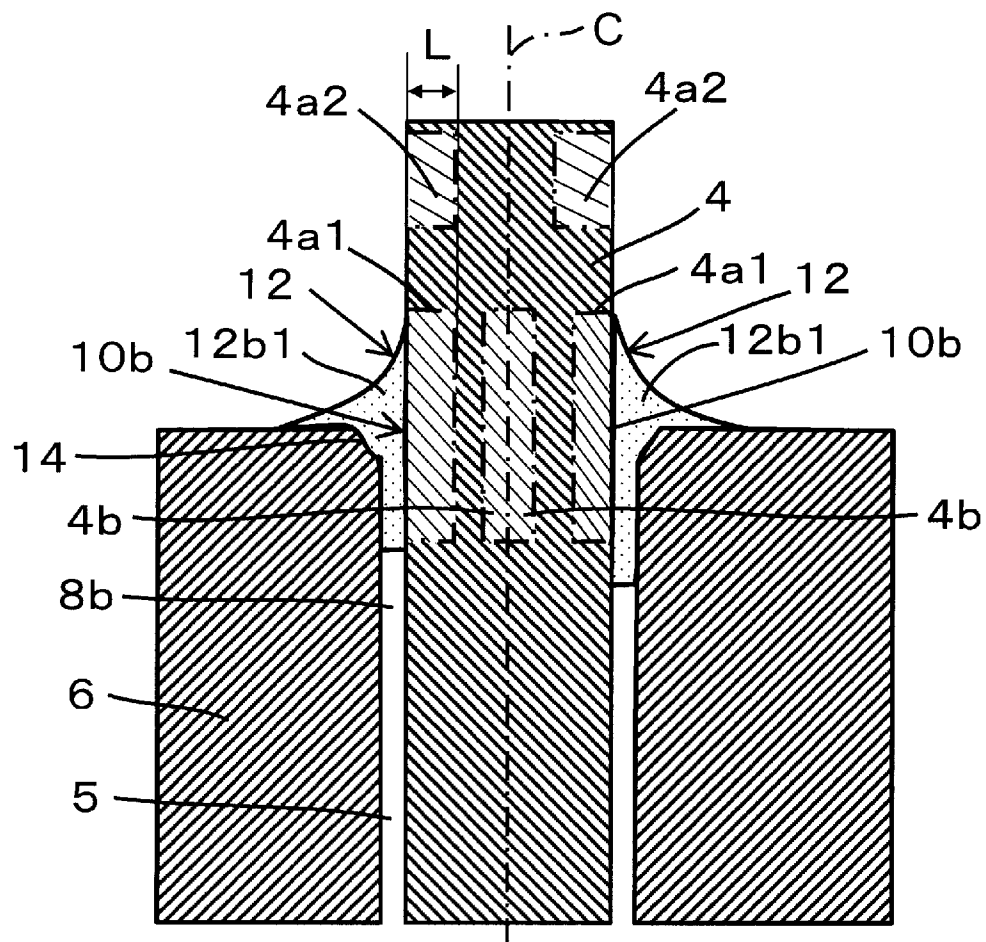
[図8]



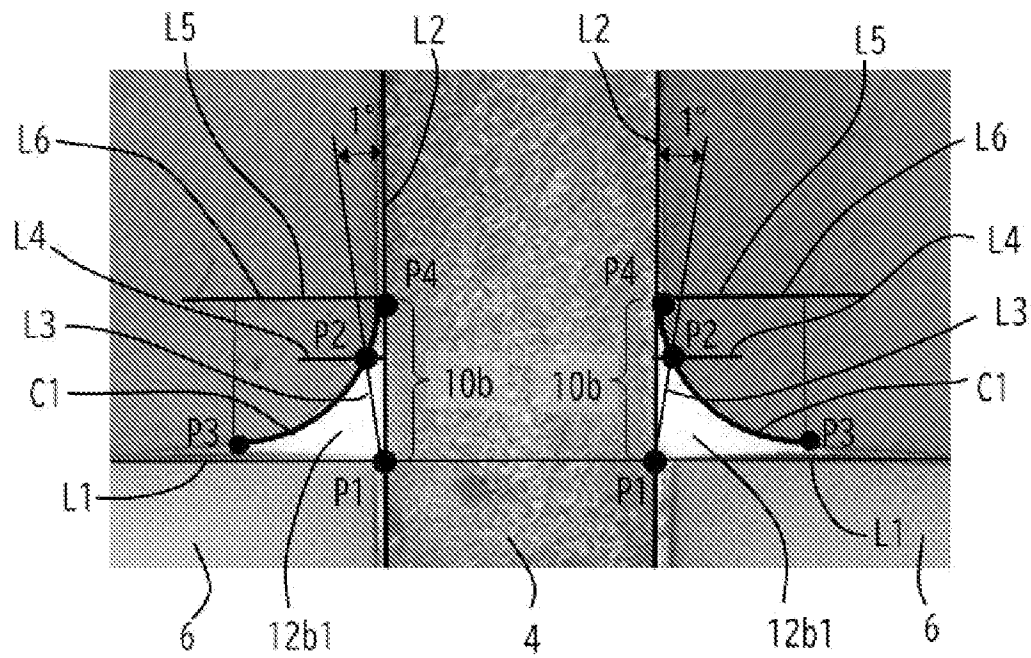
[図9A]



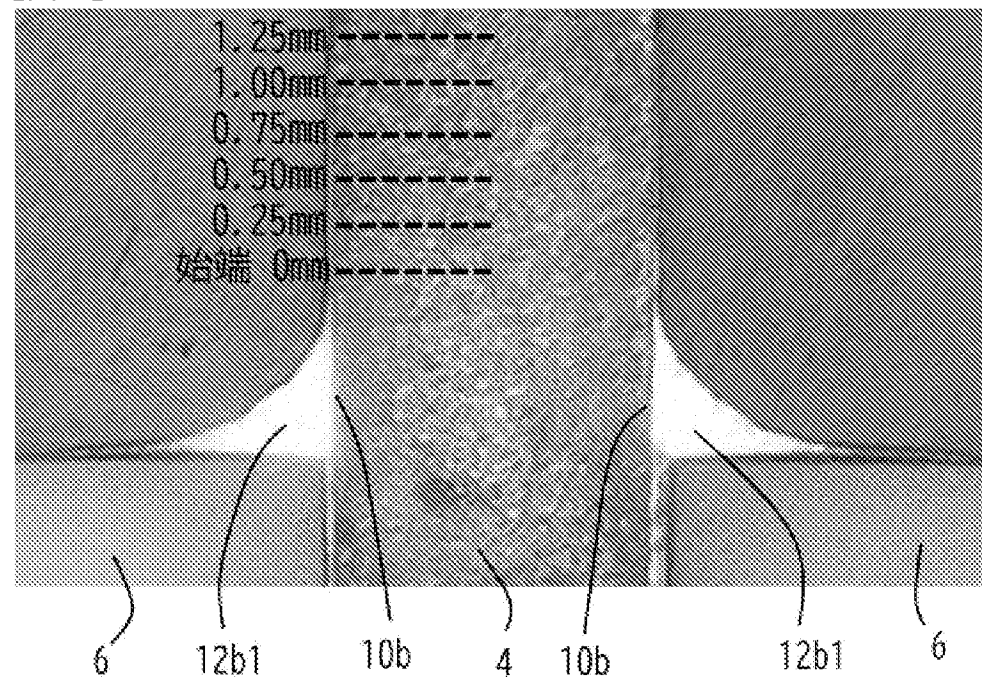
[図9B]



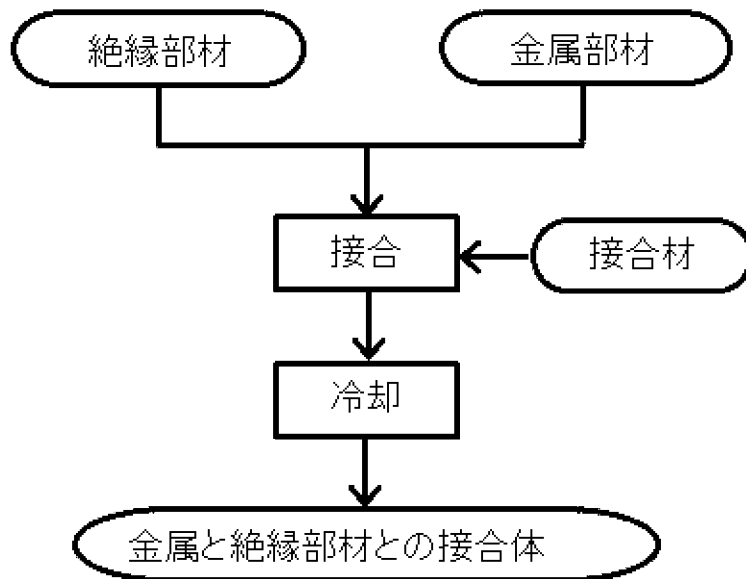
[図10]



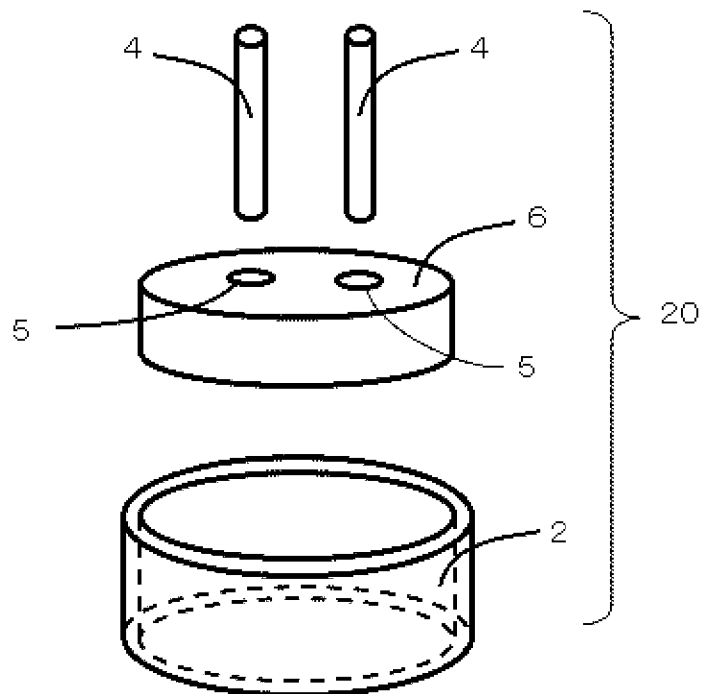
[図11]



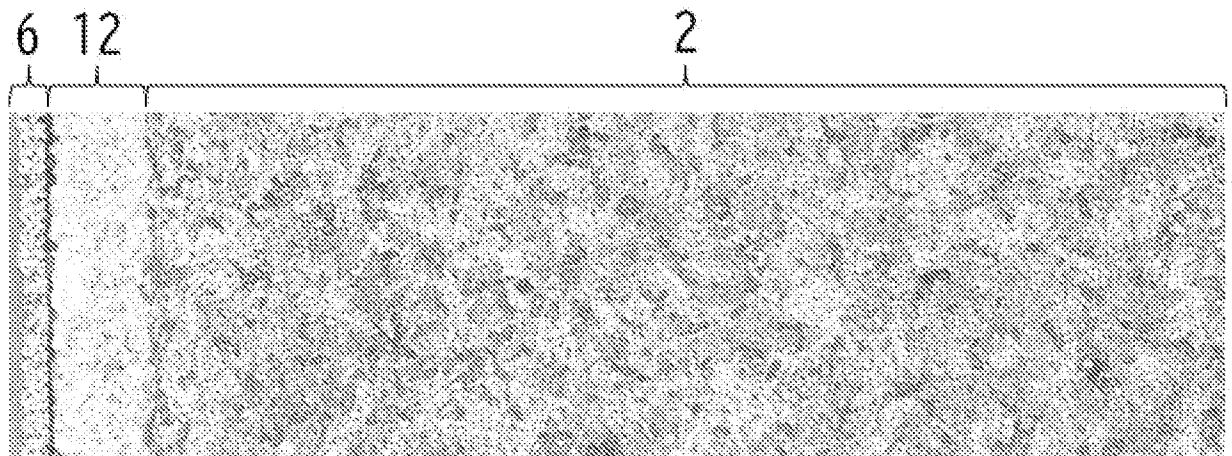
[図12]



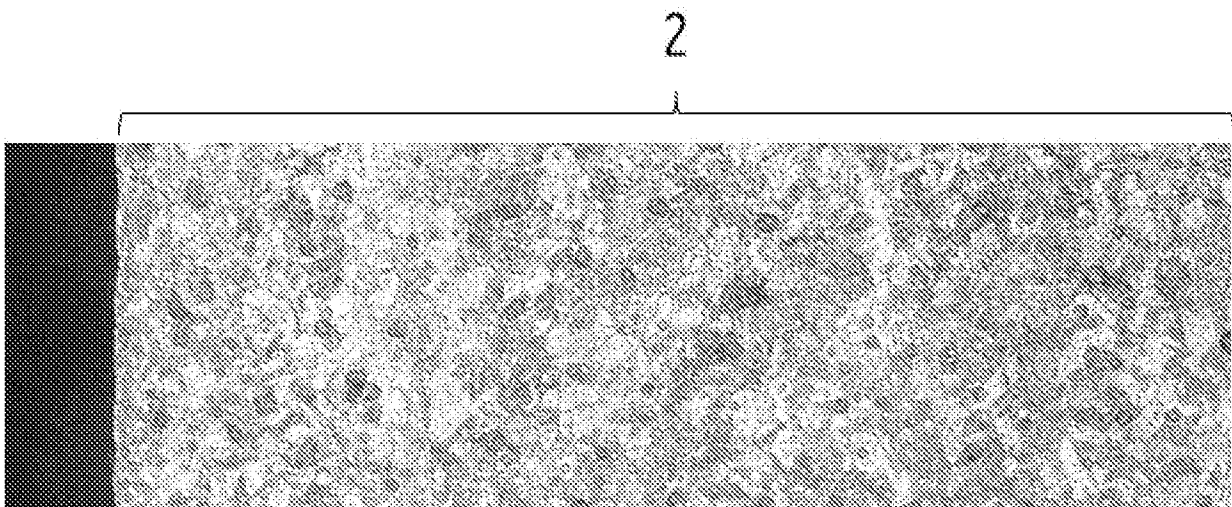
[図13]



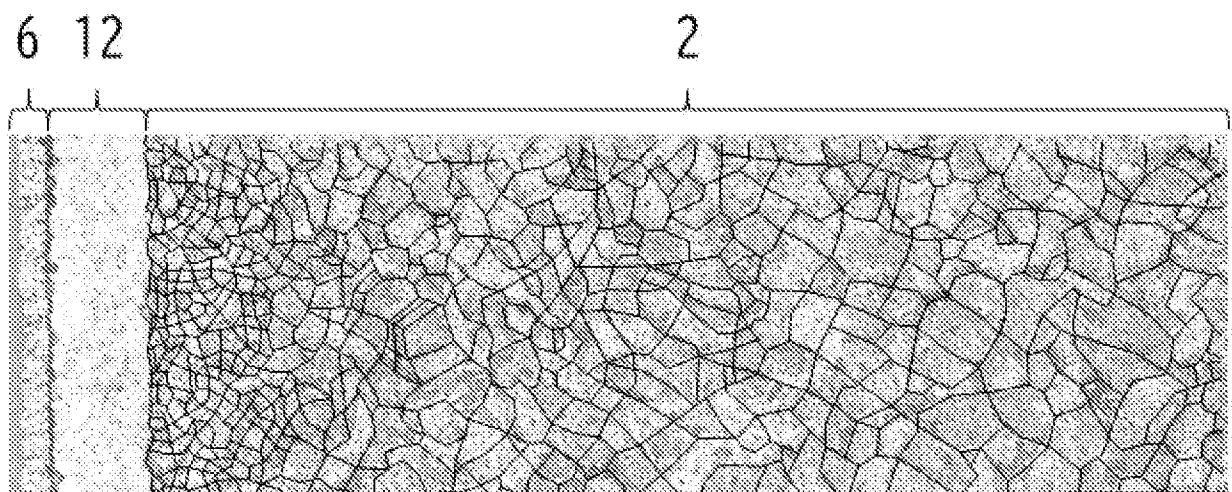
[図14A]



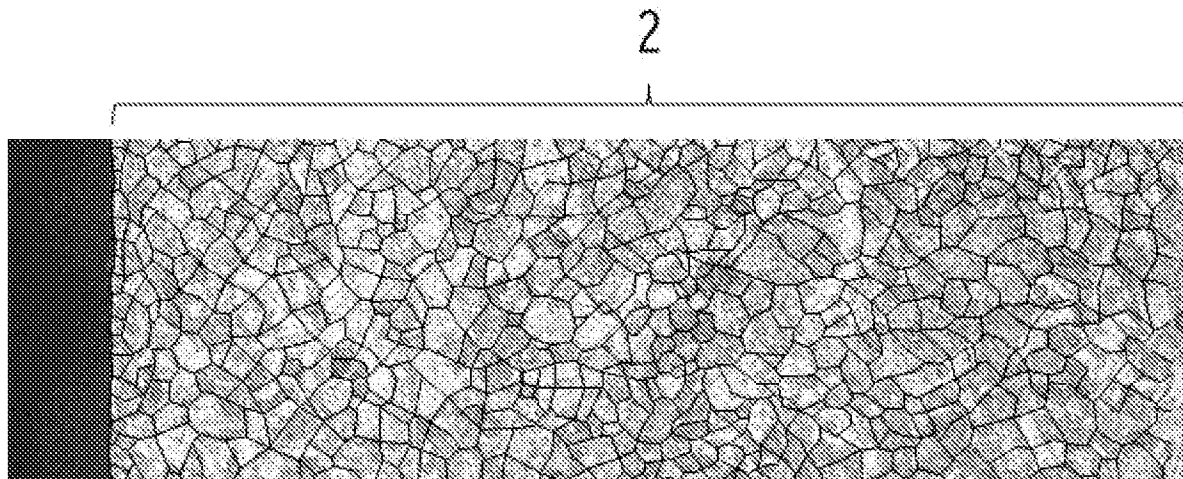
[図14B]



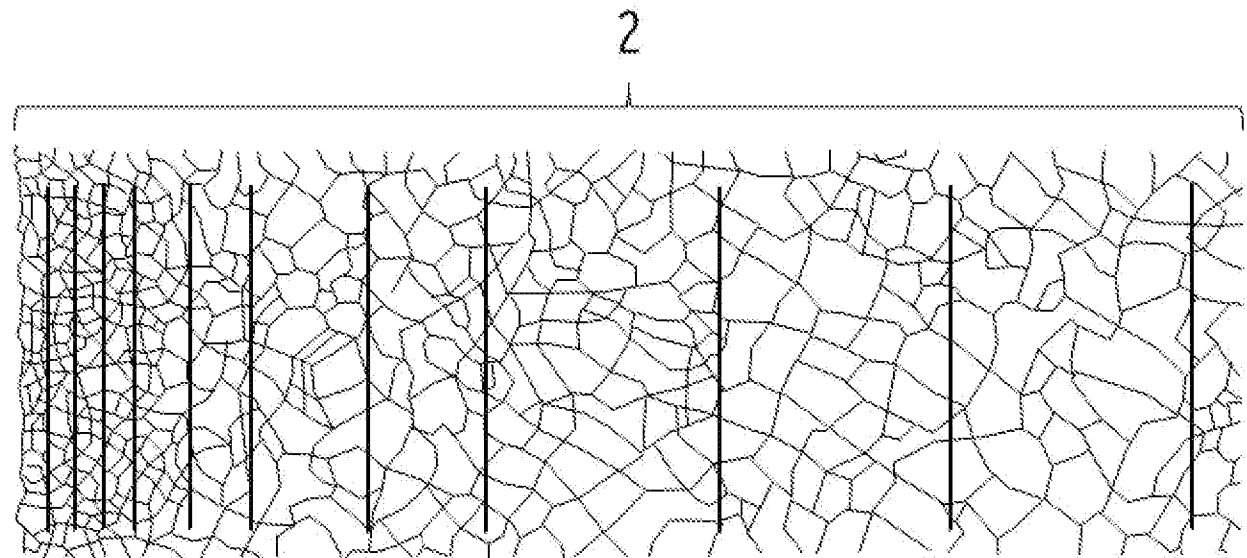
[図15A]



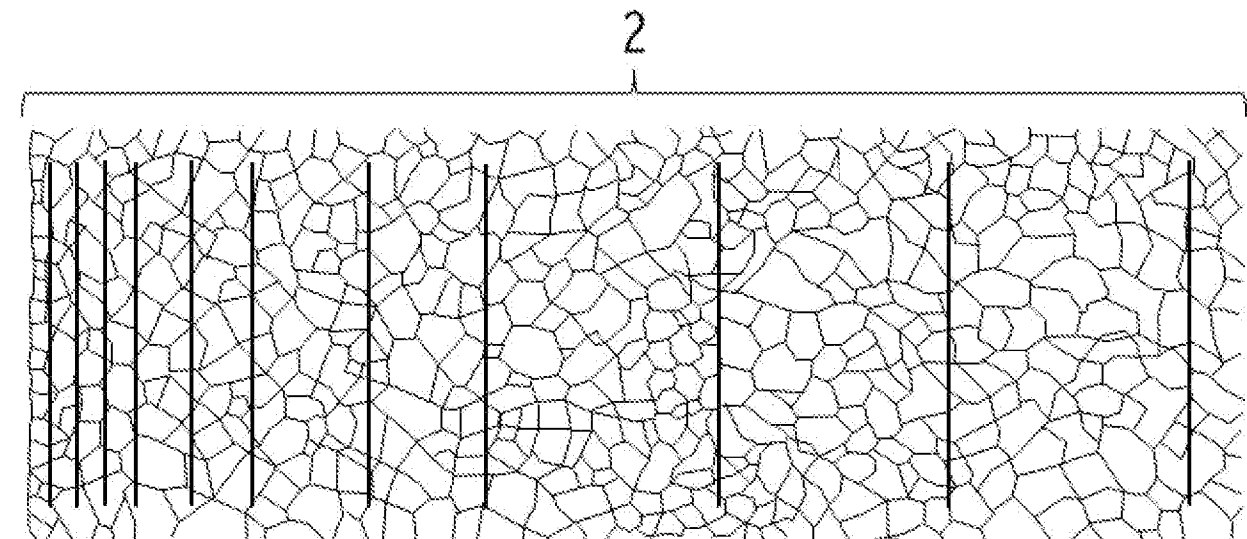
[図15B]



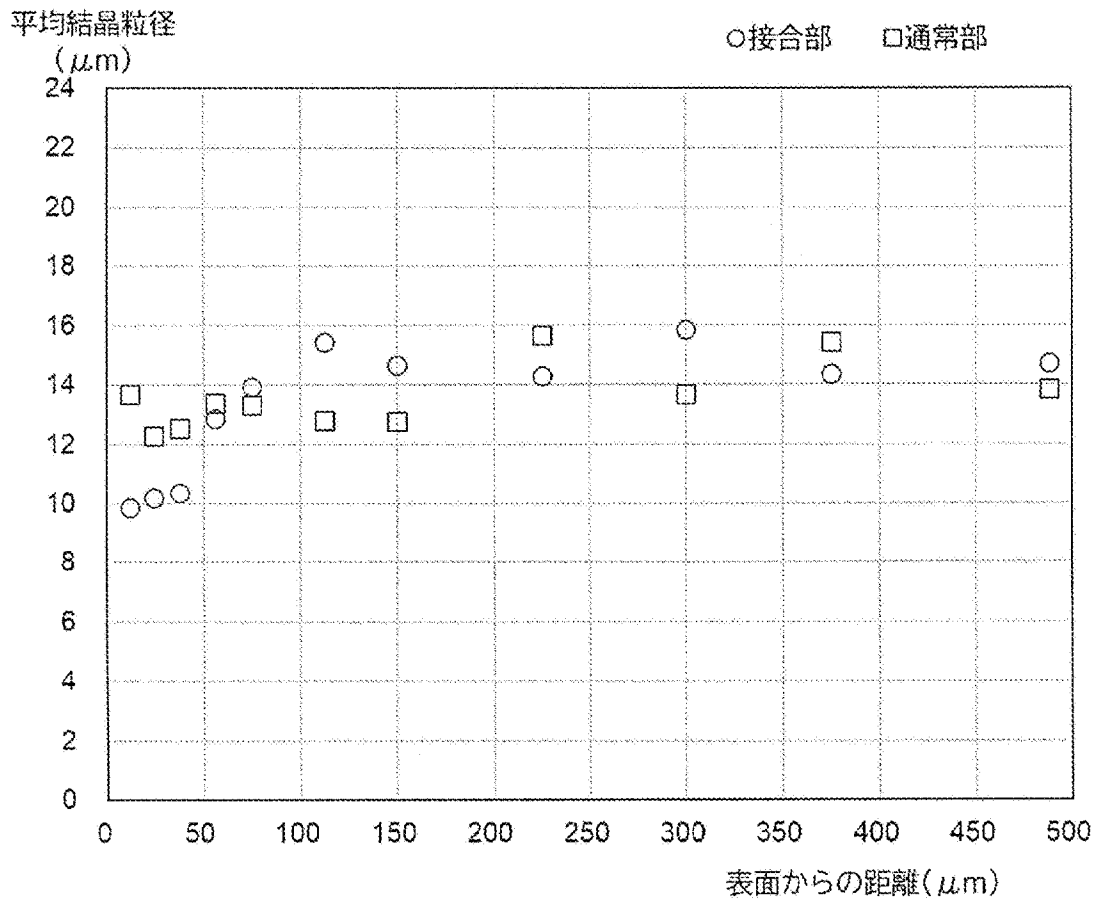
[図16A]



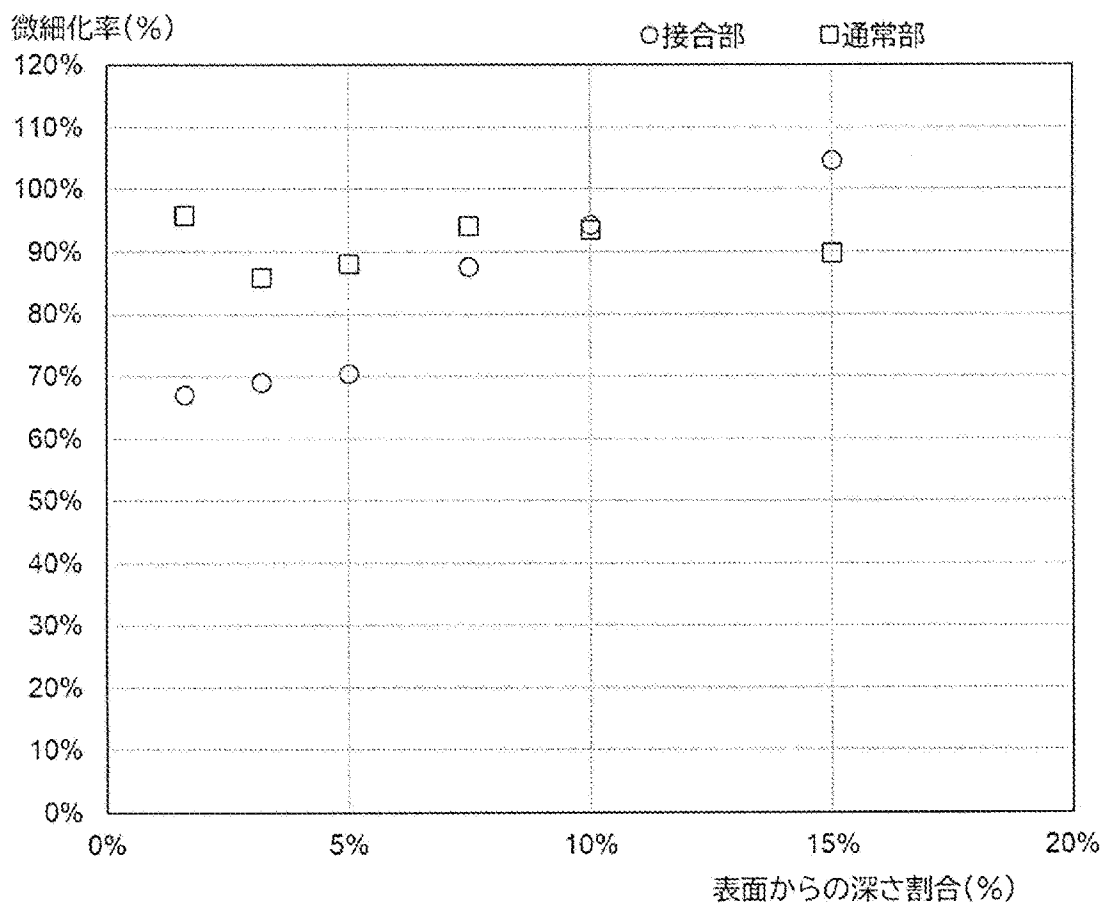
[図16B]



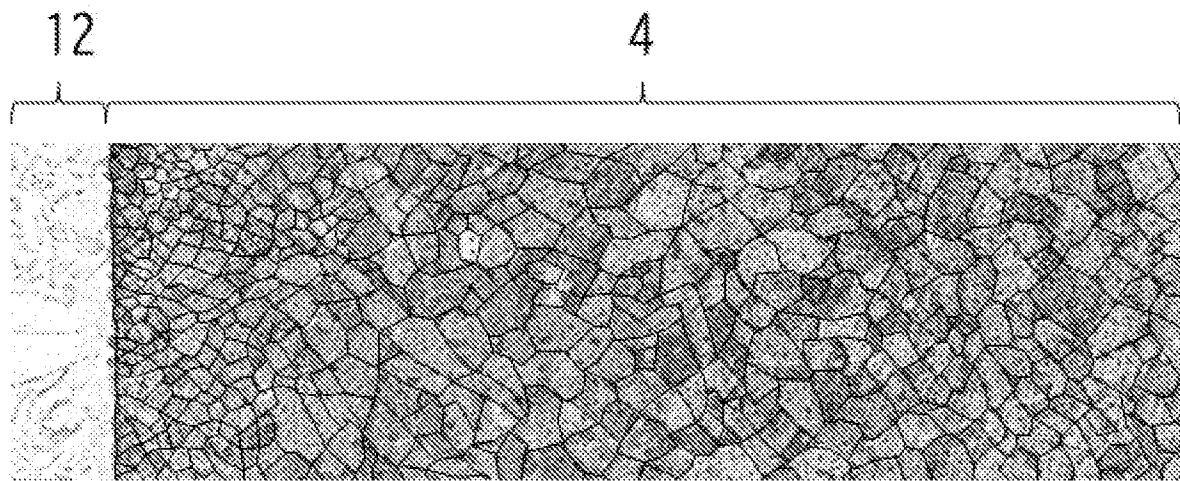
[図17A]



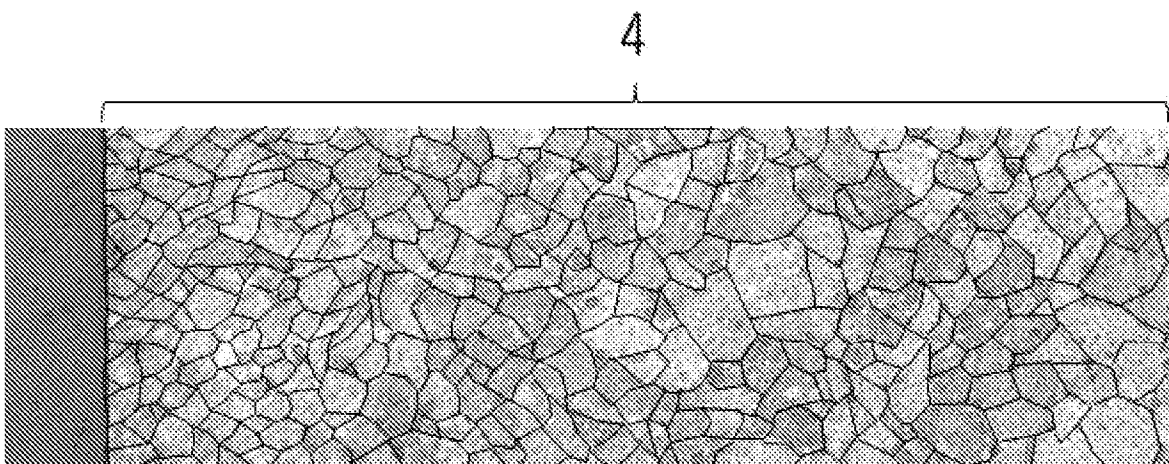
[図17B]



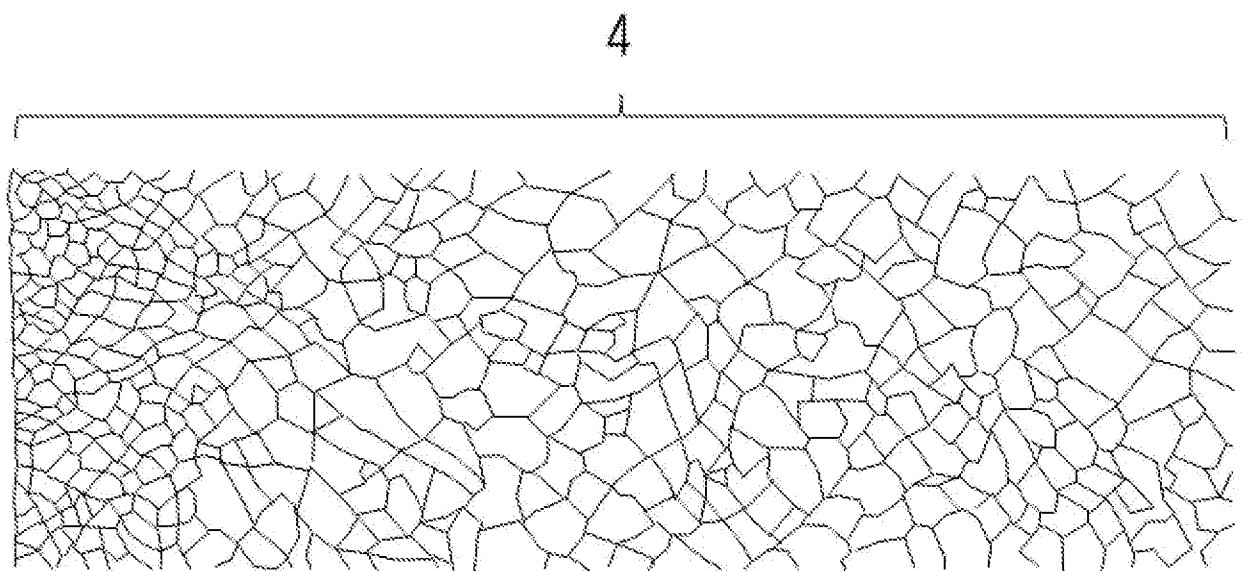
[図18A]



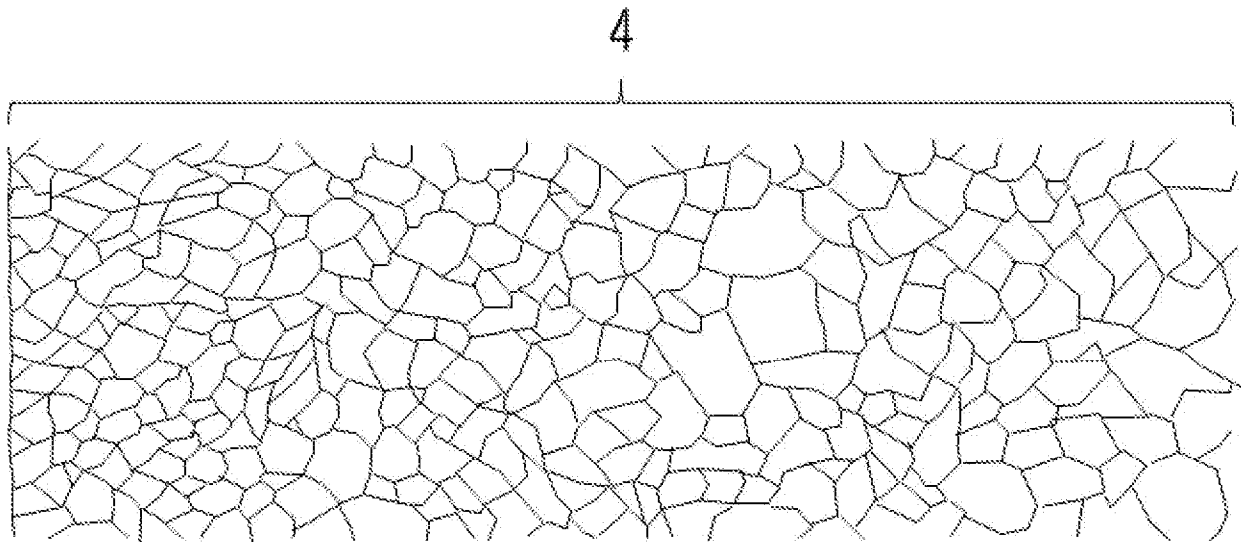
[図18B]



[図19A]



[図19B]



[図20A]

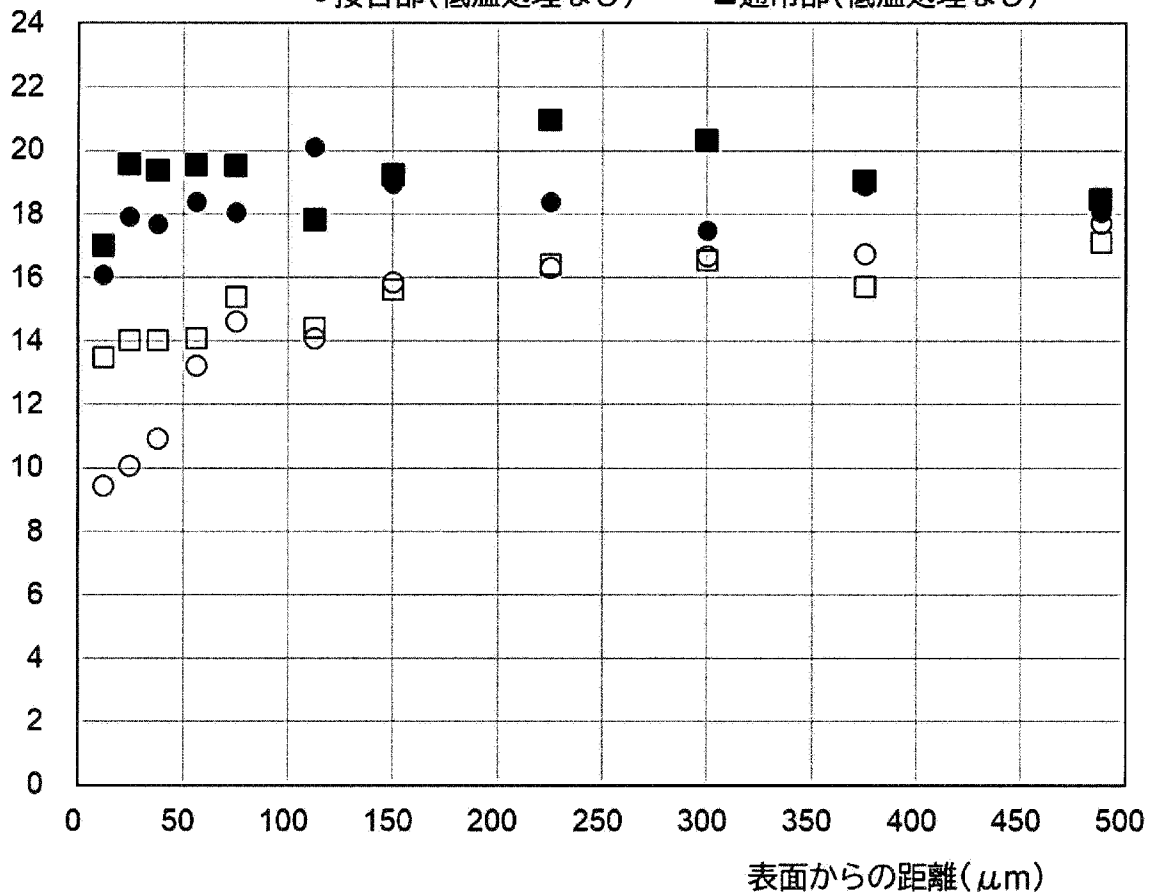
平均結晶粒径
(μm)

○接合部(低温処理あり)

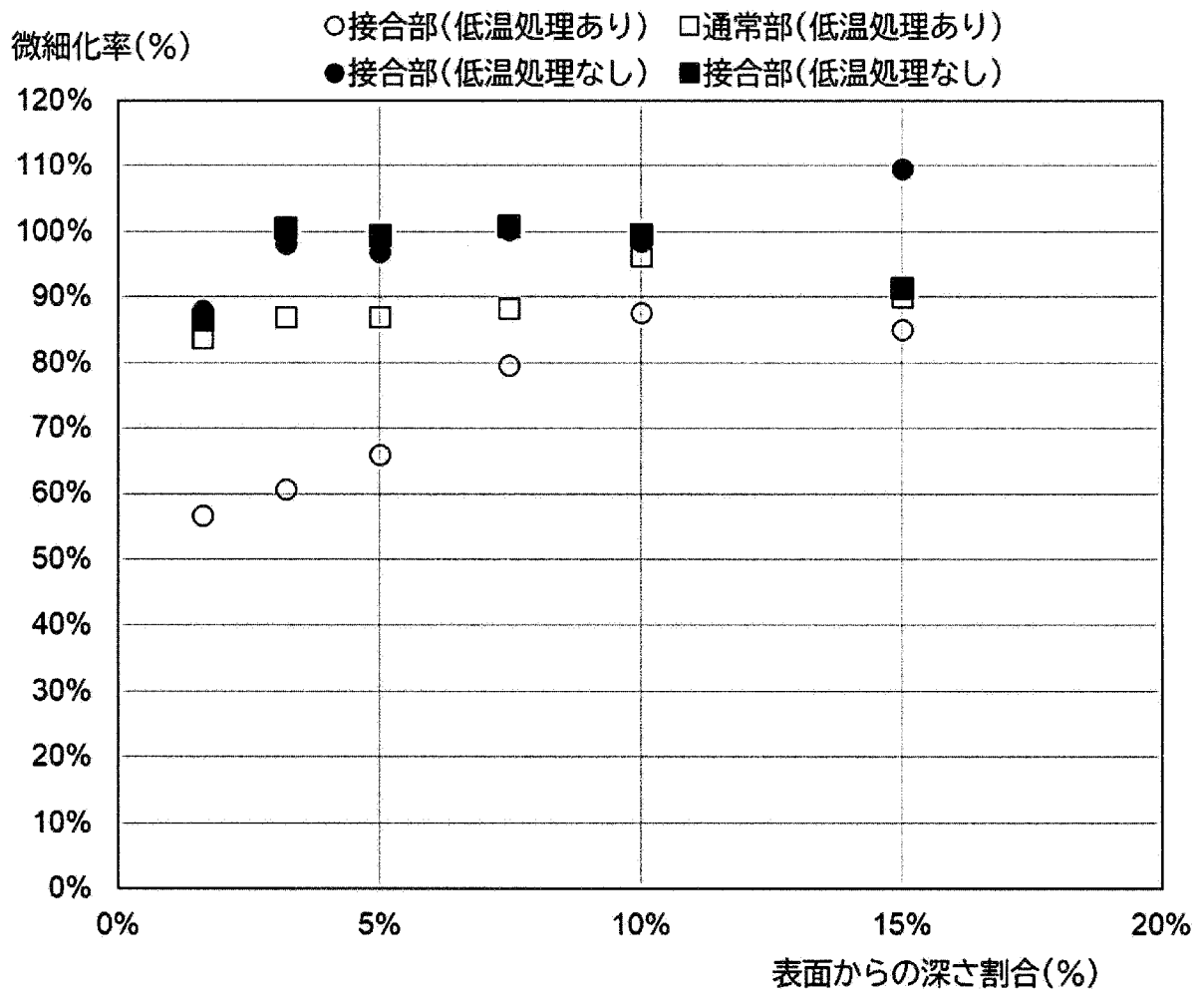
□通常部(低温処理あり)

●接合部(低温処理なし)

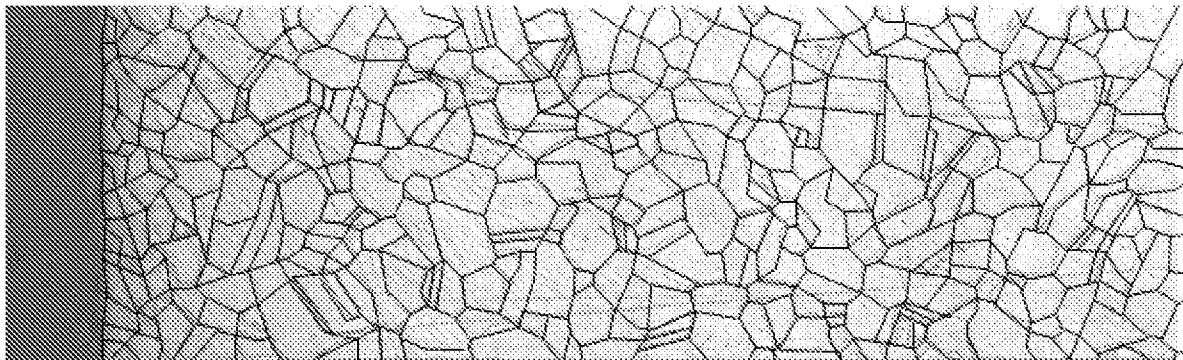
■通常部(低温処理なし)



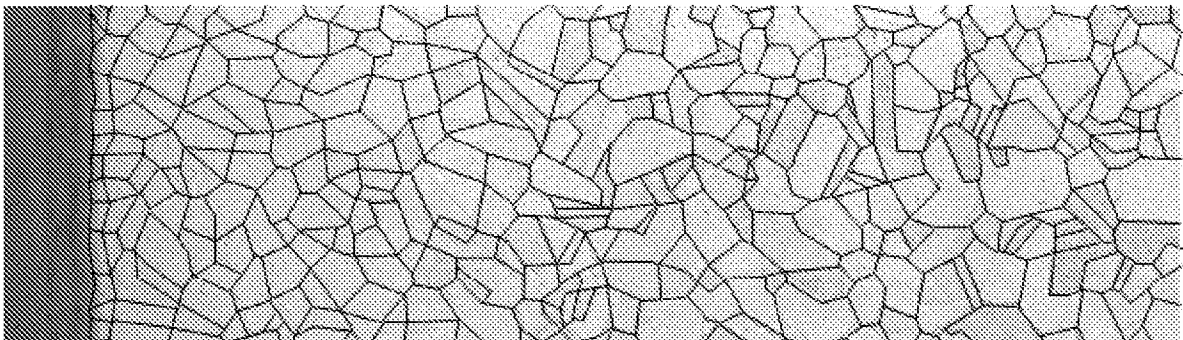
[図20B]



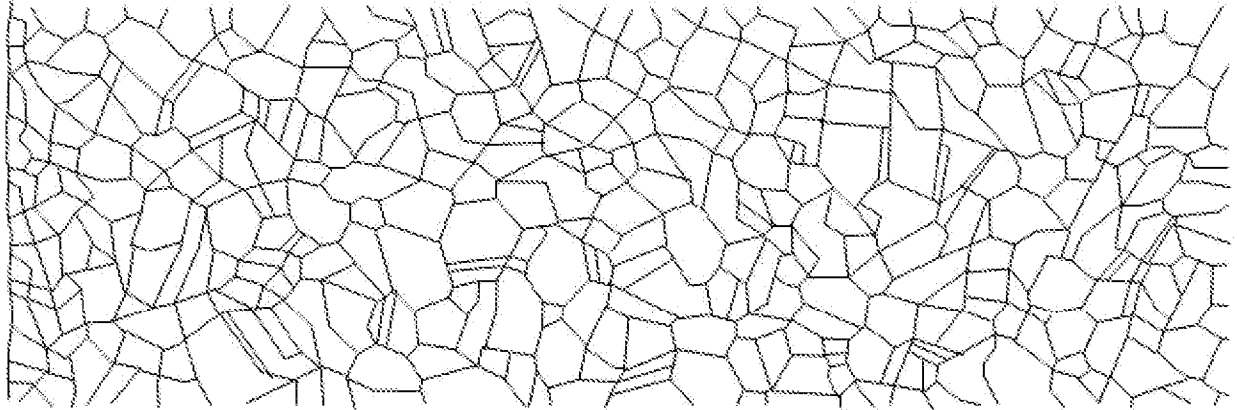
[図21A]



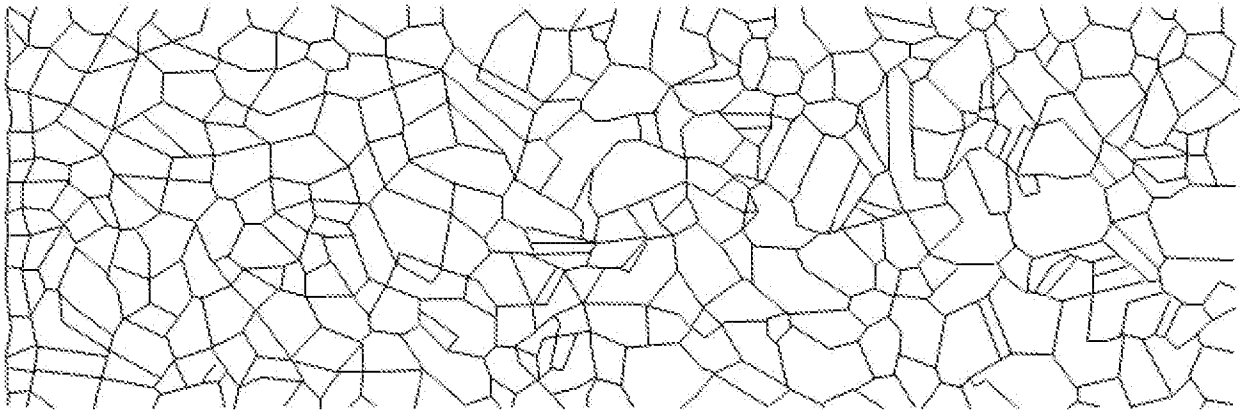
[図21B]



[図22A]



[図22B]



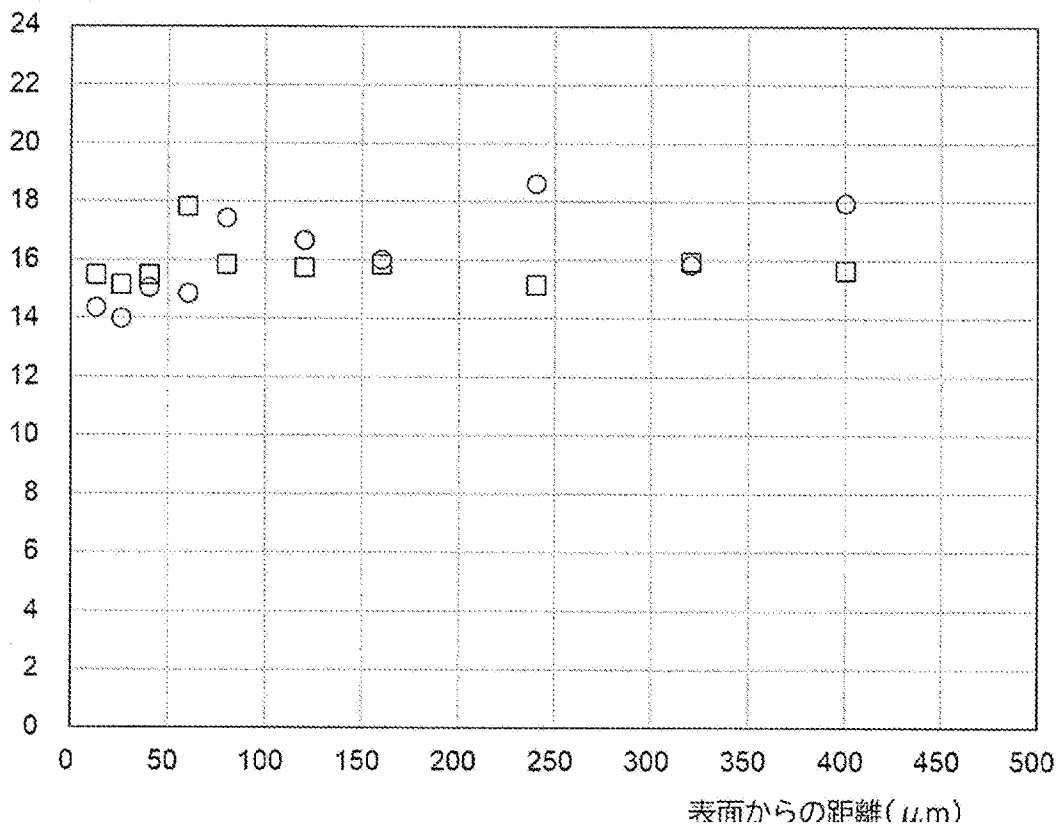
[図23A]

平均結晶粒径
(μm)

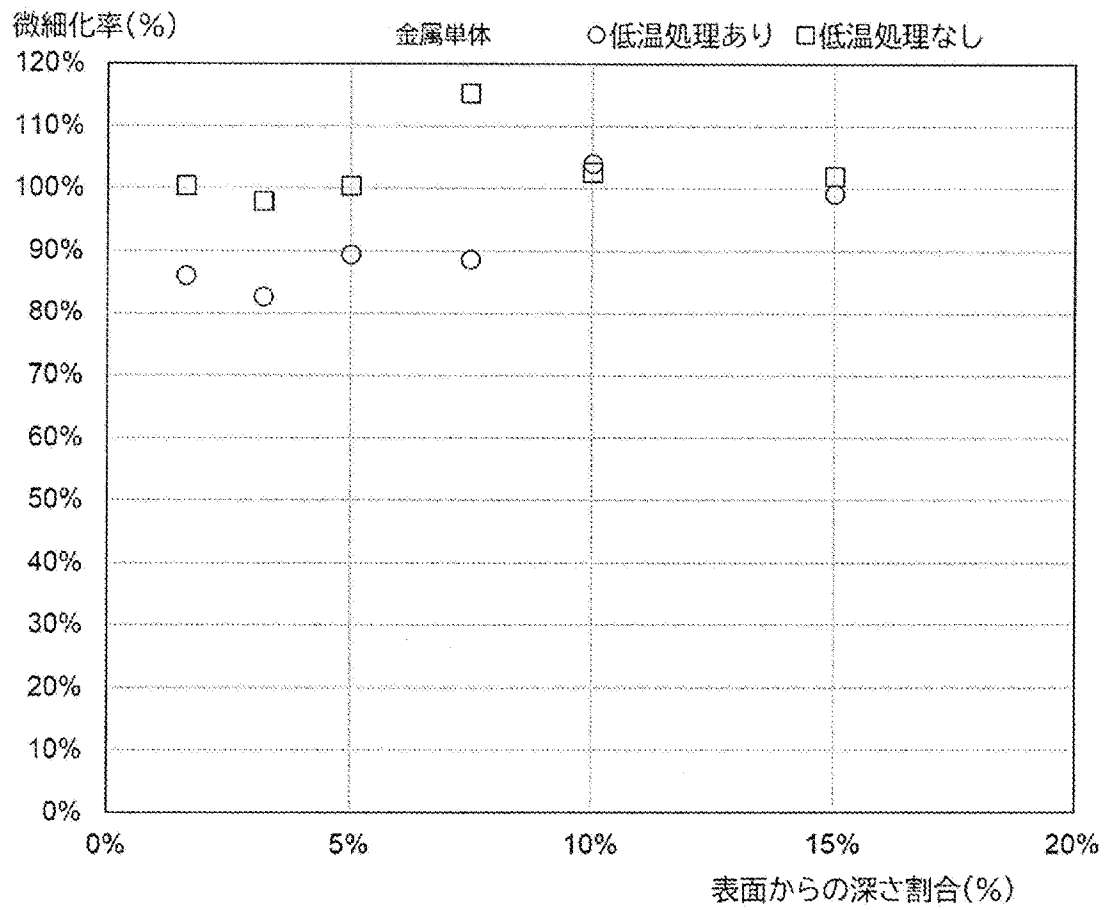
金属単体

○低温処理あり

□低温処理なし



[図23B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C04B 37/02 (2006.01)i FI: C04B37/02 B 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 Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2003-323856 A (GE MEDICAL SYSTEMS GLOBAL TECHNOLOGY CO. LLC) 14 November 2003 (2003-11-14) claims, paragraphs [0002], [0011], [0016]	1-17
A		18-19
X	WO 2014/175424 A1 (KYOCERA CORPORATION) 30 October 2014 (2014-10-30) claims, paragraphs [0032]-[0043]	1-2, 5-6, 10-11, 14
A		3-4, 7-9, 12-13, 15-19
X	JP 59-146987 A (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) 23 August 1984 (1984-08-23) claims, p. 2, upper left column, lines 9-12, upper right column, line 17 to p. 3, upper left column, line 16, upper right column, line 13 to lower right column, line 6	1-5, 10-11
Y		6-9, 12, 14-17
A		13, 18-19
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 19 July 2024		Date of mailing of the international search report 13 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-111784 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 28 April 1989 (1989-04-28)	6-9, 12, 14-17
A	p. 2, lower left column, line 9 to lower right column, line 16	1-5, 10-11, 13, 18-19
X	JP 61-242967 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 29 October 1986 (1986-10-29)	18-19
	claims, p. 2, lower right column, lines 14-17, p. 3, upper left column, line 3 to lower right column, line 3	
X	WO 2020/105734 A1 (DENKA CO., LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28)	1-5, 10-11
A	claims, paragraphs [0025], [0034], [0045]-[0047], [0084]-[0102], fig. 2	6-9, 12, 14-19
Y		13
Y	JP 2022-162861 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 25 October 2022	13
	(2022-10-25)	
	paragraphs [0003]-[0005]	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021572

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-323856	A	14 November 2003	US 2003/0201112 A1 claims, paragraphs [0002], [0016], [0021]	
WO	2014/175424	A1	30 October 2014	US 2016/0061447 A1 claims, paragraphs [0040]- [0054] CN 105165113 A	
JP	59-146987	A	23 August 1984	(Family: none)	
JP	1-111784	A	28 April 1989	US 4917642 A column 1, lines 11-14	
JP	61-242967	A	29 October 1986	(Family: none)	
WO	2020/105734	A1	28 May 2020	US 2022/0009842 A1 claims, paragraphs [0033], [0050], [0071]-[0074], [0168]- [0201] CN 113165986 A	
JP	2022-162861	A	25 October 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C04B 37/02(2006.01)i

FI: C04B37/02 B

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））

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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	JP 2003-323856 A（ジーイー・メディカル・システムズ・グローバル・テクノロ ジー・カンパニー・エルエルシー）14.11.2003（2003-11-14） 特許請求の範囲、[0002]，[0011]，[0016]	1-17
A		18-19
X	WO 2014/175424 A1（京セラ株式会社）30.10.2014（2014-10-30） 特許請求の範囲、[0032]－[0043]	1-2, 5-6, 10-11, 14
A		3-4, 7-9, 12-13, 15-19
X	JP 59-146987 A（三井造船株式会社）23.08.1984（1984-08-23） 特許請求の範囲、2頁左上欄9－12行、右上欄17行－3頁左上欄16行、右 上欄13行－右下欄6行	1-5, 10-11
Y		6-9, 12, 14-17
A		13, 18-19

☒ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵
触するものではなく、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

19. 07. 2024

国際調査報告の発送日

13. 08. 2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

小川 武 4T 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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
Y A	JP 1-111784 A (株式会社東芝) 28.04.1989 (1989 - 04 - 28) 2 頁左下欄 9 行-右下欄 1 6 行	6-9, 12, 14-17 1-5, 10-11, 13, 18-19
X	JP 61-242967 A (株式会社東芝) 29.10.1986 (1986 - 10 - 29) 特許請求の範囲、2 頁右下欄 1 4 - 1 7 行、3 頁左上欄 3 行-右下欄 3 行	18-19
X A Y	WO 2020/105734 A1 (デンカ株式会社) 28.05.2020 (2020 - 05 - 28) 請求の範囲、[0 0 2 5]、[0 0 3 4]、[0 0 4 5] - [0 0 4 7]、[0 0 8 4] - [0 1 0 2]、図 2	1-5, 10-11 6-9, 12, 14-19 13
Y	JP 2022-162861 A (三菱電機株式会社) 25.10.2022 (2022 - 10 - 25) [0003]-[0005]	13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021572

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-323856	A	14.11.2003	US 2003/0201112 A1 特許請求の範囲、[0002]、[0016]、[0021]	
WO	2014/175424	A1	30.10.2014	US 2016/0061447 A1 特許請求の範囲、[0040]ー[0054] CN 105165113 A	
JP	59-146987	A	23.08.1984	(ファミリーなし)	
JP	1-111784	A	28.04.1989	US 4917642 A 1 欄 1 1ー4 1 行	
JP	61-242967	A	29.10.1986	(ファミリーなし)	
WO	2020/105734	A1	28.05.2020	US 2022/0009842 A1 特許請求の範囲、[0033]、[0050]、[0071]ー[0074]、[0168]ー[0201] CN 113165986 A	
JP	2022-162861	A	25.10.2022	(ファミリーなし)	