

(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  
2012年6月28日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/086822 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23F 1/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079955
- (22) 国際出願日: 2011年12月16日(16.12.2011)
- (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 2010-294793 2010年12月24日(24.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本パーカライジング株式会社(NIHON PARKERIZING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 森 和彦(MORI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 高菜 英樹(TAKAKUWA, Hideki) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 萬 隆行(YOROZU, Takayuki) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 加藤 晃(KATO, Akira); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ETCHING AGENT FOR ALUMINIUM AND ALUMINIUM ALLOYS

(54) 発明の名称: アルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤

(57) Abstract: Provided are an etching agent composition and a processing method for the same, said etching agent composition exhibiting superior aging resistance and stable etching power even when etching continuously, and enabling good etching uniformity and post-etching anti-corrosiveness without the aluminum/aluminium alloy etching agent containing components which hinder wastewater treatment, such as boron and fluorine. The etching agent composition for aluminium and aluminium alloys contains 50 parts by mass of an aminocarboxylic acid, 5-300 parts by mass of at least one selected from a hydroxycarboxylic acid, a dicarboxylic acid, a polycarboxylic acid, and salts thereof, and 10-800 parts by mass of at least one selected from a hydroxide, a carbonate, and a bicarbonate of an alkali metal. The etching agent composition is characterised in the pH of the etching solution being in the range of 8-10.

(57) 要約: アルミニウムまたはアルミニウム合金のエッチング剤において、ホウ素、フッ素等の難排水処理性の成分を含むことなく、連続したエッチング処理を行っても安定したエッチング力が得られ、かつエッチングの良好な均一性、エッチング後の耐食性を得ることができる、耐老化性に優れたエッチング剤の組成物およびその処理方法の提供。アミノカルボン酸を50質量部と、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を5~300質量部と、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩から選ばれる少なくとも1種を10~800質量部を含むアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤であって、かつ、このエッチング水溶液のpHが8~10にあることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。



WO 2012/086822 A1

## 明 細 書

### 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤

5

### 技術分野

本発明は、金属の表面処理技術、より具体的にはアルミニウムまたはアルミニウム合金のエッチング技術に関するものである。

### 10 背景技術

アルミニウムの表面処理業界においても、昨今の環境に対する配慮の高まりから、環境対応技術への転換が求められている。アルミニウムおよびアルミニウム合金のエッチングは、アルミニウムの加工や成型後の表面の清浄化ならびに塗装や接着の前処理、めっき前処理および溶接前処理などに使用されている。

15 アルミニウムおよびアルミニウム合金の表面は中性においては安定な酸化膜で覆われており、エッチングを行うためにはこれをまずこの酸化膜を溶解する必要がある。そのため、そのエッチング剤としてはフッ化水素酸を含有する酸性薬剤または水酸化ナトリウムを使用した強アルカリ性薬剤を使用するのが一般的であった。

20 フッ化水素酸を使用したアルミニウムおよびアルミニウム合金用酸性エッチング剤は、酸化皮膜の除去が容易であり、比較的均一なエッチングが可能であるが、そのエッチング剤の取り扱いが危険であり、またその排水処理も困難であることから、環境面および安全面に問題があった。

一方、フッ素化合物を含まないアルカリ性エッチング剤に関し、水酸化ナトリウム等の強アルカリを多く含む高pHのエッチング剤は、エッチング速度は大きい

25 エッチングが不均一であり、エッチングの処理温度や時間に対してエッチング速度の変動が大きく安定な処理が困難であるという問題があった。

このため、アルカリ性で均一なエッチングを行うために、弱アルカリ性のホウ酸塩を高濃度で使用したエッチング剤を用いて高温でエッチングする処理も

一部で行われている。

しかし、近年のホウ素に対する排出規制強化により、ホウ素を含むエッチング剤の使用も制限されるようになってきており、排水処理費用も高額になることから、ホウ素やフッ素の何れも含まない環境対応型のアルミニウム用エッチング剤が強く求められている。

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

このような要求に対応するための技術として、例えば特許文献1にはアルミニウム板材、缶材用途の洗浄剤としてアルカリ金属水酸化物、リン酸アルカリ金属塩等のアルカリビルダーと、有機ホスホン酸とアルミニウムイオン封鎖剤と界面活性剤とを含みpHが10～12のアルカリ水系洗浄液で処理する方法が開示されている。また、特許文献2には類似の組成のエッチング剤をめっき前処理用に使用する技術が開示されている。

しかし、これらの組成の処理液では酸化膜の除去は比較的短時間で可能であるものの、反応の制御が難しく、処理温度が低下するとエッチング力が著しく低下したり、処理を続けると蓄積したアルミニウムイオンによりエッチング力が低下するなどの問題点があった。

このような課題を解決しようとした例としては特許文献3に、有機ホスホン酸に加えてさらにアルミニウムやカルシウムなどの金属イオンをあらかじめ添加することにより、処理を続けてもエッチング力が低下しにくい組成とした技術が開示されている。

しかしこの場合も、処理の安定性はやや改善されるものの、単にアルミニウムやカルシウムをイオンとして添加するのみでは、エッチング処理を比較的長く継続すると溶解したアルミニウムイオン濃度が増大してエッチング力が低下する問題は残っていた。

このため現在に至るまでその薬剤面での課題は残っており、それを補うためエッチング処理液の更新を頻繁に行うことにより必要以上の排水を発生してしまうことになるため環境面での課題が未だに残されていた。

先行技術文献

### 特許文献

特許文献1：特開平4-187788号公報

特許文献2：特開平9-53182号公報

特許文献3：特開2005-97726号公報

5

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、上記の従来技術の問題を解決すること、すなわち、アルミニウム  
10 またはアルミニウム合金のエッチング剤において、ホウ素、フッ素等の難排水  
処理性の成分を含むことなく、連続したエッチング処理を行っても安定したエ  
ッチング力が得られ、かつエッチングの良好な均一性、エッチング後の耐食性  
を得ることができる、耐老化性に優れたエッチング剤の組成物およびその処理  
方法を得ることを目的とする。

15

#### 課題を解決するための手段

発明者は、エッチングの各種組成の水溶液におけるアルミニウムまたはアル  
ミニウム合金材料の腐食挙動やエッチング処理後の材料に対して表面分析を用  
いて研究を重ねた。

20 発明者は、主にアルカリ性領域におけるアルミニウム及びアルミニウム合金  
のエッチング速度を測定した結果、pHが10以下では安定したエッチング性  
とエッチングの均一な表面が得られる一方、pHが10を超えるとエッチング  
が部分的及び加速的に進行してエッチングの制御が困難となり、また、エッチ  
ング後の表面も不均一な粗化された表面となることを見出した。

25 そして、その原因を究明するためエッチング処理後のこれらのアルミニウム  
材料の表面を電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で表面形態を観察す  
るとともにX線光電子分光分析装置（XPS）で酸化皮膜を表面解析した。そ  
の結果、上記の差異の原因は溶出したアルミニウムイオンがこれらのアルミニ  
ウム材料の表面に保護性の水酸化アルミニウム薄膜を形成したか否かにあると

の結論に至った。

すなわち、pHが8～10では、エッチング反応は溶出したアルミニウムイオンが緻密で保護性の水酸化アルミニウム薄膜を形成しながら均一に進むのに対し、10を超えたpHではその水酸化アルミニウム薄膜が形成されない。このため先に自然酸化膜（もともとある酸化膜）が除去された部位で集中的なエッチングが起きる結果、凹凸の多い不均一で耐食性に劣る表面となってしまうことを見出した。

本発明者らは、これらの研究結果をもとに、安定した適度なエッチング速度と耐老化性、および均一で腐食しにくい表面を得るためには、アミノカルボン酸を含むエッチング水溶液のpHを8～10とし、このpHの範囲における処理液のpH安定性を高めた緩衝作用のある組成が必要であるとの考え方に基き、フッ素やホウ素などの規制物質を含まない各種エッチング剤組成を試作して鋭意検討した。その結果、従来技術の問題を解決して均一で安定したなエッチングが可能となるとともにエッチング後の耐食性も良好となり、二次電池用電極箔の耐電解液性の向上や、電解コンデンサ用タブリードの溶接部におけるウイスカ発生の防止にも効果が高いことを確認し、技術的に全く新規のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(7)を提供する。

(1) アミノカルボン酸を50質量部と、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を5～300質量部と、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩から選ばれる少なくとも1種を10～800質量部含むアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤であって、かつ、このエッチング水溶液のpHが8～10にあることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

(2) 前記アミノカルボン酸は、 $\alpha$ -アミノ酸であることを特徴とする上記(1)に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

(3) 前記アルカリ金属のうち少なくとも一種はリチウムであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

(4) 前記エッチング剤は、さらにポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミンおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むものであることを特徴とする上記(1)から(3)までのいずれかに記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

5 (5) 前記エッチング剤は、さらに結晶性水酸化アルミニウム粒子を含むことを特徴とする上記(1)から(4)までのいずれかに記載のアルミニウムおよびアルミニウム合金用エッチング剤。

(6) 前記エッチング剤は、さらに界面活性剤を含むものであることを特徴とする上記(1)から(5)までのいずれかに記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

10 (7) 上記(1)から(6)までのいずれかに記載のエッチング剤を0.5～5質量%に調整したエッチング水溶液を用いて、アルミニウムまたはアルミニウム合金をエッチングすることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金のエッチング方法。

15

#### 発明の効果

本発明のアルミニウム又はアルミニウム合金用のエッチング剤を使用すると、アルミニウムが本来の耐食性を発揮できるようにするために、表面の保護膜(水酸化アルミニウム薄膜)を形成、再生しながらエッチングが進行することになる。すると、エッチングによる孔(エッチング孔)が粗大に成長することなく微細で均一かつ安定に進行することにより、スマットおよび汚れを均一に除去できると同時に、数 $\mu\text{m}$ 以下の微細な凹凸を表面に付与することができるため、アンカー効果により接合性、密着性に優れた表面を得ることができる。また、エッチング後の表面は耐食性にも優れることから、電池やコンデンサな

20 どの電極やタブ材の接合前処理および活物質ペーストの塗布前処理として特に好適に使用することができ、リチウムイオン電池やキャパシタ用アルミ箔やタブ材、およびその他アルミニウム部品、部材の接合や塗布前処理としての表面処理として優れた効果を挙げることができる。

25

### 発明を実施するための形態

以下、本発明のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤について詳細に説明する。

- 5 本発明のエッチング剤は原料として粉体などの固体を主として使用し、溶媒を含まない固形薬剤として供給することが可能であるが、主として水を溶媒として各種成分を溶解させた液体薬剤として供給することもできる。つまり、いわゆる粉末剤や液体剤としての供給が可能である。この場合、つねに粉末剤や液体剤として1剤である必要は必ずしもなく、パッケージとして、2以上の粉末剤、2以上の液体剤、2以上の粉末剤及び液体剤との組み合わせも可能であり、そのうちの粉末剤または液体剤が専らまたは実質上pHを調整することを目的として使用されるものも含まれる。そして、粉末剤（固形薬剤）の場合には、主に水を溶媒として溶解や分散させることにより、また、液体剤（液体薬剤）の場合には、主に水を溶媒として希釈するなどにより、この水溶液である
- 10 エッチング水溶液を調整して、実際のエッチングに供することになる。

- 本発明のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤の態様では、アミノカルボン酸と、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種と、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、および重炭酸塩から選ばれる少なくとも1種を含み、かつこの水溶液
- 15 （エッチング水溶液）のpHが8～10にあることが必要である。

- これら必須成分の組成比は、アミノカルボン酸を50質量部に対して、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種が5～300質量部、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩から選ばれる少なくとも1種が10～800質量部の範囲にある
- 25 ことが必要である。すなわち、本発明のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤は、アミノカルボン酸（成分A）と、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種（成分B）と、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、および重炭酸塩から選ばれる少なくとも1種（成分C）を含むアルミニウムおよびアルミニウム合金用エ

ッチング剤であって、当該成分の組成比は、成分Aを50質量部としたときに対して、成分Bが5～300質量部、成分Cが10～800質量部であり、かつこの水溶液であるエッチング液のpHが8～10の範囲であるものである。

本発明では使用できるアミノカルボン酸の種類は特に限定されず、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸などのアミノカルボン酸も使用できる。しかし、アミノカルボン酸の中でも $\alpha$ -アミノ酸がより好ましい。ここで、 $\alpha$ -アミノ酸とは、「カルボキシル基が結合している炭素である $\alpha$ 位炭素にアミノ基が結合しているアミノ酸」であり、 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  という構造を持つものを指す。 $\alpha$ -アミノ酸がより好ましい理由としては、 $\alpha$ -アミノ酸では $\alpha$ 位炭素に電子吸引性のカルボキシル基が結合しているため、同じ炭素に結合したアミノ基はプロトンを放出しやすく、 $\text{pK}_a$ がおおよそ9～10程度と他のアミン類に比較して小さいことによりpHが8～10の範囲で良好なpH緩衝作用を得ることができるためと推測している。

また、 $\alpha$ -アミノ酸は、銅などのアルミニウム材料の合金成分に対してキレート効果（金属イオンを封鎖する効果）を持つが、アルミニウムイオンに対してはキレート作用（イオン封鎖能）が弱い。したがって、アルミニウムまたはアルミニウム合金の材料表面に耐食性の良い水酸化アルミニウムの保護膜を形成するのを阻害しない点も特に好ましいことになる。

ここで、好ましい $\alpha$ -アミノ酸としては、リシン、アラニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、ロイシン、イソロイシン、アルギニン、セリン、チロシンである。このうち、好ましいものとしては、リシン、アラニン、グリシンがあり、更に特に好ましいものはリシン、グリシンである。

また、アルミニウムイオンの封鎖能をもつ特定のカルボン酸の化合物、すなわちヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種の配合量は、アミノカルボン酸を50質量部に対して、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種の合計で5～300質量部が必要で、これらの合計が5質量部未満では水酸化アルミニウムのスラッジが発生しやすいため好ましくなく、300質量部を超えると排水処理の負担が増加するため好ましく



ない。このうち、アルミニウムイオンの封鎖能に鑑みて、好ましい配合量としては、7～50質量部であり、更に特に好ましい配合量は10～30質量部である。

5 ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種のアルミニウムイオンの封鎖剤のうち、ヒドロキシカルボン酸がより好ましい。ヒドロキシカルボン酸としてはグルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸が好ましく、ジカルボン酸としてはコハク酸、マロン酸、シュウ酸、フタル酸、ポリカルボン酸としては、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸が好ましい。特に好ましいものは、グルコン酸、  
10 クエン酸および酒石酸である。これらはアルカリ金属塩として添加するほうがより好ましいが、アルカリ金属としてはLi、Na、Kなどがある。

また、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩から選ばれる少なくとも1種の配合量はこれらの合計でアミノカルボン酸を50質量部に対して、10～800質量部含むことが必要で、10重量部未満ではエッチング水溶液  
15 のpHをアルカリ性に維持することが難しく、800重量部を超えるとアミノカルボン酸の配合比が減ってしまいpHの緩衝効果が低下し、エッチング均一性やエッチングの安定性などが低下するため好ましくない。このうち、適正なpHを維持する観点から好ましい配合量としては、30～500質量部であり、更に特に好ましい配合量は50～300質量部である。

20 アルカリ金属の種類としてはLiが最も好ましく、次いでNa、Kが好ましい。Liを使用するのは、エッチング速度が大きくなること、およびエッチング後のアルミニウム又はアルミニウム合金の耐食性が向上するためである。pHが8～10であれば、水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩同士の配合比は特に限定されない。ちなみに、アミノカルボン酸の配合比が相対的に高い場合はアル  
25 カリ金属水酸化物を使用し、配合比が低い場合には重炭酸塩を配合することが好ましい。

実際にエッチングに供するエッチング水溶液のpHは、8～10であることが必要であるが、通常これら必須成分（成分A、B、C）の合計で0.5～5質量%（0.5～50g/L）、より実用的には1～3質量%（10～30g

／L)の濃度(以下、エッチング濃度という)に調整する。固形剤の場合には、溶媒である水に溶解、希釈することになり、液体剤の場合には、溶媒である水で希釈することになる。またエッチング水溶液のpHは、8.5～9.8がより好ましい。エッチング水溶液のpHが8未満の場合には、エッチング速度が小さく、エッチングが不十分となるため、エッチング剤に要求される性能すなわちエッチング均一性、安定性、耐老化性、耐食性及び密着性が全般的に低下して来るが、特にエッチング安定性、密着性が低下する不具合が生じる。一方、エッチング水溶液のpHが10を超えると、エッチングが過剰となり、同様に上記性能が低下して来るが、特にエッチングの均一性、耐老化性が低下する不具合が生じる。また、エッチング水溶液のpHを変更させるためには、主としてアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩の配合比を変えることによって達成される。

本発明のエッチング剤にはさらに硝酸塩または亜硝酸塩を含んでもよい。硝酸塩または亜硝酸塩は、エッチング反応の速度すなわちエッチング速度を増加させるとともに水素ガスの発生を抑制し、より均一なエッチングを可能にすると同時に処理後のアルミニウム表面の耐食性を向上させる。これらはNa、K、Liなどのアルカリ金属塩として配合することが好ましい。

一方、硝酸や亜硝酸よりもかなり強い酸化剤であるペルオキシ硫酸や過酸化水素などはアミノカルボン酸のアミノ基を酸化して本発明の効果を低下させるため好ましくない。

また、前記エッチング剤にはさらに界面活性剤をアミノカルボン酸を50質量部に対して、2～100質量部含むことが好ましい。界面活性剤を配合することによりエッチング効果が高まり、界面活性剤を添加しないものと比較してエッチングの安定性や耐食性、密着性が良くなることのほか、予備エッチングが不要となり生産工程を短縮する効果がある。

界面活性剤の種類は特に限定されないが、ポリオキシエチレン／プロピレンアルキルエーテルや脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、高級アルコール硫酸エステル塩やポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などのアニオン系界面活性剤、アルキル

メチルアンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤のほか、N-アルキル-β-アラニンなどのアルキルアミノ脂肪酸塩、アルキルベタインなどの両性界面活性剤も好ましく使用できる。

前記エッチング剤にはさらに、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミンまたはこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらはアルミニウムやその合金表面のミクロなカソード部分に吸着して水素ガスの発生を抑制し、より均一なエッチング反応を助けるため、特に素材中に腐食電位の異なる合金成分が存在する場合でも均一なエッチングを行うことができるため、エッチング均一性が良好なことの他、耐食性、密着性などが向上する。この好ましい配合量はアミノカルボン酸を50質量部に対して、0.5~30質量部である。

また、前記エッチング剤にはさらに結晶性水酸化アルミニウム粒子を含むことがより好ましい。従来公知のエッチング剤組成の中にはアルミニウム塩などの可溶性塩を添加してアルミニウムを飽和濃度またはそれに近い濃度にあらかじめ調整して初期から安定なエッチングを得ようとしたものがあるが、発明者の実験の結果、この方法では水酸化アルミニウムの結晶核が全く存在しないためアモルファスのゲル状水酸化アルミニウムのスラッジが生成しやすく、この場合、スラッジの付着が問題になるだけでなく、処理を続けるとエッチングが阻害される原因にもなることがわかった。これに対して結晶性水酸化アルミニウム粒子をあらかじめ添加しておくことにより、エッチングにより溶出した過剰なアルミニウムイオンが速やかに結晶性水酸化アルミニウム粒子に取り込まれて除去されるため使用初期から安定したエッチング量を得ることができ、また同時に浮遊物のない処理液とすることができるなど、耐食性、密着性のほか、特にエッチング安定性、耐老化性に優れたエッチング水溶液となる。

本発明において、結晶性水酸化アルミニウムの種類としては、ギブサイト  $[Al(OH)_3]$  やベーマイト  $[AlOOH]$  を使用することが好ましい。また、その好ましい平均粒子径は1~300 μmであり、好ましい配合量はアミノカルボン酸を50質量部に対して、0.5~30質量部である。

本発明でエッチング処理の対象として好適なアルミニウムまたはアルミニウ

ム合金としては、例えば、JISの1000～8000系アルミニウム合金など比較的純度が高いものがより好ましいが、その他のアルミニウム合金板材、ADC-12などのダイキャスト用合金、AC-8C、AC-4Cなどの鋳物用のアルミニウム合金も適用が可能である。

- 5 また、適用できる部材および用途は特に限定されないが、アルミニウムまたはアルミニウム合金製の被塗装部材や被接着部材の前処理として特に好適である。例えばアルミニウム箔の樹脂ラミネート前処理やアルミニウム部材とゴムとの接着前処理として使用できるほか、二輪車のエンジンブロックやピストン、軸受などのアルミニウム摺動部材等のNiめっき前処理として密着性や耐食性の向上を図ったりすることができる。さらに、プリント配線板や放熱基板に関する接着、接合前処理およびリチウムイオン電池、コンデンサ、キャパシタの集電体アルミ箔に関する活物質ペーストの密着性向上並びにウイスカ防止効果のあるリードタブ材用のエッチング剤としても使用することができる。
- 10

- 本発明のエッチング剤は、被処理材であるアルミニウムまたはアルミニウム合金の部材を、0.5%～5質量%、より実用的には1～3質量%のエッチング濃度となるよう水などの溶媒で調整、希釈した本発明のエッチング剤の水溶液すなわちエッチング水溶液を50～100℃で1～30分間の接触処理することが好ましい。アルカリ金属の炭酸塩や重炭酸塩の配合量が比較的少ない場合には100℃までの上限温度でも使用することができる。処理の方法は、浸漬処理、スプレー処理または流しかけ処理など特に限定されない。脱脂、エッチング工程を省略する場合は界面活性剤を含む組成とすることが好ましい。エッチング後には水洗を行って処理液を洗い流すことが好ましい。水洗後の乾燥は40～200℃で加熱乾燥し、不要な吸着水を除去することが好ましい。
- 15
- 20

## 25 実施例

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

(エッチング水溶液の調製)

実施例1～17および比較例1～7で使用したエッチング剤の調合には、J

I S 試薬 1 級相当品を使用し、表 1、2 に表された各組成の薬剤粉体をそれぞれ 50 g 作製した。作製したエッチング剤を脱イオン水に溶解して、1 質量% つまり 10 g/L のエッチング濃度にしたエッチング水溶液を調製し、その pH を測定した。

5 (界面活性剤)

界面活性剤としては、ノニオン系はポリオキシエチレンラウリルエーテル (HLB は 12) を使用し、アニオン系はポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム塩 (新日本理化株式会社製) を使用し、カチオン系はステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド (東邦化学工業株式会社製 カチナール A E A K) を使用した。また、両性界面活性剤としてはカルボキシメチルアミン (日油株式会社製 ニッサンアノン L A) を使用した。

(ポリアミン)

ポリアミンは、実施例 9 にポリアリルアミン (日東紡株式会社製 PA-01) を、実施例 10 にポリエチレンジアミン (日本触媒株式会社製 エポミン S P-006) を、実施例 13 にポリビニルアミン (BASF 株式会社製) を各々 5 質量部さらに添加した。

(アルミニウム化合物)

実施例 2、実施例 3 および実施例 11~17 には結晶性水酸化アルミニウム粒子として結晶性水酸化アルミニウム粉 (結晶型はギブサイト、平均粒子径は 50  $\mu\text{m}$ 、日本軽金属株式会社製) を 1 質量部さらに添加した。また、比較例 4 では結晶性アルミニウム粒子を含まないアルミン酸ナトリウム水溶液 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で 20%、浅田化学工業株式会社製) を 3 質量部さらに添加した。

(性能試験)

25 1. エッチングの均一性の評価

被処理金属材料として、純アルミニウム (JIS A1085) およびアルミニウム合金 (JIS A5052) の試験板 (70×75mm、板厚は 1mm) の 2 種を使用し、これらの材料を試験板としてアセトンに浸漬して付着油分を除去したのち、75℃に加熱した表 1、2 に表された成分のエッチング水

溶液で5分間浸漬エッチングをした。エッチング後は速やかに流水で30秒間水洗したのち、乾燥した。乾燥後の試験板の表面を金属顕微鏡を使用し1000倍で観察し、光輝部分として観察される未エッチング部分の面積率(%)を目視で測定した。評価は、光輝部分が認められないものを5点、未エッチング部分が僅かに認められるが5%未満のものを4点、5~20%未満の未エッチング部分が認められるものを3点とした。さらに、20~50%未満の未エッチング部分が認められるものを2点とし、50%以上のものを1点とした。

## 2. エッチングの安定性の評価

10 処理温度が60℃の場合と85℃の場合について10分間のエッチングで溶出するアルミニウムの質量を測定し、エッチングの安定性を評価した。試験板は、純アルミニウム板をアセトンで脱脂したのち精密天秤で質量を測定し、表1、2に表された成分のエッチング水溶液で各10分間エッチングした。エッチング後の試験板は直ちに水洗し、80℃で5分間乾燥させ、デシケータ中で室温まで空冷したのち再度質量を測定し、エッチング前後の質量差からエッチングによる減量( $\text{g}/\text{m}^2$ )を算出した。エッチング量の安定性は、[60℃処理でのエッチング減量] / [85℃でのエッチング減量]の質量比を算出し、この数値が高いほど、エッチングの安定性が優れると判定した。

## 20 3. エッチングの耐老化性の評価

エッチング水溶液の調製直後に $1\text{ dm}^2$ の純アルミニウム板を75℃で10分間のエッチングした場合のエッチング量を測定( $\text{A g}/\text{m}^2$ )した。さらに、エッチング水溶液1リットルあたり $10\text{ dm}^2$ の純アルミニウム板を10分間のエッチングした後に同一条件にてエッチング量を測定( $\text{B g}/\text{m}^2$ )してB/Aの比を算出し、耐老化性を評価した。そして、B/Aが高いほど耐老化性が優れると判定した。また、このエッチング水溶液の状態(スラッジや浮遊物の有無)について観察した。

## 4. エッチング後の耐食性の評価

エッチング後の試験板は塩水噴霧試験（JIS Z 2371）を72時間  
行い、錆、変色の程度を判定した。耐食性の評価は、白錆の面積が5%未満の  
ものを5点、白錆の面積が5~10%未満のものを4点、白錆または黒変の面  
積が10%~30%未満のものを3点、30%~50%未満のものを2点、5  
5 0%以上のものを1点とした。

#### 5. エッチング後の密着性の評価

プラスチックやゴム等との密着性や電池用電極ペーストとの密着性を評価す  
るため、アルミニウム材料に対して腐食性のあるリチウムイオン電池正極用の  
10 水系ペーストを調製し、エッチング後のアルミニウム箔の表面に塗布し乾燥し、  
ペースト塗膜の密着性を試験した。ここで水系ペーストは、活物質としてNi  
-Mn-Co三元系（ $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ ）を使用し、活物質10  
0質量部に対し、導電剤としてアセチレンブラックを5質量部、バインダーと  
してPVDF粒子を1質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを1  
15 質量部加えた水に分散し、さらにビーズミルで混合して固形分濃度が約35質  
量%となるよう調整したものをを用いた。ペーストのpHは約10であった。調  
製した活物質ペーストは、バーコータを使用してアルミニウム箔の表面上に片  
面あたり50g/m<sup>2</sup>となるよう塗布した後に、100℃で加熱乾燥させた。  
そして、セロハン粘着テープを貼り付け、引き剥がす試験を行い、剥離の有無  
20 を評価した。評価は、剥離が認められないものを5点、一部に点状の剥離が認  
められるもの（5%未満）を4点、5~20%の剥離が認められるものを3点、  
20超~50%の剥離が認められるものを2点、50%を超える剥離が認めら  
れるものを1点とした。

試験結果を表3に示した。表3から、本発明の実施例1~17においてはエ  
25 ッチング均一性ととも、エッチングにおけるエッチング安定性及び耐老化性  
ならびにエッチング後の耐食性に優れ、塗膜との密着性にも優れていることが  
明らかである。耐老化性に関し、結晶性水酸化アルミニウム粒子を含む実施例  
2から3まで、実施例11ないし17には、浮遊物が認められなかったが、比  
較例4および7には、水酸化アルミニウムのスラッジが多量に認められた。ま

た、これら実施例に対し比較例1～7ではエッチング均一性が全般的に低下しており、エッチング安定性やエッチング耐老化性ならびにエッチング後の耐食性および塗膜との密着性も劣ることがわかる。

5 以上の結果から、本発明のエッチング剤を使用することによって、エッチング水溶液のエッチングの均一性、安定性、耐老化性に優れるとともにエッチング後の耐食性および密着性に優れたアルミニウムまたはアルミニウム合金材料が得られることが明らかとなった。

10

15

20

25



【表 1】エッチング剤の成分その 1

No.	アミノカルボン酸(成分 A) (質量部)	カルボン酸化合物(成分 B) (質量部)	アルカリ金属化合物(成分 C) (質量部)
実施例 1	リジン(50)	クエン酸ナトリウム(20)	水酸化ナトリウム(22)
実施例 2	グルタミン酸(50)	グルコン酸ナトリウム(15)	水酸化ナトリウム(18)
実施例 3	グリシン(50)	酒石酸ナトリウム(10)	水酸化ナトリウム(13)
実施例 4	アスパラギン酸(50)	乳酸ナトリウム(30)	炭酸ナトリウム(100)
実施例 5	アラニン(50)	クエン酸(6)	重炭酸ナトリウム(150)
実施例 6	フェニルアラニン(50)	リンゴ酸(150)	重炭酸ナトリウム(130)
実施例 7	システイン(50)	グリコール酸(15)	水酸化ナトリウム(50)
実施例 8	グリシン(50)	グルコン酸ナトリウム(30)	水酸化ナトリウム(35)
実施例 9	アラニン(50)	クエン酸ナトリウム(80)	炭酸ナトリウム(220)
実施例 10	リジン(50)	酒石酸(150)	炭酸ナトリウム(650)
実施例 11	アスパラギン酸(50)	コハク酸ナトリウム(250)	水酸化ナトリウム(80)
実施例 12	グリシン(50)	グルコン酸ナトリウム(60)	炭酸ナトリウム(40)
実施例 13	リジン(50)	乳酸(8)	重炭酸ナトリウム(500) +炭酸ナトリウム(100)
実施例 14	アラニン(50)	グルコン酸(150)	炭酸ナトリウム(750)
実施例 15	グリシン(50)	グルコン酸ナトリウム(10)	炭酸ナトリウム(220)
実施例 16	リジン(50)	シュウ酸ナトリウム(30)	炭酸ナトリウム(40)
実施例 17	リジン(50)	ポリアクリル酸(25)	水酸化ナトリウム(30)
比較例 1	-	トリポリリン酸ナトリウム(50)	酢酸ナトリウム(500)
比較例 2	リジン(50)	酒石酸ナトリウム(400)	炭酸ナトリウム(950)
比較例 3	-	ピロリン酸ナトリウム(100)	重炭酸ナトリウム(500) +炭酸ナトリウム(100)
比較例 4	グリシン(50)	酢酸ナトリウム(50)	水酸化ナトリウム(35)
比較例 5	グリシン(50)	グルコン酸ナトリウム(10)	炭酸ナトリウム(120)
比較例 6	グリシン(50)	グルコン酸ナトリウム(10)	水酸化ナトリウム(250)
比較例 7	リジン(50)	クエン酸ナトリウム(2)	水酸化ナトリウム(7)

備考、エッチング剤は、表 1、2 に表された成分になる。

【表 2】エッチング剤の成分その 2 及びエッチング水溶液の pH

No.	界面活性剤 (質量部)	ポリアミン、アルミニウム化合物 (質量部)	pH
実施例 1	アニオン系 (80)	-	9.2
実施例 2	-	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	9.1
実施例 3	非イオン系 (60)	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	9.0
実施例 4	アニオン系 (30)	-	9.3
実施例 5	両性 (150)	-	8.6
実施例 6	-	-	8.3
実施例 7	アニオン系 (60)	-	9.3
実施例 8	アニオン系 (25)	-	9.6
実施例 9	非イオン系 (60)	ポリアリルアミン (5)	9.4
実施例 10	アニオン系 (120)	ポリエチレンジアミン (5)	9.9
実施例 11	両性 (80)	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	9.6
実施例 12	両性 (80)	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	8.9
実施例 13	アニオン系 (80)	ポリビニルアミン (5) + 結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	9.2
実施例 14	アニオン系 (80)	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	9.4
実施例 15	アニオン系 (120)	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	9.5
実施例 16	アニオン系 (40)	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	8.8
実施例 17	非イオン系 (200)	結晶性水酸化アルミニウム粒子 (1)	9.4
比較例 1	アニオン系 (80)	-	9.2
比較例 2	アニオン系 (60)	-	11.2
比較例 3	アニオン系 (80)	-	10.2
比較例 4	アニオン系 (60)	アルミン酸ナトリウム水溶液 (3)	9.3
比較例 5	アニオン系 (120)	-	7.3
比較例 6	アニオン系 (120)	-	10.9
比較例 7	アニオン系 (60)	-	8.2

【表3】結果

No.	イッチング 均一性	イッチング 安定性	耐老化性	耐食性	密着性
実施例 1	5	0.52	0.95	4	4
実施例 2	5	0.58	0.96	4	4
実施例 3	5	0.59	0.97	5	5
実施例 4	5	0.52	0.96	4	4
実施例 5	5	0.51	0.95	4	4
実施例 6	5	0.50	0.94	4	4
実施例 7	5	0.48	0.95	4	4
実施例 8	5	0.47	0.93	4	4
実施例 9	5	0.49	0.94	5	5
実施例 10	5	0.52	0.95	5	5
実施例 11	5	0.56	0.97	5	5
実施例 12	5	0.56	0.98	5	5
実施例 13	5	0.57	0.97	5	5
実施例 14	5	0.56	0.96	5	5
実施例 15	5	0.61	0.98	5	5
実施例 16	5	0.58	0.97	5	5
実施例 17	5	0.59	0.98	5	5
比較例 1	4	0.12	0.84	3	4
比較例 2	4	0.17	0.87	3	3
比較例 3	3	0.14	0.87	3	3
比較例 4	4	0.18	0.89	3	3
比較例 5	3	0.18	0.78	3	2
比較例 6	2	0.31	0.75	3	3
比較例 7	2	0.16	0.72	3	2

## 5 産業上の利用可能性

本発明は広くアルミニウムおよびアルミニウム合金が適用される分野に使用することが可能で、樹脂やゴムの接着前処理や塗装、ペースト塗布前処理、めっきや陽極酸化前処理に好適である。とりわけ電池、コンデンサ用集電箔やタブリードなどのアルミニウム製電子、電池部品への適用が期待される。

## 請求の範囲

## [請求項1]

アミノカルボン酸を50質量部と、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、  
5 ポリカルボン酸およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を5～300質  
量部と、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩から選ばれる少なく  
とも1種を10～800質量部含むアルミニウムまたはアルミニウム合金用エ  
ッチング剤であって、かつ、このエッチング水溶液のpHが8～10にあるこ  
とを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

10

## [請求項2]

前記アミノカルボン酸は、 $\alpha$ -アミノ酸であることを特徴とする請求項1に  
記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

## 15 [請求項3]

前記アルカリ金属のうち少なくとも一種はリチウムであることを特徴とする  
請求項1または2に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング  
剤。

## 20 [請求項4]

前記エッチング剤は、さらにポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリエ  
チレンイミンおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むもので  
あることを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項に記載のアルミニウ  
ムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

25

## [請求項5]

前記エッチング剤は、さらに結晶性水酸化アルミニウム粒子を含むことを特  
徴とする請求項1から4までのいずれか1項に記載のアルミニウムおよびアル  
ミニウム合金用エッチング剤。

## 〔請求項6〕

前記エッチング剤は、さらに界面活性剤を含むものであることを特徴とする請求項1から5までのいずれか1項に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用エッチング剤。

5

## 〔請求項7〕

請求項1から6までのいずれか1項に記載のエッチング剤を0.5～5質量%に調整したエッチング水溶液を用いて、アルミニウムまたはアルミニウム合金をエッチングすることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金のエッチング方法。

10

15

20

25

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/079955

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C23F1/36(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)

C23F1/36

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 53-140241 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 07 December 1978 (07.12.1978), entire text (Family: none)	1-7

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  
21 March, 2012 (21.03.12)

Date of mailing of the international search report  
10 April, 2012 (10.04.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079955

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-120444 A (Pennwalt Corp.), 20 September 1975 (20.09.1975), page 3, upper left column & NL 7310964 A & DE 2339992 A & FR 2195701 A & US 3802973 A & JP 49-58036 A & BE 817491 A & ZA 7403293 A & SE 7407204 A & NL 7409719 A & DE 2431557 A & FR 2262704 A & CA 976065 A & GB 1414874 A & AU 6963274 A & GB 1434894 A & US 3957553 A & ES 427463 A & IT 1016075 B & CH 606480 A & SE 420211 B	1-7
A	JP 50-9732 B1 (Amchem Products, Inc.), 15 April 1975 (15.04.1975), entire text & GB 1160945 A & US 3481877 A	1-7
A	JP 2006-2229 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2007-138224 A (Kanto Gakuin University Surface Engineering Research Institute), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0047] to [0048] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C23F1/36(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. C23F1/36		
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
A	JP 53-140241 A（奥野製薬工業株式会社）1978.12.07, 全文（ファミリーなし）	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 21.03.2012	国際調査報告の発送日 10.04.2012	
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） 瀧口 博史 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 3032



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
A	JP 50-120444 A (ペンウオルト コーポレーション) 1975. 09. 20, 第 3 頁左上欄 & NL 7310964 A & DE 2339992 A & FR 2195701 A & US 3802973 A & JP 49-58036 A & BE 817491 A & ZA 7403293 A & SE 7407204 A & NL 7409719 A & DE 2431557 A & FR 2262704 A & CA 976065 A & GB 1414874 A & AU 6963274 A & GB 1434894 A & US 3957553 A & ES 427463 A & IT 1016075 B & CH 606480 A & SE 420211 B	1-7
A	JP 50-9732 B1 (アムケム プロダクツ インコーポレーテッド) 1975. 04. 15, 全文 & GB 1160945 A & US 3481877 A	1-7
A	JP 2006-2229 A (日本パーカライジング株式会社) 2006. 01. 05, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-138224 A (株式会社関東学院大学表面工学研究所) 2007. 06. 07, 【0047】 - 【0048】 (ファミリーなし)	1-7