

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年8月31日 (31.08.2006)

PCT

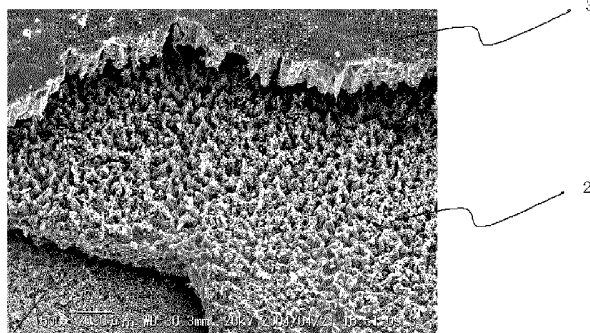
(10) 国際公開番号  
WO 2006/090630 A1

- (51) 国際特許分類: *C22F 1/18* (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)  
*B01J 21/06* (2006.01) *C22C 14/00* (2006.01)  
*B01J 35/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/302708
- (22) 国際出願日: 2006年2月16日 (16.02.2006)
- (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2005-049784 2005年2月24日 (24.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人電力中央研究所 (CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF ELECTRIC POWER INDUSTRY) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古谷 正裕 (FURUYA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2018511 東京都狛江市岩戸北2-11-1 財団法人電力中央研究所 原子力技術研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 栗原浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MULTIFUNCTIONAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 多機能材の製造方法



(57) **Abstract:** A process for producing a multifunctional material which has high photocatalytic activity and can easily adsorb even VOCs. The process further produces a multifunctional material having a high film hardness and excellent in heat resistance, corrosion resistance, unsusceptibility to peeling, and wearing resistance. The process comprises: heating a surface of a base having a surface layer made of titanium, titanium oxide, a titanium alloy, or a titanium alloy oxide by applying a combustion flame to the surface so as to result in a surface layer temperature of 600°C or higher or heating the base surface in an oxygenous gas atmosphere so as to result in a surface layer temperature of 600°C or higher to thereby form in an inner part of the surface layer a layer bristling with fine columns made of titanium oxide or a titanium alloy oxide; and then cleaving the layer bristling with the fine columns in a direction parallel to the surface layer. Thus, the following are obtained: a member comprising a base having, in at least part of the surfaces thereof, an exposed layer bristling with fine columns made of titanium oxide or a titanium alloy oxide; and a member comprising a thin film, a projection part formed on the thin film and comprising many continuous narrow-width projections made of titanium oxide or a titanium alloy oxide, and exposed fine columns with which an area over the projection part bristles.

(57) 要約: 光触媒活性が高く、VOCも容易に吸着できる多機能材の製造方法、更には皮膜硬度も高く、耐熱性、耐食性、耐剥離性、耐摩耗性にも優れた多機能材の製造方法であって、表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体の表面に燃焼炎を当てて基体の表面層温度が600°C以上となるように加熱処理するか、又は基

[続葉有]

WO 2006/090630 A1



MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

体の表面を表面層温度が600℃以上となるように酸素含有ガス雰囲気中で加熱処理して、表面層内部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層を形成させ、次いで微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させて基体上の少なくとも一部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とを得る。

## 明 細 書

### 多機能材の製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は多機能材の製造方法に関し、より詳しくは、揮発性有機化合物(VOC)をも容易に吸着でき、表面積が大きいので光触媒としての活性が高い多機能材の製造方法、更には皮膜硬度も高く、耐熱性、耐食性、耐剥離性、耐摩耗性にも優れた多機能材の製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来より、光触媒機能を呈する物質として二酸化チタン $\text{TiO}_2$  (本明細書、請求の範囲においては、単に、酸化チタンという)が知られている。チタン金属の表面に酸化チタン膜を形成する方法として、1970年代より、チタン金属の表面に陽極酸化によって酸化チタン膜を形成する方法、酸素を供給した電気炉中でチタン金属板の表面に熱的に酸化チタン膜を形成する方法、チタン板を都市ガスの $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ の火炎中で加熱してチタン金属の表面に酸化チタン膜を形成する方法等が知られている(非特許文献1参照)。
- [0003] このような光触媒機能により消臭、抗菌、防曇や防汚の効果が得られる光触媒製品を製造する場合には、一般的には、酸化チタンゾルをスプレーコーティング、スピンドコーティング、ディッピング等により基体上に付与して成膜している(例えば、特許文献1～3参照)。しかし、そのように成膜された皮膜は剥離や摩耗が生じやすいので、長期に亘っての使用が困難であった。また、スパッタリング法によって光触媒皮膜を成膜する方法も知られている(例えば、特許文献4～5参照)。
- [0004] 更に、CVD法又はPVD法などの各種の製法により作製した結晶核を無機金属化合物又は有機金属化合物から成るゾル溶液中に入れて酸化チタン結晶を該結晶核より成長させることにより、又は該結晶核にゾル溶液を塗布し、固化させ、熱処理して酸化チタン結晶を該結晶核より成長させることにより、その結晶核より成長した酸化チタン結晶の結晶形状が柱状結晶となるので、高活性な光触媒機能が得られることが知られている(例えば、特許文献6～8参照)。しかしながら、その場合には単に基体

上に置かれた種結晶から柱状結晶が成長するだけであるので、形成された柱状結晶は基体への付着強度が充分ではなく、それでそのようにして作製された光触媒は耐摩耗性等の耐久性の点については必ずしも満足できるものではない。

[0005] 特許文献1:特開平09-241038号公報

特許文献2:特開平09-262481号公報

特許文献3:特開平10-053437号公報

特許文献4:特開平11-012720号公報

特許文献5:特開2001-205105号公報

特許文献6:特開2002-253975号公報

特許文献7:特開2002-370027号公報

特許文献8:特開2002-370034号公報

非特許文献1:A. Fujishima et al., J. Electrochem. Soc. Vol. 122, No. 11, p. 1487-1489, November 1975

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は光触媒活性が高く、VOCをも容易に吸着できる多機能材の製造方法、更には皮膜硬度も高く、耐熱性、耐食性、耐剥離性、耐摩耗性にも優れた多機能材の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体の表面に任意の燃料の燃焼炎を直接当てて特定の条件下で加熱処理するか、又は該基体の表面を特定の条件下で酸素含有ガス雰囲気中で加熱処理することによって、該表面層内部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が形成されること、該微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させて該基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材

とが得られること、この両者とも有用な多機能材であることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 即ち、本発明の多機能材の製造方法は、少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体の表面に燃焼炎を直接当てて該基体の表面層温度が600°C以上となるように加熱処理するか、又は該基体の表面をその表面層温度が600°C以上となるように酸素含有ガス雰囲気中で加熱処理することによって、該表面層内部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層を形成させ、次いで、例えば熱応力、剪断応力、引張力を与えて、該微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させて該基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とを得ることを特徴とする。

[0009] また、本発明の多機能材の製造方法は、少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体の表面に燃焼炎を直接当てて該基体の表面層温度が600°C以上となるように加熱処理するか、又は該基体の表面をその表面層温度が600°C以上となるように酸素含有ガス雰囲気中で加熱処理することによって、該表面層内部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層を形成させ、次いで該基体の表面と裏面との間に温度差を設けて熱応力によって該微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させて該基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とを得ることを特徴とする。

### 発明の効果

[0010] 本発明の製造方法により得られる多機能材は、基体上の少なくとも一部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材、及び薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部

及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材の両方であるが、この両者とも光触媒活性が高く、VOCをも容易に吸着でき、更には皮膜硬度も高く、耐熱性、耐食性、耐剥離性、耐摩耗性にも優れている。

#### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は実施例1で得られた多機能材の状態を示す顕微鏡写真である。

[図2]図2は薄膜上に白色の酸化チタンからなる多数の連続した狭幅突起部及び突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材3の薄膜側表面の状態を示す顕微鏡写真である。

[図3]図3は薄膜上に白色の酸化チタンからなる多数の連続した狭幅突起部及び突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材3の多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している側の表面の状態を示す顕微鏡写真である。

[図4]図4は白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層2の状態を示す顕微鏡写真である。

[図5]図5は微細柱が林立している層2を除去した後のチタン板表面1の表面状態を示す顕微鏡写真である。

[図6]図6は実施例5で得られたチタン板表面の大部分に白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層が露出している部材の微細柱が林立している層の状態を示す顕微鏡写真である。

[図7]図7は試験例4(防汚試験)の結果を示すグラフである。

[図8]図8は試験例5(結晶構造と結合状態)の結果を示すグラフである。

[図9]図9は実施例8における加熱時間120秒後のSEM写真である。

[図10]図10は実施例8における加熱時間180秒後のSEM写真である。

[図11]図11は実施例8における加熱時間480秒後のSEM写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の製造方法においては、少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体は、その基体の全体がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物の何れかで構成されていてもよく、或いはチタン、酸

化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる表面部形成層とその他の材質からなる心材とで構成されていてもよい。また、その基体の形状については、光触媒活性が望まれる如何なる最終商品形状(平板状や立体状)であってもよい。

[0013] 少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体が、チタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる表面部形成層とその他の材質からなる心材とで構成されている場合には、その表面部形成層の厚さ(量)は形成される酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層の量に匹敵する厚さであっても(即ち、表面部形成層全体が酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層となる)、それより厚くてもよい(即ち、表面部形成層の厚さ方向の一部が酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層となり、残部が変化しないでそのまま残る)。また、その心材の材質は本発明の製造方法における加熱処理の際に燃焼したり、熔融したり、変形したりするものでなければ、特に制限されることはない。例えば、心材として鉄、鉄合金、非鉄合金、ガラス、セラミックス等を用いることができる。このような薄膜状の表面層と心材とで構成されている基体としては、例えば、心材の表面にチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる皮膜をスパッタリング、蒸着、溶射等の方法で形成したもの、あるいは、市販の酸化チタンゾルをスプレーコーティング、スピニングコーティングやディッピングにより心材の表面上に付与して皮膜を形成したもの等を挙げることができる。この表面層の厚さについては好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0014] 本発明の製造方法においては、チタン合金として公知の種々のチタン合金を用いることができ、特に制限されることはない。例えば、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-7Al-4Mo、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si、Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-15Mo-5Zr、Ti-13V-11Cr-3Al等を用いることができる。

- [0015] 本発明の製造方法においては、燃焼炎又は高温の酸素含有ガス雰囲気を用いる。この燃焼炎として炭化水素を主成分とするガス、水素、固形燃料等の燃焼炎を用いることができる。この炭化水素を主成分とするガスとは炭化水素を例えば50容量%以上含有するガスを意味し、例えば、天然ガス、LPG、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、アセチレン等の炭化水素、あるいはこれらを適宜混合したガスを例えば50容量%以上含有し、適宜、空気、水素、酸素等を混合したガスを意味する。また、酸素含有ガス雰囲気は酸素を含有していればその他の成分については制限がなく、例えば上記の燃料の燃焼排ガスであっても、上記の燃料の未燃焼ガスであっても、上記の燃料を含まないガスであってもよい。本発明の製造方法において、加熱処理する基体の表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物であるので、チタン又はチタン合金である場合には酸化する酸素が必要であり、それで燃焼炎、燃焼排ガスはそれに見合った分だけ空気又は酸素を含んでいる必要がある。
- [0016] 本発明の製造方法においては、表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体の表面に燃焼炎を直接当てて高温で加熱処理するか、又は該基体の表面を酸素含有ガス雰囲気中で高温で加熱処理するのであるが、この加熱処理は例えばガスバーナーにより、或いは炉内で実施することができる。
- [0017] 加熱処理については、少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる該表面層内部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層を形成させ、次いで、例えば熱応力、剪断応力、引張力を与えて、該微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させて該基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とが得られるように、加熱温度、加熱処理時間を調整する必要がある。この加熱処理は600～1500℃で200秒を超える時間実施するか、又は1500℃を超える温度で実施することが好ましく、600～1500℃で400秒を超える時間実施するか、又は1500℃を超える温度で実施することがより好ましい。

- [0018] このような条件下で加熱処理することにより、微細柱が林立している層の高さが1～20  $\mu\text{m}$ 程度であり、その上の薄膜の厚さが0.1～10  $\mu\text{m}$ 程度であり、微細柱の平均太さが0.2～3  $\mu\text{m}$ 程度である中間体が形成される。その後、例えば熱応力、剪断応力、引張力を与えて、該微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させることにより、該基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材(即ち、基体上の微細柱が林立している層の上に存在していた薄膜の全部又は大部分が剥離するが、微細柱が林立している層の上に存在していた薄膜の一部が剥離しないで残ることがある)と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とを得ることができる。
- [0019] 熱応力を与えて微細柱が林立している層を表面層に沿う方向で切断させる場合には、例えば、基体の表面及び裏面の何れか一方を冷却するか、又は加熱することにより基体の表面と裏面との間に温度差を設ける。この冷却方法として例えば上記の熱い中間体の表面又は裏面の何れかを冷却用物体、例えばステンレスブロックと接触させるか、冷氣(常温の空気)を上記の熱い中間体の表面又は裏面の何れかに吹き付ける。上記の熱い中間体を放冷しても熱応力が生じるが、その程度は低い。
- [0020] 剪断応力を与えて微細柱が林立している層を表面層に沿う方向で切断させる場合には、例えば、上記の中間体の表面及び裏面に摩擦力により相対的に逆方向の力を与える。また、引張力を与えて微細柱が林立している層を表面層に沿う方向で切断させる場合には、例えば、真空吸着盤等を用いて上記の中間体の表面及び裏面をそれらの面の垂直方向で逆方向に引張る。なお、基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材のみを利用する場合には、上記の中間体の薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材に相当する部分を研磨、スパッタリング等によって除去することもできる。
- [0021] 上記のようにして得られた基体上の少なくとも一部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材においては、微細柱が林

立している層を表面層に沿う方向で切断させた微細柱の高さ位置によって微細柱が林立している層の高さが変化するが、微細柱が林立している層の高さは一般的には1~20  $\mu\text{m}$ 程度であり、微細柱の平均太さが0.5~3  $\mu\text{m}$ 程度である。この部材はVOCを容易に吸着でき、表面積が大きいので光触媒としての活性が高く、更には皮膜硬度も高く、耐熱性、耐食性、耐剥離性、耐摩耗性にも優れた多機能材である。

[0022] 一方、上記のようにして得られた薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材は小片状となり、各小片上の突起部の高さは2~12  $\mu\text{m}$ 程度であり、該微細柱の高さは微細柱が林立している層を表面層に沿う方向で切断させた微細柱の高さ位置によって変化するが、微細柱が林立している層の高さは一般的には1~5  $\mu\text{m}$ 程度であり、微細柱の平均太さが0.2~0.5  $\mu\text{m}$ 程度である。しかし、微細柱が林立している層を表面層に沿う方向で切断させる条件によっては微細柱が殆ど存在しないで多数の連続した狭幅突起部が露出している場合もある。この部材もVOCを吸着でき、表面積が大きいので光触媒としての活性が高い。また、この部材はそのまま用いることも粉砕して用いることもでき、その粉砕物もVOCを容易に吸着でき、表面積が大きいので光触媒としての活性が高い。

[0023] 本発明の製造方法においては、加熱条件(温度、処理時間)を調整することにより、酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱、多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱に炭素をドーピングさせることができ、またその炭素ドーピング量を調整することができる。炭素をドーピングさせる場合には、燃焼炎、燃焼排ガスを得るための燃料として、例えば、炭化水素を主成分とするガスが不飽和炭化水素を30容量%以上含有することが好ましく、アセチレンを50容量%以上含有することがより好ましく、炭化水素がアセチレン100%であることが最も好ましい。不飽和炭化水素、特に三重結合を有するアセチレンを用いた場合には、その燃焼の過程で、特に還元炎部分で、不飽和結合部分が分解して中間的なラジカル物質が形成され、このラジカル物質は活性が強いため炭素ドーピングが生じ易く、ドーピングされた炭素がTi-C結合の状態に含まれる。このように微細柱、多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱に炭素ドーピングが生じるとそれらの硬度が高くなり、結果と

して多機能材の皮膜硬度、耐磨耗性等の機械的強度が向上し、耐熱性、耐食性も向上する。

[0024] 酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層、多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱に炭素がドーブされている場合には、紫外線は勿論、400nm以上の波長の可視光にも応答し、光触媒として特に有効に作用し、可視光応答型光触媒として使用することができ、室外は勿論、室内でも光触媒機能を発現する。

[0025] 本発明の製造方法によって形成される、基体上の酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層の各々の微細柱の形状については、図1、図4及び図6の顕微鏡写真から判断されるように、角柱状、円柱状、角錐状、円錐状、逆角錐状若しくは逆円錐状等で、基板の表面とは直角方向又は傾斜した方向に真っ直ぐ伸びているもの、湾曲又は屈曲しながら伸びているもの、枝状に分岐して伸びているもの、それらの複合体状のもの等がある。また、その全体形状としては、霜柱状、起毛カーペット状、珊瑚状、列柱状、積木で組み立てられた柱状等の種々の表現で示すことができる。また、それらの微細柱の太さ、高さ、その付け根(底面)の大きさ等は加熱条件等により変化する。

[0026] 本発明の製造方法によって形成される薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材は、図3の顕微鏡写真から判断されるように、その多数の連続した狭幅突起部はクルミの殻の外側の外見、軽石の外見をしていると見ることができ、また各々の連続した狭幅突起部は湯じわやちぢみ状の模様が屈曲していると見ることができ、また、該突起部上に林立している微細柱の形状は上記した基体上の微細柱が林立している層の各々の微細柱の形状と同様であるが、微細柱と薄膜との接合部で切断されるものが多いので、該突起部上に林立している微細柱の密度は上記の基体上の微細柱が林立している層の微細柱の密度よりも一般的に小さくなる。

## 実施例

[0027] 以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

[0028] 実施例1～5

厚さ0.3mmのチタン板の表面を、第1表に示す燃料の燃焼炎により、第1表に示す表面層温度で第1表に示す時間加熱処理した。その後その燃焼炎を当てた表面を厚さ30mmのステンレスブロックの平らな面と接触させて冷却すると、チタン板表面の大部分に白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に白色の酸化チタンからなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材とに分離した。即ち、加熱処理で表面層内部に形成された酸化チタンからなる微細柱が林立している層がその後の冷却で該微細柱が林立している層が該表面層に沿う方向で切断された。このようにして実施例1～5の多機能材を得た。

[0029] 図1は、実施例1で得られた多機能材の顕微鏡写真であり、チタン板表面1上に白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層2が露出しており、薄膜上に白色の酸化チタンからなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材3がその層2上の一部に残っているの状態を示している。なお、本発明の製造法ではチタン板表面1は露出しないが、図1の顕微鏡写真は微細柱が林立している層2の一部を除去した状態を示している。図2は薄膜上に白色の酸化チタンからなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材3の薄膜側表面の状態を示す顕微鏡写真であり、図3は薄膜上に白色の酸化チタンからなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材3の多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している側の表面の状態を示す顕微鏡写真であり、図4は白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層2の状態を示す顕微鏡写真であり、図5は微細柱が林立している層2を除去した後のチタン板表面1の表面状態を示す顕微鏡写真である。また、図6は実施例5で得られたチタン板表面の大部分に白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層が露出している部材の微細柱が林立している層の状態を示す顕微鏡写真である。

[0030] 実施例6

厚さ0.3mmのTi-6Al-4V合金板の表面を、第1表に示す燃料の燃焼炎により、第1表に示す表面層温度で第1表に示す時間加熱処理した。その後その燃焼炎を

当てた表面を厚さ30mmのステンレスブロックの平らな面と接触させて冷却すると、チタン合金板表面の大部分にチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上にチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材とに分離した。

[0031] 実施例7

厚さ0.3mmのステンレス鋼板(SUS316)の表面に電子ビーム蒸着によって膜厚が約3 $\mu$ mのチタン薄膜を形成した。その薄膜表面を、第1表に示す燃料の燃焼炎により、第1表に示す表面層温度で第1表に示す時間加熱処理した。その後その燃焼炎を当てた表面を厚さ30mmのステンレスブロックの平らな面と接触させて冷却すると、ステンレス鋼板表面の大部分に白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に白色の酸化チタンからなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している小片部材とに分離した。

[0032] 比較例1

市販されている酸化チタンゾル(石原産業製STS-01)を厚さ0.3mmのチタン板にスピコートした後、加熱して密着性を高めた酸化チタン皮膜を有するチタン板を形成した。

[0033] 試験例1(引っかかり硬度試験:鉛筆法)

実施例1~7で得られた基板表面に微細柱が林立している層が露出している部材の微細柱側表面について、JIS K 5600-5-4(1999)に基づき、三菱鉛筆株式会社製ユニ1H~9H鉛筆を用いて鉛筆引っかかり硬度試験を実施した。その結果は第1表に示す通りであった。即ち、全ての試験片について9Hの鉛筆を用いた場合にも損傷は認められなかった。

[0034] 試験例2(耐薬品性試験)

実施例1~7で得られた基板表面に微細柱が林立している層が露出している部材を1M硫酸水溶液及び1M水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ室温で1週間浸漬し、水洗し、乾燥させた後、上記の引っかかり硬度試験:鉛筆法を実施した。その結果は第1表に示す通りであった。即ち、全ての試験片について9Hの鉛筆を用いた場合にも

損傷は認められず、高い耐薬品性を有することが認められた。

[0035] 試験例3(耐熱性試験)

実施例1～7で得られた基板表面に微細柱が林立している層が露出している部材を管状炉内に入れ、大気雰囲気下で室温から1時間かけて500℃まで昇温させ、500℃の恒温で2時間保持し、更に1時間かけて室温まで静置冷却した後、上記の引っかき硬度試験:鉛筆法を実施した。その結果は第1表に示す通りであった。即ち、全ての試験片について9Hの鉛筆を用いた場合にも損傷は認められず、高い耐熱性を有することが認められた。

[0036] [表1]

第 1 表

	燃 料	表面層温度	加熱時間	引っかき硬度	耐薬品性	耐熱性
実施例 1	アセチレン	1 1 0 0℃	1 0 分	9 H超	9 H超	9 H超
実施例 2	アセチレン	1 2 0 0℃	7 分	9 H超	9 H超	9 H超
実施例 3	アセチレン	1 2 2 0℃	8 分	9 H超	9 H超	9 H超
実施例 4	アセチレン	1 2 5 0℃	1 0 分	9 H超	9 H超	9 H超
実施例 5	メタン	1 1 0 0℃	1 0 分	9 H超	9 H超	9 H超
実施例 6	アセチレン	1 1 0 0℃	1 0 分	9 H超	9 H超	9 H超
実施例 7	アセチレン	1 1 0 0℃	8 分	9 H超	9 H超	9 H超

[0037] 試験例4(防汚試験)

試料として、実施例4で得られた基板表面に微細柱が林立している層が露出している表面積8cm<sup>2</sup>の部材及び比較例1で得られた酸化チタン皮膜を有する表面積8cm<sup>2</sup>のチタン板を用いて消臭試験を実施した。具体的には、それらの試料をそれぞれ、約12 μmol/Lの濃度に調整したメチレンブルー水溶液80mL中に浸漬し、初期の吸着による濃度減少の影響が無視できるようになってから、松下電器産業株式会社製のUVカットフィルター付き蛍光灯により可視光を照射し、所定の照射時間毎に波長660nmにおけるメチレンブルー水溶液の吸光度をHACH社製水質検査装置DR/2400で測定した。その結果は図7に示す通りであった。

[0038] 図7から、実施例4で得られた基板表面に微細柱が林立している層が露出している部材は、比較例1で得られた酸化チタン皮膜を有するチタン板に比較して、メチレン

ブルーの分解速度が速く、防汚効果が高いことが分かる。

[0039] 試験例5(結晶構造と結合状態)

実施例3で得られた基板表面に微細柱が林立している層が露出している部材の微細柱から得た試料についてX線回折(XRD)を行った結果、ルチル型の結晶構造を有することが判明した。

[0040] また、実施例3で得られた基板表面に微細柱が林立している層が露出している部材の微細柱部分について、X線光電子分光分析装置(XPS)で、加速電圧:10kV、ターゲット:Alとし、2700秒間Arイオンスパッタリングを行い、分析を開始した。このスパッタ速度がSiO<sub>2</sub>膜相当の0.64Å/sとすると、深度は約173nmとなる。そのXPS分析の結果は図8に示す通りであった。結合エネルギーが284.6eVである時に最も高いピークが現れる。これはC1s分析に一般的に見られるC-H(C)結合であると判断される。次に高いピークが結合エネルギー281.6eVである時に現れる。Ti-C結合の結合エネルギーが281.6eVであるので、実施例3の微細柱中ではCがTi-C結合としてドーパされていると判断される。なお、微細柱の高さ位置の異なる位置の14点でXPS分析を行った結果、全ての点で281.6eV近傍に同様なピークが現れた。

[0041] 実施例8

試験片として直径32mm、厚さ0.3mmのチタン製円板を用い、その表面を表面温度が約1150°Cに維持されるようにアセチレンの燃焼炎により加熱した。第一の試験片については加熱時間120秒の時点で加熱を止めて放冷した。第二の試験片については180秒の時点で加熱を止めて放冷した。第三の試験片については480秒間加熱し、直ちにその燃焼炎を当てた表面を厚さ30mmのステンレスブロックの平らな面と接触させて冷却した。この冷却によりチタン板表面から薄膜が剥離し、その下から白色の酸化チタンからなる微細柱が林立している層が露出している部材が得られた。これらの3枚の試験片について、セイコーインスツルメンツ社製FIB-SEM装置SMI8400SEを用いて試験片表面に3μm×12μmで深さ10μmの穴を掘り、その側面及び底面をキーエンス社製SEM装置VE7800により観察を行った。120秒後の試験片のSEM写真は図9であり、180秒後の試験片のSEM写真は図10であり

、480秒後の試験片のSEM写真は図11である。180秒後の図10では皮膜下部に微細柱構造の兆候が現れ始めており、更に火炎処理を続けることで微細柱が長く伸びて本発明で目的とするような微細柱構造が形成されると考えられる。

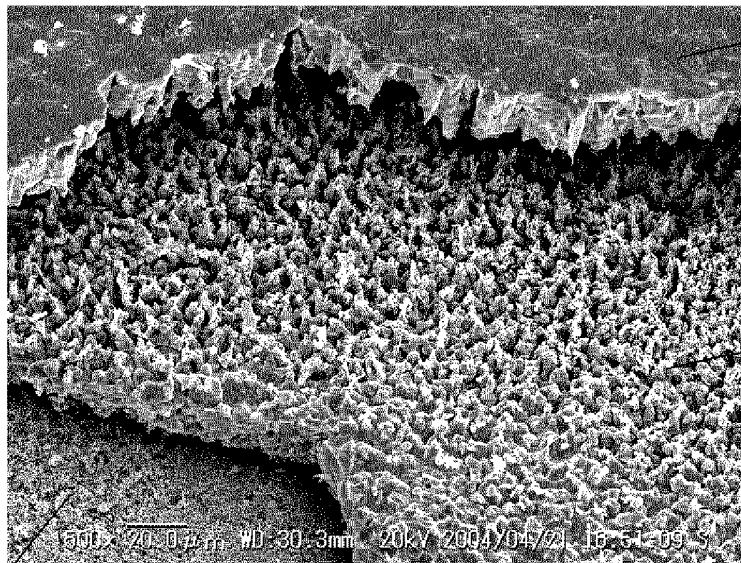
## 請求の範囲

- [1] 少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体の表面に燃焼炎を直接当てて該基体の表面層温度が600℃以上となるように加熱処理するか、又は該基体の表面をその表面層温度が600℃以上となるように酸素含有ガス雰囲気中で加熱処理することによって、該表面層内部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層を形成させ、次いで該微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させて該基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とを得ることを特徴とする多機能材の製造方法。
- [2] 少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体の表面に燃焼炎を直接当てて該基体の表面層温度が600℃以上となるように加熱処理するか、又は該基体の表面をその表面層温度が600℃以上となるように酸素含有ガス雰囲気中で加熱処理することによって、該表面層内部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層を形成させ、次いで該基体の表面と裏面との間に温度差を設けて熱応力によって該微細柱が林立している層を該表面層に沿う方向で切断させて該基体上の少なくとも一部に該酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とを得ることを特徴とする多機能材の製造方法。
- [3] 少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体として、その基体全体がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物の何れかで構成されている基体を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の多機能材の製造方法。
- [4] 少なくとも表面層がチタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる基体として、チタン、酸化チタン、チタン合金又はチタン合金酸化物からなる表面部

形成層とその他の材質からなる心材とで構成されている基体を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の多機能材の製造方法。

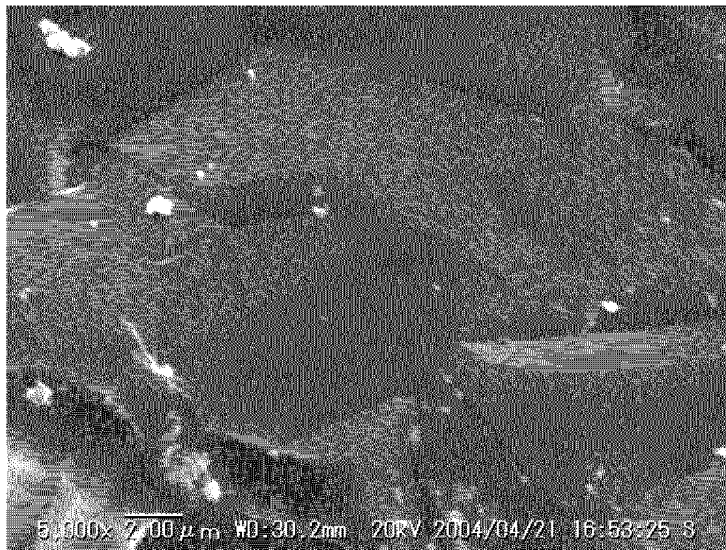
- [5] チタン合金がTi-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-7Al-4Mo、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si、Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-15Mo-5Zr、又はTi-13V-11Cr-3Alであることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の多機能材の製造方法。
- [6] 加熱処理を600～1500℃で400秒を超える時間実施するか、又は1500℃を超える温度で実施することを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の多機能材の製造方法。
- [7] 酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が炭素ドーピングされていることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の多機能材の製造方法。
- [8] 基体上の少なくとも一部に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる微細柱が林立している層が露出している部材と、薄膜上に酸化チタン又はチタン合金酸化物からなる多数の連続した狭幅突起部及び該突起部上に林立している微細柱が露出している部材とを分離回収することを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の多機能材の製造方法。

[図1]

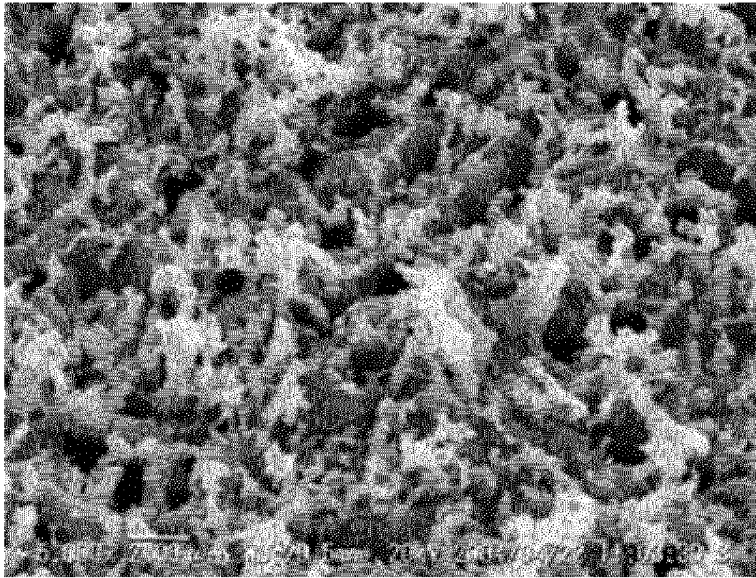


1

[図2]



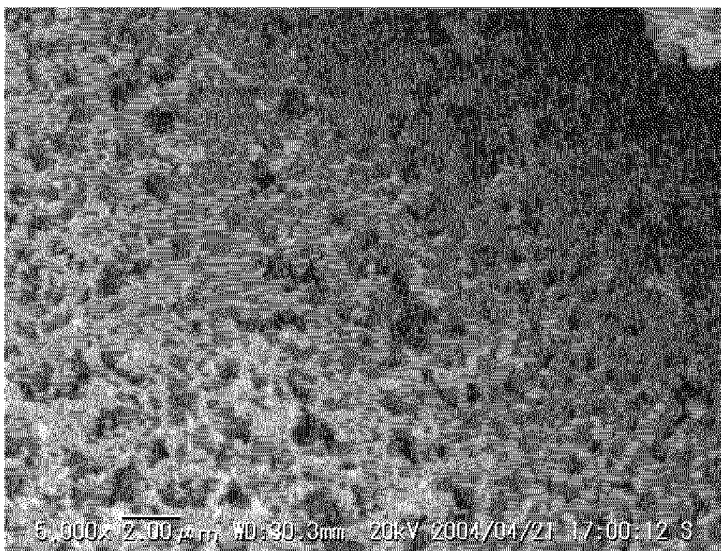
[図3]



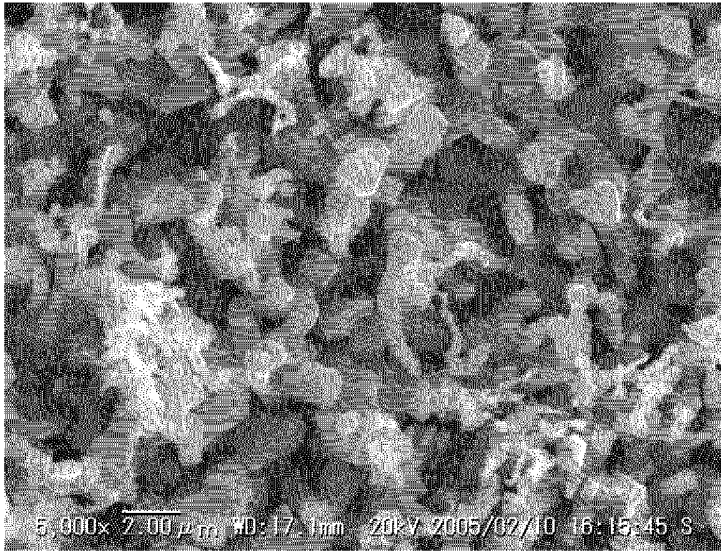
[図4]



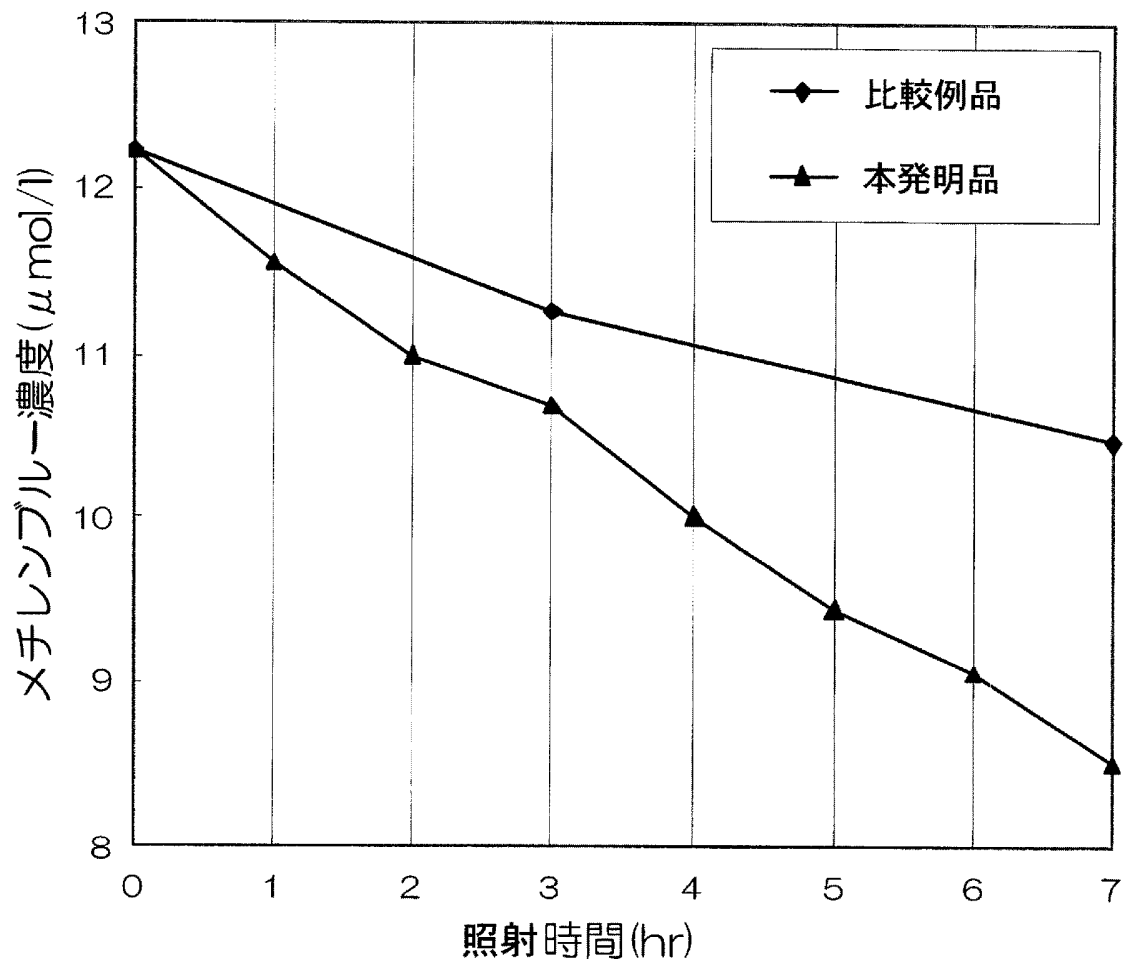
[図5]



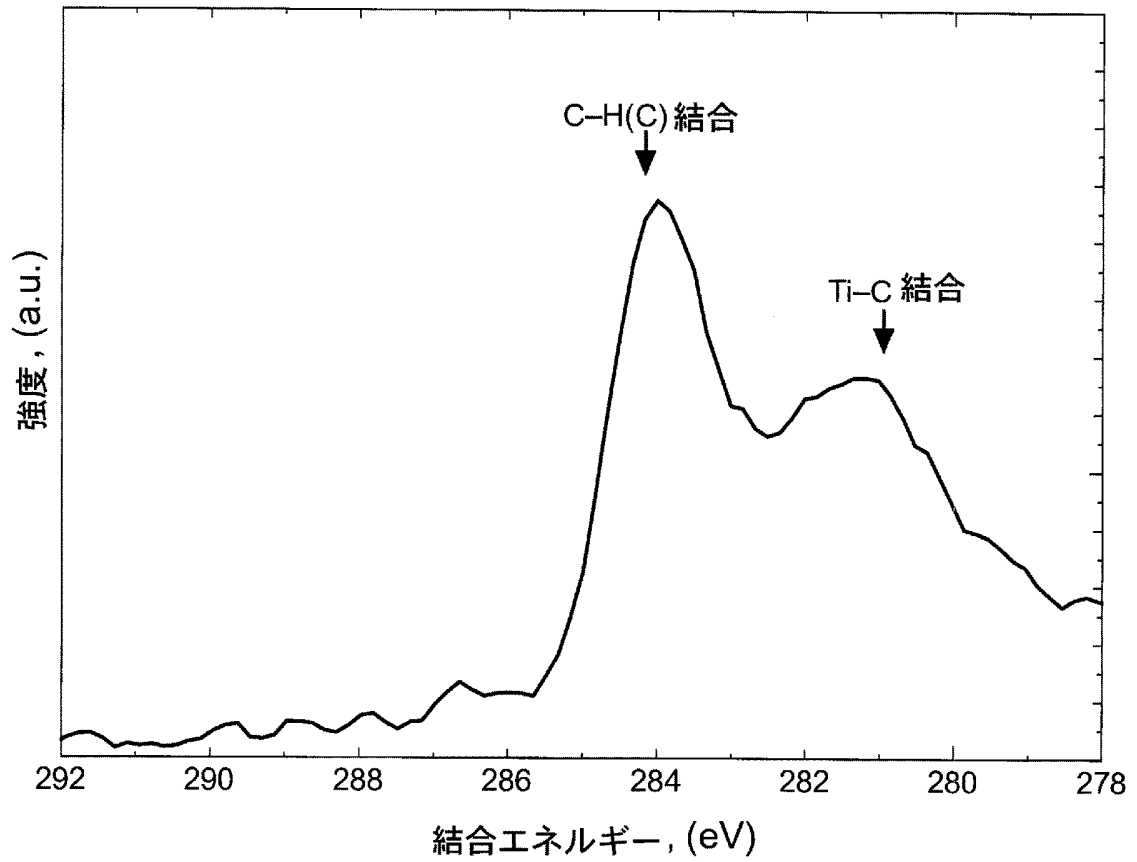
[図6]



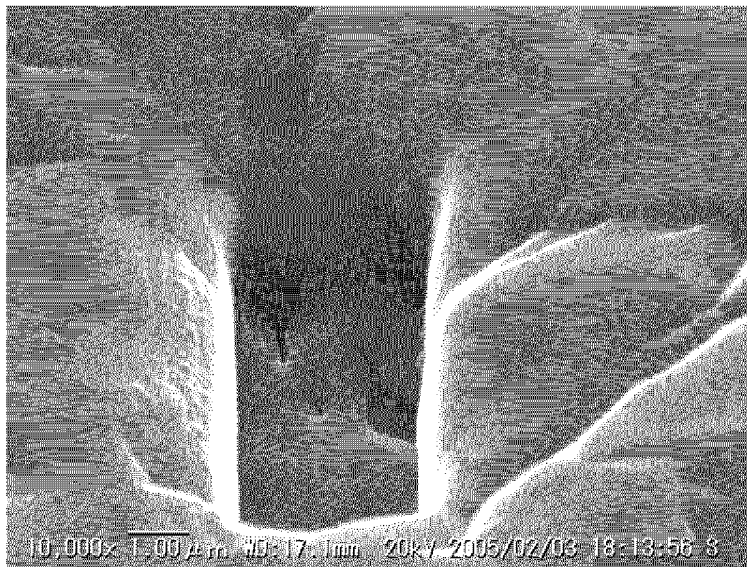
[図7]



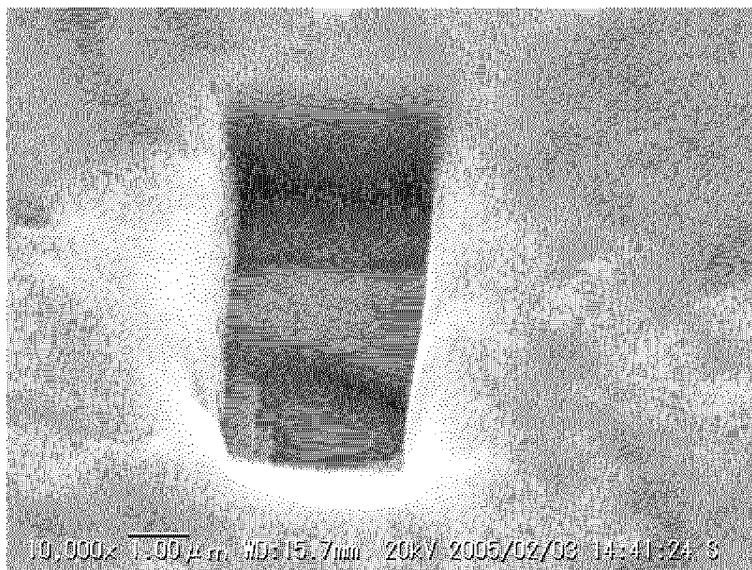
[図8]



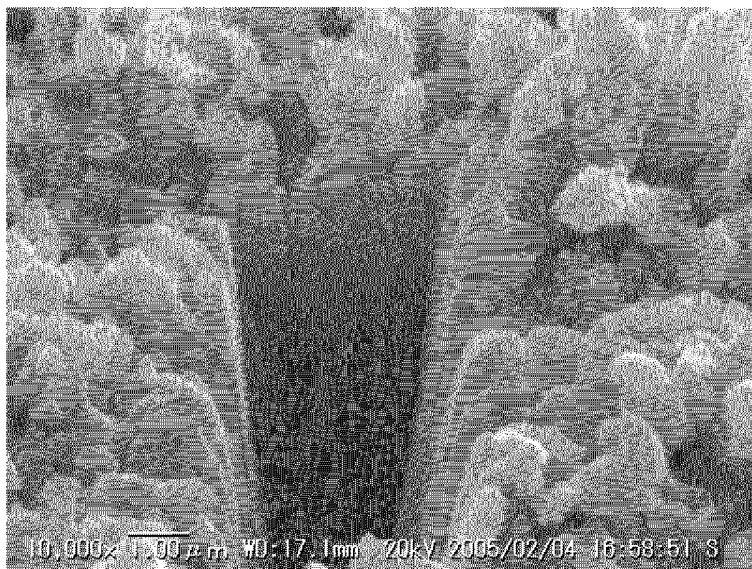
[図9]



[図10]



[図11]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <b>C22F1/18</b> (2006.01), <b>B01J21/06</b> (2006.01), <b>B01J35/02</b> (2006.01), <b>B01J37/02</b> (2006.01), <b>C22C14/00</b> (2006.01)		
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) <b>C22F1/18</b> (2006.01), <b>B01J21/00</b> (2006.01) - <b>B01J38/74</b> (2006.01)		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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 2004-195435 A (Yugen Kaisha Shin'ei), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; Par. Nos. [0023], [0024] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-335520 A (Japan Science and Technology Corp.), 25 November, 2003 (25.11.03), Claims; Par. Nos. [0029], [0030] (Family: none)	1-8
A	JP 2000-279805 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims; Par. Nos. [0006], [0007] (Family: none)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 28 March, 2006 (28.03.06)		Date of mailing of the international search report 11 April, 2006 (11.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/302708

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 2004-167370 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2004-232076 A (Atsushi YASUDA), 19 August, 2004 (19.08.04), Claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C22F1/18(2006.01), B01J21/06(2006.01), B01J35/02(2006.01), B01J37/02(2006.01), C22C14/00(2006.01)

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. C22F1/18(2006.01), B01J21/00 (2006.01)~B01J38/74 (2006.01)

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 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-195435 A (有限会社信栄) 2004.07.15, 特許請求の範囲、 【0023】【0024】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-335520 A (科学技術振興事業団) 2003.11.25, 特許請求の 範囲、【0029】【0030】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-279805 A (日新製鋼株式会社) 2000.10.10, 特許請求の範 囲、【0006】【0007】 (ファミリーなし)	1-8

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.03.2006	国際調査報告の発送日 11.04.2006
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) 近野 光知 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-167370 A (日本原子力研究所) 2004.06.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-232076 A (安田享) 2004.08.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8