(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
2017 年 9 月 21 日(21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/159324 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 3/66 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007520

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 27 日(27.02.2017)

(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 2016-055432 2016 年 3 月 18 日(18.03.2016) JP
特願 2016-128561 2016 年 6 月 29 日(29.06.2016) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ Kyoto (JP).

(72) 発明者: 沼田 昂真 (NUMATA, Koma); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 真嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 粟津 知之 (AWAZU, Tomoyuki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 小川 光靖 (OGAWA, Mitsuyasu); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 野平 俊之 (NOHIRA, Toshiyuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 安田 幸司 (YASUDA, Kouji); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 法川 勇太郎 (NORIKAWA, Yutaro); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目２番７号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

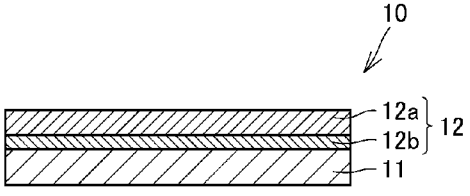
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CONDUCTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 導電性材料及びその製造方法

FIG.1



(57) **Abstract**: Provided is a conductive material having a titanium film with an average film thickness of 1-300 μm on a surface of a substrate where at least the surface is conductive.

(57) 要約: 少なくとも表面が導電性である基材の表面に、平均膜厚が１μｍ以上３００μｍ以下であるチタン膜を有する、導電性材料である。

WO 2017/159324 A1

明　細　書

発明の名称 ： 導電性材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、導電性材料及びその製造方法に関する。本出願は、２０１６年３月１８日に出願した日本特許出願である特願２０１６－０５５４３２号および２０１６年６月２９日に出願した日本特許出願である特願２０１６－１２８５６１号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] チタンは耐腐食性、耐熱性及び比強度に優れた特性を有する金属である。しかし、チタンは生産コストが高く、製錬や加工が難しいことが広範な利用の妨げとなっている。現在、チタンやチタン化合物の高耐食性や高強度等の特性を利用する方法のひとつとして、ＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）やＰＶＤ（Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）等を用いた乾式成膜法が一部工業化されているが、複雑な形状の基板には成膜できないという問題がある。この問題を解決し得るチタン成膜法としては、溶融塩中でチタンを電析させる方法が考えられる。

[0003] チタンを電析することが可能な溶融塩浴はこれまでにも種々のものが知られており、検討が行なわれている。例えば、非特許文献１には、ＬｉＦ－ＮａＦ－ＫＦにK_2TiF_6を添加した溶融塩浴を用いてＮｉやＦｅの表面にチタン膜を形成する方法が記載されている。また、非特許文献２にはＬｉＣｌ－ＫＣｌに$TiCl_3$を添加した溶融塩浴を用いてＡｕやＮｉの表面にチタン膜を形成する方法が記載されている。非特許文献３にはＬｉＣｌ－ＮａＣｌ－ＫＣｌにK_2TiF_6を添加した溶融塩浴を用いてＳＵＳ３０４の表面にチタン膜を形成する方法が記載されている。また、特開２０１５－１９３８９９号公報（特許文献１）には、ＫＦ－ＫＣｌにK_2TiF_6やTiO_2を添加した溶融塩浴を用いてＦｅ線の表面にＦｅとＴｉの合金膜を形成したことが記

載されている。

[0004] 他にも、溶融塩浴を用いて基材上に高純度の金属チタンを析出させる精錬方法も知られている。例えば、特開平０８－２２５９８０号公報（特許文献２）には、ＮａＣｌ浴に$TiCl_4$を添加した溶融塩浴を用いてＮｉの表面に高純度のチタンを析出させる方法が記載されている。また、特開平０９－０７１８９０号公報（特許文献３）にはＮａＣｌ、Ｎａ－ＫＣｌ浴を用いてチタン製の棒の表面に高純度のチタンを析出させる方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１５－１９３８９９号公報

特許文献2：特開平０８－２２５９８０号公報

特許文献3：特開平０９－０７１８９０号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：A. ROBIN et.al., “ELECTROLYTIC COATING OF TlTANIUM ONTO IRON AND NICKEL ELECTRODES IN THE MOLTEN LiF + NaF + KF EUTECTIC” Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, vol230, pp.125-141

非特許文献2：高村博ら、“LiCl-KCl-TiCl3溶融塩からのチタニウムの平滑電析”、日本金属学会誌、1996年、第60巻、第4号、pp.388-397

非特許文献3：魏大維ら、“溶融塩パルス電流法によって電析させたチタン薄膜の特性”、日本金属学会誌、1994年、第58巻、第6号、pp.660-667

非特許文献4：Jianxun Song et.al., “The Influence of Fluoride Anion on the Equilibrium between Titanium Ions and Electrodeposition of Titanium in Molten Fluoride-Chloride Salt” Materials Transactions, 2014, vol.55, No.8, pp.1299-1303

非特許文献5：Yang Song et.al., “The Cathodic Behavior of Ti(III) Ion in a NaCl-2CsCl Melt” Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, vol.47B, February, pp.804-810

発明の概要

[0007] 本開示の導電性材料は、少なくとも表面が導電性である基材の表面に、平均膜厚が１μｍ以上３００μｍ以下であるチタン膜を有する導電性材料、である。

[0008] 本開示の導電性材料の製造方法は、上記導電性材料の製造方法であって、ＫＦ、ＫＣｌ及びK_2TiF_6を含む溶融塩浴を用意する溶融塩浴形成工程と、溶融塩浴中にＴｉを溶解させる溶解工程と、Ｔｉが溶解した溶融塩浴中に設けたカソード及びアノードを用いて溶融塩電解を行なうことによりカソードの表面にＴｉを電析させる電解工程と、を含み、溶解工程においては、溶融塩浴中におけるTi^{4+}が下記式（１）で表される均化反応によりTi^{3+}となるのに必要最低限な量を超える量のＴｉを供給し、電解工程においては、カソードとして、少なくとも表面が導電性である基材を用いる、導電性材料の製造方法である。

式（１）

$$3Ti^{4+} + Ti\text{金属} \rightarrow 4Ti^{3+}$$

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、実施形態の導電性材料の一例を示す概略的な断面図である。

[図2]図２は、チタン膜の平均膜厚を測定する方法を説明するための概念図である。

[図3]図３は、実施例における導電性材料Ｎｏ．５のチタン膜の表面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察した写真ある。

[図4]図４は、実施例における導電性材料Ｎｏ．５の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察した二次電子像の写真である。

[図5]図５は、実施例における導電性材料Ｎｏ．５の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察した反射電子像の写真である。

発明を実施するための形態

[0010] ［本開示が解決しようとする課題］

非特許文献１に記載されている方法は、溶融塩浴に含まれるＬｉＦやＮａ

Ｆが水に殆ど溶解しないことから、めっき後の水洗性が悪いという問題があった。また、非特許文献２及び非特許文献３に記載されている溶融塩浴は水洗性に優れ、非特許文献１に記載の溶融塩浴に比べて低温でチタンを電析させることができるものの、平滑なチタン膜を得ることはできなかった。これは、非特許文献４や非特許文献５に記載されているように、平滑なチタン膜の作製にはＦイオンを含む浴を使用することが効果的であり、非特許文献２のようにＦイオンを含まないか、非特許文献３のようにＦイオンの含有量が十分でない浴では平滑なチタン膜を得ることはできなかったと考えられる。

[0011] また、本発明者等の検討の結果、特許文献１に記載の方法ではＦｅとＴｉの合金膜を電析させることはできるが、金属チタン膜を電析させることはできなかった。すなわち、ＦｅとＴｉの合金膜は溶融塩浴中で安定であるのに対し、金属Ｔｉは均化反応によって溶融塩浴中に溶け出してしまうという点で十分ではなかった。また、特許文献２及び特許文献３に記載の方法はチタンを精錬する方法であり、電析するチタンはデンドライト状である。すなわち、特許文献２及び特許文献３に記載の方法では平滑なチタン膜を得ることはできなかった。

[0012] そこで本開示は、上記問題点に鑑みて、膜厚のばらつきが少なく薄いチタン膜を表面に有する導電性材料を提供することを目的とする。

[0013] ［本開示の効果］

本開示によれば、膜厚のばらつきが少なく薄いチタン膜を表面に有する導電性材料を提供することができる。

[0014] ［実施形態の説明］

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0015] 〔１〕本開示の導電性材料は、少なくとも表面が導電性である基材の表面に、平均膜厚が１μｍ以上３００μｍ以下であるチタン膜を有する。

[0016] 上記導電性材料によれば、膜厚のばらつきが少なく薄いチタン膜を表面に有する導電性材料を提供することができる。

[0017] 〔２〕上記導電性材料は、導電性材料の表面における任意の５箇所でチタ

ン膜の厚みを測定した場合に、任意の５箇所において測定されるチタン膜の最大厚みのそれぞれと最小厚みのそれぞれとが平均膜厚の±５０％以内であることが好ましい。これにより、膜厚のばらつきが少ない平滑なチタン膜を有する導電性材料を提供することができる。

[0018] 〔３〕上記導電性材料において、チタン膜は、チタン層と、基材に含まれる金属とチタンとの合金を含むチタン合金層とを有し、チタン合金層は、チタン層と基材との間に位置することが好ましい。この場合、チタン膜と基材との間に発生する応力が緩和されるため、チタン膜が剥離し難くなる。

[0019] 〔４〕本開示の導電性材料の製造方法は、上記導電性材料を製造する方法であって、ＫＦ、ＫＣｌ及びK_2TiF_6を含む溶融塩浴を用意する溶融塩浴形成工程と、溶融塩浴中にＴｉを供給して、溶融塩浴中にＴｉを溶解させる溶解工程と、Ｔｉが溶解した溶融塩浴中に設けたカソード及びアノードを用いて溶融塩電解を行なうことによりカソードの表面にＴｉを電析させる電解工程と、を含み、溶解工程においては、溶融塩浴中におけるTi^{4+}が下記式（１）で表される均化反応によりTi^{3+}となるのに必要最低限な量を超える量のＴｉを供給し、電解工程においては、カソードとして、少なくとも表面が導電性である基材を用いる。

式（１）

$$3Ti^{4+} + Ti\text{金属} \rightarrow 4Ti^{3+}$$

[0020] 上記導電性材料の製造方法によれば、膜厚のばらつきが少なく薄いチタン膜を表面に有する導電性材料を製造することができる。

[0021] 〔５〕上記導電性材料の製造方法は、ＫＦとＫＣｌの混合比率がモル比で１０：９０～９０：１０であることが好ましい。これにより、ＫＦ単独の溶融塩よりも低温な溶融塩浴で上記導電性材料を製造することができる。

[0022] 〔６〕上記導電性材料の製造方法は、溶融塩浴においてK_2TiF_6の含有比率が、０．１ｍｏｌ％以上であることが好ましい。これにより、上記導電性材料を安定して製造することができる。

[0023] 〔７〕上記導電性材料の製造方法は、溶解工程において供給されるＴｉが

スポンジチタンであることが好ましい。これにより、溶解工程においてＴｉの均化反応を容易に進行させることができる。なお、スポンジチタンとは、空隙率が１％以上の多孔質のチタン金属をいうものとする。スポンジチタンの空隙率とは、１００－（質量から算出される体積）／（見かけ上の体積）×１００で算出される。

[0024] 〔８〕上記導電性材料の製造方法は、アノードはＴｉからなることが好ましい。これにより、カソードの表面にチタン膜を安定して連続的に電析させることができる。

[0025] ［実施態様の詳細］

本開示の実施態様について、以下により詳細に説明する。なお、本実施形態はこれらに限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0026] 〈導電性材料〉

図１は、実施形態の導電性材料の一例を示す概略的な断面図である。図１に示されるように、導電性材料１０は、少なくとも表面が導電性である基材１１の表面に、平均膜厚が１μｍ以上３００μｍ以下のチタン膜１２を有する導電性材料である。

[0027] （基材）

基材１１は、少なくとも表面が導電性を有しているものであればよい。例えば、表面にチタン膜１２を形成する用途のある金属や、導電性の焼結体などが挙げられる。具体的には、ニッケル、鉄、ＳＵＳ３０４、モリブデン、タングステン、銅、カーボンなどを好ましく用いることができる。

[0028] また、基材１１の形状は特に限定されるものではない。例えば、平板、棒状、筒状のものや、複雑な立体形状を有するものであってもよい。後述する導電性材料の製造方法によれば、複雑な立体形状を有する基材１１であっても、当該基材１１の表面にチタン膜１２を容易に形成することができる。

[0029] （チタン膜）

チタン膜１２は、基材１１の表面に位置している。具体的には、チタン膜１２は、基材１１の表面を被覆している。なお、チタン膜１２は、基材１１の表面の全てを被覆してもよく、その一部を被覆していてもよい。チタン膜１２は、１μｍ以上３００μｍ以下の平均膜厚を有する。チタン膜１２の平均膜厚は、以下のようにして測定されるものをいうものとする。

[0030] 図２は、チタン膜の平均膜厚を測定する方法を説明するための概念図である。図２に示されるように、まず、導電性材料１０を任意に偏りなくエリア分けし、測定箇所として５箇所（エリア１～エリア５）を選択する。そして、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）によって各エリアにおけるチタン膜１２の断面を観察する。ＳＥＭの倍率は、チタン膜１２の厚み方向の全体が確認でき、かつ、出来うる限り一視野内で厚み方向が大きく見えるように設定する。そして、視野を変えて各エリアにおいて３箇所ずつ観察する。

[0031] 例として、図２には、エリア１において３つの視野（視野１～視野３）を観察した場合の概念図を示す。各視野において、チタン膜１２の厚みが最大となる最大厚みｄmaxと、最小となる最小厚みｄminを測定する。チタン膜１２の厚みとは、基板１１から垂直方向に伸びるチタン膜１２の長さをいうものとする。これにより、エリア１において３箇所の視野の最大厚みｄmaxと、３箇所の視野の最小厚みｄminとが決定する。エリア２～エリア５についてもエリア１と同様にして、３箇所の視野における最大厚みｄmaxと最小厚みｄminとを測定する。以上のようにして測定された１５個の最大厚みｄmaxおよび１５個の最小厚みｄminの全ての平均値をチタン膜の平均膜厚というものとする。

[0032] チタン膜１２の平均膜厚が１μｍ以上であることにより、耐腐食性や耐熱性が十分に発揮されるようになる。また、チタン膜１２の平均膜厚が３００μｍ以下であることにより、基材１１の表面にチタン膜１２を過剰に形成することなく、安価に、チタン膜１２を有する導電性材料１０を提供することができる。これらの観点から、チタン膜１２の平均膜厚は、５μｍ以上２００μｍ以下であることがより好ましく、１５μｍ以上１００μｍ以下である

ことが更に好ましい。

[0033] またチタン膜１２は、膜厚のばらつきが少なく平滑な膜であることが好ましい。チタン膜１２の膜厚のばらつきが少なく平滑な膜であることにより、チタン膜１２の膜厚が極端に薄い部分がなくなるため、導電性材料１０の耐腐食性や耐熱性がより信頼のおけるものとなる。

[0034] ここで、チタン膜１２の膜厚のばらつきが少なく平滑な膜であるとは、導電性材料１０の表面における任意の５箇所でチタン膜１２の厚みを測定した場合に、任意の５箇所において測定されるチタン膜１２の最大厚みｄmaxと最小厚みｄminとのそれぞれ（全て）が、平均膜厚の±５０％以内であることをいうものとする。すなわち、上記のチタン膜１２の平均膜厚の測定方法において測定された、１５個の最大厚みｄmaxのそれぞれおよび１５個の最小厚みｄminのそれぞれの全てが、平均膜厚の±５０％以内であることをいう。

[0035] 図１に戻り、チタン膜１２は、チタン層１２ａと、チタン合金層１２ｂとを含み、チタン合金層１２ｂは、チタン層１２ａと基材１１との間に位置することが好ましい。より具体的には、チタン膜１２は、基材１１側から順に、チタン合金層１２ｂおよびチタン層１２ａの順に積層された構成を有することが好ましい。

[0036] ここで、チタン層１２ａとは、チタンのみからなる層（ただし、不可避不純物を含み得る）である。またチタン合金層１２ｂとは、基材１１に含まれる金属とチタンとの合金（ただし、不可避不純物を含み得る）である。なお基材１１に含まれる金属とは、少なくとも金属の表面において、導電性を発揮する金属を意味する。

[0037] 後述するように、導電性材料１０は、基材１１の表面にチタンをめっきすることにより製造される。チタンのめっきは６５０℃程度の高温の溶融塩浴中で行なわれるため、めっき後に導電性材料１０を急冷するとチタンと基材１１の熱膨張率の差によって大きな応力が発生する。チタン膜１２が、表面側のチタン層１２ａと基材１１側のチタン合金層１２ｂとを含む構成を有している場合には、チタン合金層１２ｂによって応力が緩和される。これによ

り、チタン膜１２の基材１１からの剥離を抑制することができる。

[0038] チタン合金層１２ｂの厚みは特に限定されるものではなく、例えば、０．１μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。チタン合金層１２ｂの厚みが０．１μｍ以上であることによりチタン膜１２をさらに剥離し難くすることができる。また、チタン合金層１２ｂの厚みが２０μｍ以下であることにより、純粋なチタンによる機能の発揮（すなわちチタン層１２ａに起因する機能の発揮）を抑制しないようにすることができる。これらの観点から、チタン合金層１２ｂの厚みは、０．５μｍ以上１５μｍ以下であることがより好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下であることが更に好ましい。

[0039] 例えば、基材１１がニッケルからなる場合には、チタン合金層１２ｂは三層であることが好ましい。具体的には、Ｎｉからなる基材１１の表面に、$TiNi_3$とＮｉとの複合層２ｂｃ、ＴｉＮｉとＴｉNi_3との複合層２ｂｂ、Ti_2NiとＴｉＮｉとの複合層２ｂａの順に積層されてなるチタン合金層１２ｂと、チタン層１２ａとがこの順で形成されていることが好ましい。この場合、チタン膜１２と基材１１との間に生じる応力を緩和する緩衝機能が高くなる。

[0040] 他にも、鉄、ＳＵＳ３０４、銅、カーボンなどからなる基材１１に対してめっきによりチタン膜１２を形成することで、基材側にチタン合金層１２ｂを含むチタン膜１２を形成することができる。

[0041] 〈導電性材料の製造方法〉

本実施形態の導電性材料の製造方法は、ＫＦ、ＫＣｌ及びK_2TiF_6を含む溶融塩浴を用意する溶融塩浴形成工程と、溶融塩浴中にＴｉを溶解させる溶解工程と、Ｔｉが溶解した溶融塩浴中に設けたカソード及びアノードを用いて溶融塩電解を行なうことによりカソードの表面にＴｉを電析させる電解工程と、を含むものである。以下に各工程を詳述する。

[0042] －溶融塩浴形成工程－

溶融塩浴形成工程は、ＫＦ、ＫＣｌ及びK_2TiF_6を含む溶融塩浴を用意する工程である。

[0043] ＫＦ－ＫＣｌ共晶溶融塩は、ＫＦ単体もしくはＫＣｌ単体の溶融塩よりも融点が低く、また水に易溶であるため、溶融塩浴として用いた場合に水洗性に優れた溶融塩浴を提供することができる。また、ＫＦ－ＫＣｌ共晶溶融塩にK_2TiF_6を添加した溶融塩浴を用いてＴｉの電気めっきを行なうと平滑なチタン膜を基材表面に電析させることができる。

[0044] ＫＦとＫＣｌの混合比率はモル比で１０：９０～９０：１０であることが好ましい。ＫＦ－ＫＣｌにおいてＫＦの含有比率が１０ｍｏｌ％以上であることにより、基材の表面に平滑なチタン膜を電析させることができる。また、ＫＦ－ＫＣｌにおいてＫＦの含有比率が９０ｍｏｌ％以下であることにより、ＫＦ単体の溶融塩よりも融点を下げることができる。これらの観点から、ＫＦとＫＣｌの混合比率は、モル比で、２０：８０～８０：２０であることがより好ましく、４０：６０～６０：４０であることが更に好ましい。

[0045] 上記のＫＦ－ＫＣｌ共晶溶融塩にK_2TiF_6が添加されていることにより、基材表面にチタン膜を電析させることが可能な溶融塩浴とすることができる。K_2TiF_6を添加するタイミングは特に限定されるものではなく、ＫＦ、ＫＣｌ及びK_2TiF_6を混合してから加熱して溶融塩浴としてもよいし、ＫＦ－ＫＣｌ共晶溶融塩にK_2TiF_6を添加して溶融塩浴としてもよい。

[0046] 溶融塩浴におけるK_2TiF_6の含有比率は０．１ｍｏｌ％以上であることが好ましい。K_2TiF_6の含有比率が０．１ｍｏｌ％以上であることにより、基材の表面に効率的にＴｉを電析させることが可能な溶融塩浴とすることができる。

[0047] －溶解工程－

溶解工程は、溶融塩浴形成工程によって用意した溶融塩浴中にＴｉを供給して、溶融塩浴中にＴｉを溶解させる工程である。供給するＴｉの量は、溶融塩浴中におけるTi^{4+}が下記式（１）で表される均化反応によりTi^{3+}となるのに必要最低限な量を超える量とすればよい。

式（１）

$$3Ti^{4+} + Ti\text{金属} \rightarrow 4Ti^{3+}$$

[0048] 溶融塩浴にＴｉを予め十分に溶解させておくことにより、続いて行なう電解工程において電析するＴｉが溶融塩浴中に溶解しないようにすることができる。このため、本実施形態に係る導電性材料の製造方法によれば、膜厚のばらつきが少なく薄いチタン膜を基材の表面に形成することができる。

[0049] 溶融塩浴に供給するＴｉの量は、上記必要最低限な量の２倍量以上とすることがより好ましく、３倍量以上とすることが更に好ましい。また、例えば、Ｔｉが溶融塩浴中に溶解しきらずに沈殿する状態となるようにＴｉを供給することが好ましい。

[0050] 供給するＴｉの形状は特に限定されるものではないが、スポンジチタンや、なるべく細かくしたチタン粉末などを用いることが好ましい。スポンジチタンは空隙率が高いものほど比表面積が大きいため、溶融塩浴中に溶解させやすくなる。このため、空隙率が２０％以上のスポンジチタンを用いることがより好ましく、４０％以上のスポンジチタンを用いることが更に好ましい。なお、空隙率の上限値は特に制限されないが、取扱い容易性、製造容易性等の観点から、８５％程度となると考えられる。

[0051] －電解工程－

電解工程は、Ｔｉが溶解した溶融塩浴中に設けたカソード及びアノードを用いて溶融塩電解を行なう工程である。Ｔｉが溶解した溶融塩浴を溶融塩電解することでＴｉが電析し、カソードの表面に膜厚のばらつきが少なく薄いチタン膜を形成することができる。

[0052] （カソード）

前述のようにカソードの表面にチタン膜が形成されるため、カソードとしては、製造目的の導電性材料の基材を用いればよい。基材は少なくとも表面が導電性であればよく、上述した本実施形態に係る導電性材料における基材であればよい。チタンと合金化する材料を基材として用いることで、チタン膜の基材側にチタン合金層を生成させることができる。また、チタン合金層を有さない、純度の高いチタン膜（すなわち、チタン層のみからなるチタン膜）を形成させる場合には、溶融塩浴中においてＴｉと合金化しない材料を

基材（カソード）として用いればよい。

[0053] （アノード）

アノードは導電性の材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、グラッシーカーボン、チタン等を用いることができる。チタン膜を安定的に連続的に製造する観点からは、Ｔｉからなるアノードを用いることが好ましい。

[0054] （その他の条件）

溶融塩電解を行なう雰囲気はチタンとの化合物を形成しない非酸化性雰囲気とすればよい。例えば、グローブボックス内にアルゴンガス等の不活性ガスを満たす、あるいは循環させた状態で溶融塩電解を行なえばよい。

[0055] 溶融塩電解を行なう電流密度は、特に限定されるものではないが、例えば、１０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上５００ｍＡ／ｃｍ^{2}以下とすればよい。電流密度を１０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上とすることにより、カソードの表面に安定してチタン膜を形成することができる。また、電流密度を５００ｍＡ／ｃｍ^{2}以下とすることにより、溶融塩浴中のチタンイオンの拡散が律速にはならず、形成されるチタン膜が黒色化することを抑制することができる。これらの観点から、電流密度は、５０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上２５０ｍＡ／ｃｍ^{2}以下とすることがより好ましく、１００ｍＡ／ｃｍ^{2}以上２００ｍＡ／ｃｍ^{2}以下とすることが更に好ましい。

[0056] 電解工程において溶融塩浴の温度は、６５０℃以上８５０℃以下とすることが好ましい。溶融塩浴の温度を６５０℃以上とすることにより溶融塩浴を液状に保ち、安定して溶融塩電解を行なうことができる。また、溶融塩浴の温度を８５０℃以下とすることにより、溶融塩浴の成分が蒸発して溶融塩浴が不安定になることを抑制することができる。これらの観点から、溶融塩浴の温度は、６５０℃以上７５０℃以下とすることがより好ましく、６５０℃以上７００℃以下とすることが更に好ましい。

[0057] 溶融塩電解を行なう時間は特に限定されるものではなく、目的となるチタン膜が十分に形成される時間行なえばよい。

実施例

[0058] 以下、実施例に基づいて本実施形態をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本開示の導電性材料及びその製造方法はこれらに限定されるものではない。

[0059] （実施例１）

－溶融塩浴形成工程－

ＫＣｌとＫＦの混合比率がモル比で５５：４５となり、K_2TiF_6の濃度が０．１ｍｏｌ％となるようにＫＣｌ、ＫＦ及びK_2TiF_6を混合して６５０℃に加熱し、溶融塩浴を作製した。

[0060] －溶解工程－

上記の溶融塩浴形成工程で作製した溶融塩浴に、溶融塩浴１ｇあたりに対し１３ｍｇのスポンジチタンを添加し、十分に溶解させた。スポンジチタンとしては、空隙率が５０％のものを用いた。溶融塩浴中には溶解しきらなかったスポンジチタンが沈殿した状態となった。

[0061] －電解工程－

溶融塩電解はＡｒフロー雰囲気のグローブボックス内で行なった。カソードとして０．５ｃｍ×２．５ｃｍ×０．１ｍｍｔのＮｉ板を、アノードとしてＴｉ棒を用いた。また、擬似参照極としてはＰｔ線を用いた。そして、電流密度が２５ｍＡ／ｃｍ^{2}となるようにカソードとアノードに電圧を印加して溶融塩電解を行なった。なお、擬似参照極の電位は、Ｐｔ線上に電気化学的に析出させた金属Ｋの電位（K^+／Ｋ電位）で較正した。その結果、カソードのＮｉ板の表面にチタンが電析し、チタン膜を有する導電性材料を得ることができた。

[0062] －水洗－

電解工程後に導電性材料を水洗した。導電性材料の表面に付着した塩は水への溶解性に優れ、容易に除去することができた。以上の工程によってチタン膜を有する導電性材料Ｎｏ．１を得た。

[0063] （実施例２）

電流密度を１００ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は実施例１と同様にして導電性材料Ｎｏ．２を作製した。

[0064] （実施例３）

K_2TiF_6の濃度を２．０ｍｏｌ％とした以外は実施例１と同様にして導電性材料Ｎｏ．３を作製した。

[0065] （実施例４）

電流密度を１００ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は実施例３と同様にして導電性材料Ｎｏ．４を作製した。

[0066] （実施例５）

電流密度を１５０ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は実施例３と同様にして導電性材料Ｎｏ．５を作製した。

[0067] （実施例６）

電流密度を２００ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は実施例３と同様にして導電性材料Ｎｏ．６を作製した。

[0068] （比較例１）

溶解工程を行なわず、かつ、電流密度を１５０ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は実施例１と同様にして導電性材料Ｎｏ．７を作製した。

[0069] （比較例２）

K_2TiF_6の濃度を２．０ｍｏｌ％と、かつ、電流密度を１００ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は比較例１と同様にして導電性材料Ｎｏ．８を作製した。

[0070] （比較例３）

電流密度を１５０ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は比較例２と同様にして導電性材料Ｎｏ．９を作製した。

[0071] （比較例４）

電流密度を２００ｍＡ／ｃｍ^{2}とした以外は比較例２と同様にして導電性材料Ｎｏ．１０を作製した。

[0072] （比較例５）

K_2TiF_6の濃度を５．０ｍｏｌ％とした以外は比較例１と同様にして導

電性材料Ｎｏ．１１を作製した。

[0073] －評価－

導電性材料Ｎｏ．１～Ｎｏ．１１を以下のようにして評価した。

[0074] ＜チタン膜の外観＞

導電性材料Ｎｏ．１～Ｎｏ．１１の基材の表面に形成された膜の外観を目視により観察し、また、ＸＲＤ（Ｘ－Ｒａｙ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ）により当該膜中のチタンの有無を調べた。その結果を下記表１に示す。

[0075]

[表1]

	電流密度 (mA/cm^2)	K_2TiF_6 濃度 (mol%)	外観	チタンの有無
導電性材料 No.1	25	0.1	銀白色のめっき膜が付着	チタンを検出
導電性材料 No.2	100	0.1	銀白色のめっき膜が付着	チタンを検出
導電性材料 No.3	25	2.0	銀白色のめっき膜が付着	チタンを検出
導電性材料 No.4	100	2.0	銀白色のめっき膜が付着	チタンを検出
導電性材料 No.5	150	2.0	銀白色のめっき膜が付着	チタンを検出
導電性材料 No.6	200	2.0	銀白色のめっき膜が付着	チタンを検出
導電性材料 No.7	150	0.1	黒色のめっき膜が付着	チタンを検出できず
導電性材料 No.8	100	2.0	黒色のめっき膜が付着	チタンを検出できず
導電性材料 No.9	150	2.0	黒色のめっき膜が付着	チタンを検出できず
導電性材料 No.10	200	2.0	黒色のめっき膜が付着	チタンを検出できず
導電性材料 No.11	150	5.0	黒色のめっき膜が付着	チタンを検出できず

[0076] 表１に示すように、導電性材料Ｎｏ．１～Ｎｏ．６は基材であるＮｉ板の表面に銀白色のチタン膜が確認された。一方、導電性材料Ｎｏ．７～Ｎｏ．１１はＮｉ板の表面には黒色の膜が形成されており、ＸＲＤによってもチタンを検出することはできなかった。

[0077] ＜チタン膜の平均膜厚＞

上述の方法にしたがって、得られた導電性材料Ｎｏ．１のチタン膜の最大厚みｄmax及び最小厚みｄminを測定した。その結果を下記表２に示す。

[0078] [表2]

	視野１		視野２		視野３	
	最大厚み（μm）	最小厚み（μm）	最大厚み（μm）	最小厚み（μm）	最大厚み（μm）	最小厚み（μm）
エリア１	42	25	38	22	36	21
エリア２	41	23	36	20	35	21
エリア３	40	22	35	18	33	20
エリア４	42	25	37	23	31	22
エリア５	41	24	36	17	30	19

[0079] 表２の結果から、導電性材料Ｎｏ．１のチタン膜の平均膜厚は２９μｍであり、また、最大厚みｄmax及び最小厚みｄminは全て平均膜厚の±５０％以内にあることが確認された。同様に、導電性材料Ｎｏ．２～Ｎｏ．６についても測定し、平均膜厚及び膜厚分布を算出した。その結果を下記表３に示す。なお、膜厚分布とは、１５個の最大厚みｄmax及び１５個の最小厚みｄminのそれぞれが、平均膜厚の何％以内に収まっているかをいうものとする。

[0080] [表3]

	平均膜厚（μm）	膜厚分布（%）
導電性材料 No.1	29	59～145
導電性材料 No.2	24	55～146
導電性材料 No.3	30	65～138
導電性材料 No.4	31	67～135
導電性材料 No.5	31	66～138
導電性材料 No.6	30	62～141

[0081] ＜ＳＥＭ／ＥＤＸ写真＞

導電性材料Ｎｏ．５の表面及び断面をショットキー電界放射型走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）「日本電子株式会社製：ＪＳＭ－７６００Ｆ」によって観察した二次電子像の写真をそれぞれ図３及び図４に示す。また、導電性材料Ｎｏ．５の断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて観察した反射電子像の写真を図５に示す。断面加工は、導電性材料を樹脂に包埋し、機械研磨及びクロスセクションポリッシャによって行なった。

[0082] また、導電性材料Ｎｏ．５についてＥＤＸ分析（Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を行なうことによって組成分析を行なった。ＥＤＸ分析は、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ：ＯＸＦＯＲＤ社製のＸ－ｍａｘ８０プレミアム）にて、加速電圧を１０ｋＶにし、各合金層の厚み方向の中央部を点分析することによって行なった。

[0083] 図３、図４に示すように、チタン膜２の表面が平滑であることが確認できた。また、チタン膜２の基材側、すなわちチタン層２ａとＮｉ基材１との間にはチタン合金層２ｂが確認された。チタン膜２のＮｉ基材１からの剥離は確認されなかった。

[0084] チタン合金層２ｂは図５に示すように三層構造をしており、Ｎｉ基材１に近い側から、$TiNi_3$とＮｉの複合層２ｂｃ、ＴｉＮｉとＴｉNi_3の複合層２ｂｂ、Ti_2NiとＴｉＮｉの複合層２ｂａの順に形成されていた。また、チタン合金層２ｂの厚みは全体で３μｍ程度であり、$TiNi_3$とＮｉの複合層２ｂｃが一番厚く、ＴｉＮｉとＴｉNi_3の複合層２ｂｂが次に厚く、Ti_2NiとＴｉＮｉの複合層２ｂａが一番薄かった。

符号の説明

[0085] １０　導電性材料、１１　基材、１２　チタン膜、１２ａ　チタン層、１２ｂ　チタン合金層、１　Ｎｉ基材、２　チタン膜、２ａ　チタン層、２ｂ　チタン合金層、２ｂａ　Ti_2NiとＴｉＮｉの複合層、２ｂｂ　ＴｉＮｉと$TiNi_3$の複合層、２ｂｃ　$TiNi_3$とＮｉの複合層）。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも表面が導電性である基材の表面に、平均膜厚が１μｍ以上３００μｍ以下であるチタン膜を有する、導電性材料。

[請求項2] 前記導電性材料の表面における任意の５箇所で前記チタン膜の厚みを測定した場合に、

前記任意の５箇所において測定されるチタン膜の最大厚みのそれぞれと最小厚みのそれぞれとが前記平均膜厚の±５０％以内である、請求項１に記載の導電性材料。

[請求項3] 前記チタン膜は、チタン層と、前記基材に含まれる金属とチタンとの合金を含むチタン合金層とを有し、

前記チタン合金層は、前記チタン層と前記基材との間に位置する、請求項１又は請求項２に記載の導電性材料。

[請求項4] 請求項１から請求項３のいずれか１項に記載の導電性材料の製造方法であって、

ＫＦ、ＫＣｌ及びK_2TiF_6を含む溶融塩浴を用意する溶融塩浴形成工程と、

前記溶融塩浴中にＴｉを供給して、前記溶融塩浴中に前記Ｔｉを溶解させる溶解工程と、

前記Ｔｉが溶解した前記溶融塩浴中に設けたカソード及びアノードを用いて溶融塩電解を行なうことにより前記カソードの表面にＴｉを電析させる電解工程と、

を含み、

前記溶解工程においては、前記溶融塩浴中におけるTi^{4+}が下記式（１）で表される均化反応によりTi^{3+}となるのに必要最低限な量を超える量のＴｉを供給し、

前記電解工程においては、前記カソードとして、少なくとも表面が導電性である基材を用いる、導電性材料の製造方法。

式（１）

$$3Ti^{4+} + Ti\text{金属} \rightarrow 4Ti^{3+}$$

[請求項5] 前記ＫＦと前記ＫＣｌの混合比率は、モル比で１０：９０～９０：１０である、請求項４に記載の導電性材料の製造方法。

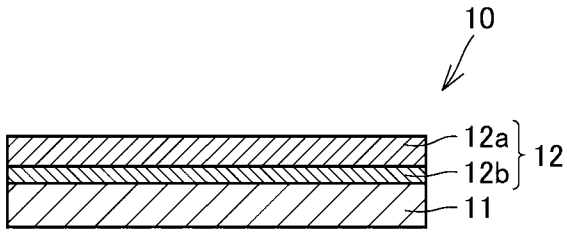
[請求項6] 前記溶融塩浴においてK_2TiF_6の含有比率は、０．１ｍｏｌ％以上である、請求項４又は請求項５に記載の導電性材料の製造方法。

[請求項7] 前記溶解工程において供給される前記Ｔｉがスポンジチタンである、請求項４から請求項６のいずれか１項に記載の導電性材料の製造方法。

[請求項8] 前記アノードはＴｉからなる、請求項４から請求項７のいずれか１項に記載の導電性材料の製造方法。

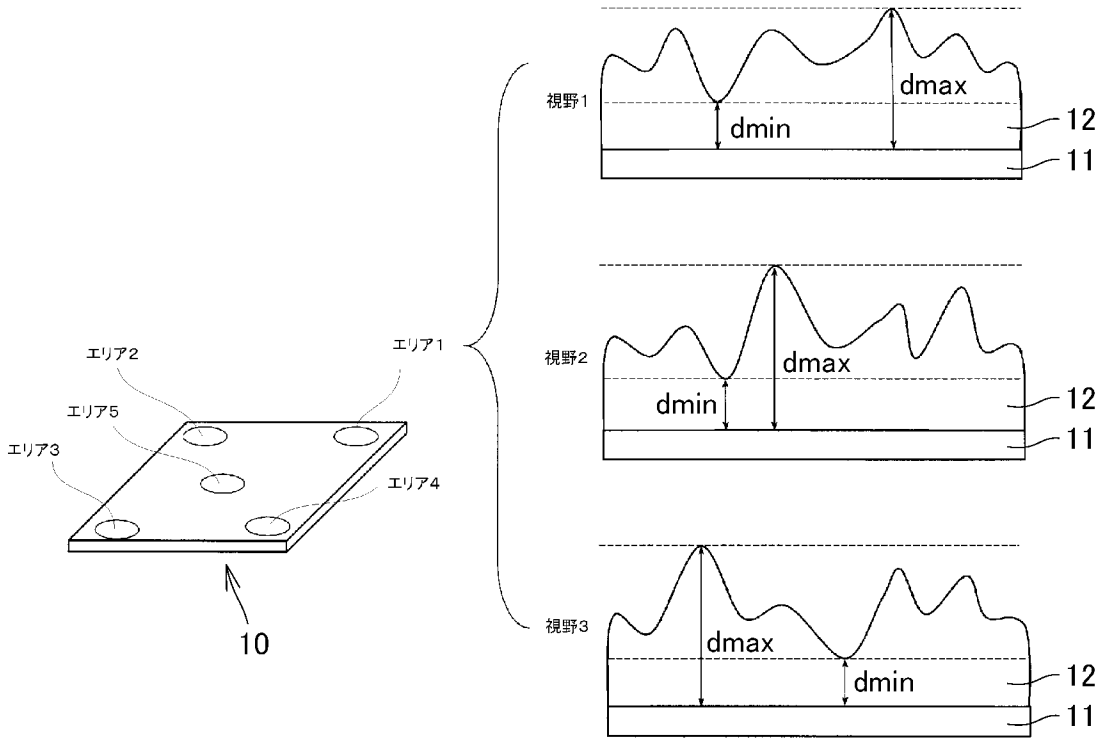
[図1]

FIG.1



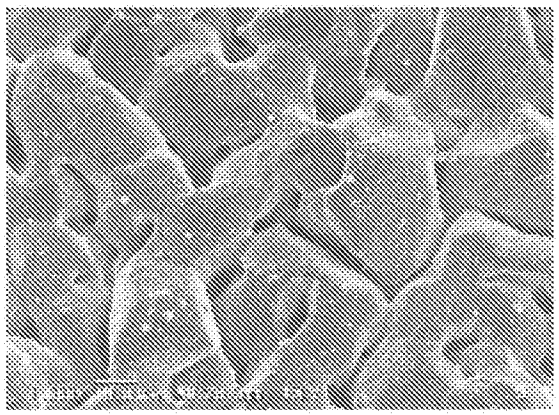
[図2]

FIG.2



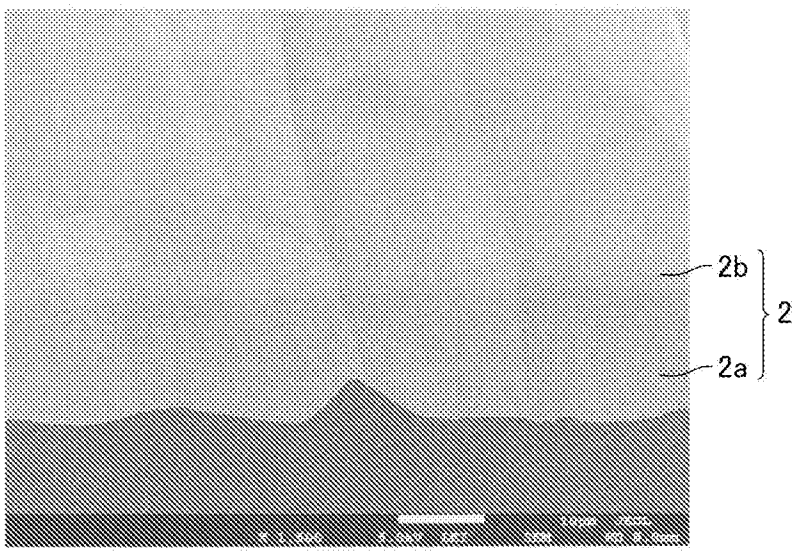
[図3]

FIG.3



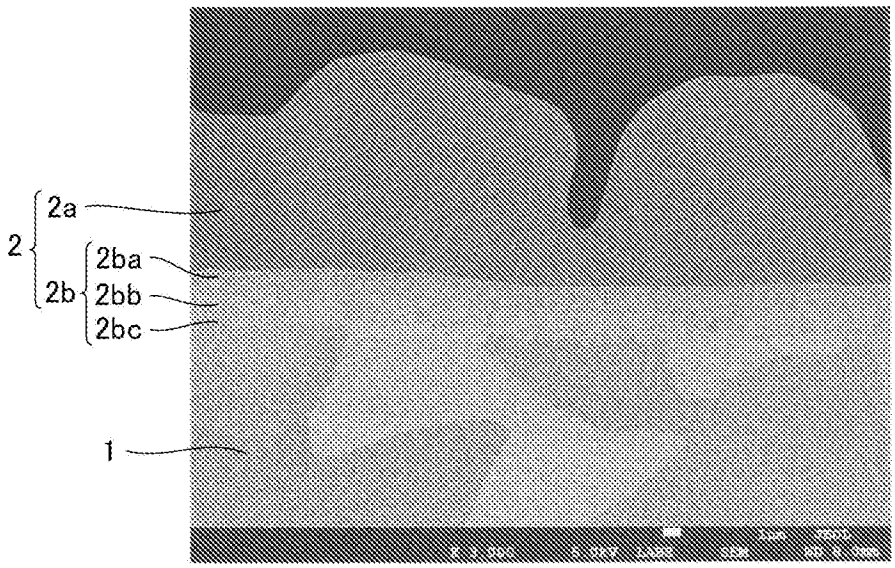
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/007520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D3/66(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D3/66

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-246130 A (NKK Corp.), 24 September 1996 (24.09.1996), claim 1 (Family: none)	1 2
Y	JP 1-31990 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 02 February 1989 (02.02.1989), examples (Family: none)	2
A	JP 4-173996 A (Tokin Corp.), 22 June 1992 (22.06.1992), (Family: none)	3-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 March 2017 (13.03.17)	18 April 2017 (18.04.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００７５２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D3/66(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D3/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 8-246130 A（日本鋼管株式会社）1996.09.24, 請求項１（ファミリーなし）	1 2
Y	JP 1-31990 A（日新製鋼株式会社）1989.02.02, 実施例（ファミリーなし）	2
A	JP 4-173996 A（株式会社トーキン）1992.06.22,（ファミリーなし）	3-8

☐　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
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０３．２０１７	１８．０４．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　９２６５
坂本　薫昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５