

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179427 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 11/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006170

(22) 国際出願日: 2020年2月18日(18.02.2020)

(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 2019-039983 2019年3月5日(05.03.2019) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松田 卓也 (MATSUDA Takuya); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉村 南美 (YOSHIMURA Minami); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 永井 達夫 (NAGAI Tatsuo);

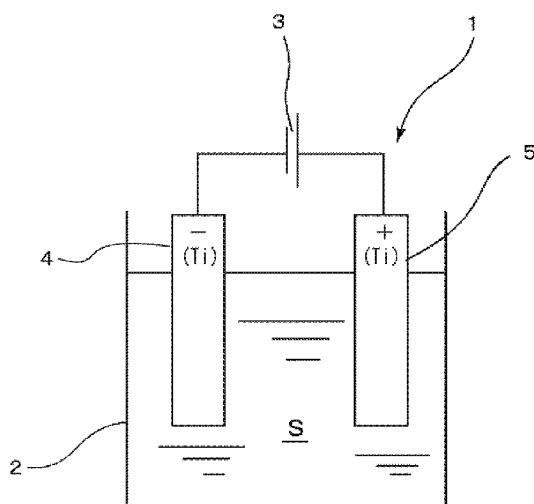
〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 早川 裕司, 外 (HAYAKAWA Yuzi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目6番15号 赤坂ウイングビル4階 特許業務法人 SANSU I 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, 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, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THIN FILM MADE FROM OXIDE OF TITANIUM OR TITANIUM ALLOY AND HAVING SEALED MICROPORES

(54) 発明の名称: 微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法



(57) Abstract: An electrolytic treatment apparatus 1 is equipped with a treatment vessel 2 and a negative electrode member 4 and a positive electrode member 5 both installed in the treatment vessel 2, wherein the negative electrode member 4 and the positive electrode member 5 are connected to a minus electrode and a plus electrode, respectively, of a direct-current power supply 3. In the electrolytic treatment apparatus 1, the positive electrode member 5 serves as a member to be treated, and a member prepared using a titanium- or titanium-alloy-made thin film is used as the positive electrode member 5. An electrolyzed sulfuric acid solution S in which a hydrogen fluoride compound is dissolved at a concentration of 0.5% by weight or less and having an oxidizing agent concentration of 5 g/L or more is placed in the treatment vessel 2, and then an electrolytic treatment is carried out at a current density of 1 to 20 A/dm² (pore-opening step). Subsequently, an electrolytic treatment is carried out at a current density of 0.1 A/dm² or less (pore-sealing step). Thus, a method for producing a thin film made from an oxide of titanium or a titanium alloy and having sealed micropores is provided.

(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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：電解処理装置 1 は、処理槽 2 とこの処理槽 2 内に設置された陰極部材 4 及び陽極部材 5 とを有し、これら陰極部材 4 及び陽極部材 5 はそれぞれ直流電源 3 のマイナス極及びプラス極に接続している。この電解処理装置 1 において、陽極部材 5 は被処理部材となるものであり、チタン又はチタン合金製の薄膜を用いた部材を用いる。この処理槽 2 にフッ化水素化合物を 0.5 重量%以下溶解した酸化剤濃度 5 g/L 以上の電解硫酸液 S を収容して 1 ~ 20 A/dm² の電流密度で電解処理する（開孔工程）。その後電流密度を 0.1 A/dm² 以下で電解処理を行う（封孔工程）ことにより微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細孔を形成したチタン又はチタン合金の酸化薄膜を封孔するチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] チタン又はチタン合金部材は、高い硬度と強度とを備えた軽い金属であり、かつ耐食性が高く、延性に富むという優れた特性を有することから広く利用されている。さらに、チタン及びチタン合金部材に陽極酸化処理を施して陽極酸化皮膜を形成することによって、着色、耐摩耗性の向上、光触媒としての機能が発現されるだけでなく、生態適合性が高いことから医療用などその用途が拡大されている。

[0003] このチタン又はチタン合金への陽極酸化皮膜の形成方法は、例えばチタン又はチタン合金を陽極として、硫酸、リン酸、過酸化水素の混合液などの電解液中で電解処理を行うことが知られている（例えば特許文献1、特許文献2など）。これらの文献によると、100V以上の高い電圧をかけて火花放電処理することにより、微細孔を形成することで光触媒の機能を付与し、有機化合物や細菌などの有害物質を除去することができるようになる。

[0004] しかしながら、高電圧をかける火花放電処理によりチタン又はチタン合金の陽極酸化皮膜に孔を形成した場合には、形成される孔が約1 μ mと大きい。このように陽極酸化皮膜に形成される孔が大きいと、チタン酸化皮膜と人体組織などの基体との結合の際に組織が密に埋まらず、固定するのが困難となる、という問題点がある。また、1 μ mより小さい微細孔の孔を開けることができる技術もあるが、孔がチューブ状となっているため貫通した際に皮膜が離れてしまい、膜としての形状を維持できない、という問題点がある。

[0005] そこで、本出願人は、先にフッ化水素化合物を0.5重量%以下溶解した

硫酸溶液又はフッ化水素化合物を0.5重量%以下溶解した酸化剤濃度5 g/L以上の電解硫酸液中で1～20 A/dm²の電流密度で電解処理して微細孔を形成する、チタン又はチタン合金薄膜から100 nm以下の孔を有するチタン又はチタン合金の酸化薄膜を製造する方法について提案した（特願2017-198830）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平6-41640号公報

特許文献2：特公平8-984号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、各種金属の微細孔薄膜は、微細孔の底部が最も薄く耐薬品性が低いため封孔処理が必要になることがある。アルミ表面上の微細孔薄膜は水和することで体積膨張を起こすため、容易に封孔することができるが、チタンおよびチタン合金上の微細孔薄膜は水和しないため、同様の封孔技術が適応できない。もし、チタンおよびチタン合金上の微細孔薄膜を封孔して、厚みのある酸化皮膜を形成することができれば、その用途をさらに拡大することができるので望ましい。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために本発明は、チタン又はチタン合金製薄膜を陽極として、フッ化水素化合物を0.5重量%以下溶解した硫酸溶液又はフッ化水素化合物を0.5重量%以下溶解した酸化剤濃度5 g/L以上の電解硫酸液中で1～20 A/dm²の電流密度で電解処理して微細孔を形成する開孔工程と、硫酸溶液又は酸化剤濃度5 g/L以上の電解硫酸液中で電流密度を0.1 A/dm²以下で電解処理して前記微細孔を封孔する封孔工程とを行う、

微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法を提供する（発明１）。

[0010] かかる発明（発明１）によれば、フッ化水素化合物を用いた $1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ の電流密度での電解処理によるエッチング効果により、チタン又はチタン合金の酸化薄膜に 100 nm 以下、特に 50 nm 以下の微細孔を形成することができる。そして、この開孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜に電流密度 0.1 A/dm^2 以下で電解処理を施すことにより、この微細孔を封孔して、厚みのある酸化皮膜を形成することができる。

[0011] 上記発明（発明１）においては、前記硫酸溶液又は電解硫酸の硫酸濃度が 10 重量％以上であることが好ましい（発明２）。

[0012] かかる発明（発明２）によれば、開孔工程により 100 nm 以下の微細孔を有するチタン又はチタン合金の酸化薄膜を短時間で形成することができ、その後の封孔工程でこの微細孔を封孔して、厚みのある酸化皮膜を形成することができる。

[0013] 上記発明（発明１，２）においては、前記フッ化水素化合物が、フッ化アンモニウムであることが好ましい（発明３）。

[0014] かかる発明（発明３）によれば、開孔工程によりチタン又はチタン合金の酸化薄膜に 100 nm 以下の微細孔を容易に形成することができ、その後の封孔工程でこの微細孔を封孔して、厚みのある酸化皮膜を形成することができる。

[0015] 上記発明（発明１～３）においては、前記開孔工程の処理時間が $30 \sim 60$ 秒であり、前記封孔工程の処理時間が $5 \sim 12$ 時間であることが好ましい（発明４）。

[0016] かかる発明（発明４）によれば、短時間の開孔工程によりチタン又はチタン合金の酸化薄膜に 100 nm 以下の微細孔を容易に形成することができる一方、長時間の封孔工程により微細孔を封孔して、厚みのある酸化皮膜を形成することができる。

[0017] 上記発明（発明１～４）においては、前記開孔工程が、前記フッ化水素化

合物を溶解した硫酸溶液又は電解硫酸液による１段目の電解処理と、フッ化水素化合物を溶解しない電解硫酸液中で $1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ の電流密度による２段目の電解処理とを備えることが好ましい（発明５）。

[0018] かかる発明（発明５）によれば、１段目の電解処理をフッ化水素化合物を溶解した硫酸溶液又は電解硫酸液で行った後、２段目の電解処理をフッ化水素化合物を溶解しない電解硫酸液中で行うことにより、チタン又はチタン合金の酸化薄膜に 100 nm 以下の微細孔を安定化することができ、その後の封孔工程でこの微細孔を封孔して、厚みのある酸化皮膜を形成することができる。

発明の効果

[0019] 本発明の微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法によれば、チタン又はチタン合金製薄膜を陽極としてフッ化水素化合物を溶解した硫酸溶液又は電解硫酸液中で $1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ の電流密度で短時間の電解処理をすることにより、酸化皮膜を形成するとともに微細孔を形成した後、電流密度 0.1 A/dm^2 以下で長時間の電解処理を施すことにより、この微細孔を封孔することができる。これにより微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜を効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図１]本発明の一実施形態による微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法を適用可能な処理装置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の一実施形態による微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法について、添付図面を参照して詳細に説明する。

[0022] [電解処理装置]

図１は本発明の一実施形態による微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法を適用可能な処理装置を概略的に示しており、図１において電解処理装置１は、処理槽２とこの処理槽２内に設置された陰極部材４及び陽極部材５とを有し、これら陰極部材４及び陽極部材５はそれぞれ直

流電源 3 のマイナス極及びプラス極に接続している。なお、処理槽 2 には該処理槽 2 内の溶液を所望の温度に保つための恒温ヒータ（図示せず）を設けることができる。このような電解処理装置 1 において、陽極部材 5 は被処理部材となるものであり、チタン又はチタン合金製の薄膜を表面に設けた部材を用いる。また、陰極部材 4 としては、通電性の材料であれば特に制限はないが、導電性、耐食性などの点でチタン又はチタン合金製の部材（薄膜を含む）を用いることができる。

[0023] [微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法]

次に上述したような電解処理装置 1 を用いた本実施形態の微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法について説明する。

[0024] （開孔工程）

まず、微細孔を有するチタン又はチタン合金の酸化薄膜を電解処理により製造する。この電解処理は 2 段階で行うことが好ましい。

[0025] （1 段目の電解処理）

1 段目の電解処理では、電解処理装置 1 の処理槽 2 に収容する電解処理の溶液として、フッ化水素化合物を溶解した硫酸溶液又は電解硫酸 S を用いる。硫酸溶液のみでは酸化力がないためチタン又はチタン合金が溶解するのみで、その微細孔の孔径を 100 nm 以下とすることはできるが、30 nm 以下とするのは困難である。より微細孔を形成するためには、酸化力を有する電解硫酸を使用する。この電解硫酸の場合における酸化剤濃度は、硫酸を電解して電解硫酸を作製する際に生成可能な酸化剤濃度であればよいが、5 g/L 未満では酸化速度が遅くなってしまい、陽極部材 5 に用いたチタン又はチタン合金製の薄膜に形成される孔径が大きくなるため、後述する封孔工程において、封孔が困難となってしまう。なお、酸化剤濃度の上限については特に制限はないが、硫酸を電解して電解硫酸を作製する際の効率の点から 10 g/L 程度が現実的である。

[0026] 前記フッ化水素化合物としては、フッ酸と塩基性物質との塩であれば良く、フッ化アンモニウムが取扱い性が良好で汎用的である点で好ましい。例え

ば、フッ化水素化合物がフッ化アンモニウムの場合、その濃度は0.5重量%以下である。フッ化アンモニウムの濃度が0.5重量%を超えると、チタンの溶解が進み過ぎて孔が大きくなり、孔がチューブ状となったりする。また、フッ化アンモニウムの濃度の下限については0.1重量%未満では、チタンの溶解が進まず、微細孔の形成が十分でなく、その上チタンの溶解が進まないため形成される酸化皮膜も薄くなり、チタン又はチタン合金製の薄膜を貫通できないため好ましくない。特に微細孔の形成の点でフッ化アンモニウムの濃度を 0.25 ± 0.05 重量%とすることが好ましい。なお、フッ化アンモニウム以外のフッ化水素化合物の場合であってもその濃度は0.5重量%以下とすればよい。

[0027] さらに、硫酸溶液又は電解硫酸Sにおける硫酸濃度については、硫酸濃度が5重量%未満では、後述する電解処理における硫酸の電解による H^+ (H_3O^+) イオンが少ないため陽極部材5（被処理部材）としてのチタン又はチタン合金の溶解速度が遅くなり、表面に酸化皮膜が形成されてしまい反応が進まなくなる一方、硫酸濃度が80重量%を超えるとチタンの溶解速度が速くなり過ぎ、チタンの溶解が優先的に進んでしまい、チタンの酸化皮膜が形成されにくくなるため5～80重量%とすることが好ましい。特に硫酸濃度を10～75重量%とすることが好ましい。

[0028] このようなフッ化水素化合物を溶解した硫酸溶液又は電解硫酸Sを処理槽2に満たしたら、直流電源3に接続した被処理部材としての陰極部材4及びチタン又はチタン合金製の薄膜を用いた部材からなる陽極部材5を処理槽2に吊設する。

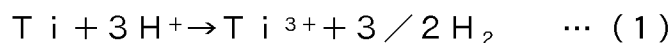
[0029] そして、直流電源3から電流を印加する。これにより、陽極部材5のチタン又はチタン合金製の薄膜に酸化皮膜が形成される一方、フッ化水素化合物のエッチング効果により微細孔が形成される。ここで印加する電流密度は $1 A/dm^2$ よりも低いと安定した制御が困難となる一方、 $20 A/dm^2$ よりも高いと電流密度が大きくなりすぎるため、チタン又はチタン合金製の薄膜に形成される孔径が大きくなってしまえばかりか、孔がチューブとなったり

する。したがって、電流密度は $1 \sim 20 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、好ましくは $3 \sim 10 \text{ A} / \text{dm}^2$ である。

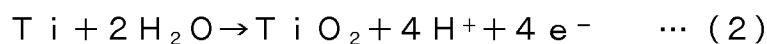
[0030] この電解処理における硫酸溶液又は電解硫酸 S の温度については、特に制限はないが、硫酸溶液又は電解硫酸 S の温度が 10°C 未満であると電解硫酸中の酸化剤の効果が十分に発揮されず、十分に酸化皮膜が形成されない一方、 50°C を超えると酸化速度が上がってしまい、不動態である酸化皮膜の形成によりチタンの溶解が進まなくなり微細孔を形成しにくくなり、基材であるチタン又はチタン合金製の薄膜を貫通することが困難となるため好ましくない。したがって、好ましい硫酸溶液又は電解硫酸 S の温度は $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 、特に $20 \sim 50^\circ\text{C}$ とする。したがって、処理槽 2 では硫酸溶液又は電解硫酸 S の温度が上述した温度となるように必要に応じて恒温ヒータ（図示せず）により所定の温度に保持することが好ましい。

[0031] 上述したような電解処理の時間は特に制限はないが 30 秒未満では、チタンの溶解が不十分で微細孔が形成されにくい。なお、電解処理時間の上限については、あまり長すぎるとチタンの溶解が進み、形成される孔が大きく、不均一となってしまうばかりか、処理効率が低下するため、 360 秒未満とするのが好ましい、特に処理時間は $30 \sim 60$ 秒程度とすることが好ましい。

[0032] 上述した電解処理により、以下の化学反応によりチタン又はチタン合金製の薄膜が微細孔を有するチタン又はチタン合金の酸化薄膜となる。すなわち、硫酸溶液又は電解硫酸液 S 中の硫酸とフッ化水素化合物による電解処理により、陽極では Ti^{3+} が溶出し、微細孔を形成する。



電解硫酸液 S 中に電解硫酸が含まれる場合には以下の反応も進み TiO_2 を形成する。



[0033] チタンまたはチタン合金の陽極酸化処理は式 (1) の Ti の溶解と式 (2) の Ti の酸化との競争反応であり、 Ti 酸化速度とフッ化水素化合物によ

る TiO_2 のエッチング作用により、酸化皮膜を形成しつつ微細な孔を開けることが可能となる。そして、このフッ化水素化合物の濃度が高すぎる場合や曝されている時間が長いとエッチング作用が TiO_2 の内部に浸透し、内側のチタンも溶解してしまう。これによりチューブ状の弱い酸化皮膜が形成される原因となる可能性が高くなることから、この硫酸溶液又は電解硫酸Sの硫酸濃度及び酸化剤濃度とフッ化水素化合物濃度と電解処理条件については十分に配慮するのが望ましい。

[0034] (2段目の電解処理)

さらに、本実施形態においては、上述した硫酸溶液又は電解硫酸Sとフッ化水素化合物とによる1段目の電解処理の後、フッ化水素化合物を用いない電解硫酸Sのみによる2段目の電解処理を行うことが好ましい。

[0035] この2段目の電解処理の条件は、基本的に前述した1段目の電解処理と同じでよいが、処理時間については、陽極部材5に用いたチタン又はチタン合金製の薄膜の厚さに応じて適宜設定すればよい。このような2段目の電解処理をフッ化水素化合物を溶解しない電解硫酸液中で行うことにより、チタン又はチタン合金の酸化薄膜に形成された100nm以下の微細孔を安定化することができる。

[0036] (封孔工程)

次にこのようにしてチタン又はチタン合金の酸化薄膜に形成した微細孔を封孔する。

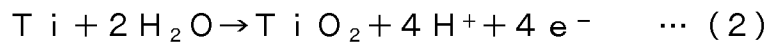
[0037] 封孔工程は、基本的には前述した開孔工程から引き続いて行う。すなわち、開孔工程が完了したら、電流密度を $0.1A/dm^2$ 以下、特に $0.05A/dm^2$ 以下で電解処理を行う。電流密度が $0.1A/dm^2$ を超えると、エッチング効果も発揮されるため封孔が十分でない。なお、電流密度が、 $0.01A/dm^2$ 未満では、封孔効率が悪すぎて時間がかかりすぎるため、好ましくない。

[0038] この封孔工程の電解処理における硫酸溶液又は電解硫酸Sの濃度及び温度については、特に制限はなく、前述した開孔工程における条件と同じでよい

。

[0039] 上述したような封孔工程の時間は特に制限はないが、5時間未満では十分に微細孔を封じることができない一方、12時間を超えてもそれ以上の封孔効果の向上が得られないばかりか処理効率が低下するため、5～12時間とすることが好ましい。

[0040] 上述した封孔処理では、電流密度が微弱であるので、Tiの溶解の溶解（微細孔の形成）は進行しないが、TiO₂の形成は進行する。



これにより開孔工程で酸化皮膜に形成された微細孔に酸化チタン（TiO₂）が蓄積することで封孔を行い、この結果、厚みのある強度的に優れた酸化皮膜を形成することができる。

[0041] 以上、本発明の微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法について、前記実施形態に基づいて説明してきたが、本発明は前記実施形態に限定されず種々の変形実施が可能である。例えば、陽極部材5はチタン又はチタン合金製の薄膜を用いていけばよく、金属製の電極材の表面をチタン又はチタン合金製の薄膜で覆う形状としてもよい。また、フッ化水素化合物の濃度、硫酸濃度、電流密度、電解硫酸の温度及び電解処理の時間により形成される微細孔の孔径が異なるので、所望とする微細孔に応じて、これらの条件を適宜調整することができる。さらに、2段目の電解処理は必ずしも必要なく、その場合には、封孔工程においてフッ化水素化合物を用いない電解硫酸Sのみによる電解処理を行えばよい。

実施例

[0042] 以下に実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの記載により何ら限定されるものではない。

[0043] [実施例1]

100mm×100mm×0.04mm（t）の純チタンの試験片を用意し、この試験片を用いて陰極部材4及び陽極部材5を形成し、図1に示す電解処理装置1を構成した。この電解処理装置1の処理槽2に硫酸濃度10重

量%、酸化剤濃度 10 g/L 、フッ化アンモニウム濃度 0.25 重量%の電解硫酸液 S を充填し、温度 30°C 、電流密度 3.5 A/dm^2 で 40 秒間 1 段目の電解処理を行った。次に 2 段目の電解処理を、フッ化アンモニウムを溶解することなく 1 段目と同濃度の電解硫酸のみで 60 秒行い、開孔工程を完了した。その後、電解硫酸液 S はそのままにして電流密度を 0.05 A/dm^2 に変更し、 12 時間かけて封孔工程を行った。

[0044] この陽極部材 5 の純チタンの試験片の開孔工程後（封孔工程前）と封孔工程後の表面を電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で $100,000$ 倍に拡大して観測したところ、開孔工程後の陽極部材 5 の純チタンの試験片には、約 20 nm の微細孔を有するチタン酸化皮膜が形成されていることが確認できた。一方、封孔工程後の陽極部材 5 の純チタンの試験片の表面には微細孔は確認されず、孔が埋まっていた。この開孔工程後と封孔工程後の陽極部材 5 の純チタンの試験片の微細孔の孔径を表 1 に示す。

[0045] [実施例 2]

実施例 1 において、開孔工程の電解処理条件を、硫酸濃度を 75 重量%に変更した以外は同様にして、純チタンの試験片を処理した。

[0046] この陽極部材 5 の純チタンの試験片の開孔工程後（封孔工程前）と封孔工程後の表面を電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で $100,000$ 倍に拡大して観測したところ、開孔工程後の陽極部材 5 の純チタンの試験片には、約 40 nm の孔が形成されたチタン酸化皮膜が形成されていることが確認できた。一方、封孔工程後の陽極部材 5 の純チタンの試験片の表面には孔は確認されず、孔が埋まっていた。この開孔工程後と封孔工程後の陽極部材 5 の純チタンの試験片の微細孔の孔径を表 1 にあわせて示す。

[0047]

[表1]

例 No.		微細孔の孔径
実施例 1	開孔工程後	約 2 0 n m
	封孔工程後	5 n m以下
実施例 2	開孔工程後	約 4 0 n m
	封孔工程後	5 n m以下

[0048] 表 1 から明らかなように硫酸濃度を変化させても微細孔を有する酸化チタン薄膜を製造することができ、この微細孔の封孔が可能であることが確認できた。

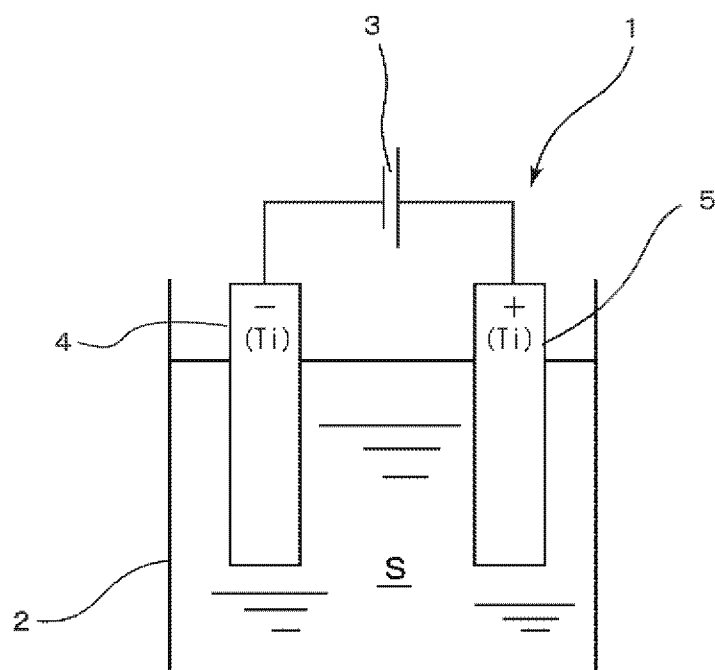
符号の説明

- [0049] 1 電解処理装置
2 処理槽
3 直流電源
4 陰極部材
5 陽極部材
S 硫酸溶液又は電解硫酸

請求の範囲

- [請求項1] チタン又はチタン合金製薄膜を陽極として、
 フッ化水素化合物を0.5重量%以下溶解した硫酸溶液又はフッ化水素化合物を0.5重量%以下溶解した酸化剤濃度5 g/L以上の電解硫酸液中で1～20 A/dm²の電流密度で電解処理して微細孔を形成する開孔工程と、
 硫酸溶液又は酸化剤濃度5 g/L以上の電解硫酸液中で電流密度を0.1 A/dm²以下で電解処理して前記微細孔を封孔する封孔工程と
 を行う、微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法。
- [請求項2] 前記硫酸溶液又は電解硫酸の硫酸濃度が10重量%以上である、請求項1に記載の微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法。
- [請求項3] 前記フッ化水素化合物が、フッ化アンモニウムである、請求項1又は2に記載の微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法。
- [請求項4] 前記開孔工程の処理時間が30～60秒であり、前記封孔工程の処理時間が5～12時間である、請求項1～3のいずれか1項に記載の微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法。
- [請求項5] 前記開孔工程が、前記フッ化水素化合物を溶解した硫酸溶液又は電解硫酸液による1段目の電解処理と、フッ化水素化合物を溶解しない電解硫酸液中で1～20 A/dm²の電流密度による2段目の電解処理とを備える、請求項1～4のいずれか1項に記載の微細孔を封孔したチタン又はチタン合金の酸化薄膜の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25D11/26 (2006.01) i

FI: C25D11/26302

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)

Int.Cl. C25D11/00-11/38

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 2011-47014 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 10.03.2011 (2011-03-10)	1-5
A	JP 2011-202206 A (DAISO CO., LTD.) 13.10.2011 (2011-10-13)	1-5
A	JP 2009-197284 A (DAISO CO., LTD.) 03.09.2009 (2009-09-03)	1-5
A	JP 2006-97117 A (AISIN KEIKINZOKU CO., LTD.) 13.04.2006 (2006-04-13)	1-5
P, A	JP 2019-73746 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 16.05.2019 (2019-05-16)	1-5

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

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

Date of the actual completion of the international search 07.04.2020	Date of mailing of the international search report 21.04.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006170

JP 2011-47014 A	10.03.2011	(Family: none)
JP 2011-202206 A	13.10.2011	(Family: none)
JP 2009-197284 A	03.09.2009	(Family: none)
JP 2006-97117 A	13.04.2006	(Family: none)
JP 2019-73746 A	16.05.2019	WO 2019/073746 A1 TW 201923159 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 11/26(2006.01)i FI: C25D11/26 302														
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）） C25D11/00-11/38 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
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 2011-47014 A（アルプス電気株式会社）10.03.2011（2011 - 03 - 10）	1-5												
A	JP 2011-202206 A（ダイソー株式会社）13.10.2011（2011 - 10 - 13）	1-5												
A	JP 2009-197284 A（ダイソー株式会社）03.09.2009（2009 - 09 - 03）	1-5												
A	JP 2006-97117 A（アイシン軽金属株式会社）13.04.2006（2006 - 04 - 13）	1-5												
P, A	JP 2019-73746 A（栗田工業株式会社）16.05.2019（2019 - 05 - 16）	1-5												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 07.04.2020	国際調査報告の発送日 21.04.2020													
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） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425													

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/JP2020/006170

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-47014	A	10.03.2011	(ファミリーなし)			
JP	2011-202206	A	13.10.2011	(ファミリーなし)			
JP	2009-197284	A	03.09.2009	(ファミリーなし)			
JP	2006-97117	A	13.04.2006	(ファミリーなし)			
JP	2019-73746	A	16.05.2019	WO	2019/073746	A1	
				TW	201923159	A	