(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
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/005279 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/52 (2006.01) *C01B 32/914* (2017.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C04B 41/87* (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/023628

(22) 国際出願日： 2024年6月28日(28.06.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-107245 2023年6月29日(29.06.2023) JP
特願 2023-141903 2023年9月1日(01.09.2023) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原 周平(**HARA Syuhei**); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船２０８１ 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP). 松尾 賢(**MATSUO Ken**); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船２０８１ 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP). 荷方 惣一朗(**NIKATA Soichiro**); 〒8360003 福岡県大牟田市大字唐船２０８１ 三井金属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 高橋 隆二，外 (**TAKAHASHI Ryuji et al.**); 〒1056027 東京都港区虎ノ門４丁目３番１号城山トラストタワー２７階 Tokyo (JP).

(54) **Title:** COATED STRUCTURE MANUFACTURING METHOD, AND COATED STRUCTURE

(54) 発明の名称： 被膜構造体の製造方法、及び被膜構造体

[図1]

	EE OO	FF PP QQ	CC	GG	HH	RR SS TT RR	II	JJ	DD	LL UU	MM VV	NN	
	基材				金属化合物含有物							塗布回数	
	基材種	種類	サイズ		金属種	溶液種	酸化物換算濃度	メタル換算濃度	樹脂種	樹脂含有量			
AA	実施例1	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	18%	KK 14.3%	－	－		1回	WW
AA	実施例2	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	18%	14.3%	－	－		3回	XX
AA	実施例3	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸水溶液	5%	4.1%	ポリオレフィン系ポリマー-炭共重合物中和塩	0.025質量%		1回	WW
AA	実施例4	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸水溶液	5%	4.1%	ポリオレフィン系ポリマー-炭共重合物中和塩	0.025質量%		3回	XX
AA	実施例5	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸化合物含有液	5%	4.1%	－	－		1回	WW
AA	実施例6	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸化合物含有液	5%	4.1%	ポリオレフィン系ポリマー-炭共重合物中和塩	0.025質量%		1回	WW
AA	実施例7	炭素	押出材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	1%	0.8%	－	－		1回	WW
AA	実施例8	炭素	押出材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	5%	4.1%	－	－		1回	WW
AA	実施例9	炭素	押出材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	20%	16.4%				1回	WW
AA	実施例10	炭素	CIP材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	20%	16.4%				1回	WW
BB	比較例1	炭素	押出材	50×50×3mm	－	－	－	－	－	－		－	
BB	比較例2	炭素	押出材	50×50×3mm					ポリオレフィン系ポリマー-炭共重合物中和塩	0.025質量%			
BB	比較例3	炭素	押出材	25×25×3mm	－	－	－	－	－	－		－	
BB	比較例4	炭素	CIP材	25×25×3mm									

AA Example
BB Comparative example
CC Base material
DD Metal compound-containing substance
EE Base material species
FF Type
GG Size
HH Metal species
II Solution species
JJ Concentration expressed as oxides
KK Concentration expressed as metals
LL Resin species
MM Resin content
NN Application count
OO Carbon
PP Extruded material
QQ CIP material
RR Tantalum peroxocitrate solution
SS Tantalic acid aqueous solution
TT Tantalic acid compound-containing liquid
UU Polyolefin polymer-based copolymer neutralized salt
VV 0.025 mass%
WW Once
XX Three times

(57) **Abstract:** A coated structure manufacturing method according to the present invention is for manufacturing a coated structure having a metal-carbon composite coating on a carbon base material, and comprises: an application step for applying a metal compound-containing substance on the carbon base material; and a heating step for heating the carbon base material having undergone the applying, to form a metal-carbon composite coating on the carbon base material. A coated structure according to the present invention is obtained by forming a metal-carbon composite coating on a carbon base material. The metal-carbon composite coating is formed by heating a metal compound-containing substance applied on the carbon base material.

(57) 要約：本発明の被膜構造体の製造方法は、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、炭素基材上に金属化合物含有物を塗布する塗布工程と、塗布された炭素基材を加熱することにより、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成する加熱工程と、を有する。本発明の被膜構造体は、炭素基材上に、金属－炭素複合体被膜が形成された被膜構造体であって、金属－炭素複合体被膜は、炭素基材上に塗布された金属化合物含有物を加熱することにより、形成されている。

WO 2025/005279 A1

［続葉有］

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

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 被膜構造体の製造方法、及び被膜構造体

技術分野

[0001]　本発明は、被膜構造体の製造方法、及び被膜構造体に関する。

背景技術

[0002]　耐熱性や、耐反応性（例えば、耐酸化性や、耐薬品性）が求められる部材は、その基材の表面に、金属化合物などの保護膜を形成することによって、耐熱性や、耐反応性の向上させることができ、その部材の寿命を延ばすことができる。

[0003]　例えば、炭素基材の表面に、保護膜として炭化タンタル層を形成する際には、特許文献１に開示されるように、ＣＶＤ装置を用いることが一般的である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２００４／００９５１５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　しかしながら、表面に保護膜を形成可能な基材のサイズ・形状は、ＣＶＤ装置毎に予め定められており、基材のサイズ・形状によっては、その表面に保護膜を形成することが出来なかった。また、ＣＶＤ装置を用いた基材の表面に保護膜を形成する工程はかなり時間がかかっていた。

[0006]　本発明は、上記課題に鑑みて、基材のサイズ・形状を問わない、被膜構造体の製造方法、及び被膜構造体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007]　上記課題を解決するためになされた本発明の被膜構造体の製造方法は、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、前記炭素基材上に金属化合物含有物を塗布する塗布工程と、塗布された前記

炭素基材を加熱することにより、前記炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成する加熱工程と、を有することを特徴とする。

本願明細書において、「金属－炭素複合体被膜」とは、当該被膜中で、金属炭化物単独や、金属炭化物を含む炭素含有材料など、金属元素と炭素元素とが結合している状態で存在するものであってもよい。また、当該被膜中で、金属炭化物以外の金属化合物が炭素含有材料中に分散している状態、すなわち金属元素と炭素元素とが結合している状態ではなく、混合や分散している状態で存在するものであってもよい。当該金属炭化物以外の金属化合物としては、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、及び金属水酸化物などが挙げられる。

[0008] ここで、本発明の被膜構造体の製造方法により、製造される被膜構造体は、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を有するものであって、例えば、当該炭素基材の少なくとも一面（例えば、表面）に金属－炭素複合体被膜を有するものや、当該炭素基材の全周面に金属－炭素複合体被膜を有するものであってもよく、さらに当該炭素基材の一面の内、一部分に金属－炭素複合体被膜を有するものも含まれる。

[0009] 先ず、本発明の被膜構造体の製造方法に係る塗布工程では、炭素基材上に金属化合物含有物を塗布する。

[0010] 本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる炭素基材は、炭素のみからなる基材や、炭素を主成分とし、炭素の含有量が５０質量％以上である基材や、多層構造であって、その最外層が、炭素のみ、又は炭素を主成分とし、炭素の含有量が５０質量％以上である基材であってもよい。炭素基材は、炭素のみからなる基材であると特に好ましい。

[0011] また、炭素基材のサイズ・形状は、後述する加熱工程で用いる静置炉で加熱可能なサイズや、形状であれば、特に限定されない。具体的には、炭素基材として、るつぼ、炉材、電極、繊維、ろ過装置、フィルタ、保護管、ヒーターチューブ、バーナーノズル、耐火性治具等が挙げられる。

[0012] 炭素基材の炭素材料として、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボ

ンナノファイバー、グラフェン、酸化グラフェン、カーボンナノホーン、ダイヤモンド、ハイパーダイヤモンド、炭素繊維等が挙げられる。

[0013] また、当該炭素材料は、炭素のみや、炭素を含むその他材料からなるものであってもよい。さらに、当該炭素材料の構造として、均一な組織構造を有するものや、不均一な組織構造を有するものであってもよい。なお、均一な組織構造として、中空状、多孔質であってもよい。また、不均一な組織構造として、例えば、海島状、複層状、中空状、多孔質であってもよい。

[0014] さらに、当該炭素材料の形状として、粉末状、板状、膜状、繊維状等の形状であってもよく、これらの成形体、すなわち混合体、複層体、圧粉体、焼結体、繊維束体、不織体、織物体（平織、綾織、朱子織、籠織）であってもよい。

[0015] 当該炭素材料は、特に繊維状材料であると好ましく、具体的には、金属繊維（鋼繊維など）、セラミックス繊維（金属酸化物繊維、金属炭化物繊維、金属窒化物繊維、炭化ケイ素繊維、ガラス繊維など）、高分子繊維（天然高分子繊維、多糖類繊維、セルロース繊維、人工高分子繊維、樹脂繊維、炭素繊維など）が挙げられる。

[0016] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素の化合物を含むものであることを特徴とする。

当該金属化合物含有物として、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素の化合物を含むものが挙げられる。具体的には、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素を含むペルオキソ錯体金属化合物（例えば、ペルオキソヒドロキシ酸錯体金属化合物、ペルオキソクエン酸錯体金属化合物、ペルオキソアンモニウム錯体金属化合物）、金属水酸化物、ヒドロキシ酸錯体金属化合物（例えば、シュウ酸アンモニウム錯体金属化合物）、ポリ酸等が挙げられるが、これらの化合物に限定されない。また、当該金属化合物含有物は、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれ

る少なくとも１種の金属元素以外の金属元素や、半金属元素、非金属元素を含有してもよい。例えば、Ｂ、Ｐなどが挙げられる。

[0017] 当該金属化合物含有物が、ペルオキソ錯体金属化合物である場合、炭素を含まない基材であっても、ペルオキソ錯体金属化合物が塗布された基材を加熱することにより、ペルオキソ錯体金属化合物に含まれる金属元素と炭素とが反応し、金属炭化物を形成する。また、当該金属化合物含有物が、ヒドロキシ酸錯体金属化合物である場合も、同様にヒドロキシ酸錯体金属化合物に含まれる金属元素と炭素とが反応し、金属炭化物を形成する。

[0018] 当該金属化合物含有物の含有量は、金属元素や、炭素基材の種類に応じて調整すると好ましく、０質量％超４０質量％以下であるとより好ましく、０．１質量％以上３０質量％以下であるとさらに好ましく、０．２質量％以上３０質量％以下であると特に好ましく、０．３質量％以上１５質量％以下であるとまた特に好ましい。なお、当該金属化合物含有物に、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれた複数の金属元素が含まれる場合、各質量分率の合計値が、上述した数値範囲内であると好ましい。

[0019] ここで、当該金属化合物含有物の含有量は、当該金属化合物含有物を必要に応じて希塩酸で適度に希釈し、ＩＣＰ発光分析（アジレント・テクノロジー社製：ＡＧ－５１１０）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ０１１６：２０１４に準拠し、メタル換算の質量分率を測定して算出してもよい。

[0020] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる前記金属化合物含有物中のＴｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素の化合物の含有量が、メタル換算で、０質量％超３５質量％以下であることを特徴とする。

当該金属化合物含有物中のＴｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素の化合物の含有量は、金属元素や、炭素系基材の種類に応じて調整すると好ましく、メタル換算で、０質量％超３５質量％以下であるとより好ましく、０．０３質量％以上２５質量％以下であるとさらに好ましく、０．０６質量％以上２５質量％以下であると特

に好ましく、０．１質量％以上１５質量％以下であるとまた特に好ましい。なお、当該金属化合物含有物に、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれた複数の金属元素が含まれる場合、各メタル換算の質量分率の合計値が、上述した数値範囲内であると好ましい。なお、本明細書において、メタル換算とは、ＴｉであればＴｉ換算、ＮｂであればＮｂ換算、ＭｏであればＭｏ換算、ＨｆであればＨｆ換算、ＴａであればＴａ換算、Ｗであれば Ｗ換算、ＺｒであればＺｒ換算、ＳｉであればＳｉ換算を意味する。また、当該金属化合物含有物は、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素以外の金属元素や、半金属元素、非金属元素を含有してもよい。例えば、Ｂ、Ｐなどが挙げられる。

[0021] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、Ｔａ化合物を含むものであることを特徴とする。

当該金属化合物含有物が、Ｔａ化合物を含むものであると、炭素基材上に含まれる炭素を反応し、炭化反応が進みやすい点で好ましい。具体的には、Ｔａ化合物は、ペルオキソクエン酸タンタル化合物、タンタル酸水酸化物、ポリオキソタンタレートが挙げられる。

[0022] 当該金属化合物含有物が、ペルオキソクエン酸タンタル化合物である場合、炭素を含まない基材であっても、ペルオキソクエン酸タンタル化合物が塗布された基材を加熱することにより、ペルオキソクエン酸タンタル化合物に含まれるタンタルと炭素とが反応し、炭化タンタルを形成する。

[0023] さらに、当該金属化合物含有物がタンタル酸水酸化物である場合、当該金属化合物含有物中のタンタル濃度は、典型的には、５質量％以上３０質量％以下、５質量％以上２５質量％以下、５質量％以上２０質量％以下、５質量％以上１５質量％以下、５質量％以上１０質量％以下であってもよい。

[0024] ここで、当該金属化合物含有物がタンタル酸水酸化物である場合、当該金属化合物含有物中のタンタル含有量は、当該金属化合物含有物を必要に応じて希塩酸で適度に希釈し、ＩＣＰ発光分析（アジレント・テクノロジー社製：ＡＧ－５１１０）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ０１１６：２０１４に準拠し、タ

ンタル換算のタンタル質量分率を測定して算出する。

[0025] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、樹脂を含むものであってもよい。

当該金属化合物含有物は、樹脂を含むものであると、樹脂が、金属化合物と均一に相溶し、炭素基材に対して、付着する働きをすることにより、炭素基材に対する成膜性、密着性が向上する点で好ましい。

[0026] 当該金属化合物含有物に含まれる樹脂として、ポリオレフィン系化合物、ポリビニル系化合物等が挙げられる。

[0027] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、前記金属化合物含有物を１００質量％としたとき、樹脂含有量が０．１質量％以上６０質量％以下であってもよい。

本発明の金属化合物含有物中の樹脂含有量が０．１質量％以上６０質量％以下であると、微細な金属化合物が乾燥後に凝集するのを抑制ができたり、炭素基材への金属化合物含有物の濡れ性を向上することができる点で好ましい。当該樹脂含有量が０．１５質量％以上４０質量％以下であってもよく、０．２質量％以上３０質量％以下であってもよく、０．２５質量％以上２０質量％以下であってもよい。

[0028] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、界面活性剤として、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の界面活性剤を含むものであってもよい。

界面活性剤は、官能基にアミン基、カルボキシル基、水酸基、リン酸、スルホン基または不飽和脂肪酸を側鎖に有するオレフィン系樹脂、アセチレングリコール系化合物、ポリオキシアルキレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン等が挙げられる。

[0029] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、前記金属化合物含有物を１００質量％としたとき、界面活性剤含有量が０．００１質量％以上１０質量％以下であってもよい。

本発明の金属化合物含有物中の樹脂含有量が０．００１質量％以上１０質量％以下であると、基材への金属化合物含有物の濡れ性を向上することができる点で好ましい。当該樹脂含有量が０．０１質量％以上５質量％以下であってもよく、０．０５質量％以上３質量％以下であってもよく、０．１質量％以上１質量％以下であってもよい。

[0030] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、炭素材料を含むものであってもよい。

当該金属化合物含有物は、炭素材料を含むものであると、炭素材料が、炭化時の炭化成分になり、炭化が向上する点で好ましい。

[0031] さらに、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、溶液、ゾル、又はゲルであってもよい。当該金属化合物含有物とは、金属化合物を含有するものであって、より具体的には、せん断応力を負荷することによって、液状化するものであればよい。すなわち、当該金属化合物含有物は、常態で、液状、ゾル状、ゲル状、半固形状のものを含み、炭素基材上に塗布することができるものであればよい。さらに、ゲルとは、２５℃における回転円筒法による粘度が２００ｍＰａ・ｓ以上としてもよい。

[0032] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物が、溶液であると、炭素基材上に容易に塗布することができ、好ましい。さらに、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物が、溶媒として水を含むものであると、環境負荷の低減の観点で好ましい。

[0033] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物が、波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率の最大値が７０％Ｔ以上であることを特徴とする。

本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物は、波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率の最大値が７０％Ｔ以上であると、分散度が高く液中成分の均一性が優れる点で好ましい。当該波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率の最大値が、７２％Ｔ以上であるとより好ましく、７４％Ｔ以上であるとさらに好ましく、７６％Ｔ以上であると特に好まし

く、７８％Ｔ以上であるとまた特に好ましく、８０％Ｔ以上であるとより特に好ましい。当該波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率が８０％Ｔであってもよい。なお、測定誤差等により、光透過率の測定値が１００％Ｔを超える場合があるが、理論上限値は１００％Ｔであるため、当該測定値が１００％Ｔ超の場合、１００％Ｔとみなす。

[0034] ここで、波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率は、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物について、以下の光透過率測定条件に従って、分光光度計を用いて測定する。

[0035] ＝光透過率測定条件＝

・測定装置：紫外可視近赤外分光光度計ＵＨ４１５０形（株式会社日立ハイテクサイエンス製）

・測定モード：波長スキャン

・データモード：％Ｔ（透過）

・測定波長範囲：２００ｎｍ～２０００ｎｍ

・スキャンスピード：６００ｎｍ／ｍｉｎ

・サンプリング間隔：２ｎｍ

[0036] 一方、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物が、Ｓｉの化合物を含む場合、波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率は、室温（２５℃）に調整したＳｉの化合物を含む金属化合物含有物３ｇを測定セル（光路長１ｃｍ）に入れ、以下の光透過率測定条件（Ｓｉを含む）に従い、ＪＩＳ　Ｋ　０１１５、２００４「吸光光度分析方法通則」に準拠し、紫外－可視吸収スペクトル（ＵＶ－Ｖｉｓ吸収スペクトル）を測定することにより、求められる。

[0037] ＝光透過率測定条件（Ｓｉを含む）＝

・測定装置：Ｕ－２９００型分光光度計（株式会社日立ハイテク製）

・測定モード：波長スキャン

・データモード：％Ｔ（透過）

・測定波長範囲：２００ｎｍ～１０００ｎｍ

・スキャンスピード：２００ｎｍ／ｍｉｎ

・サンプリング間隔：１ｎｍ

・セル長：１０ｍｍ

・測定セル：粒径用ディスポ角セル（大塚電子株式会社製）

[0038] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物が、動的光散乱法における前記金属化合物含有物中の粒子の粒子径（Ｄ５０）が３０００ｎｍ以下であることを特徴とする。

本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物中の粒子の粒子径（Ｄ５０）が３０００ｎｍ以下であると、経時安定性の観点から好ましく、２０００ｎｍ以下であるとより好ましく、１０００ｎｍ以下、５００ｎｍ以下、４００ｎｍ以下、３００ｎｍ以下、１００ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、３０ｎｍ以下、２０ｎｍ以下、１０ｎｍ以下、５ｎｍ以下、３ｎｍ以下、２ｎｍ以下であってもよい。一方、当該粒子径（Ｄ５０）は０．１ｎｍ以上であると好ましく、０．５ｎｍ以上であるとより好ましく、０．７ｎｍ以上であるとさらに好ましく、１ｎｍ以上であると特に好ましい。典型的には、当該粒子径（Ｄ５０）は０．６ｎｍ以上２００ｎｍ以下である。

[0039] ここで、動的光散乱法とは、懸濁溶液などの溶液にレーザ光などの光を照射することにより、ブラウン運動する粒子群からの光散乱強度を測定し、その強度の時間的変動から粒子径と分布を求める方法である。具体的には、粒度分布の評価方法は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム（大塚電子株式会社製：ＥＬＳＺ－２０００ＺＳ）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ　８８２８：２０１９「粒子径解析－動的光散乱法」に準拠して実施する。また、必要に応じて純水で１０００倍に希釈したものを測定試料とし、測定直前に当該測定試料中の埃等を除去するため、１１μｍ孔径のフィルタで当該測定試料を濾過し、超音波洗浄機（アズワン社製：ＶＳ－１００ＩＩＩ）にて３分間の超音波処理を実施する。さらに、当該測定試料の液温は２５℃に調整した。なお、当該粒子径（Ｄ５０）は、積算分布曲線の５０％積算値を示す粒子径であるメジアン径（Ｄ５０）をいう。

[0040] また、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物が、ｐＨ６．５以上１３．５以下であることを特徴とする。

本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物のｐＨが、６．５以上であると、溶解性が良好である点で好ましい。当該金属化合物含有物のｐＨが７．０以上であるとより好ましく、７．５以上であるとさらに好ましく、８．０以上であると特に好ましい。当該金属化合物含有物のｐＨは、８．５以上であってもよく、９．０以上であってもよく、９．５以上であってもよく、１０．０以上であってもよく、１０．５以上であってもよく、１１．０以上であってもよい。一方、当該金属化合物含有物のｐＨが１３．５以下であると好ましく、１３．０以下であるとより好ましく、１２．５以下であるとさらに好ましい。

[0041] ここで、本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる金属化合物含有物のｐＨの測定は、当該金属化合物含有物にｐＨメータ（ＨＯＲＩＢＡ製：ガラス電極式水素イオン濃度指示器　Ｄ－５１）の電極（ＨＯＲＩＢＡ製：スタンダード　ＴｏｕｐＨ　電極　９６１５Ｓ－１０Ｄ）を浸漬し、液温が２５℃に安定したことを確認した後、実施する。

[0042] そして、本発明の被膜構造体の製造方法に係る塗布工程では、下記塗布方法によって、上述した炭素基材上に金属化合物含有物を塗布する。

[0043] 炭素基材上に金属化合物含有物を塗布する方法は、具体的には、スプレー、インクジェット、ディスペンサ、ノズルコート、スリットコート、ダイコート、ロールコート、スピンコート、ブレードコート、ナイフコート、ワイヤーバーコート、スクリーン印刷、刷毛塗り等が挙げられる。

[0044] 次に、本発明の被膜構造体の製造方法に係る加熱工程では、金属化合物含有物が塗布された炭素基材を加熱することにより、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成する。

金属化合物含有物が塗布された炭素基材を加熱することにより、金属化合物含有物が炭素基材に含まれる炭素と反応、すなわち炭化反応することによって、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜が形成される。

[0045] 具体的には、金属化合物含有物が塗布された炭素基材を静置炉内に載置し、不活性雰囲気下、例えばアルゴン雰囲気下や、窒素雰囲気下で加熱することにより、金属化合物含有物中の金属元素が、金属化合物含有物が塗布された炭素基材の塗面に存在する炭素と反応（炭化反応）することにより、金属炭化物を形成し、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成することができる。また、加熱工程は、減圧下や、真空下であってもよい。ここで、加熱工程における加熱温度が１０００℃以上３５００℃以下であり、加熱時間が０．５時間以上２時間以下であると好ましい。

[0046] また、当該金属化合物含有物がペルオキソ錯体金属化合物である場合、ペルオキソ錯体金属化合物が塗布された炭素基材を加熱することにより、ペルオキソ錯体金属化合物に含まれる金属元素と炭素とが反応し、金属炭化物を形成し、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成することができる。

[0047] 加熱工程における加熱温度が１０００℃以上３５００℃以下であると、炭素基材の炭素と金属化合物とが確実に反応する点で好ましい。加熱工程における加熱温度が１４００℃以上２０００℃以下であるとより好ましく、１５００℃以上１９００℃以下であるとさらに好ましく、１５５０℃以上１８００℃以下であると特に好ましい。

[0048] 加熱工程における加熱時間が０．５時間以上２時間以下であると、炭化物が十分に合成される点で好ましい。加熱工程における加熱時間が１時間以上１．５時間以下であるとより好ましく、１．２時間以上１．４時間以下であるとさらに好ましい。

[0049] また、本発明の被膜構造体の製造方法は、上述した本発明の被膜構造体の製造方法の塗布工程と加熱工程との間に、さらに乾燥工程を含むものであってもよい。

[0050] 金属化合物含有物が塗布された炭素基材を静置炉内に載置し、乾燥温度１００℃で１時間乾燥することにより、水分など余分な不純物を除去することができる点で好ましい。

[0051] 乾燥工程における乾燥温度が、１１０℃以上４００℃以下であるとより好

ましく、１２０℃以上３００℃以下であるとさらに好ましく、１３０℃以上２００℃以下であると特に好ましい。

[0052] 乾燥工程における乾燥時間が、０．２時間以上３時間以下であると好ましく、０．３時間以上２時間以下であるとより好ましく、０．４時間以上１時間以下であるとさらに好ましい。

[0053] さらに、本発明の被膜構造体の製造方法は、加熱工程により、形成された金属－炭素複合体被膜を冷却する工程を有してもよい。

加熱工程により、形成された金属－炭素複合体被膜を室温まで冷却させるとよい。

[0054] 具体的には、炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体を、静置炉から取り出し、室温まで冷却させる。

[0055] 上述した本発明の被膜構造体の製造方法によって、炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体を製造することができる。

[0056] 本発明の被膜構造体の製造方法は、上述した製造方法に限定されず、下記製造方法であってもよい。

[0057] 本発明の被膜構造体の製造方法は、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、前記炭素基材を金属化合物含有物に浸漬する浸漬工程と、浸漬させた前記炭素基材を加熱することにより、前記炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成する加熱工程と、を有することを特徴とする。

この本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる炭素基材及び金属化合物含有物は、上述した本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる炭素基材及び金属化合物含有物と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0058] 先ず、本発明の被膜構造体の製造方法に係る浸漬工程では、炭素基材を金属化合物含有物に浸漬する。

[0059] 具体的には、金属化合物含有物で満たされた容器内に、炭素基材を浸漬させることにより、炭素基材に金属化合物含有物が含浸される。また、浸漬工程における浸漬時間は、０．１時間以上１時間以下であると好ましく、０．

２時間以上０．９時間以下であるとより好ましい。なお、浸漬工程は、室温下で行ってもよく、また加熱し、その後室温まで冷却してもよい。

[0060] また、本発明の被膜構造体の製造方法に係る浸漬工程は、減圧下、又は真空下で、炭素基材に金属化合物含有物を浸漬させると、炭素基材に金属化合物含有物が含浸されやすくなり、浸漬工程における浸漬時間を短縮することができる点で好ましい。

[0061] 具体的には、炭素基材が浸漬された金属化合物含有物で満たされた容器を減圧装置内に入れ、減圧下、又は真空下することにより、炭素基材に金属化合物含有物がより含浸されやすくなる。

[0062] 当該減圧装置内の真空度は、０．０５ＭＰａ以下であると好ましく、０．０４ＭＰa以下であるとより好ましく、０．０３ＭＰａ以下であるとさらに好ましく、０．０２ＭＰａ以下であると特に好ましい。また、減圧下、又は真空下での浸漬工程における浸漬時間は、０．１時間以上０．５時間以下であると好ましく、０．２時間以上０．４時間以下であるとより好ましい。

[0063] さらに、炭素基材のある一面、例えば表面のみに金属－炭素複合体被膜を形成する場合、炭素基材の表面のみを金属化合物含有物に浸漬させる。一方、炭素基材の全周面に金属－炭素複合体被膜を形成する場合、炭素基材の全周面が金属化合物含有物に浸漬させる。

[0064] 次に、本発明の被膜構造体の製造方法に係る加熱工程では、金属化合物含有物が含浸した炭素基材を加熱することにより、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成する。

金属化合物含有物が含浸した炭素基材を加熱することにより、金属化合物含有物中の金属元素が、金属化合物含有物が含浸した炭素基材に存在する炭素と反応（炭化反応）することにより、金属炭化物を形成し、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜が形成される。

[0065] ここで、当該金属化合物含有物がペルオキソクエン酸金属化合物である場合、ペルオキソクエン酸金属化合物が含浸した炭素基材を加熱することにより、ペルオキソクエン酸金属化合物に含まれる金属元素と炭素とが反応し、

金属炭化物を形成し、炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成することができる。

[0066] 本発明の被膜構造体の製造方法に係る加熱工程は、１０００℃以上３５００℃以下であり、加熱時間が０．５時間以上２時間以下であることを特徴とする。

[0067] 加熱工程における加熱温度が１０００℃以上３５００℃以下であると、炭素基材の炭素と金属化合物とが確実に反応する点で好ましい。加熱工程における加熱温度が１４００℃以上２０００℃以下であるとより好ましく、１５００℃以上１９００℃以下であるとさらに好ましく、１５５０℃以上１８００℃以下であると特に好ましい。

[0068] 加熱工程における加熱時間が０．５時間以上２時間以下であると、炭化物が十分に合成される点で好ましい。加熱工程における加熱時間が１時間以上１．５時間以下であるとより好ましく、１．２時間以上１．４時間以下であるとさらに好ましい。

[0069] また、本発明の被膜構造体の製造方法は、上述した本発明の被膜構造体の製造方法の浸漬工程と加熱工程との間に、さらに乾燥工程を含むものであってもよい。

[0070] 金属化合物含有物が含浸した炭素基材を静置炉内に載置し、乾燥温度１００℃で１時間乾燥することにより、水分など余分な不純物を除去することができる点で好ましい。

[0071] 乾燥工程における乾燥温度が、１１０℃以上４００℃以下であるとより好ましく、１２０℃以上３００℃以下であるとさらに好ましく、１３０℃以上２００℃以下であると特に好ましい。

[0072] 乾燥工程における乾燥時間が、０．２時間以上３時間以下であると好ましく、０．３時間以上２時間以下であるとより好ましく、０．４時間以上１時間以下であるとさらに好ましい。

[0073] さらに、本発明の被膜構造体の製造方法は、加熱工程により、形成された金属－炭素複合体被膜を冷却する工程を有してもよい。

加熱工程により、形成された金属－炭素複合体被膜を室温まで冷却させるとよい。

[0074] 上述した本発明の被膜構造体の製造方法により、製造された炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜は、金属元素及び炭素が存在する状態であればよく、好ましくは金属元素が０質量％超８０質量％以下、炭素が０質量％超５０質量％以下であるとよい。当該金属－炭素複合体被膜中の金属元素及び炭素の質量分率は、例えば、基材断面試料において、金属－炭素複合体被膜部分を、エネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＸ）を用いた半定量分析等によって測定することができる。

[0075] また、当該金属－炭素複合体被膜中の金属元素がその被膜表面に多く存在する一方、炭素基材に近いほど炭素基材に由来する炭素割合が多く存在する。金属化合物含有物が塗布された場合、当該金属－炭素複合体被膜表面に金属元素が存在しやすい。一方、金属化合物含有物が含浸された場合、塗布された場合と比べ、当該金属－炭素複合体被膜内部に金属元素の割合が比較的多くなる。

[0076] また、本発明の被膜構造体の製造方法により、製造された炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜について、下記のＸ線回折測定条件、Ｘ線回折解析条件に従って、Ｘ線回折測定を行って得られたＸ線回折パターンのピークから、炭化物であることを確認することができる。

[0077] ＝Ｘ線回折測定条件＝

・装置：ＭｉｎｉＦｌｅｘＩＩ（株式会社リガク製）

・測定範囲（２θ）：５～９０°

・サンプリング幅：０．０２°

・スキャンスピード：２．０°／ｍｉｎ

・Ｘ線：ＣｕＫα線

・電圧：３０ｋＶ

・電流：１５ｍＡ

・発散スリット：１．２５°

・散乱スリット：１．２５°

・受光スリット：０．３ｍｍ

[0078] ＝Ｘ線回折解析条件＝

・リガク社製データ解析ソフトＰＤＸＬ２を使用する。

・ピークトップを明確化するためｂ－ｓｐｌｉｎｅでピークを平滑化する。

[0079] さらに、本発明の被膜構造体の製造方法により、製造された炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜の膜厚が３００ｎｍ以下であると、膜中のクラックや、膜自体の剥がれが生じにくい点で好ましい。当該金属－炭素複合体被膜の膜厚が１００ｎｍ以下であってもよい。金属－炭素複合体被膜中にクラックが生じると、炭素基材が酸化し、二酸化炭素として放出されやすくなり、炭素基材中の炭素が減少しやすくなるからである。一方、当該金属－炭素複合体被膜の膜厚が１ｎｍ以上であると、炭素基材を十分に保護できる点で好ましい。当該金属－炭素複合体被膜の膜厚が１０ｎｍ以上であってもよい。

[0080] また、本発明の被膜構造体は、炭素基材上に、金属－炭素複合体被膜が形成された被膜構造体であって、前記金属－炭素複合体被膜は、金属化合物含有物が塗布、又は含浸された前記炭素基材を加熱することにより、形成されたことを特徴とする。

本発明の被膜構造体は、炭素基材のサイズ・形状を問わず、炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜を有することにより、耐熱性や、耐反応性を向上させ、炭素基材の寿命を延ばすことができる。また、本発明の被膜構造体は、炭素基材のサイズ・形状を問わず、炭素基材上に膜厚が均一な金属－炭素複合体被膜を有する。

[0081] さらに、本発明の被膜構造体は、炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜の膜厚が３００ｎｍ以下であると、膜中のクラックや、膜自体の剥がれが生じにくい点で好ましい。

[0082] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物は、炭素基材上に形成される金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物であって、前記

炭素基材と反応し、金属－炭素複合体被膜を形成することを特徴とする。

本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物は、炭素基材に塗布、又は浸漬され、当該炭素基材を加熱することにより、金属化合物含有物中の金属元素が、金属化合物含有物が塗布された炭素基材の塗面に存在する炭素と反応（炭化反応）することにより、金属炭化物を形成し、金属－炭素複合体被膜を形成することができる。

[0083] 炭素基材上に金属－炭素複合体被膜が形成されることにより、以下の液や、ガスに対する耐食性の向上を図ることができる。具体的には、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、フッ酸、塩化ナトリウム、酢酸、シュウ酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水蒸気、硫化水素ガス、アンモニアガス、水素ガス、フッ素ガス、塩素ガス、窒素酸化物ガス（ＮＯｘ）、または硫黄酸化物ガス（ＳＯｘ）などが挙げられる。

[0084] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物は、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素の化合物を含むものが挙げられる。具体的には、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素を含むペルオキソ錯体金属化合物（例えば、ペルオキソヒドロキシ酸錯体金属化合物、ペルオキソクエン酸錯体金属化合物、ペルオキソアンモニウム錯体金属化合物）、金属水酸化物、ヒドロキシ酸錯体金属化合物（例えば、シュウ酸アンモニウム錯体金属化合物）、ポリ酸等が挙げられるが、これらの化合物に限定されない。また、当該金属化合物含有物は、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素以外の金属元素や、半金属元素、非金属元素を含有してもよい。例えば、Ｂ、Ｐなどが挙げられる。

[0085] 本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物が、ペルオキソ錯体金属化合物である場合、炭素を含まない基材であっても、ペルオキソ錯体金属化合物が塗布された基材を加熱することにより、ペルオキソ錯体金属化合物に含まれる金属元素と炭素とが反応し、金属炭化物を形成する。また、当

該金属化合物含有物が、ヒドロキシ酸錯体金属化合物である場合も、同様にヒドロキシ酸錯体金属化合物に含まれる金属元素と炭素とが反応し、金属炭化物を形成する。

[0086] さらに、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物は、Ｔａ化合物を含むものであると、炭素基材上に含まれる炭素を反応し、炭化反応が進みやすい点で好ましい。具体的には、Ｔａ化合物は、ペルオキソクエン酸タンタル化合物、タンタル酸水酸化物、ポリオキソタンタレートが挙げられる。

[0087] 本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物が、ペルオキソクエン酸タンタル化合物である場合、炭素を含まない基材であっても、ペルオキソクエン酸タンタル化合物が塗布された基材を加熱することにより、ペルオキソクエン酸タンタル化合物に含まれるタンタルと炭素とが反応し、炭化タンタルを形成する。

[0088] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物は、樹脂を含むものであると、樹脂が、金属化合物と均一に相溶し、炭素基材に対して、付着する働きをすることにより、炭素基材に対する成膜性、密着性が向上する点で好ましい。具体的には、当該金属化合物含有物に含まれる樹脂として、ポリオレフィン系化合物、ポリビニル系化合物等が挙げられる。

[0089] さらに、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物は、溶液、ゾル、又はゲルであってもよい。当該金属化合物含有物とは、金属化合物を含有するものであって、より具体的には、せん断応力を負荷することによって、液状化するものであればよい。すなわち、当該金属化合物含有物は、常態で、液状、ゾル状、ゲル状、半固形状のものを含み、炭素基材上に塗布することができるものであればよい。

[0090] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物が、溶液であると、炭素基材上に容易に塗布することができ、好ましい。さらに、本発明の本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物が、溶媒として水を含むものであると、環境負荷の低減の観点で好ましい。

[0091] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物が、波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率の最大値が７０％Ｔ以上であると、分散度が高く液中成分の均一性が優れる点で好ましい。当該波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率の最大値が、７２％Ｔ以上であるとより好ましく、７４％Ｔ以上であるとさらに好ましく、７６％Ｔ以上であると特に好ましく、７８％Ｔ以上であるとまた特に好ましく、８０％Ｔ以上であるとより特に好ましい。当該波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率が８０％Ｔであってもよい。

[0092] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物が、動的光散乱法における前記金属化合物含有物中の粒子の粒子径（Ｄ５０）が３０００ｎｍ以下であると、経時安定性の観点から好ましく、２０００ｎｍ以下であるとより好ましく、１０００ｎｍ以下、５００ｎｍ以下、４００ｎｍ以下、３００ｎｍ以下であってもよい。一方、当該粒子径（Ｄ５０）は０．１ｎｍ以上であると好ましく、０．５ｎｍ以上であるとより好ましく、０．７ｎｍ以上であるとさらに好ましく、１ｎｍ以上であると特に好ましい。典型的には、当該粒子径（Ｄ５０）は０．６ｎｍ以上２００ｎｍ以下である。

[0093] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物のｐＨが、６．５以上であると、溶解性が良好である点で好ましい。当該金属化合物含有物のｐＨが７．０以上であるとより好ましく、７．５以上であるとさらに好ましく、８．０以上であると特に好ましい。当該金属化合物含有物のｐＨは、８．５以上であってもよく、９．０以上であってもよく、９．５以上であってもよく、１０．０以上であってもよく、１０．５以上であってもよく、１１．０以上であってもよい。一方、当該金属化合物含有物のｐＨが１３．５以下であると好ましく、１３．０以下であるとより好ましく、１２．５以下であるとさらに好ましい。

[0094] また、本発明の金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物は、その作用効果を阻害しない範囲で、金属化合物に由来する成分以外の成分（「他成分」という。）を含有してもよい。他成分としては、例えばＬｉ、Ｍｇ、Ｓｉ

、Ｃａ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｍｏ、Ｂａ、Ｗ、Ｂｉ、Ｂなどが挙げられる。但し、これらに限定するものではない。当該金属化合物含有物における他成分の含有量は、５質量％未満であるのが好ましく、４質量％未満であるのがより好ましく、３質量％未満であるとさらに好ましい。なお、当該金属化合物含有物は、意図したものではなく、不可避不純物を含むことが想定される。不可避不純物の含有量は０．０１質量％未満であるのが好ましい。

[0095] なお、本明細書において「Ｘ～Ｙ」（Ｘ，Ｙは任意の数字）と表現する場合、特に断らない限り、「Ｘ以上Ｙ以下」の意と共に、「好ましくはＸより大きい」或いは「好ましくはＹより小さい」旨の意も包含する。また、「Ｘ以上」（Ｘは任意の数字）或いは「Ｙ以下」（Ｙは任意の数字）と表現する場合、「Ｘより大きいことが好ましい」或いは「Ｙ未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

発明の効果

[0096] 本発明の被膜構造体の製造方法は、基材のサイズ・形状を問わず、炭素基材上に均一な金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0097] [図1]本発明の実施例１～１０に係る被膜構造体、比較例１、３、４に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体の物性値一覧表である。

[図2]本発明の実施例１１～１７に係る被膜構造体、及び比較例５、６に係る炭素基材の物性値一覧表である。

[図3]本発明の実施例１８、１９に係る被膜構造体、及び比較例７に係る炭素基材の物性値一覧表である。

発明を実施するための最良の形態

[0098] 以下、本発明に係る実施形態の被膜構造体について、以下の実施例によりさらに説明する。但し、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

[0099] （実施例１）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）の全面に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．００７５ｇであった）。次に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥させた。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１に係る被膜構造体を得た。

[0100] 実施例１で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液は、以下のようにして得た。

[0101] 水酸化タンタル２００ｇと、２５質量％アンモニア水９２ｇとを１０分間撹拌混合することにより、第１混合液を得た。その後、第１混合液に、３５質量％過酸化水素水２２０ｇをさらに添加し、１０分間撹拌し、第２混合液を得た。そして、第２混合液に、クエン酸７９ｇを添加し、１０分間撹拌し、実施例１で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液を得た。ここで、実施例１で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で１８％であり、Ｔａ換算で１４．３％であった。

[0102] 実施例１で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液は、その製造直後は、沈殿のない透明溶液であり、また製造７日後も、沈殿のない透明溶液であった。また、製造７日後の実施例１で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液のTa_2O_5換算濃度は１７５ｇ／Ｌであった。さらに、製造７日後の実施例１で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液の動的光散乱法による平均粒子径は６２５．２ｎｍであった。

[0103] 一方、実施例１で用いた炭素基材は、押し出し成形された炭素基材（東京炭素工業株式会社製、フラファイト平板押出材）を用いた。なお、押し出し成形に限定されるものではない。

[0104] （実施例２）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）の全面に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液を、刷毛を用いて塗布した。次に

、ペルオキソクエン酸タンタル溶液が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。乾燥した当該炭素基材の全面に、再度ペルオキソクエン酸タンタル溶液を、刷毛を用いて塗布し、その後、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥する工程を後２回繰り返した。すなわち、当該炭素基材にペルオキソクエン酸タンタル溶液を塗布し、乾燥する工程を全３回繰り返した（全３回の総塗布量は、０．０２２５ｇであった）。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例２に係る被膜構造体を得た。

[0105] 実施例２で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液は、実施例１で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液と同じものであるため、詳細な説明は省略する。また、実施例２で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0106] （実施例３）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）の全面に、タンタル酸水溶液（樹脂を含む）を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．００７５ｇであった）。次に、タンタル酸水溶液（樹脂を含む）が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例３に係る被膜構造体を得た。

[0107] 実施例３で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）は、以下のようにして得た。

[0108] 三井金属鉱業社製水酸化タンタル１３７．９ｇ（Ta_2O_5濃度６６質量％）を５５質量％フッ化水素酸水溶液１２０ｇに溶解させ、イオン交換水を８４９ｍＬ添加することによって、フッ化タンタル水溶液（Ta_2O_5濃度８．２質量％）を得た。

[0109] このフッ化タンタル水溶液１，０００ｇに、過酸化水素水２７．５ｇ（H_2

O_2濃度３５質量％）を添加し（H_2O_2／Ｔａモル比＝０．７６）、５分間撹拌することにより、タンタル化合物水溶液を得た。

[0110] このタンタル化合物水溶液１，０００ｇを、アンモニア水（NH_3濃度２５質量％）６．８２Ｌに、１０分間未満の時間で添加して（NH_3／Ｔａモル比＝２４５、NH_3／ＨＦモル比＝３０．７）、反応液（ｐＨ１１）を得た。この反応液はタンタル酸化合物水和物のスラリー、言い換えればタンタル含有沈殿物のスラリーであった。

[0111] 次に、この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が１００ｍｇ／Ｌ以下になるまで洗浄して、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0112] さらに、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を純水で希釈しタンタル含有沈殿スラリーを得た。このタンタル含有沈殿スラリーの一部を１１０℃で２４時間乾燥後、１，０００℃で４時間焼成することでTa_2O_5を生成し、その重量からタンタル含有沈殿スラリーに含まれるTa_2O_5濃度を算出した。

[0113] その後、純水で希釈したタンタル含有沈殿スラリーと、有機窒素化合物として５質量％のジメチルアミンと、純水とを、最終的な混合物のタンタル濃度がTa_2O_5換算で５質量％、且つTa_2O_5／有機窒素化合物の重量比が１．０となるように混合することにより、タンタル酸水溶液を得た。タンタル酸水溶液のｐＨは１２．０であった。

[0114] そして、得られたタンタル酸水溶液に、ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩（住友精化社製ザイクセンＡ）を添加し、２５℃で３０分間撹拌することにより、実施例３で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）を得た。ここで、実施例３で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で５％であり、Ｔａ換算で４．１％であった。なお、実施例３で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）に含まれる樹脂成分の含有量は、当該タンタル酸水溶液を１００質量％としたとき、０．０２５質量％

であった。

[0115] ここで、添加されたポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩は、ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩全体を１００質量％としたとき、樹脂成分２５質量％と、アンモニア水が１質量％未満と、残部が純水となるように秤量したものである。

[0116] 一方、実施例３で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0117] （実施例４）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）の全面に、タンタル酸水溶液（樹脂を含む）を、刷毛を用いて塗布した。次に、タンタル酸水溶液（樹脂を含む）が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。乾燥させた当該炭素基材の全面に、再度タンタル酸水溶液（樹脂を含む）を、刷毛を用いて塗布し、その後、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥する工程を後２回繰り返した。すなわち、当該炭素基材にタンタル酸水溶液（樹脂を含む）を塗布し、乾燥する工程を全３回繰り返した（全３回の総塗布量は、０．０２２５ｇであった）。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例４に係る被膜構造体を得た。

[0118] また、実施例４で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）は、実施例３で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0119] 一方、実施例４で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0120] （実施例５）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）の全面に、タンタル酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．００７５ｇであった）。次に、タンタル酸化合物含有液が塗布された炭素

基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例５に係る被膜構造体を得た。

[0121] 実施例５で用いたタンタル酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0122] 三井金属鉱業社製水酸化タンタル１００ｇ（Ta_2O_5濃度９９．９質量％）を５５質量％フッ化水素酸水溶液１００ｇに溶解させ、イオン交換水を１００ｍＬ添加することによって、フッ化タンタル水溶液（Ta_2O_5濃度３３．３質量％）を得た。

[0123] このフッ化タンタル水溶液１００ｇに、アンモニア水（NH_3濃度２５質量％）１０００ｍＬを添加し、フッ素含有タンタル水和物ケーキを得た。

[0124] 次に、このフッ素含有タンタル水和物ケーキを、希アンモニア水で、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が１００ｍｇ／Ｌ以下になるまで洗浄して、当該フッ化物イオンを除去したタンタル含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0125] ここで、得られたタンタル含有沈殿物のタンタル濃度は、タンタル含有沈殿物の一部を採取し、１１０℃で２４時間乾燥させた後、１０００℃で４時間焼成し、Ta_2O_5を生成する。このように生成したTa_2O_5の重量を測定し、その重量から算出されたタンタル含有沈殿物のTa_2O_5（酸化タンタル、酸化物換算）濃度は、５０質量％であった。また、タンタル含有沈殿物のＴａ（タンタル、メタル換算）濃度を算出すると、４０．９質量％であった。

[0126] そして、得られたタンタル含有沈殿物に対し、１０質量％トリエチルアミン５０ｇと、純水３１７ｇとを添加し、１０分間撹拌し、タンタル含有混合液を得た。その後、最終的なタンタル濃度が酸化物換算（Ta_2O_5換算）で５質量％、またメタル換算（Ｔａ換算）で４．１質量％、且つ最終的な過酸化水素濃度が６．８質量％となるように、タンタル含有混合液に、３５質量％過酸化水素８３ｇを添加し、３０分間撹拌し、実施例５で用いたタンタル酸化合物含有液を得た。ここで、実施例５で用いたタンタル酸化合物含有液

のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で５％であり、Ｔａ換算で４．１％であった。実施例５で用いたタンタル酸化合物含有液には、何ら析出物や、沈殿物が観察されなかった。実施例５で用いたタンタル酸化合物含有液のｐＨは１１．０であった。

[0127] 一方、実施例５で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0128] （実施例６）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）の全面に、タンタル酸化合物含有液（樹脂を含む）を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．００７５ｇであった）。次に、タンタル酸化合物含有液（樹脂を含む）が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例６に係る被膜構造体を得た。

[0129] 実施例６で用いたタンタル酸化合物含有液（樹脂を含む）は、実施例５で用いたタンタル酸化合物含有液に、ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩（住友精化社製ザイクセンＡ）を添加し、２５℃で３０分間撹拌することにより、実施例６で用いたタンタル酸化合物含有液（樹脂を含む）を得た。ここで、実施例６で用いたタンタル酸化合物含有液（樹脂を含む）のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で５％であり、Ｔａ換算で４．１％であった。なお、実施例６で用いたタンタル酸化合物含有液（樹脂を含む）に含まれる樹脂成分の含有量は、当該タンタル酸化合物含有液（樹脂を含む）を１００質量％としたとき、０．０２５質量％であった。

[0130] 実施例６で添加されたポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩は、実施例３で用いたポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0131] 一方、実施例６で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0132] （実施例７）

実施例７では、炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：２５ｍｍ×２５ｍｍ×３ｍｍ）であること、及び実施例７で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で１％であり、Ｔａ換算で０．８％に調整したこと以外、実施例１と同様な製造方法を実施し、実施例７に係る被膜構造体を得た。実施例７で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液の塗布量は、０．０５４ｇであった。

[0133] （実施例８）

実施例８では、炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：２５ｍｍ×２５ｍｍ×３ｍｍ）であること、及び実施例８で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で５％であり、Ｔａ換算で４．１％に調整したこと以外、実施例１と同様な製造方法を実施し、実施例８に係る被膜構造体を得た。実施例８で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液の塗布量は、０．１１３ｇであった。

[0134] （実施例９）

実施例９では、炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：２５ｍｍ×２５ｍｍ×３ｍｍ）であること、及び実施例９で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で２０％であり、Ｔａ換算で１６．４％に調整したこと以外、実施例１と同様な製造方法を実施し、実施例９に係る被膜構造体を得た。実施例９で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液の塗布量は、０．１７４ｇであった。

[0135] （実施例１０）

実施例１０では、炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：２５ｍｍ×２５ｍｍ×３ｍｍ）であること、当該炭素基材がＣＩＰ材（東京炭素工業株式会社製、グラファイト平板ＣＩＰ材）、及び実施例１０で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で２０％であり、Ｔａ換算で１６．４％に調整したこと以外、実施例１と同様な製造方法を実施し、実施例１０に係る被膜構造体を得た。実施例１０で用いたペルオキソクエ

ン酸タンタル溶液の塗布量は、０．２ｇであった。

[0136] （実施例１１）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：２５ｍｍ×２５ｍｍ×１０ｍｍ）の全面に、タンタル酸水溶液（樹脂を含む）を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、３．０４ｇであった）。次に、タンタル酸水溶液（樹脂を含む）が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１１に係る被膜構造体を得た。

[0137] 実施例１１で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）は、実施例１１で用いたタンタル酸水溶液（樹脂を含む）のタンタル濃度が、Ta_2O_5換算で１％であり、Ｔａ換算で０．８％に調製したこと以外、実施例３と同様な製造方法を実施し、得られた。

[0138] 実施例１１で添加されたポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩は、実施例３で用いたポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0139] 一方、実施例１１で用いた炭素基材は、断熱材（株式会社クレハ製、クレカフェルトＧ　Ｆ－２１０）であった。

[0140] （実施例１２）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：２５ｍｍ×２５ｍｍ×１０ｍｍ）の全面に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、１．９９ｇであった）。次に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１２に係る被膜構造体を得た。

[0141] 実施例１２で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）は、以下のようにして得た。

[0142] 水酸化タンタル２００ｇと、２５質量％アンモニア水９２ｇとを１０分間撹拌混合することにより、第１混合液を得た。その後、第１混合液に、３５質量％過酸化水素水２２０ｇをさらに添加し、１０分間撹拌し、第２混合液を得た。そして、第２混合液に、クエン酸７９ｇを添加し、１０分間撹拌し、ペルオキソクエン酸タンタル溶液を得た。

[0143] そして、得られたペルオキソクエン酸タンタル溶液に、界面活性剤を添加し、２５℃で３０分間撹拌することにより、実施例１２で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）を得た。ここで、実施例１２で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）のタンタル濃度は、Ta_2O_5換算で１％であり、Ｔａ換算で０．８％であった。なお、実施例１２で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）に含まれる界面活性剤の含有量は、当該ペルオキソクエン酸タンタル溶液を１００質量％としたとき、０．０２５質量％であった。

[0144] ここで、添加された界面活性剤は、ポリオキシエチレン付加アセチレングリコール系界面活性剤である。

[0145] 一方、実施例１２で用いた炭素基材は、実施例１１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0146] （実施例１３）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：２５ｍｍ×２５ｍｍ×１０ｍｍ）の全面に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、２．２２ｇであった）。次に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１３に係る被膜構造体を得た。

[0147] 実施例１３で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）は、実施例１３で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）のタンタル濃度が、Ta_2O_5換算で５％であり、Ｔａ換算で４．１％に調

製したこと以外、実施例１２と同様な製造方法を実施し、得られた。

[0148] また、実施例１３で用いた界面活性剤は、実施例１２で用いた界面活性剤と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0149] 一方、実施例１３で用いた炭素基材は、実施例１１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0150] （実施例１４）

炭素基材（縦寸法×横寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ）の全面に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．４４ｇであった）。次に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１４に係る被膜構造体を得た。

[0151] 実施例１４で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）は、実施例１４で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液（界面活性剤入り）のタンタル濃度が、Ta_2O_5換算で５％であり、Ｔａ換算で４．１％に調製したこと以外、実施例１２と同様な製造方法を実施し、得られた。

[0152] また、実施例１４で用いた界面活性剤は、実施例１２で用いた界面活性剤と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0153] 一方、実施例１４で用いた炭素基材は、クロス（ＭＵＧＥ製　ＭＵＴＥＫＩカーボンクロス　カーボン（炭素繊維））であった。

[0154] （実施例１５）

炭素基材（縦寸法×横寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ）の全面に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．３４ｇであった）。次に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１５に係る被膜構造体を得た。

[0155] 実施例１５で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液は、実施例８で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0156] 一方、実施例１５で用いた炭素基材は、実施例１４で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0157] （実施例１６）

炭素基材（縦寸法×横寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ）の全面に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．７５ｇであった）。次に、ペルオキソクエン酸タンタル溶液が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１６に係る被膜構造体を得た。

[0158] 実施例１６で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液は、実施例９で用いたペルオキソクエン酸タンタル溶液と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0159] 一方、実施例１６で用いた炭素基材は、実施例１４で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0160] （実施例１７）

炭素基材（縦寸法×横寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ）の全面に、金属酸化合物混合液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、０．５ｇであった）。次に、金属酸化合物混合液が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１７に係る被膜構造体を得た。

[0161] 実施例１７で用いた金属酸化合物混合液は、当該金属酸化合物混合液を１００％としたとき、タンタル酸水溶液、ニオブ酸水溶液、チタン酸水溶液、及びジルコニウム水溶液を各１％と、ハフニウム酸水溶液、ケイ酸水溶液を各０．２％となるように調整した混合液である。実施例１７で用いた金属酸

化合物混合液は、以下のようにして得た。

[0162] 実施例１７で用いた金属酸化合物混合液に含まれるタンタル酸水溶液は、実施例３で用いたタンタル酸水溶液と同様にして、得られた。

[0163] 実施例１７で用いたニオブ酸水溶液は、以下のようにして得た。

[0164] 五酸化ニオブ１００ｇを５５質量％フッ化水素酸水溶液２００gに溶解させ、イオン交換水を８３０ｍＬ添加することによって、フッ化ニオブ水溶液（Nb_2O_5＝８．８４質量％）を得た。

[0165] このフッ化ニオブ水溶液２００ｍＬを、アンモニア水（NH_3濃度２５質量％）１Ｌに、１分間未満の時間で添加して（NH_3／Nb_2O_5モル比＝１７７．９、NH_3／ＨＦモル比＝１２．２）、反応液（ｐＨ１１）を得た。この反応液はニオブ酸化合物水和物のスラリー、言い換えればニオブ含有沈殿物のスラリーであった。

[0166] 次に、この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、遊離したフッ化物イオン量が１００ｍｇ／Ｌ以下になるまで洗浄して当該フッ化物イオンを除去したニオブ含有沈殿を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0167] さらに、当該フッ化物イオンを除去したニオブ含有沈殿物を純水で希釈しスラリーを得た。このニオブ含有沈殿スラリーの一部を１１０℃で２４時間乾燥後、１０００℃で４時間焼成することでNb_2O_5を生成し、その重量からニオブ含有沈殿スラリーに含まれるNb_2O_5濃度を算出した。

[0168] そして、この純水で希釈したニオブ含有沈殿スラリーへ純水を添加し、有機窒素化合物として５０質量％ジメチルアミン水溶液がジメチルアミン濃度７．２質量％となるように添加して、Nb_2O_5固形分濃度で２４．０質量％となるように調製した。

このスラリーを４８時間攪拌して、実施例１７で用いたニオブ酸水溶液を得た。実施例１７で用いたニオブ酸水溶液のｐＨは１１．０であった。

[0169] 実施例１７で用いたチタン酸水溶液は、以下のようにして得た。

[0170] 硫酸チタニル３３．３ｇ（テイカ社製、TiO_2濃度３３．３質量％、硫酸

濃度５１．１質量％）をイオン交換水６６．７ｇに加え、９０℃以上で１時間静置して溶解させ、硫酸チタニル水溶液（チタン濃度（ＴｉＯ２換算）１１質量％、硫酸１７質量％、ｐＨ１以下）を得た。

[0171] この硫酸チタニル水溶液１００ｇを、５０質量％ジメチルアミン１００ｇ（硫酸チタニル水溶液中の硫酸１モルに対して６．４モルのアミン量）に、１分未満の時間をかけて添加した。その後、１５分撹拌し、中和反応液（ｐＨ１２）を得た。この中和反応液はチタン含有物のスラリー、言い換えるとチタン含有沈殿物のスラリーであった。

[0172] 次に、この中和反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、上澄み液の硫酸が１００ｍｇ／Ｌ以下になるまで洗浄して、硫酸を除去したチタン含有沈殿物を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0173] このチタン含有沈殿物の一部を、１，０００℃で４時間焼成することでＴｉＯ$_2$を生成し、その質量からチタン含有沈殿物に含まれるＴｉＯ$_2$濃度を算出した。ＴｉＯ$_2$濃度は１１．０質量％だった。

[0174] そして、このチタン含有沈殿物４５ｇと、水酸化テトラメチルアンモニウム５水和物（ＴＭＡＨ濃度５０質量％）５ｇ（チタン含有沈殿物中のＴｉ１モルに対して０．４４３モル）と混合し、ペイントシェイカーで２４時間振り混ぜることにより、実施例１２で用いたチタン酸水溶液を得た。ここで、実施例１７で用いたチタン酸水溶液のチタン濃度は、ＴｉＯ$_2$換算で８％であり、Ｔｉ換算で４．８％であった。実施例１７で用いたチタン酸水溶液のｐＨは１３．７であった。

[0175] 実施例１７で用いたジルコニウム酸水溶液は、以下のようにして得た。

[0176] 硫酸ジルコニウム一水和物３．０１ｇ（０．０１ｍｏｌ）を５５質量％硫酸水溶液２．５０ｇ（０．０１４ｍｏｌ）に溶解させ、イオン交換水２５ｇと３５質量％過酸化水素水２．５ｇ（０．０２６ｍｏｌ）を添加することによって（H_2O_2／ＺｒＯ$_2$モル比＝２．６）、ジルコニウムをＺｒＯ$_2$換算で４．３質量％含有する硫酸ジルコニウム水溶液を得た。

[0177] 次に、硫酸ジルコニウム水溶液全量を、アンモニア水（NH_3濃度２５質量

％）１００ｇ（１．４７ｍｏｌ）に、１分間未満の時間で添加して（NH_3／ZrO_2モル比＝１４７、NH_3／SO_4^{2-}モル比＝４３）、いわゆる逆中和反応により、反応液を得た。この反応液はジルコニウム酸化合物水和物のスラリー、言い換えればジルコニウム含有沈殿物のスラリーであった。

[0178] この反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、導電率が５００μＳ／ｃｍ以下になるまで洗浄して、硫黄分が除去されたジルコニウム含有沈殿を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0179] さらに、硫黄分が除去されたジルコニウム含有沈殿を純水で希釈することにより、硫黄分が除去されたジルコニウム含有沈殿スラリーを得た。硫黄分が除去されたジルコニウム含有沈殿スラリーの一部を１１０℃で２４時間乾燥後、１，０００℃で４時間焼成することでZrO_2を生成し、その重量から硫黄分が除去されたジルコニウム含有沈殿スラリーに含まれるZrO_2濃度を算出した。

[0180] そして、純水で希釈した硫黄分が除去されたジルコニウム含有沈殿スラリーを、最終的な混合物のジルコニウム濃度がZrO_2換算で１０質量％と、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）濃度が７．２質量％となるように、１５質量％水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）１３．７ｇ（０．０２３ｍｏｌ）とイオン交換水２８．５ｇとを混合し（ＴＭＡＨ／ZrO_2のモル比＝２．２）、この混合物を撹拌しながら、液温が室温下（２５℃）に維持しながら１時間保持し、実施例１１で用いたジルコニウム酸水溶液を得た。ここで、実施例１７で用いたジルコニウム酸水溶液のジルコニウム濃度は、ZrO_2換算で８％であり、Ｚｒ換算で５．９％であった。実施例１７で用いたジルコニウム酸水溶液のｐＨは１３．７であった。

[0181] 実施例１７で用いたハフニウム酸水溶液は、以下のようにして得た。

[0182] 酸化ハフニウム（純度９８％、粉末、高純度科学研究所社製）７６．０ｇに対し、５５質量％フッ酸１０５．１g、純水７９６．９ｇを加え、ウォーターバスを用いて８０℃に加熱し、２４時間撹拌することにより溶解させ、ハフニウム化合物のフッ酸溶解液を得た。このハフニウム化合物のフッ酸溶解

液６０ｇに、３５質量％過酸化水素水２．２ｇを加えたハフニウム錯歳水溶液を（H_2O_2／Ｈｆモル比＝１．０）、５分間撹拌した後、２５質量％アンモニア水３７７．２ｇに徐々に添加した（NH_3／Ｈｆモル比＝２５０）。その後、５分間撹拌し、析出物として、水酸化ハフニウムを含む中和反応液を得た。

[0183] 次に、この中和反応液を、遠心分離機を用いてデカンテーションし、析出物（水酸化ハフニウムを含む）を回収した。回収した当該析出物と２５質量％アンモニア水２００ｇとを混合し、スラリー化した後、再びデカンテーションし、当該析出物を回収した。このデカンテーション、及び析出物（水酸化ハフニウムを含む）の回収工程を３回繰り返した。

[0184] そして、回収した析出物（水酸化ハフニウムを含む）に、２５質量％ＴＭＡＨ３１．１ｇを加えた混合液を得た。最終的なハフニウム濃度がHfO_2換算で６質量％となるように、その混合液の合計重量が７７．７ｇとなるまで純水を加え、この混合液を６時間撹拌することにより、実施例１７で用いたハフニウム酸水溶液を得た。実施例１７で用いたハフニウム酸水溶液のｐＨは１４．８であった。

[0185] 実施例１７で用いたケイ酸水溶液は、以下のようにして得た。

[0186] １００ｍＬビーカーに、ケイ素を含む原料物質であるテトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ、東京応化工業株式会社製）１１．０ｇに対し、酸性水溶液である酢酸（林純薬工業株式会社製）０．１ｇ、工業用エタノール（ソルミックスＡＰ－７（エタノール８５．５質量％、１－プロパノール９．６質量％、２－プロパノール４．９質量％、及び水０．２質量％以下を含む混合アルコール溶媒）、東洋石油化学株式会社製）１５ｇ、純水８ｇを加え、スターラーチップにより撹拌しながら室温（２５℃）で２０時間混合することにより、透明の析出物である、乾燥したケイ素化合物６ｇを得た。

[0187] 次に、得られた乾燥したケイ素化合物６ｇに、４０質量％メチルアミン（三菱ガス化学株式会社製）２．６ｇと、純水８．９ｇとを加え、スターラーチップにより撹拌しながら室温（２５℃）で１０時間混合することにより、

実施例１７で用いたケイ酸水溶液を得た。

[0188] このようにして得られた、タンタル酸水溶液、ニオブ酸水溶液、チタン酸水溶液、ジルコニウム水溶液、ハフニウム酸水溶液、及びケイ酸水溶液を、実施例１７で用いた金属酸化合物混合液を１００％としたとき、タンタル酸水溶液、ニオブ酸水溶液、チタン酸水溶液、及びジルコニウム水溶液を各１％と、ハフニウム酸水溶液、ケイ酸水溶液を各０．２％となるように調整することにより、実施例１７で用いた金属酸化合物混合液が得られた。

[0189] （実施例１８）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）を５０ｍＬビーカーにジルコニウム酸水溶液（１０ｍｌ程度）中に浸漬させて、減圧条件下で、当該ジルコニウム酸水溶液を当該炭素基材内部に含浸させた（いわゆる真空含浸）（含浸量は、０．９８ｇであった）。次に、当該ジルコニウム酸水溶液を含浸させた炭素基材を電気炉内に載置し、１００℃に加熱した電気炉で６０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１８に係る被膜構造体を得た。

[0190] 実施例１８で用いたジルコニウム酸水溶液は、実施例１７で用いたジルコニウム酸水溶液と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0191] 一方、実施例１８で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0192] （実施例１９）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）を５０ｍＬビーカーにチタン酸水溶液（１０ｍｌ程度）中に浸漬させて、減圧条件下で、当該チタン酸水溶液を当該炭素基材内部に含浸させた（含浸量は、０．９６ｇであった）。次に、当該チタン酸水溶液を含浸させた炭素基材を電気炉内に載置し、１００℃に加熱した電気炉で６０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、実施例１９に係る被膜構造体を得た。

[0193] 実施例１９で用いたチタン酸水溶液は、実施例１７で用いたチタン酸水溶液と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0194] 一方、実施例１９で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0195] （比較例１）

比較例１は、実施例１で用いた炭素基材の表面に対し、タンタル電極からなる放電電極を用いて、放電を繰り返して当該表面を加工した炭素基材である。

[0196] （比較例２）

炭素基材（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：５０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍ）の全面に、ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩（住友精化社製ザイクセンＡ）を、刷毛を用いて塗布した。次に、ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩が塗布された炭素基材を電気炉内に載置し、１１０℃に加熱した電気炉で１０分間乾燥した。その後、Ａｒ雰囲気下で、１５００℃に加熱した電気炉で１時間加熱した。そして、室温まで冷却することにより、比較例２に係る被膜構造体を得た。

[0197] 比較例２で用いたポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩は、実施例３で用いたポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0198] 一方、比較例２で用いた炭素基材は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0199] （比較例３）

比較例３は、実施例７で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0200] （比較例４）

比較例４は、実施例１０で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0201] （比較例５）

比較例５は、実施例１１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0202] （比較例６）

比較例６は、実施例１４で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0203] （比較例７）

比較例７は、実施例１で用いた炭素基材と同じものであるため、詳細な説明は省略する。

[0204] そして、実施例１～１９に係る被膜構造体、比較例１、３～７に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体について、次のような物性値を測定し、評価試験を実施した。以下、その物性値の測定方法、及び評価試験の試験方法を示す。実施例１～１０に係る被膜構造体、比較例１、３～４に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体の物性値を図１に示す。また、実施例１１～１７に係る被膜構造体、比較例５、６に係る炭素基材の物性値を図２に示す。さらに、実施例１８、１９に係る被膜構造体、及び比較例７に係る炭素基材の物性値を図３に示す。

[0205] 〈元素分析〉

必要に応じて試料を希塩酸で適度に希釈し、ＩＣＰ発光分析（アジレント・テクノロジー社製：ＡＧ－５１１０）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ０１１６：２０１４に準拠し、メタル換算の質量分率を測定した。

[0206] 〈動的光散乱法〉

実施例１～１９で用いた金属化合物含有物の粒度分布の評価は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム（大塚電子株式会社製：ＥＬＳＺ－２０００）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ　８８２８：２０１９「粒子径解析－動的光散乱法」に準拠して実施した。また、測定直前に測定対象である溶液中の埃等を除去するため、２μｍ孔径のフィルタで当該含有物を濾過し、超音波洗浄機（アズワン社製：ＶＳ－１００ＩＩＩ）にて２８ｋＨｚ、３分間の超音波処理を実施した。なお、粒子径（Ｄ５０）は、積算分布曲線の５０％積算値を示

す粒子径であるメジアン径（Ｄ５０）をいう。

[0207] 〈光透過率測定〉

実施例１～１９で用いた金属化合物含有物４ｍｌを、光路長５．０ｍｍの石英セルに入れ、実施例１～１９で用いた金属化合物含有物の波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域における光透過率は、分光光度計を用いて、上述した光透過率測定条件、又は光透過率測定条件（Ｓｉを含む）に従って、測定した。

[0208] 〈耐熱性試験〉

実施例１～１９に係る被膜構造体、比較例１、３～７に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体を、以下に示す３つの試験条件に分けて、耐熱性試験を実施した。

[0209] 〈耐熱性試験１〉

先ず、実施例１～１７に係る被膜構造体、比較例１、３～６に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体について、耐熱性試験１前の重量（以下、試験１前重量という。）をそれぞれ測定した。次に、実施例１～１７に係る被膜構造体、比較例１、３～６に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体を、管状炉内に載置し、大気雰囲気下で、加熱温度７００℃、加熱時間９０分間で焼成した。焼成した実施例１～１７に係る被膜構造体、比較例１、３～６に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体を、管状炉から取り出し、耐熱性試験１後の重量（以下、試験１後重量という。）をそれぞれ測定した。そして、実施例１～１７に係る被膜構造体、比較例１、３～６に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体について、試験１前重量と、試験１後重量とから、耐熱性試験１の重量変化（減衰率）を下記式（１）から算出した。

[0210] [数1]

$$減衰率(\%)=\frac{(試験１後重量)-(試験１前重量)}{(試験１前重量)}\times 100 \quad \cdots(1)$$

[0211] なお、実施例１～１０に係る被膜構造体、比較例１、３、４に係る炭素基

材、及び比較例２に係る被膜構造体の耐熱性試験１の試験結果を表１に示す。また、実施例１１～１７に係る被膜構造体、及び比較例６、７に係る炭素基材の耐熱性試験１の試験結果を表２に示す。

[0212] 〈耐熱性試験２〉

実施例５、６に係る被膜構造体、比較例１に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体について、耐熱性試験２前の重量（以下、試験２前重量という。）をそれぞれ測定した。次に、実施例５、６に係る被膜構造体、比較例１に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体を、管状炉内に載置し、５体積％O_2－９５体積％N_2混合ガス雰囲気下で、加熱温度７００℃、加熱時間９０分間で焼成した。焼成した実施例５～６に係る被膜構造体、比較例１に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体を、管状炉から取り出し、耐熱性試験２後の重量（以下、試験２後重量という。）をそれぞれ測定した。そして、実施例５、６に係る被膜構造体、比較例１に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体について、試験２前重量と、試験２後重量とから、耐熱性試験２の重量変化（減衰率）を下記式（２）から算出した。

[0213] [数2]

$$減衰率(\%)=\frac{(試験2後重量)-(試験2前重量)}{(試験2前重量)}\times 100 \quad \cdots(2)$$

[0214] なお、実施例５、６に係る被膜構造体、比較例１に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体の耐熱性試験２の試験結果を表３に示す。

[0215] 〈耐熱性試験３〉

先ず、実施例１８、１９に係る被膜構造体、及び比較例７に係る炭素基材について、耐熱性試験３前の重量（以下、試験３前重量という。）をそれぞれ測定した。次に、実施例１８、１９に係る被膜構造体、及び比較例７に係る炭素基材を、管状炉内に載置し、大気雰囲気下で、加熱温６００℃、加熱時間１８０分間で焼成した。焼成した実施例１８、１９に係る被膜構造体、及び比較例７に係る炭素基材を、管状炉から取り出し、耐熱性試験３後の重量（以下、試験３後重量という。）をそれぞれ測定した。そして、実施例１

８、１９に係る被膜構造体、及び比較例７に係る炭素基材について、試験３前重量と、試験３後重量とから、耐熱性試験３の重量変化（減衰率）を下記式（３）から算出した。

[0216] [数3]

$$減衰率(\%)=\frac{(試験3後重量)-(試験3前重量)}{(試験3前重量)}\times 100 \quad \cdots(3)$$

[0217] なお、実施例１８、１９に係る被膜構造体、比較例７に係る炭素基材の耐熱性試験３の試験結果を表４に示す。

[0218] [表1]

	耐熱性試験1			
	雰囲気	加熱温度	加熱時間	減衰率
実施例1	大気	700℃	90min	−10.0%
実施例2	大気	700℃	90min	−4.8%
実施例3	大気	700℃	90min	−8.3%
実施例4	大気	700℃	90min	−7.7%
実施例5	大気	700℃	90min	−9.0%
実施例6	大気	700℃	90min	−8.8%
実施例7	大気	700℃	90min	−26.1%
実施例8	大気	700℃	90min	−24.1%
実施例9	大気	700℃	90min	−19.5%
実施例10	大気	700℃	90min	−4.0%
比較例1	大気	700℃	90min	−15.8%
比較例2	大気	700℃	90min	−17.1%
比較例3	大気	700℃	90min	−27.9%
比較例4	大気	700℃	90min	−9.9%

[0219]

[表2]

	耐熱性試験1			
	雰囲気	加熱温度	加熱時間	減衰率
実施例11	大気	700℃	90min	−72.5%
実施例12	大気	700℃	90min	−76.7%
実施例13	大気	700℃	90min	−71.0%
実施例14	大気	700℃	90min	−57.9%
実施例15	大気	700℃	90min	−29.4%
実施例16	大気	700℃	90min	−39.5%
実施例17	大気	700℃	90min	−62.3%
比較例5	大気	700℃	90min	−86.3%
比較例6	大気	700℃	90min	−99.7%

[0220] [表3]

	耐熱性試験2			
	雰囲気	加熱温度	加熱時間	減衰率
実施例5	5%O_2−95%N_2混合ガス	700℃	90min	−1.8%
実施例6	5%O_2−95%N_2混合ガス	700℃	90min	−0.3%
比較例1	5%O_2−95%N_2混合ガス	700℃	90min	−2.7%
比較例2	5%O_2−95%N_2混合ガス	700℃	90min	−2.7%

[0221] [表4]

	耐熱性試験3			
	雰囲気	加熱温度	加熱時間	減衰率
実施例18	大気	600℃	180min	−31.5%
実施例19	大気	600℃	180min	−31.8%
比較例7	大気	600℃	180min	−35.3%

[0222] 実施例１～１７に係る被膜構造体は、炭素基材上に金属化合物含有物を塗布し、金属化合物含有物が塗布された炭素基材を加熱することにより、炭素基材上に、均一な金属－炭素複合体被膜を有する。

[0223] 実施例１８、１９に係る被膜構造体は、炭素基材を金属化合物含有物に浸漬させ、浸漬させた炭素基材を加熱することにより、炭素基材上に、均一な金属－炭素複合体被膜を有する。

[0224] 実施例１～６に係る被膜構造体は耐熱性試験１の減衰率が１０％以下であったことから、炭素基材の酸化による重量減損が見られず、炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜により、炭素基材の耐熱性を向上することができた。一方、比較例１に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体の耐熱性試験１の減衰率は１５．８％、１７．１％であった

[0225] 実施例７～９に係る被膜構造体は耐熱性試験１の減衰率は、比較例３に係る炭素基材の耐熱性試験１の減衰率と比べて、僅かであるが減少した。また、実施例１０に係る被膜構造体は耐熱性試験１の減衰率は、比較例４に係る炭素基材の耐熱性試験１の減衰率の半分以下に減少した。

[0226] 実施例１１～１３に係る被膜構造体は耐熱性試験１の減衰率は、比較例５に係る炭素基材の耐熱性試験１の減衰率と比べて、減少した。また、実施例１４～１７に係る被膜構造体は耐熱性試験１の減衰率は、比較例６に係る炭素基材の耐熱性試験１の減衰率と比べて、大きく減少した。

[0227] また、実施例５～６に係る被膜構造体は耐熱性試験２の減衰率が２％以下であったことから、炭素基材の酸化による重量減損が見られず、炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜により、炭素基材の耐熱性を向上することができた。一方、比較例１に係る炭素基材、及び比較例２に係る被膜構造体の耐熱性試験２の減衰率は２．７％、２．７％であった。

[0228] 実施例１８、１９に係る被膜構造体は耐熱性試験３の減衰率、比較例７に係る炭素基材の耐熱性試験３の減衰率と比べて、僅かであるが減少した。

[0229] 上述した耐熱性試験１～３の結果から、金属－炭素複合体被膜に含まれる金属元素の種類や、炭素基材のサイズや種類によらず、炭素基材上に形成された金属－炭素複合体被膜により、炭素基材の耐熱性を向上することができた。

[0230] 本明細書開示の発明は、各発明や実施形態の構成の他に、適用可能な範囲で、これらの部分的な構成を本明細書開示の他の構成に変更して特定したもの、或いはこれらの構成に本明細書開示の他の構成を付加して特定したもの、或いはこれらの部分的な構成を部分的な作用効果が得られる限度で削除し

て特定した上位概念化したものを含む。

産業上の利用可能性

[0231] 本発明に係る被膜構造体の製造方法は、基材のサイズ・形状を問わず、炭素基材上に均一な金属－炭素複合体被膜を形成することができるため、被膜構造体の製造方法として好適である。具体的には、本発明に係る被膜構造体の製造方法は、炭素基材上に均一な金属－炭素複合体被膜を形成することができることから、耐熱性や耐反応性を向上させ、炭素基材の寿命を延ばすことにより、廃棄物を減らすことができ、廃棄物の処分におけるエネルギーコストも削減することが可能となる。さらに、本発明に係る被膜構造体の製造方法は、炭素基材上に金属化合物含有物を塗布し、また炭素基材に金属化合物含有物を浸漬し、加熱することにより、炭素基材上に均一な金属－炭素複合体被膜を形成することができることから、エネルギーコストを削減することが可能となる。また、本発明に係る被膜構造体は、基材のサイズ・形状を問わず、炭素基材上に均一な金属－炭素複合体被膜が形成されているため、被膜構造体として好適である。具体的には、本発明に係る被膜構造体は、炭素基材上に均一な金属－炭素複合体被膜を有することから、耐熱性や耐反応性を向上させ、炭素基材の寿命を延ばすことにより、廃棄物を減らすことができ、廃棄物の処分におけるエネルギーコストも削減することが可能となる。これらの点により、天然資源の持続可能な管理及び効率的な利点、並びに脱炭素（カーボンニュートラル）化を達成することにつながる。

請求の範囲

[請求項1] 炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、

前記炭素基材上に金属化合物含有物を塗布する塗布工程と、

塗布された前記炭素基材を加熱することにより、前記炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成する加熱工程と、

を有することを特徴とする被膜構造体の製造方法。

[請求項2] 炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、

前記炭素基材を金属化合物含有物に浸漬する浸漬工程と、

浸漬させた前記炭素基材を加熱することにより、前記炭素基材上に金属－炭素複合体被膜を形成する加熱工程と、

を有することを特徴とする被膜構造体の製造方法。

[請求項3] 前記浸漬工程は、減圧下、又は真空下で、前記炭素基材に前記金属化合物含有物を含浸させることを特徴とする請求項２に記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項4] 前記塗布工程と又は前記浸漬工程と、前記加熱工程との間に、さらに乾燥工程を含むことを特徴とする請求項１～３の何れか１つに記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項5] 前記金属化合物含有物が、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素の化合物を含むことを特徴とする請求項１～３の何れか１つ記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項6] 前記金属化合物含有物中のＴｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｚｒ、Ｓｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素の化合物の含有量が、メタル換算で、０質量％超３５質量％以下であることを特徴とする請求項５に記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項7] 前記金属化合物含有物が、Ｔａ化合物を含むことを特徴とする請求

項５に記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項8] 前記金属化合物含有物が、波長５００ｎｍ～７００ｎｍ領域の光透過率の最大値が７０％Ｔ以上であることを特徴とする請求項１～３の何れか１つ記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項9] 前記金属化合物含有物が、動的光散乱法における前記金属化合物含有物中の粒子の粒子径（Ｄ５０）が３０００ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１～３の何れか１つ記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項10] 前記金属化合物含有物が、ｐＨ６．５以上１３．５以下であることを特徴とする請求項１～３の何れか１つ記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項11] 前記加熱工程は、加熱温度が１０００℃以上３５００℃以下であり、加熱時間が０．５時間以上２時間以下であることを特徴とする請求項１～３の何れか１つに記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項12] 前記加熱工程は、加熱温度が１４００℃以上２０００℃以下であることを特徴とする請求項１１に記載の被膜構造体の製造方法。

[請求項13] 炭素基材上に、金属－炭素複合体被膜が形成された被膜構造体であって、

前記金属－炭素複合体被膜は、金属化合物含有物が塗布、又は含浸された前記炭素基材を加熱することにより、形成されたことを特徴とする被膜構造体。

[請求項14] 炭素基材上に形成される金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物であって、

前記炭素基材と反応し、金属－炭素複合体被膜を形成することを特徴とする金属－炭素複合体被膜用の金属化合物含有物。

[図1]

	基材			金属化合物含有物						塗布回数
	基材種	種類	サイズ	金属種	溶液種	酸化物換算濃度	メタル換算濃度	樹脂種	樹脂含有量	
実施例1	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	18%	14.3%	–	–	1回
実施例2	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	18%	14.3%	–	–	3回
実施例3	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸水溶液	5%	4.1%	ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩	0.025質量%	1回
実施例4	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸水溶液	5%	4.1%	ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩	0.025質量%	3回
実施例5	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸化合物含有液	5%	4.1%	–	–	1回
実施例6	炭素	押出材	50×50×3mm	Ta	タンタル酸化合物含有液	5%	4.1%	ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩	0.025質量%	1回
実施例7	炭素	押出材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	1%	0.8%	–	–	1回
実施例8	炭素	押出材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	5%	4.1%	–	–	1回
実施例9	炭素	押出材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	20%	16.4%	–	–	1回
実施例10	炭素	CIP材	25×25×3mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	20%	16.4%	–	–	1回
比較例1	炭素	押出材	50×50×3mm	–	–	–	–	–	–	–
比較例2	炭素	押出材	50×50×3mm	–	–	–	–	ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩	0.025質量%	–
比較例3	炭素	押出材	25×25×3mm	–	–	–	–	–	–	–
比較例4	炭素	CIP材	25×25×3mm	–	–	–	–	–	–	–

[図2]

	基材			金属化合物含有物					塗布回数
	基材種	種類	サイズ	金属種	溶液種	酸化物換算濃度	メタル換算濃度	樹脂種	樹脂含有量	
実施例11	炭素	断熱材	25×25×10mm	Ta	タンタル酸水溶液	1%	0.8%	ポリオレフィン系ポリマー系共重合物中和塩	0.025質量%	1回
実施例12	炭素	断熱材	25×25×10mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	1%	0.8%	界面活性剤	0.025質量%	1回
実施例13	炭素	断熱材	25×25×10mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	5%	4.1%	界面活性剤	0.025質量%	1回
実施例14	炭素	クロス	50×50mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	5%	4.1%	界面活性剤	0.025質量%	1回
実施例15	炭素	クロス	50×50mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	5%	4.1%	-	-	1回
実施例16	炭素	クロス	50×50mm	Ta	ペルオキソクエン酸タンタル溶液	20%	16.4%	-	-	1回
実施例17	炭素	クロス	50×50mm	Ta,Nb,Ti,Zr,Hf,Si	混合液	Ta,Nb,Ti,Zr:各1% Hf,Si:各0.2%	Ta:0.8%,Nb:0.7%,Ti:0.6%, Zr:0.7%,Hf:0.2%,Si:0.1%	-	-	1回
比較例5	炭素	断熱材	25×25×10mm	-	-	-		-	-	-
比較例6	炭素	クロス	50×50mm	-	-	-		-	-	-

[図3]

	基材			金属化合物含有物					塗布方法
	基材種	種類	サイズ	金属種	溶液種	酸化物換算濃度	メタル換算濃度	樹脂種	樹脂含有量(質量%)	
実施例18	炭素	押出材	50×50×3mm	Zr	ジルコニウム酸水溶液	8%	5.9%	–	–	真空含浸
実施例19	炭素	押出材	50×50×3mm	Ti	チタン酸水溶液	8%	4.8%	–	–	真空含浸
比較例7	炭素	押出材	50×50×3mm	–	–	–	–	–	–	–

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/52(2006.01)i; ***B32B 9/00***(2006.01)i; ***B32B 9/04***(2006.01)i; ***C01B 32/914***(2017.01)i; ***C04B 41/87***(2006.01)i
FI: C04B35/52; B32B9/00 A; B32B9/04; C01B32/914; C04B41/87 S

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)

C04B35/52; B32B9/00; B32B9/04; C01B32/914; C04B41/87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 52-6714 A (DIRECTOR OF INSTITUTE FOR MATERIALS RESEARCH, TOHOKU UNIVERSITY) 19 January 1977 (1977-01-19) claims, page 1, left column, line 12 to right column, line 10, and page 5, lower left column, line 2 to page 8, lower right column, line 3	1-6, 8-14
A		7
X	JP 2017-75075 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 20 April 2017 (2017-04-20) claim 5, paragraphs [0001], [0009]-[0080]	1-13
X	WO 2017/082147 A1 (NIPPON CARBON CO., LTD.) 18 May 2017 (2017-05-18) claims 1, 3-7, paragraphs [0001], [0014]-[0059]	1-6, 8-13

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 August 2024	**03 September 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023628

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 52-6714 A	19 January 1977	(Family: none)	
JP 2017-75075 A	20 April 2017	(Family: none)	
WO 2017/082147 A1	18 May 2017	US 2018/0327322 A1 claims 1, 3-7, paragraphs [0001], [0023]-[0093]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023628

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/52(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 9/04(2006.01)i; C01B 32/914(2017.01)i; C04B 41/87(2006.01)i
FI: C04B35/52; B32B9/00 A; B32B9/04; C01B32/914; C04B41/87 S

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））

C04B35/52; B32B9/00; B32B9/04; C01B32/914; C04B41/87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 52-6714 A (東北大学金属材料研究所長) 19.01.1977 (1977-01-19) 特許請求の範囲,第1頁左欄第12行目-右欄第10行目,第5頁左下欄第2行目-第8頁右下欄第3行目	1-6,8-14
A		7
X	JP 2017-75075 A (株式会社豊田中央研究所) 20.04.2017 (2017-04-20) 請求項5, [0001], [0009]-[0080]	1-13
X	WO 2017/082147 A1 (日本カーボン株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) 請求項1,3-7, [0001], [0014]-[0059]	1-6,8-13

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
09.08.2024	03.09.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

末松　佳記 4G 3443

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/023628

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 52-6714 A	19.01.1977	（ファミリーなし）	
JP 2017-75075 A	20.04.2017	（ファミリーなし）	
WO 2017/082147 A1	18.05.2017	US 2018/0327322 A1 請求項1,3-7, [0001], [0023]-[0093]	