

(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
2024年2月8日(08.02.2024)



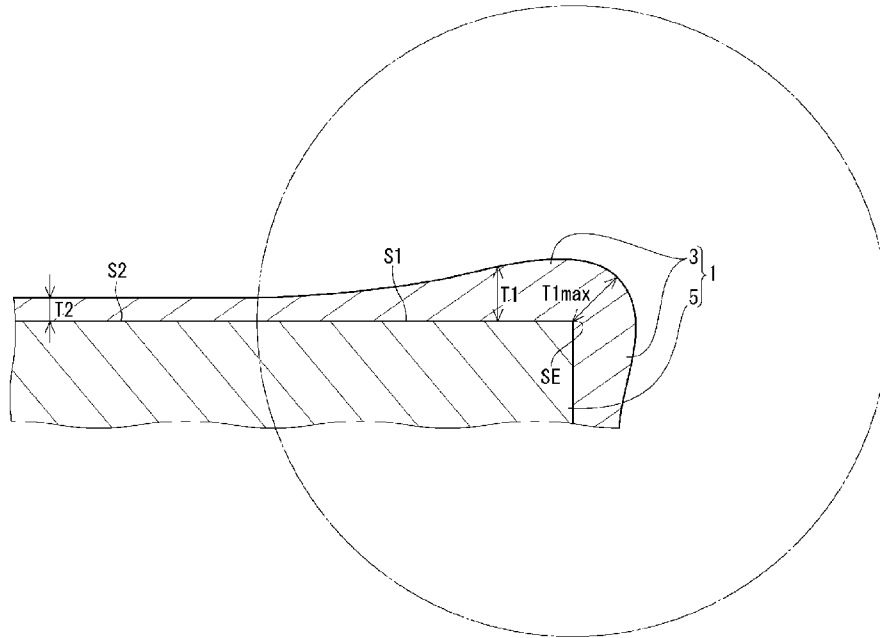
(10) 国際公開番号

WO 2024/029363 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 9/08 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026615
- (22) 国際出願日: 2023年7月20日(20.07.2023)
- (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 2022-125323 2022年8月5日(05.08.2022) JP
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NITERRA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 村田 朋来 (MURATA Tomoki); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人グランドム特許事務所 (GRANDOM PATENT LAW FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目4番1号 広小路栄ビルディング3階 Aichi (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, 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,

(54) Title: COATED BASE MATERIAL

(54) 発明の名称: 被覆基材



(57) Abstract: The present invention provides a novel coated base material which is applicable to various fields, while being able to be mass produced. A coated base material (1) according to the present invention is obtained by covering a base material (5) with a coating film (3). The thickness of the coating film (3) is not less than 1 nm but less than 800 nm. The total elemental percentage of metal elements and oxygen (O) in the coating film (3) is 70 atom% or more as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. The coating film (3) has a relative density of 90% or more. This coated

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))

base material (1) satisfies at least one of the condition (1) and the condition (2) described below. Condition (1): The maximum thickness of the coating film (3) formed on an edge region of the surface of the base material (5) is larger than the thickness of the coating film (3) formed on an inner region of the surface, the inner region being inside the edge region. Condition (2): The maximum thickness of the coating film (3) formed on a region of the surface of the base material (5), the region having a projection, is larger than the thickness of the coating film (3) formed on another region of the surface, the another region having no projection.

(57) 要約 : 種々の分野に適用可能で、量産可能な新規な被覆基材を提供する。被覆基材 (1) は、皮膜 (3) によって基材 (5) が被覆されてなる。皮膜 (3) の厚みは、1 nm 以上 800 nm 未満である。皮膜 (3) を X 線光電子分光法で測定した際に、金属元素及び O (酸素) の合計の元素百分率が 70 at m % 以上である。皮膜 (3) の相対密度は、90 % 以上である。被覆基材 (1) は、下記条件 (1) 及び条件 (2) の少なくとも一つを満たす。条件 (1) : 基材 (5) の表面の縁部領域上に形成された皮膜 (3) の最大厚みは、表面の縁部領域よりも内側の内側領域上に形成された皮膜 (3) の厚みよりも大きい。条件 (2) : 基材 (5) の表面の凸状部存在領域上に形成された皮膜 (3) の最大厚みは、表面の凸状部非存在領域上に形成された皮膜 (3) の厚みよりも大きい。

明 細 書

発明の名称：被覆基材

技術分野

[0001] 本開示は、被覆基材に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1-4には、金属酸化物皮膜を備えた被覆基材が開示されている。特許文献1-4では、湿式成膜法が採用されている。他方、複雑な基材形状に合わせた厚みの制御をするために乾式成膜法（ドライプロセス）が採用される場合もあった。

種々の分野へ適用及び量産性を考慮すると、従来の被覆基材は必ずしも十分でなく、新規な被覆基材の開発が切望されていた。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2011-32521号公報
特許文献2：特開2009-147192号公報
特許文献3：特開2015-93821号公報
特許文献4：特開平9-202606号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、種々の分野に適用可能で、量産可能な新規な被覆基材を提供することを目的とする。本開示は、以下の形態として実現することが可能である。

課題を解決するための手段

[0005] [1]

皮膜によって基材が被覆されてなり、
前記皮膜の厚みは、1nm以上800nm未満であり、
前記皮膜をX線光電子分光法で測定した際に、金属元素及びO（酸素）の

合計の元素百分率が 70 at m%以上であり、

前記皮膜の相対密度は、90%以上であり、

下記条件（1）及び条件（2）の少なくとも一つを満たす、被覆基材。

条件（1）：前記基材の表面の縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記表面の前記縁部領域よりも内側の内側領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも大きい。

条件（2）：前記基材の前記表面の凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記表面の凸状部非存在領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも大きい。

[2]

前記基材で前記皮膜が形成されている部位は、導電性を有する、[1]に記載の被覆基材。

[3]

前記皮膜をX線光電子分光法で測定した際に、C（炭素）の元素百分率が0.1 at m%以上20 at m%未満である、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

[4]

前記皮膜は、非晶質である、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

[5]

前記条件（1）において、前記縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記内側領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも10%以上大きい、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

[6]

前記条件（2）において、前記凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記凸状部非存在領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも10%以上大きい、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

[7]

前記条件（1）において、前記皮膜の厚みは、前記縁部領域上に形成され

た前記皮膜の最大厚みの部位から前記内側領域に向かうにつれて減少している、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

[8]

前記条件(2)において、前記皮膜の厚みは、前記凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みの部位から前記凸状部非存在領域に向かうにつれて減少している、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

[9]

前記金属元素は、Al(アルミニウム)、Ti(チタン)、Mo(モリブデン)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Zr(ジルコニウム)、V(バナジウム)、W(タングステン)、Ta(タンタル)、Nb(ニオブ)、及びSn(スズ)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上である、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、種々の分野に適用可能で、量産可能な新規な被覆基材が提供される。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]被覆基材の断面の模式図である。

[図2]被覆基材の断面の模式図である。

[図3]成膜装置の模式図である。

[図4]電析時間と析出重量(析出質量)との関係を示すグラフである。

[図5]サンプルの試作数と、浴液のアルミニウム元素の濃度の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示を詳しく説明する。尚、本明細書において、数値範囲について「-」を用いた記載では、特に断りがない限り、下限値及び上限値を含むものとする。例えば、「10-20」という記載では、下限値である「10」、上限値である「20」のいずれも含むものとする。すなわち、「10-

20」は、「10以上20以下」と同じ意味である。また、本明細書において、各数値範囲の上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。

[0009] 1. 被覆基材1

被覆基材1は、皮膜3によって基材5が被覆されてなる。皮膜3の厚みTは、1nm以上800nm未満である。皮膜3をX線光電子分光法で測定した際に、金属元素及びO（酸素）の合計の元素百分率が70atm%以上である。皮膜3の相対密度は、90%以上である。被覆基材1は、下記条件（1）及び条件（2）の少なくとも一つを満たす。条件（1）及び条件（2）の少なくとも一つを満たすことによって、被覆基材1の機能性が高められる。

条件（1）：基材5の表面Sの縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚みT1maxは、表面Sの縁部領域S1よりも内側の内側領域S2上に形成された皮膜3の厚みT2よりも大きい。

条件（2）：基材5の表面Sの凸状部存在領域S3上に形成された皮膜3の最大厚みT3maxは、表面Sの凸状部非存在領域S4上に形成された皮膜3の厚みT4よりも大きい。

[0010] 図1には、被覆基材1の一例の断面の模式図を示している。この図1では、基材5の一面側に皮膜3が形成された例を示すが、両面に皮膜3が形成されていてもよい。

図2には、被覆基材1の他例の断面の模式図を示している。この図2では、基材5の一面側に皮膜3が形成された例を示すが、両面に皮膜3が形成されていてもよい。

[0011] （1）基材5

基材5は、特に限定されない。皮膜3の基材5への密着性を高めるために、基材5の少なくとも皮膜3によって被覆される部位（領域）は、導電性を有して負極7（陰極）となり得る材質で構成されることが好ましい。基材5の皮膜3によって被覆される部位が導電性を有して負極7（陰極）となることで、この部位に、後述の製造方法によって、皮膜3を容易に形成できる。

基材5の表面部が、導電性を有して負極7となり得る材質で構成されてもよい。基材5全体が負極7となり得る材質から構成されてもよい。負極7となり得る材質として、例えば、鉄系合金、カーボンが好適に用いられる。鉄系合金は、例えば、Fe-Ni-Cr系合金（ステンレス）、Fe-Ni系合金（パーマロイ）、Fe-Si系合金（ケイ素鉄）、Fe-Si-Al系合金（センダスト）、Fe-Ni-Mo（スーパーマロイ）、Fe-Co系合金（パーメンジュール）、及びFe-C-B系合金（アモルファス）から選択される1種又は2種以上が好適に例示される。

[0012] (2) 皮膜3

(2.1) 厚みT

皮膜3の厚みTは、皮膜3の表面上の点から、基材5の表面Sまでの最短距離である。皮膜3の厚みTは、皮膜3の材質に応じた機能を発現させる観点から、1nm以上であり、10nm以上が好ましく、50nm以上がより好ましい。他方、皮膜3中に発生する応力に耐えて、基材5との密着性を担保する観点から、800nm未満であり、500nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましい。これらの観点から、皮膜3の厚みTは、1nm以上800nm未満であり、10nm以上500nm以下が好ましく、50nm以上200nm以下がより好ましい。尚、皮膜3の厚みTが一定でない場合には、皮膜3の少なくとも一部の厚みTが上述の範囲であれば、厚みTの要件を充足する。皮膜3の厚みはFIB-SEM観察によって求めることができる。

[0013] (2.2) 皮膜3の厚みTに関する条件(1)

条件(1)は、基材5の表面Sの縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} は、表面Sの縁部領域S1よりも内側の内側領域S2上に形成された皮膜3の厚み T_2 よりも大きいという条件である。縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} は、縁部領域S1上に形成された皮膜3の厚み T_1 の最大値である。

縁部領域S1は、表面Sの縁部であれば特に限定されない。縁部領域S1

は、例えば、断面図において、基材5の表面Sの端部SEを中心として半径5mm以内の領域である。図1の例では、縁部領域S1は、一点鎖線で囲まれた領域である。図1の例では、最大厚み $T1_{max}$ は、端部SEにおける厚み $T1$ である。

最大厚み $T1_{max}$ は、特に限定されない。最大厚み $T1_{max}$ は、例えば10nm以上1000nm以下が好ましく、50nm以上800nm以下がより好ましく、100nm以上500nm以下が更に好ましい。

厚み $T2$ は、最大厚み $T1_{max}$ よりも小さければ特に限定されない。厚み $T2$ は、例えば1nm以上800nm以下が好ましく、10nm以上500nm以下がより好ましく、50nm以上200nm以下が更に好ましい。

条件(1)において、縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み $T1_{max}$ は、被覆基材1の機能性を高める観点から、内側領域S2上に形成された皮膜3の厚み $T2$ よりも10%以上大きいことが好ましく、20%以上大きいことがより好ましく、30%以上大きいことが更に好ましい。厚み $T2$ が均一でない場合には、内側領域S2上の少なくとも一部における厚み $T2$ の値を用いて、最大厚み $T1_{max}$ が厚み $T2$ よりも所定の%以上大きくなっていれば、この関係を満たしていることになる。最大厚み $T1_{max}$ の厚み $T2$ に対する比率の上限値は限定されないが、条件(1)において、最大厚み $T1_{max}$ は、厚み $T2$ の400%以下であることが好ましい。

条件(1)において、皮膜3の厚み T は、縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み $T1_{max}$ の部位から内側領域S2に向かうにつれて減少していることが好ましい。尚、最大厚み $T1_{max}$ の10%以下の凹凸は考慮しないものとする。この構造によって、基材5の界面に生じる残留応力の影響を広域で緩和できる。

尚、皮膜3の厚み T に関する条件(1)は、被覆基材1について、基材5の表面Sに対して垂直な方向の断面をFIB-SEM観察することで行う。

[0014] (2. 3) 皮膜3の厚み T に関する条件(2)

条件(2)は、基材5の表面Sの凸状部存在領域S3上に形成された皮膜

3の最大厚み T_{3max} は、表面Sの凸状部非存在領域S4上に形成された皮膜3の厚み T_4 よりも大きいという条件である。凸状部存在領域S3上に形成された皮膜3の最大厚み T_{3max} は、凸状部存在領域S3上に形成された皮膜3の厚み T_3 の最大値である。凸状部12の形状、大きさ、個数は特に限定されない。尚、凸状部12が複数存在する場合には、1つの凸状部12に関わる凸状部存在領域S3上に形成された皮膜3と、これに隣接する凸状部非存在領域S4上に形成された皮膜3において条件(2)が満たされていれば、皮膜3の厚み T に関する条件(2)は満たされることになる。凸状部12は、例えば、山形、突状、針状、柱状であってもよい。凸状部12の最大高さ h は、特に限定されないが、例えば100nm以上10mm以下が好ましく、500nm以上5mm以下がより好ましく、1000nm以上2mm以下が更に好ましい。凸状部12の最大高さ h は、凸状部非存在領域S4における基材5の表面Sを基準とした高さを意味する。基材5の垂直上方から視たときの凸状部12の占有面積は、特に限定されないが、例えば10 μm^2 以上100 mm^2 以下が好ましく、100 μm^2 以上10 mm^2 以下がより好ましく、500 μm^2 以上1 mm^2 以下が更に好ましい。

最大厚み T_{3max} は、特に限定されない。最大厚み T_{3max} は、例えば10nm以上1000nm以下が好ましく、50nm以上800nm以下がより好ましく、100nm以上500nm以下が更に好ましい。

厚み T_4 は、最大厚み T_{3max} よりも小さければ特に限定されない。厚み T_4 は、例えば1nm以上800nm以下が好ましく、10nm以上500nm以下がより好ましく、50nm以上200nm以下が更に好ましい。

条件(2)において、凸状部存在領域S3上に形成された皮膜3の最大厚み T_{3max} は、被覆基材1の機能性を高める観点から、凸状部非存在領域S4上に形成された皮膜3の厚み T_4 よりも10%以上大きいことが好ましく、20%以上大きいことがより好ましく、30%以上大きいことが更に好ましい。厚み T_4 が均一でない場合には、凸状部非存在領域S4上の少なくとも一部における厚み T_4 の値を用いて、最大厚み T_{3max} が厚み T_4 よ

りも所定の%以上大きくなっていけば、この関係を満たしていることになる。最大厚み T_{3max} の厚み T_4 に対する比率の上限値は限定されないが、条件(2)において、最大厚み T_{3max} は、厚み T_4 の400%以下であることが好ましい。

条件(2)において、皮膜3の厚み T は、凸状部存在領域 S_3 上に形成された皮膜3の最大厚み T_{3max} の部位から凸状部非存在領域 S_4 に向かうにつれて減少していることが好ましい。尚、最大厚み T_{3max} の10%以下の凹凸は考慮しないものとする。この構造によって、基材5の界面に生じる残留応力の影響を広域で緩和できる。

尚、皮膜3の厚み T に関する条件(2)は、被覆基材1について、基材5の表面 S に対して垂直な方向の断面をFIB-SEM観察することで行う。

[0015] (2.4) C(炭素)の元素百分率

皮膜3をX線光電子分光法(XPS法)で測定した際のC(炭素)の元素百分率は、皮膜3における結晶粒成長を抑制し、皮膜3の性質を安定化する観点から、0.1atm%以上であり、0.5atm%以上が好ましく、1atm%以上がより好ましい。他方、皮膜3を無機皮膜として十分に機能させる観点から、20atm%未満であり、15atm%以下が好ましく、10atm%以下がより好ましい。これらの観点から、C(炭素)の元素百分率は、は、0.1atm%以上20atm%未満であり、0.5atm%以上15atm%以下が好ましく、1atm%以上10atm%以下がより好ましい。尚、皮膜3の組成が一定でない場合には、皮膜3の少なくとも一部の組成が上述の範囲であれば、C(炭素)の元素百分率の要件を充足する。

X線光電子分光法による組成分析は、X線光電子分光分析装置を用いて行うことができる。測定条件として、X線源をアルミニウム金属のKアルファ線、ビーム径を100 μ m、分析する面に対するX線入射角度を45°とし、断面を走査することによって測定することができる。

[0016] (2.5) 金属元素及びO(酸素)の合計の元素百分率

皮膜3をX線光電子分光法(XPS法)で測定した際の金属元素及びO(

酸素)の合計の元素百分率は、皮膜3を無機皮膜として十分に機能させる観点から、70atm%以上であり、80atm%以上が好ましく、90atm%以上がより好ましい。尚、金属元素及びO(酸素)の合計の元素百分率の上限は、100atm%から、C(炭素)の元素百分率(atm%)を引いた値となる。皮膜3の組成が一定でない場合には、皮膜3の少なくとも一部の組成が上述の範囲であれば、金属元素及びO(酸素)の合計の元素百分率の要件を充足する。

[0017] (2.6) 皮膜3の相対密度

皮膜3の相対密度は、皮膜3の機能を十分に発揮させる観点から、90%以上であり、95%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。皮膜3の相対密度は、100%であってもよい。

皮膜3の相対密度は、次の方法により求められる。皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像を取得する。縦300nm、横1000nmの視野で気孔の面積を測定する。下記(1)式から相対密度(%)を求める。10箇所(10箇所)の視野の相対密度の平均値が皮膜3の相対密度である。尚、皮膜3の厚さが縦300nmよりも小さい場合、皮膜3の厚さに合わせた視野で測定を行うものとする。

$$\text{相対密度 (\%)} = \{ (S1 - S2) / S1 \} \times 100 \quad (1)$$

(式中S1は縦300nm×横1000nmの視野の面積(nm²)で、S2は縦300nm×横1000nmの視野内における気孔の合計面積(nm²)である)

[0018] (2.7) 非晶質

皮膜3は、非晶質であることが好ましい。非晶質であることの確認は、TEM像を用いて行うことができる。皮膜3が非晶質であることによって、結晶粒の脱落がないことや、均一な膜成長による最表面の平滑化等の特有の機能性の発現が期待できる。

[0019] (2.8) C-H結合、C=O結合、C-O結合のうち少なくとも1種類の構造を有する化合物

皮膜3には、C-H結合、C=O結合、C-O結合のうち少なくとも1種類の構造を有する化合物が含有されていることが好ましい。C-H、C=O、C-O結合のうち少なくとも1種類の構造を有する化合物は、C単体（カーボン）よりも低温で揮発し、皮膜3の収縮を誘発するから、皮膜3の緻密性が向上すると推測される。

また、皮膜3に、C-H結合、C=O結合、C-O結合のうち少なくとも1種類の構造を有する化合物が残留することで、皮膜3の柔軟性が保持され、皮膜3の基材5への密着性も向上すると推測される。

[0020] (2. 9) ハロゲン元素

皮膜3をX線光電子分光法で測定した際に、ハロゲン元素の元素百分率が0.1atm%以上であることが好ましく、0.3atm%以上であることがより好ましく、0.5atm%以上であることが更に好ましい。ハロゲン元素の元素百分率の上限値は、3atm%以下である。

皮膜3中にハロゲン元素が微量に含まれることで、基材5の表面Sに存在した酸化被膜がハロゲン元素の作用によって除去されて、皮膜3と基材5が直に接する構造となり、結果的に基材5と皮膜3との密着性が担保されることが考えられる。

[0021] (2. 10) 金属元素

金属元素は、特に限定されない。皮膜3を基材5の良質な保護膜として機能させる観点から、金属元素は、Al（アルミニウム）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Zr（ジルコニウム）、V（バナジウム）、W（タングステン）、Ta（タンタル）、Nb（ニオブ）、及びSn（スズ）からなる群より選ばれた少なくとも1種以上であることが好ましい。

[0022] 2. 被覆基材1の製造方法

本開示の被覆基材1の製造方法は、特に限定されない。

以下、好ましい製造方法について説明する（図3参照）。好ましい製造方

法は、有機溶剤を溶媒とした浴液 2 を用いた被覆基材 1 の製造方法である。浴液 2 は、水分含有量が 1 質量%未満であり、少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有し、かつ少なくとも 1 種類以上のハロゲン元素を含有する。基材 5 を浴液 2 中に浸漬した状態で、電圧印加することで負極 7 側（陰極側）の基材 5 上に皮膜 3 を形成する。本開示の製造方法では、負極 7 側に電析することで正極 6 側（陽極側）に電析するよりも基材 5 の酸化を抑制できる。

[0023] (1) 浴液 2

浴液 2 は、有機溶剤を溶媒としている。

(1. 1) 水分含有率

皮膜 3 の均質性を担保し、基材 5 の酸化を抑制する観点から、浴液 2 の水分含有率は、1 質量%未満とされている。水分含有率は、0.5 質量%未満が好ましく、0.1 質量%未満がより好ましい。水分含有率は、0 質量%であってもよい。浴液 2 の水分含有率は GC-MS 分析によって求めることができる。

[0024] (1. 2) 金属元素

浴液 2 は、少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有している。金属元素は、特に限定されない。皮膜 3 を基材 5 の良質な保護膜として機能させる観点から、金属元素は、Al（アルミニウム）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Zr（ジルコニウム）、V（バナジウム）、W（タングステン）、Ta（タンタル）、Nb（ニオブ）、及び Sn（スズ）からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上であることが好ましい。本開示の製造方法では、浴液 2 中の金属元素に依存した皮膜 3 である酸化物膜が形成される。

浴液 2 に、含有される金属元素は、正極 6（陽極）の溶出により浴液 2 中に供給されていてもよい。金属元素が正極 6 から浴液 2 中に溶出する場合には、成膜速度の管理が容易となる他、複数の基材 5 への連続かつ安定した成膜が可能となる。正極 6 の溶出により金属元素を浴液 2 に供給する場合には

、正極6はAlの電極、Tiの電極、及びMoの電極より選ばれた少なくとも1種以上の電極が用いられることが好ましい。

浴液2中の金属元素は、金属アルコキシド及び／又は無機金属化合物から供給されてもよい。金属元素が金属アルコキシド及び／又は無機金属化合物の溶解により供給される場合には、正極6（陽極）を溶出させて供給することが困難な元素にも対応できる。また、この場合には、複数の金属元素を複合して組成比率を制御した皮膜形成が可能となる。

金属アルコキシドとしては、例えば、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、モリブデンアルコキシド等が例示される。

アルミニウムアルコキシドとしては、例えば、アルミニウムトリアルコキシドが挙げられる。アルミニウムトリアルコキシドとしては、例えば、アルミニウムトリプロポキシド（例えば、アルミニウムトリスプロポキシド、アルミニウムトリ*n*-プロポキシド）、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリブトキシド（例えば、アルミニウムトリ*sec*-ブトキシド、アルミニウムトリ*n*-ブトキシド）等が挙げられる。

チタンアルコキシドとしては、例えば、チタントリアルコキシド、チタンテトラアルコキシドなどが挙げられ、好ましくは、チタンテトラアルコキシドが挙げられる。チタンテトラアルコキシドとしては、例えば、チタンテトラプロポキシド（例えば、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ*n*-プロポキシドなど）、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラブトキシド（例えば、チタンテトライソブトキシド、チタンテトラ*n*-ブトキシドなど）、チタンテトラペントキシド、チタンテトラヘキソキシド、チタンテトラ（2-エチルヘキソキシド）等が挙げられる。

無機金属化合物としては、例えば、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化チタン等が例示される。

浴液2中の金属元素が、金属アルコキシド及び／又は無機金属化合物から供給される場合には、浴液2における金属元素の濃度は、特に限定されない。この場合には、浴液2における金属元素の濃度は、良好な皮膜3を形成す

る観点から、1 ppm以上100 ppm以下であることが好ましく、3 ppm以上10 ppm以下がより好ましく、4 ppm以上6 ppm以下が更に好ましい。尚、「ppm」は、「百万分率」であり、「mg/L」である。また、浴液2に複数の金属元素を含む場合には、上記金属元素の濃度は、複数の金属元素の合計濃度を意味する。浴液2における金属元素の濃度は、ICP-MS分析により測定することができる。

[0025] (1. 3) ハロゲン元素

浴液2は、少なくとも1種類以上のハロゲン元素を含有している。浴液2にハロゲン元素を含有することで、皮膜形成が実用的な速度で行われ、しかも皮膜3が均質になりやすい。ハロゲン元素は、特に限定されない。有機電気化学反応を速やかに進行させ、皮膜3を基材5の良質な保護膜として機能させる観点から、ハロゲン元素は、Cl（塩素）、Br（臭素）、及びI（ヨウ素）からなる群より選ばれた少なくとも1種以上であることが好ましい。

浴液2におけるハロゲン元素の濃度は、特に限定されない。ハロゲン元素の濃度は、反応速度を適度に抑制するとともに、皮膜3の均質性や厚みTの制御に優位で、皮膜3の剥離を抑制する観点から、1 ppm以上20000 ppm以下であることが好ましく、5 ppm以上2000 ppm以下がより好ましく、10 ppm以上100 ppm以下が更に好ましい。尚、「ppm」は、「百万分率」であり、「mg/L」である。浴液2におけるハロゲン元素の濃度は、建浴時のハロゲン元素添加量、もしくは浴液のICP-MS分析により求めることができる。

[0026] (1. 4) 有機溶剤

浴液2の溶媒を有機溶剤とすることで、皮膜形成中のガスの発生や基材5自体の酸化が抑制される。皮膜3が良好に形成されるという観点から、溶媒は、ケトン、及びニトリルからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含むことが好ましい。溶媒にケトン、ニトリルを含むことで、縮合反応が電極表面（陰極表面）で起こり電析が可能となると推測される。また、溶媒にケ

トンを含むことで、ハロゲンの存在下でケトエノール互変異性が生じ、浴液 2 の反応性が向上すると考えられる。

[0027] (1. 4. 1) ケトン

ケトンは、エステル結合以外のカルボニル基 ($-C(=O)-$) を有する有機溶剤であれば、特に限定されない。

ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン (MEK)、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、4-ヘプタノン、2-ヘプタノン (メチルアミルケトン)、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、フェニルアセトン、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、シクロヘキサノン (CHN)、メチルシクロヘキサノン等が挙げられる。これらの中でも、皮膜 3 が特に良好に形成されるという観点から、ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトンが好ましい。

[0028] (1. 4. 2) ニトリル

ニトリルは、構造中にニトリル基 ($-CN$) を含む有機溶剤である。ニトリルとしては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。これらの中でも、皮膜 3 が特に良好に形成されるという観点から、ニトリルとしては、アセトニトリルが好ましい。

[0029] (2) 基材 5

「基材 5」については、上記の「1. 被覆基材 1」における「(1) 基材 5」の欄の説明をそのまま適用する。

[0030] (3) 電圧印加

基材 5 を浴液 2 中に浸漬した状態で、電圧印加することで負極 7 側の基材 5 上に皮膜 3 を形成する。具体的には、浴液 2 に正極 6 と負極 7 (基材 5) とを浸漬し、両電極間に電位勾配を発生させる。

正極 6 としては、公知の導電性基板のいずれも使用できる。浴液 2 中の金属元素が、正極 6 の溶出によって供給される場合には、正極 6 は、Al の電

極、Tiの電極、及びMoの電極より選ばれた少なくとも1種以上の電極が好ましい。正極6の形状、厚さ、大きさ等は、特に限定されない。正極6は、例えば、箔状、板状、発泡状、不織布状、メッシュ状、フェルト状、エキスパンデッド状であってもよい。

正極6と負極7は、対向して配置されることが好ましい。

正極6と負極7は、直流電源に接続され、直流電源によって正極6と負極7間に電位勾配を発生させることができる。

正極6と負極7間に電位勾配を発生するためには、浴液2に正極6と負極7とを浸漬した状態で、正極6と負極7に接続されている電源によって、両電極に電圧（例えば定電圧）を印加する。

両電極間に発生させる電位勾配は、皮膜形成を実用的な速度で行う観点から、定電圧の場合には、10V以上300V以下が好ましく、20V以上100V以下がより好ましく、60V以上80V以下が更に好ましい。

電圧を印加する印加時間は、特に限定されない。印加時間は、例えば、10秒以上300秒以下が好ましく、30秒以上240秒以下がより好ましく、60秒以上180秒以下が更に好ましい。

尚、電圧は、定電圧ではなく、大きさを変化させてもよい。

[0031] (4) 皮膜形成後の処理工程

皮膜3の形成後に、熱処理及び／又は光照射によって皮膜3中のカーボン量を減少させてもよい。熱処理及び／又は光照射によって皮膜3中のカーボン量を減少させることで、無機酸化膜としての純度を制御できる。

熱処理の処理温度は、特に限定されない。カーボン量を効率的に減少させる観点から、100℃以上1000℃以下が好ましく、300℃以上800℃以下がより好ましく、500℃以上600℃以下が更に好ましい。

熱処理の処理時間は、特に限定されない。カーボン量を効率的に減少させる観点から、1分以上60分以下が好ましく、5分以上45分以下がより好ましく、10分以上30分以下が更に好ましい。

光照射における光の波長は、特に限定されない。光の波長は、カーボン量

を効率的に減少させる観点から、250 nm以上1100 nm以下が好ましく、300 nm以上800 nm以下がより好ましく、400 nm以上500 nm以下が更に好ましい。

光の照射時間は、特に限定されない。カーボン量を効率的に減少させる観点から、3秒以上120秒以下が好ましく、5秒以上60秒以下がより好ましく、10秒以上30秒以下が更に好ましい。

尚、皮膜3中のカーボン量の減少はXPS分析によって確認することができる。

[0032] 3. 本実施形態の被覆基材1の作用効果

本実施形態の被覆基材1は、被覆基材1を使用する際に、特に周辺環境と接しやすい縁部領域S1や凸状部存在領域S3の皮膜3を選択的に厚く成膜することで機能性及び／又は耐久性に優れる。

本実施形態によれば、種々の分野に適用可能で、量産可能な新規な被覆基材1が提供される。

本実施形態の被覆基材1は、高価な原料を用いることなく、又は高価な原料の使用量をごく少量にして形成できるため、コスト的に有利である。

また、本実施形態の被覆基材1は、熱処理や光照射等の後処理を必ずしも行う必要なく、皮膜3が形成されるから、基材5の材質や基材5の形状の選択肢を広げることができる。

実施例

[0033] 実施例により本開示を更に具体的に説明する。

尚、以下の説明において、XPS（X線光電子分光法）の測定条件は以下の通りである。

[測定条件]

X線ビーム径：100 μmφ

信号の取り込み角：45.0°

パスエネルギー：140 eV

Arエッチング30秒（エッチングレート：SiO₂換算で10 nm/mi

n)

[0034] 1. 金属元素が正極6の溶出により浴液2中に供給される実施例

(1) 実施例1 (溶媒: MEK、正極6: アルミニウム)

図3に示す成膜装置11を用いた。正極6としてアルミニウムワイヤを用いた。負極7としてステンレス板を用いた。負極7は、表面に皮膜3を形成する基材5である。浴液2の溶媒には、メチルエチルケトン (MEK) を用いた。浴液2には、ハロゲンとしてのヨウ素を600ppm溶解させた。

浴液2に正極6と負極7を浸漬した状態で、正極6と負極7間に80Vを3分間印加した。負極7の断面をFIB-SEM (電界放出型走査電子顕微鏡) にて観察したところ、図2に示すように、基材5の表面に700nmの皮膜3が形成されていた。XPSでArエッチングを30秒間行った後に分析したところ、この皮膜3はアルミニウム酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は5.8atm%であり、アルミニウム元素及び酸素元素の合計の元素百分率は93.9atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.1atm%未満 (測定下限) であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、次の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

皮膜3の相対密度は、次の方法により求めた。皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像を取得した。縦300nm、横1000nmの視野で気孔の面積を測定した。下記(1)式から相対密度(%)を求めた。10箇所の視野の相対密度の平均値が皮膜3の相対密度である。尚、皮膜3の厚さが縦300nmよりも小さい場合、皮膜3の厚さに合わせた視野で測定を行うものとする。

$$\text{相対密度 (\%)} = \{ (S1 - S2) / S1 \} \times 100 \quad (1)$$

(式中S1は縦300nm×横1000nmの視野の面積(nm²)で、S2は縦300nm×横1000nmの視野内における気孔の合計面積(nm²)である)

[0035] (2) 実施例2 (溶媒: アセトン、正極6: アルミニウム)

浴液2の溶媒として、アセトンを用いた。浴液2には、ハロゲンとしてのヨウ素を14ppm溶解させた。それ以外の点は、実施例1と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面に130nmの皮膜3が形成されていた。XPSで分析したところ、この皮膜3はアルミニウム酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は6.5atm%であり、アルミニウム元素及び酸素元素の合計の元素百分率は93.3atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.1atm%であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0036] (3) 実施例3 (溶媒: MEK、正極6: チタン)

正極6としてチタンワイヤを用いた。それ以外の点は、実施例1と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面に90nmの皮膜3が形成されていた。XPSで分析したところ、この皮膜3はチタン酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は24.6atm%であり、チタン元素及び酸素元素の合計の元素百分率は78.7atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.3atm%であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察され

ないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0037] (4) 実施例4 (溶媒：アセトン、正極6：チタン)

浴液2の溶媒として、アセトンを用いた。浴液2には、ハロゲンとしてのヨウ素を2400ppm溶解させた。それ以外の点は、実施例3と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面に500nmの皮膜3が形成されていた。XPSで分析したところ、この皮膜3はチタン酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は9.2atm%であり、チタン元素及び酸素元素の合計の元素百分率は83.7atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.4atm%であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0038] (5) 実施例5 (溶媒：MEK、正極6：モリブデン)

正極6としてモリブデンワイヤを用いた。それ以外の点は、実施例1と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面に160nmの皮膜3が形成されていた。XPSで分析したところ、この皮膜3はモリブデン酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は14.8atm%であり、モリブデン元素及び酸素元素の合計の元素百分率は78.7atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.1atm%未満(検出限界以下)であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察され

ないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0039] (6) 実施例6 (溶媒：アセトン、正極6：モリブデン)

浴液2の溶媒として、アセトンを用いた。浴液2には、ハロゲンとしてのヨウ素を2400ppm溶解させた。それ以外の点は、実施例5と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面に480nmの皮膜3が形成されていた。XPSで分析したところ、この皮膜3はモリブデン酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は12.7atm%であり、モリブデン元素及び酸素元素の合計の元素百分率は78.0atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.1atm%未満(検出限界以下)であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0040] (7) 実施例7 (溶媒：アセトニトリル、正極6：アルミニウム)

浴液2の溶媒として、アセトニトリルを用いた。浴液2には、ハロゲンとしてのヨウ素を2400ppm溶解させた。それ以外の点は、実施例1と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面に140nmの皮膜3が形成されていた。XPSで分析したところ、この皮膜3はアルミニウム酸化物であることが分かった。皮膜3には、浴液2には存在しない酸素が存在していた。これは、浴液2に含有されていた水、又は大気中から吸湿した水に由来する酸素であると推定される。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は9.8atm%であり、アルミニウム元素及び酸素元素の合計の元素百分率は90.1atm%であっ

た。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.1atm%であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0041] (8) 実施例1-7における皮膜3のFIB-SEM観察

実施例1-7の皮膜3の断面をFIB-SEM観察した。実施例1-7のいずれにおいても、基材5の表面Sの縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} は、表面Sの縁部領域S1よりも内側の内側領域S2上に形成された皮膜3の厚み T_2 よりも大きかった。

また、実施例1-7のいずれにおいても、縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} は、内側領域S2上に形成された皮膜3の厚み T_2 よりも10%以上大きかった。

また、実施例1-7のいずれにおいても、皮膜3の厚み T は、縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} の部位から内側領域S2に向かうにつれて減少していた。

[0042] 2. 金属元素が金属アルコキシドから浴液中に供給される実施例

(1) 実施例8 (溶媒: アセトン、金属アルコキシド: アルミニウムトリイソプロポキシド)

図3に示す成膜装置11を用いた。正極6として炭素電極を用いた。負極7としてステンレス板を用いた。負極7は、表面Sに皮膜3を形成する基材5である。浴液2の溶媒には、アセトンを用いた。

浴液2には、アルミニウムトリイソプロポキシドを16mg/L (16ppm) 溶解させ、ハロゲンとしてのヨウ素を2400mg/L (2400ppm) 溶解させた。

浴液2に正極6と負極7を浸漬した状態で、正極6と負極7間に80Vを

3分間印加した。

負極7の断面をFIB-SEM（電界放出型走査電子顕微鏡）にて観察したところ、基材5の表面に140nmの皮膜3が形成されていた。XPS（X線光電子分光法）で分析したところ、この皮膜3はアルミニウム酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は8.4atm%であり、アルミニウム元素及び酸素元素の合計の元素百分率は84.3atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.1atm%未満（検出限界以下）であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0043] (2) 実施例9（溶媒：MEK、金属アルコキシド：アルミニウムトリイソプロポキシド）

浴液2の溶媒として、メチルエチルケトン（MEK）を用いた。それ以外の点は、実施例8と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面Sに皮膜3が形成されていた。XPSでの分析したところ、この皮膜3はアルミニウム酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は8.6atm%であり、アルミニウム元素及び酸素元素の合計の元素百分率は83.6atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.1atm%未満（検出限界以下）であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度

は100%であった。

[0044] (3) 実施例10 (溶媒:アセトン、金属アルコキシド:チタンテトライソプロポキシド)

アルミニウムトリイソプロポキシドに代えて、チタンテトライソプロポキシドを用いた。それ以外の点は、実施例8と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面Sに皮膜3が形成されていた。XPSでの分析したところ、この皮膜3はチタン酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は8.8atm%であり、チタン元素及び酸素元素の合計の元素百分率は86.1atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、1.3atm%であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察されないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0045] (4) 実施例11 (溶媒:アセトン、金属アルコキシド:チタンテトラn-プロポキシド)

アルミニウムトリイソプロポキシドに代えて、チタンテトラn-プロポキシドを用いた。それ以外の点は、実施例8と同様にして実験した。負極7の断面をFIB-SEMにて観察したところ、基材5の表面Sに皮膜3が形成されていた。XPSで分析したところ、この皮膜3はチタン酸化物であることが分かった。

また、皮膜3における炭素元素の元素百分率は9.5atm%であり、チタン元素及び酸素元素の合計の元素百分率は85.9atm%であった。

また、この皮膜3におけるヨウ素元素の元素百分率は、0.9atm%であった。

また、皮膜3の膜厚方向に切断した断面TEM像では、結晶粒が観察され

ないことから、皮膜3は非晶質であることが確認された。

また、上述の方法によって、皮膜3の相対密度を求めたところ、相対密度は100%であった。

[0046] (5) 実施例8-11における皮膜3のFIB-SEM観察

実施例8-11の皮膜3の断面をFIB-SEM観察した。実施例8-11のいずれにおいても、基材5の表面Sの縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} は、表面Sの縁部領域S1よりも内側の内側領域S2上に形成された皮膜3の厚み T_2 よりも大きかった。

また、実施例8-11のいずれにおいても、縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} は、内側領域S2上に形成された皮膜3の厚み T_2 よりも10%以上大きかった。

また、実施例8-11のいずれにおいても、皮膜3の厚み T は、縁部領域S1上に形成された皮膜3の最大厚み T_{1max} の部位から内側領域S2に向かうにつれて減少していた。

[0047] 3. 皮膜3のFT-IRによる分析

実施例1, 2, 3, 7で形成された皮膜3についてFT-IRで分析した。測定条件は以下の通りである。

測定方法 : 1回反射ATR法

積算回数 : 64回

分解能 : 4 cm^{-1}

アパーチャ : $150\ \mu\text{m}$

[0048] いずれの皮膜3においても 3000 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} にC-H伸縮振動と推定されるピークが検出された。

[0049] 4. 皮膜3のXPSによる分析

実施例1, 2, 3で形成された皮膜3についてXPSで分析した。いずれの皮膜3においてもC=O結合、C-O結合が検出された。

[0050] 5. 溶媒の種類による皮膜形成速度の相違

電析時間と析出重量との関係を各種溶媒について調べた。

図1に示す成膜装置11を用いた。正極6としてアルミニウムワイヤを用いた。負極7としてステンレス板を用いた。負極7は、表面Sに皮膜3を形成する基材5である。浴液2の溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンの各種溶媒を用いた。浴液2には、それぞれハロゲンとしてのヨウ素を2100mg/L（2100ppm）溶解させた。

浴液2に正極6と負極7を浸漬した状態で、正極6と負極7間に80Vを1分間～3分間印加した。

各溶媒を用いた場合について、印加時間（電析時間）と析出重量（析出質量）との関係を図4のグラフに示す。析出重量は、形成された皮膜の重量である。

図4のグラフから、電析時間が大きくなるに伴って析出重量が大きくなる傾向にあることが確認された。また、図4のグラフから、溶媒の炭化水素基の炭素数が少ない程、析出速度が速いことが確認された。

[0051] 6. 浴液2中の金属元素濃度と皮膜の密着性の関係

実施例1と同様にして、最初（第1番目）のサンプル（被覆基材1）を作製した。第1番目のサンプルを浴液2から引き上げて、新たなステンレス板を浴液2に入れて実施例1と同様に印加して第2番目のサンプルを作製した。同様にして、第3、4番目のサンプルを作製した。各サンプルを浴液2から引き上げる際に、浴液2の一部を取り出して、ICP-MSにてアルミニウム元素の濃度を測定した。

サンプルの試作数と、浴液2のアルミニウム元素の濃度の関係を図5のグラフに示す。図5のグラフから、試作数が増えるとアルミニウム元素の濃度が上昇する傾向にあることが分かった。また、第4番目のサンプルでは、皮膜3が基材5から剥離気味であった。よって、連続的にサンプルを作製するためには、アルミニウム元素の濃度は、1ppm以上6ppm以下であることが好ましいことが分かった。

[0052] 7. 浴液2中のハロゲン元素の濃度と皮膜の密着性の関係

図3に示す成膜装置11を用いた。正極6としてアルミニウムワイヤを用いた。負極7としてステンレス板を用いた。負極7は、表面Sに皮膜3を形成する基材5である。浴液2の溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）の各種溶媒を用いた。各浴液2には、それぞれハロゲンとしてのヨウ素を表1に示す量溶解させた。

各浴液2に正極6と負極7を浸漬した状態で、正極6と負極7間に80Vを3分間印加して、最初（第1番目）のサンプル（被覆基材1）を作製した。第1番目のサンプルを浴液2から引き上げて、新たなステンレス板を浴液2に入れて第1番目のサンプルと同様に印加して第2番目のサンプルを作製した。同様にして、第3番目以降のサンプルを連続して作製した。

結果を表1に示す。表1における評価は以下の通りである。

A：皮膜3が形成された。皮膜3と基材5の密着性は良好であった。

B：皮膜3が形成された。皮膜3と基材5の密着性がやや劣り、皮膜3は剥離気味であった。

[0053] 表1の結果から、ヨウ素の濃度がいずれの場合であっても皮膜3の形成は可能であった。ヨウ素の濃度は、皮膜3の剥離を抑制する観点から、0.001g/L以上0.10g/L以下（1mg/L以上100mg/L以下＝1ppm以上100ppm以下）であることが好ましいことが確認された。

[0054] [表1]

表1

溶媒	ヨウ素量 (g/L)	皮膜形成状況				
		第1番目サンプル	第2番目サンプル	第3番目サンプル	第4番目サンプル	第50番目サンプル
アセトン	0.014	A	A	A	A	A
	0.14	A	A	B	B	—
	0.6	A	B	B	B	—
	1.2	A	A	B	B	—
	2.4	A	A	A	B	—
MEK	0.014	A	A	A	A	A
	0.6	A	A	A	B	—
	1.2	A	A	A	B	—
	2.4	A	B	B	B	—

[0055] 8. 基材5の種類を検討

種々の基材5を用いた場合について皮膜3の形成を試みた。実施例1における負極7であるステンレス板の代わりに、パーマロイ板、チタン板、銅板、炭素板をそれぞれ用いた。それ以外の点は、実施例1と同様にして実験した。

いずれの基材5においても安定した皮膜3が形成された。よって、基材5の種類によらずに、安定した皮膜3の形成ができることが確認された。

[0056] 9. 実施例の効果

本実施例によれば、種々の分野に適用可能で、量産可能な新規な被覆基材1が提供される。

[0057] 本発明は上記で詳述した実施形態に限定されず、本発明の請求項に示した範囲で様々な変形又は変更が可能である。

[0058] (付記)

本明細書には以下の発明が含まれる。

[1]

皮膜によって基材が被覆されてなり、
前記皮膜の厚みは、1 nm以上800 nm未満であり、
前記皮膜をX線光電子分光法で測定した際に、金属元素及びO（酸素）の合計の元素百分率が70 at m%以上であり、

前記皮膜の相対密度は、90%以上であり、

下記条件（1）及び条件（2）の少なくとも一つを満たす、被覆基材。

条件（1）：前記基材の表面の縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記表面の前記縁部領域よりも内側の内側領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも大きい。

条件（2）：前記基材の前記表面の凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記表面の凸状部非存在領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも大きい。

[2]

前記基材で前記皮膜が形成されている部位は、導電性を有する、[1]に

記載の被覆基材。

[3]

前記皮膜をX線光電子分光法で測定した際に、C（炭素）の元素百分率が0.1atm%以上20atm%未満である、[1]又は[2]に記載の被覆基材。

[4]

前記皮膜は、非晶質である、[1]から[3]のいずれか1項に記載の被覆基材。

[5]

前記条件（1）において、前記縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記内側領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも10%以上大きい、[1]から[4]のいずれか1項に記載の被覆基材。

[6]

前記条件（2）において、前記凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記凸状部非存在領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも10%以上大きい、[1]から[5]のいずれか1項に記載の被覆基材。

[7]

前記条件（1）において、前記皮膜の厚みは、前記縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みの部位から前記内側領域に向かうにつれて減少している、[1]から[6]のいずれか1項に記載の被覆基材。

[8]

前記条件（2）において、前記皮膜の厚みは、前記凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みの部位から前記凸状部非存在領域に向かうにつれて減少している、[1]から[7]のいずれか1項に記載の被覆基材。

[9]

前記金属元素は、Al（アルミニウム）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Zr（ジルコニウム）、V（バナジウム）、W（タ

ングステン)、T a (タンタル)、N b (ニオブ)、及びS n (スズ) からの群より選ばれた少なくとも1種以上である、[1] から [8] のいずれか1項に記載の被覆基材。

符号の説明

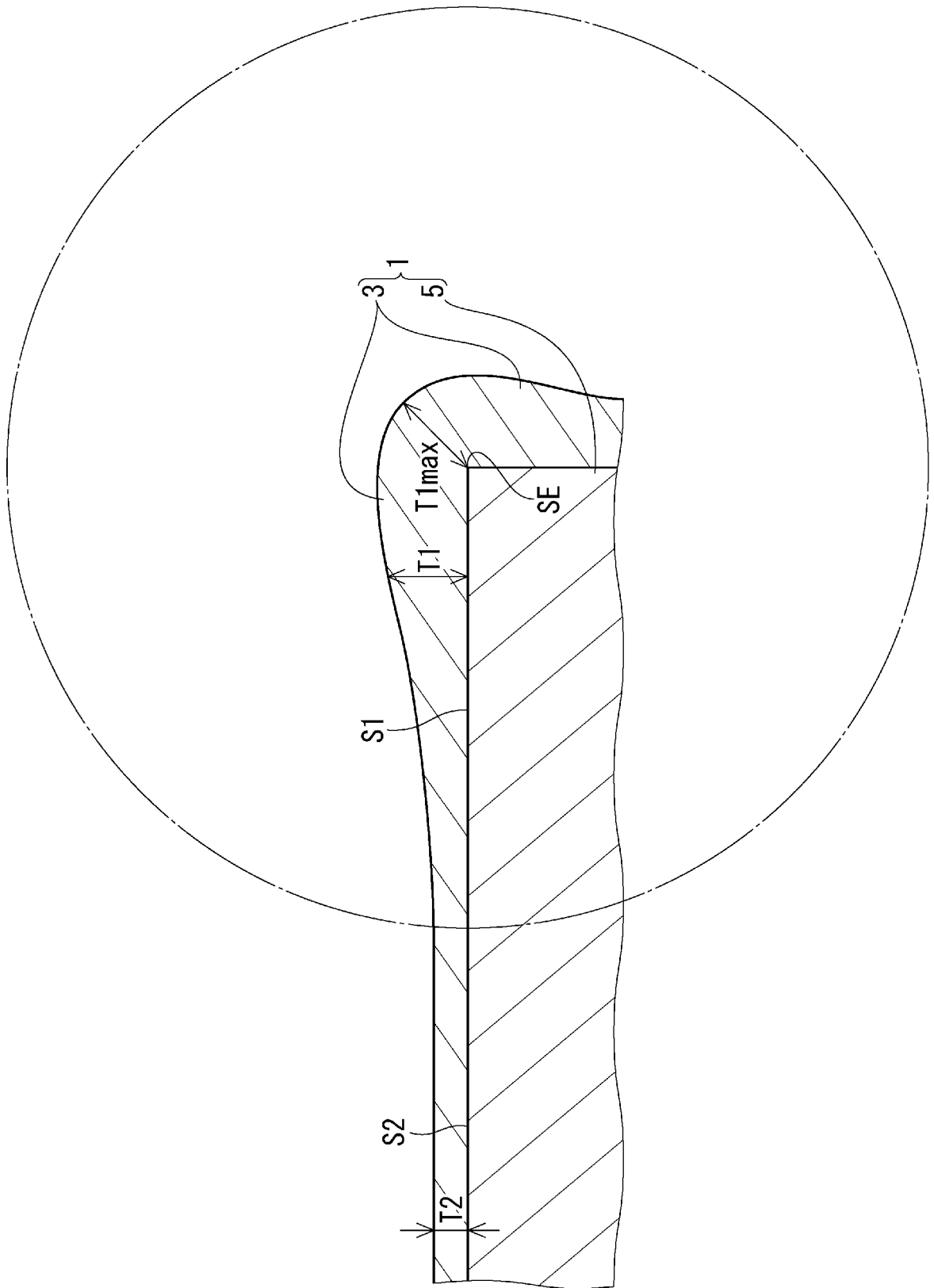
[0059]	1	…被覆基材
	2	…浴液
	3	…皮膜
	5	…基材
	6	…正極
	7	…負極
	1 1	…成膜装置
	1 2	…凸状部
	S	…表面
	S 1	…縁部領域
	S 2	…内側領域
	S 3	…凸状部存在領域
	S 4	…凸状部非存在領域
	S E	…端部
	T	…厚み
	T 1	…厚み
	T 1 m a x	…最大厚み
	T 2	…厚み
	T 3	…厚み
	T 3 m a x	…最大厚み
	T 4	…厚み
	h	…最大高さ

請求の範囲

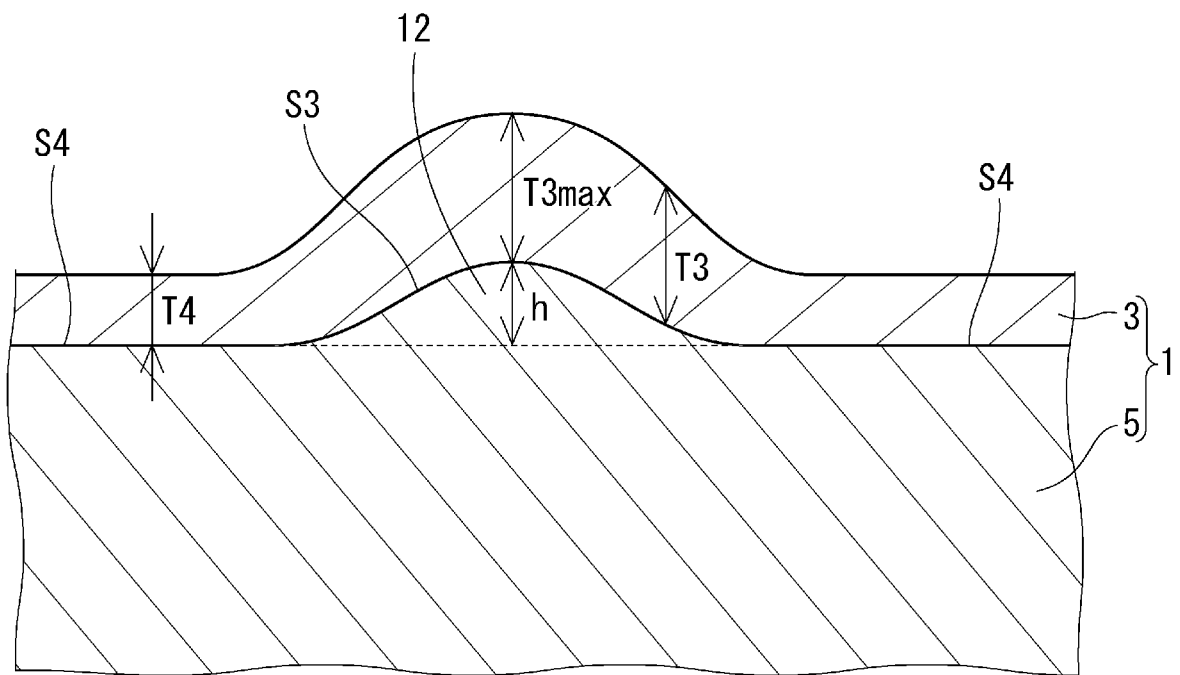
- [請求項1] 皮膜によって基材が被覆されてなり、
前記皮膜の厚みは、1 nm以上800 nm未満であり、
前記皮膜をX線光電子分光法で測定した際に、金属元素及びO（酸素）の合計の元素百分率が70 at m%以上であり、
前記皮膜の相対密度は、90%以上であり、
下記条件（1）及び条件（2）の少なくとも一つを満たす、被覆基材。
- 条件（1）：前記基材の表面の縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記表面の前記縁部領域よりも内側の内側領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも大きい。
- 条件（2）：前記基材の前記表面の凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記表面の凸状部非存在領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも大きい。
- [請求項2] 前記基材で前記皮膜が形成されている部位は、導電性を有する、請求項1に記載の被覆基材。
- [請求項3] 前記皮膜をX線光電子分光法で測定した際に、C（炭素）の元素百分率が0.1 at m%以上20 at m%未満である、請求項1又は請求項2に記載の被覆基材。
- [請求項4] 前記皮膜は、非晶質である、請求項1又は請求項2に記載の被覆基材。
- [請求項5] 前記条件（1）において、前記縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記内側領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも10%以上大きい、請求項1又は請求項2に記載の被覆基材。
- [請求項6] 前記条件（2）において、前記凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みは、前記凸状部非存在領域上に形成された前記皮膜の厚みよりも10%以上大きい、請求項1又は請求項2に記載の被覆基材。

- [請求項7] 前記条件（1）において、前記皮膜の厚みは、前記縁部領域上に形成された前記皮膜の最大厚みの部位から前記内側領域に向かうにつれて減少している、請求項1又は請求項2に記載の被覆基材。
- [請求項8] 前記条件（2）において、前記皮膜の厚みは、前記凸状部存在領域上に形成された前記皮膜の最大厚みの部位から前記凸状部非存在領域に向かうにつれて減少している、請求項1又は請求項2に記載の被覆基材。
- [請求項9] 前記金属元素は、Al（アルミニウム）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Zr（ジルコニウム）、V（バナジウム）、W（タングステン）、Ta（タンタル）、Nb（ニオブ）、及びSn（スズ）からなる群より選ばれた少なくとも1種以上である、請求項1又は請求項2に記載の被覆基材。

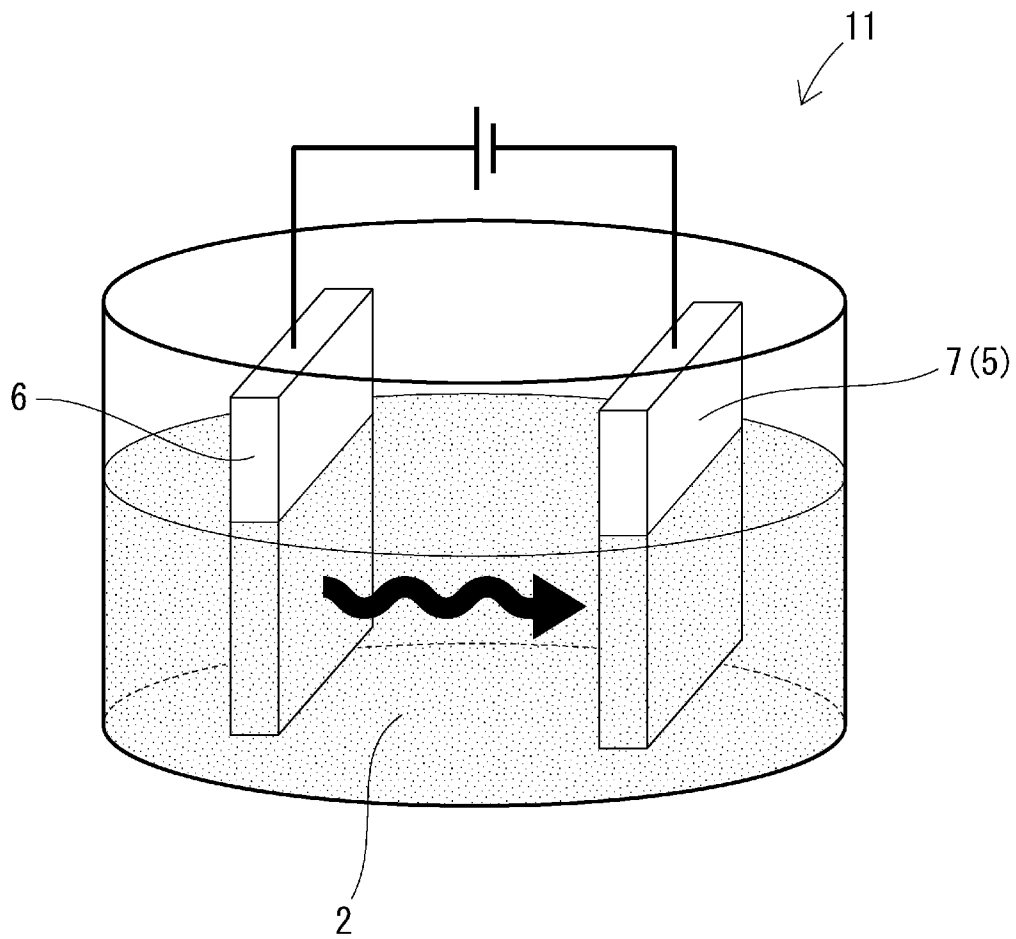
[図1]



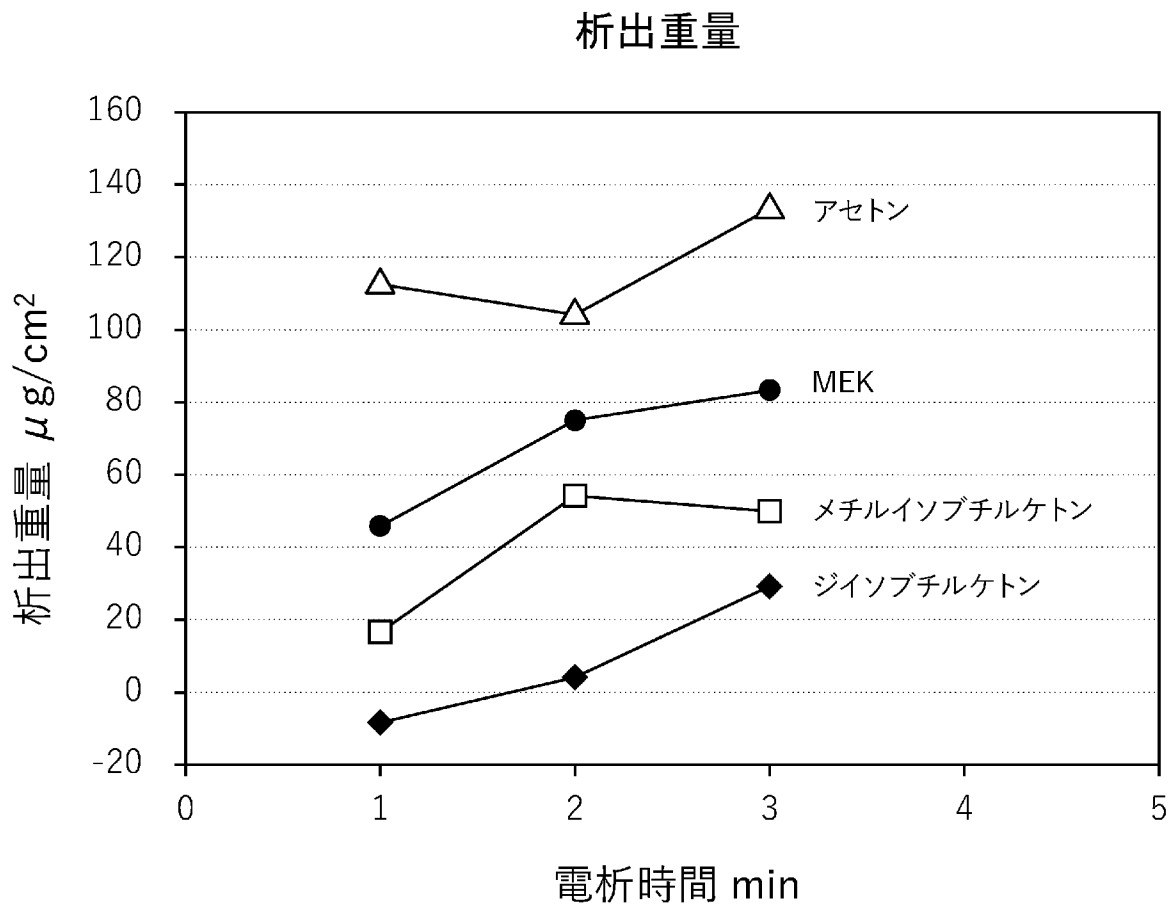
[図2]



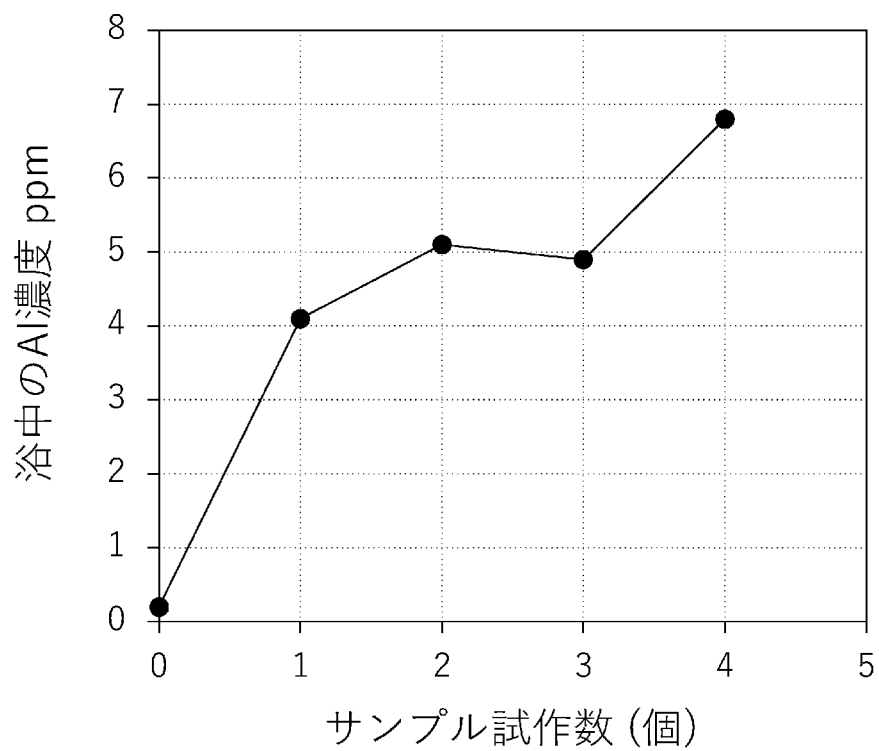
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C25D 9/08</i> (2006.01)i; <i>C23C 26/00</i> (2006.01)i FI: C25D9/08; C23C26/00 C		
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) C25D9/08; C23C		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
Y	JP 2020-006487 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 16 January 2020 (2020-01-16) claims, paragraphs [0033]-[0048], fig. 1	1-9
Y	JP 11-264066 A (HITACHI TOOL ENGINEERING, LTD.) 28 September 1999 (1999-09-28) paragraphs [0006]-[0008], [0013]-[0018], fig. 1	1-9
Y	JP 02-048103 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 16 February 1990 (1990-02-16) p. 2, upper left column, line 14 to upper right column, line 19, fig. 1-3	1-9
Y	US 2014/0178659 A1 (WU SHANGHUA) 26 June 2014 (2014-06-26) paragraphs [0050]-[0054], [0075]-[0083], fig. 2	2-9
A	JP 2000-117509 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 25 April 2000 (2000-04-25) paragraphs [0004]-[0007]	1-9
A	JP 2012-233223 A (UNIVERSITY OF WASEDA) 29 November 2012 (2012-11-29) paragraphs [0014]-[0039], fig. 3	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 September 2023		Date of mailing of the international search report 26 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026615

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-105979 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 13 May 2010 (2010-05-13) paragraphs [0053]-[0056]	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/026615

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-006487 A	16 January 2020	(Family: none)	
JP 11-264066 A	28 September 1999	(Family: none)	
JP 02-048103 A	16 February 1990	(Family: none)	
US 2014/0178659 A1	26 June 2014	WO 2014/101517 A1 EP 2940178 A1 CN 104302804 A	
JP 2000-117509 A	25 April 2000	(Family: none)	
JP 2012-233223 A	29 November 2012	(Family: none)	
JP 2010-105979 A	13 May 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 9/08(2006.01)i; C23C 26/00(2006.01)i FI: C25D9/08; C23C26/00 C		
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）） C25D9/08; C23C		
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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
Y	JP 2020-006487 A (三菱マテリアル株式会社) 16.01.2020 (2020 - 01 - 16) 特許請求の範囲, 段落[0033]-[0048], 図1	1-9
Y	JP 11-264066 A (日立ツール株式会社) 28.09.1999 (1999 - 09 - 28) 段落[0006]-[0008], [0013]-[0018], 図1	1-9
Y	JP 02-048103 A (住友電気工業株式会社) 16.02.1990 (1990 - 02 - 16) 第2頁左上欄第14行-右上欄第19行, 第1-3図	1-9
Y	US 2014/0178659 A1 (WU SHANGHUA) 26.06.2014 (2014 - 06 - 26) [0050]-[0054], [0075]-[0083], Fig. 2	2-9
A	JP 2000-117509 A (三菱マテリアル株式会社) 25.04.2000 (2000 - 04 - 25) 段落[0004]-[0007]	1-9
A	JP 2012-233223 A (学校法人早稲田大学) 29.11.2012 (2012 - 11 - 29) 段落[0014]-[0039], 図3	1-9
A	JP 2010-105979 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 13.05.2010 (2010 - 05 - 13) 段落[0053]-[0056]	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	14. 09. 2023	国際調査報告の発送日 26. 09. 2023
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） 萩原 周治 4E 9835 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/JP2023/026615

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-006487 A	16.01.2020	(ファミリーなし)	
JP 11-264066 A	28.09.1999	(ファミリーなし)	
JP 02-048103 A	16.02.1990	(ファミリーなし)	
US 2014/0178659 A1	26.06.2014	WO 2014/101517 A1 EP 2940178 A1 CN 104302804 A	
JP 2000-117509 A	25.04.2000	(ファミリーなし)	
JP 2012-233223 A	29.11.2012	(ファミリーなし)	
JP 2010-105979 A	13.05.2010	(ファミリーなし)	