I737414

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I737414 B

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：109124385 (22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl.： *C23C18/16 (2006.01)* *C23C18/30 (2006.01)*
C23C18/44 (2006.01) *C23C18/48 (2006.01)*
B32B15/01 (2006.01) *H01L21/67 (2006.01)*
H01L21/3065(2006.01)

(30)優先權：2019/07/31 日本 2019-141027

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：古谷章 FURUYA, AKIRA (JP) ；小島忠昭 KOJIMA, TADAAKI (JP) ；鈴木広志 SUZUKI, HIROSHI (JP) ；那賀文彰 NAKA, FUMIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1842616A CN 102978671A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 20 頁

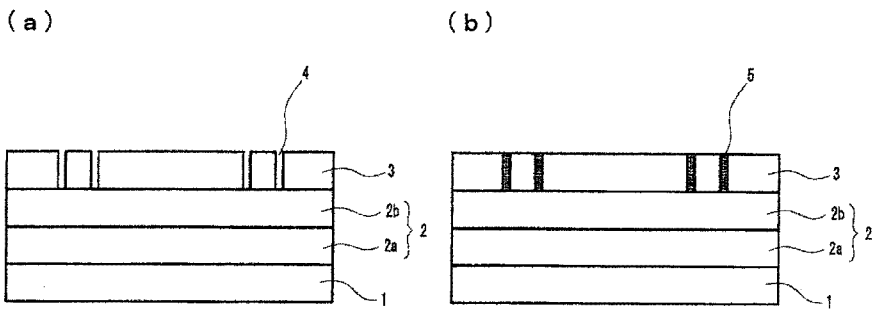
(54)名稱

積層體及其製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供可適用於半導體製造裝置之構成構件，耐腐蝕性，尤其是對於酸或高溫蒸氣之耐腐蝕性優異之金屬材料。本發明之積層體具有金屬基材、形成於前述金屬基材上之含鎳鍍敷被膜層及形成於前述含鎳鍍敷被膜層上之金鍍敷被膜層，且前述金鍍敷被膜層之針孔藉由厚度15nm 以上之鈍化態被膜予以封孔。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

1:金屬基材

2:含鎳鍍敷被膜層

2a:鎳-磷合金鍍敷層(1)

2b:鎳-磷合金鍍敷層(2)

3:金鍍敷被膜層

4:針孔

5:鈍化態被膜

專利案號：109124385

公告本

I737414

【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層體及其製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供可適用於半導體製造裝置之構成構件，耐腐蝕性，尤其是對於酸或高溫蒸氣之耐腐蝕性優異之金屬材料。本發明之積層體具有金屬基材、形成於前述金屬基材上之含鎳鍍敷被膜層及形成於前述含鎳鍍敷被膜層上之金鍍敷被膜層，且前述金鍍敷被膜層之針孔藉由厚度15nm以上之鈍化態被膜予以封孔。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1:金屬基材

2:含鎳鍍敷被膜層

2a:鎳-磷合金鍍敷層(1)

2b:鎳-磷合金鍍敷層(2)

3:金鍍敷被膜層

4:針孔

5:鈍化態被膜

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層體及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明有關積層體及其製造方法。更具體而言，有關適合作為半導體製造裝置等之構成構件之積層體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】以往，半導體製造製程中，於乾蝕刻步驟及製造裝置之清潔等中，使用氟、氯化氫、三氯化硼、三氟化氮、三氟化氯、溴化氫等之鹵素系之反應性及腐蝕性強的特殊氣體(以下亦稱為「腐蝕性氣體」)。

【0003】然而，前述腐蝕性氣體與環境下之水分反應而水解時，產生氟化氫、草酸及氯化氫等之生成物。前述生成物由於容易使使用前述腐蝕性氣體之際的閥、接頭、配管及反應腔室等之構成構件的金屬表面腐蝕，故而成為問題。

【0004】迄今，為了實現耐腐蝕性之提高，已進行對金屬基材實施鎳-磷合金鍍敷，形成鎳之氟化鈍化態膜之方法(例如參考專利文獻1~3)，但該等方法有尚不充分之情況。

【0005】又，使用前述腐蝕性氣體實施清潔之情況，

由於於冷卻配管後導入腐蝕性氣體，故產生製造產線之時間損失。因此，作為配管等之構成構件的金屬材料，謀求開發不經冷卻而可移行至清潔步驟，即使於高溫範圍耐腐蝕性亦不劣化之新的金屬材料。

【0006】又，近幾年來，作為半導體製造的新製程，以使CVD法發展之形式，亦即可以高的長寬比的深縮徑部進行經高精度膜厚控制之成膜的製程，已進行ALD(Atomic Layer Deposition)法之開發。現狀中，ALD法中主要使用H_2O，由於成膜時之溫度範圍達到約150~400℃，故H_2O必然成為高溫蒸氣。因此，要求半導體裝置之構成構件之耐腐蝕性之進一步提高。作為防止於高溫蒸氣環境下腐蝕之方法，於ALD製程中係使用哈氏合金(hastelloy) C(註冊商標)等，但有價格昂貴且加工性困難之情況等之問題。

【0007】再者，鍍敷表面之針孔亦可能成為腐蝕進展之原因。針孔發生之主要原因認為有例如因鍍敷反應產生之H_2於鍍敷被膜形成時成為泡而阻礙成膜，或基材上殘留之雜質(氧化膜、汙物、油分等)於前處理步驟中未被去除而阻礙成膜等之複數原因。相對於此，專利文獻4中揭示於金屬基材上實施金鍍敷，藉由於氧化環境下加熱，而以氧化被膜覆蓋針孔之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

專利文獻1：日本專利第2954716號公報

專利文獻2：日本專利第3094000號公報

專利文獻3：日本特開2004-360066號公報

專利文獻4：日本特開2008-260646號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】依據本發明人等之檢討，得知藉由如專利文獻1~3之於鎳-磷合金鍍敷表面形成鎳之氟化鈍化態膜之方法，有蒸氣耐腐蝕性不充分之情況。且藉由專利文獻4之方法，由於形成之氧化被膜為極薄膜，故有氧化被膜容易隨環境而消失之虞。因此，有難以應用作為實用上之構件之課題。

【0010】因此本發明之課題在於提供可適用於半導體製造裝置之構成構件，耐腐蝕性，尤其是對於酸或高溫蒸氣之耐腐蝕性優異之金屬材料。

[用以解決課題之手段]

【0011】本發明有關例如以下之[1]~[12]。

[1] 一種積層體，其具有金屬基材、形成於前述金屬基材上之含鎳鍍敷被膜層及形成於前述含鎳鍍敷被膜層上之金鍍敷被膜層，且

前述金鍍敷被膜層之針孔藉由厚度15nm以上之鈍化態被膜予以封孔。

[2] 如前述[1]之積層體，其中前述金屬基材包含選自由不鏽鋼、鐵、鋁、鋁合金、銅及銅合金所成之群中之至少一種金屬。

[3] 如前述[1]或[2]之積層體，其中前述金屬基材與前述含鎳鍍敷被膜層之間，具有鎳急鍍(nickel strike)層。

[4] 如前述[1]至[3]中任一項之積層體，其中前述含鎳鍍敷被膜層自前述金屬基材側起依序包含磷濃度為8質量%以上且未達10質量%之鎳-磷合金鍍敷層(1)與磷濃度為10質量%以上且12質量%以下之鎳-磷合金鍍敷層(2)。

[5] 如前述[1]至[4]中任一項之積層體，其中前述金鍍敷被膜層自前述含鎳鍍敷被膜層側起依序包含取代型金鍍敷被膜層及還原型金鍍敷被膜層。

[6] 一種半導體製造裝置之構成構件，其係由如前述[1]至[5]中任一項之積層體而成。

[7] 一種積層體之製造方法，其包含下述步驟：於金屬基材上形成含鎳鍍敷被膜層之步驟(A)，於前述含鎳鍍敷被膜層上形成金鍍敷被膜層之步驟(B)，及於前述金鍍敷被膜層之針孔形成厚度15nm以上之鈍化態被膜之封孔處理步驟(C)。

[8] 如前述[7]之積層體之製造方法，其中前述封孔處理步驟(C)係於氧氣濃度50體積%以上及溫度140~200℃之環境下進行。

[9] 如前述[7]或[8]之積層體之製造方法，其中前述金屬基材包含選自由不鏽鋼、鐵、鋁、鋁合金、銅及銅合

金所成之群中之至少一種金屬。

[10] 如前述[7]至[9]中任一項之積層體之製造方法，其中於前述步驟(A)之前，包含對金屬基材以電流密度5~20A/dm^{2}之條件實施鎳急鍍處理之步驟。

[11] 如前述[7]至[10]中任一項之積層體之製造方法，其中前述步驟(A)包含形成磷濃度為8質量%以上且未達10質量%之鎳-磷合金鍍敷層(1)之步驟(a1)，及於該步驟(a1)之後，形成磷濃度為10質量%以上12質量%以下之鎳-磷合金鍍敷層(2)之步驟(a2)。

[12] 如前述[7]至[11]中任一項之積層體之製造方法，其中前述步驟(B)包含形成取代型金鍍敷被膜層之步驟(b1)，及於該步驟(b1)之後，形成還原型金鍍敷被膜層之步驟(b2)。

[發明效果]

【0012】依據本發明可提供耐腐蝕性，尤其是對於酸或高溫蒸氣之耐腐蝕性優異之積層體。

【圖式簡單說明】

【0013】[圖1]係顯示封孔處理前後之積層體的概略圖((a)：封孔處理前，(b)：封孔處理後)。

【實施方式】

【0014】以下針對本發明一實施形態具體說明。

本發明之一實施形態之積層體具有金屬基材、形成於前述金屬基材上之含鎳鍍敷被膜層及形成於前述含鎳鍍敷被膜層上之金鍍敷被膜層，且前述金鍍敷被膜層之針孔藉由厚度15nm以上之鈍化態被膜予以封孔。

【0015】本發明之一實施形態之積層體之製造方法，其包含下述步驟：於金屬基材上形成含鎳鍍敷被膜層之步驟(A)，於前述含鎳鍍敷被膜層上形成金鍍敷被膜層之步驟(B)，及於前述金鍍敷被膜層之針孔形成厚度15nm以上之鈍化態被膜之封孔處理步驟(C)。

【0016】

[金屬基材]

本發明之一實施形態所用之金屬基材係至少表面由金屬所成之基材。作為前述金屬基材並未特別限定，舉例為半導體製造裝置之構成構件一般使用之金屬，較佳為不鏽鋼、鐵、鋁、鋁合金、銅及銅合金。

前述金屬基材為了使與含鎳鍍敷被膜層之密著性強固，亦可實施脫脂、酸洗淨或鎳急鍍處理等之對應於基材之處理作為步驟(A)之前處理。鎳急鍍處理係使用含鎳鍍敷浴之預備鍍敷處理，鎳急鍍處理中之電流密度較佳為5~20A/dm^2，更佳為6~10A/dm^2。且鎳急鍍處理時間較佳為5秒以上5分鐘以下。

【0017】

[含鎳鍍敷被膜層]

含鎳鍍敷被膜層係藉由步驟(A)形成於前述金屬基材

上。又，對前述金屬基材實施鎳急鍍處理之情況，於金屬基材與鎳鍍敷被膜層之間具有鎳急鍍層。

【0018】基於耐腐蝕性提高之觀點，含鎳鍍敷被膜層較佳含有磷，更佳自前述金屬基材側起依序包含磷濃度為8質量%以上且未達10質量%之鎳-磷合金鍍敷層(1)與磷濃度為10質量%以上且12質量%以下之鎳-磷合金鍍敷層(2)。

【0019】含鎳鍍敷被膜層中之鎳含量於將含鎳鍍敷被膜層全體設為100質量%之情況，較佳為80質量%以上，更佳為85~95質量%，特佳為88~92質量%。藉由使鎳含量為前述範圍，可增加被膜層中之磷比率，可發揮優異耐腐蝕性。又，若積層磷濃度變化之無電解鎳-磷合金鍍敷被膜，則由於形成於針孔缺陷不同之位置而成膜，故外部干擾難以直接到達基材，故可期待耐腐蝕性提高。

【0020】

<步驟(A)>

含鎳鍍敷被膜層可使用包含鎳鹽與作為還原劑之磷化合物之無電解鍍敷浴，形成於金屬基材上。作為鎳鹽舉例為例如硫酸鎳、氯化鎳、乙酸鎳、碳酸鎳等。作為磷化合物舉例為例如次亞磷酸鈉、次亞磷酸鉀等。

【0021】前述步驟(A)較佳包含形成鎳-磷合金鍍敷層(1)之步驟(a1)，及於該步驟(a1)之後，形成鎳-磷合金鍍敷層(2)之步驟(a2)。

【0022】前述鎳-磷合金鍍敷層(1)之成膜速度較佳為20~30μm/h(小時)，更佳為22~25μm/h(小時)，前述鎳-磷合

金鍍敷層(2)之成膜速度較佳為10~15μm/h(小時)，更佳為11~13μm/h(小時)。如此藉由形成鎳-磷合金鍍敷層(1)及(2)，可提高耐腐蝕性。鎳-磷合金鍍敷層(1)及(2)之膜厚較佳分別為5μm以上，更佳為7~25μm基於不易發生針孔之被膜性能及成本之觀點，又更佳為10~20μm。

【0023】

[金鍍敷被膜層]

金鍍敷被膜層係藉由步驟(B)形成於前述含鎳鍍敷被膜層上。

金鍍敷被膜中之金含量於將金鍍敷被膜層全體設為100質量%之情況，較佳為90質量%以上，更佳為99質量%以上，特佳為99.9質量%以上。藉由使金含量為前述範圍，可使本發明之積層體的耐腐蝕性穩定。金含量係藉雜質定量法求出，亦即以王水將金鍍敷溶解，以原子吸光分析及高頻感應耦合電漿(ICP)發光分光分析測定。

【0024】金鍍敷被膜之膜厚，基於不易發生針孔之被膜性能及成本之觀點，較佳為0.1μm~1μm，更佳為0.2μm~0.9μm，特佳為0.3μm~0.8μm。貴金屬鍍敷被膜若較厚則針孔減少，是過去技術即已習知，而可期待高的耐腐蝕性，但由於價格變昂貴故而實用上欠佳。

【0025】

<步驟(B)>

作為前述金鍍敷被膜層之形成方法並未特別限定，但較佳為無電解金鍍敷法。無電解金鍍敷法較佳進行取代型

金鍍敷後，進行還原型金鍍敷。亦即，前述步驟(B)較佳包含形成取代型金鍍敷被膜層之步驟(b1)，及於該步驟(b1)之後，形成還原型金鍍敷被膜層之步驟(b2)。

【0026】取代型金鍍敷係自鎳被膜溶解鎳，藉由此時放出之電子使溶液中之金離子還原，而以金鍍敷被膜析出。還原型金鍍敷係溶液中之金離子藉由於還原劑之氧化反應所放出之電子而還原，析出金鍍敷被膜。

【0027】作為無電解金鍍敷液舉例為包含氰化金鉀、氯化金、亞硫酸金、硫代硫酸金等之鍍敷浴等，作為還原劑舉例為例如氫氧化鈉、二甲胺硼烷、六亞甲基四胺、具有碳數3以上之烷基與複數個胺基的鏈狀聚胺等。

取代型金鍍敷較佳於50~90℃實施3~7分鐘，更佳於65~75℃實施3~7分鐘，還原型金鍍敷較佳於55~65℃實施7~15分鐘，更佳於58~62℃實施7~15分鐘，而可形成金鍍敷被膜層。

【0028】

[鈍化態被膜]

前述金鍍敷被膜層表面於步驟(C)中藉由氧化處理，而使前述金鍍敷被膜層之針孔由鈍化態被膜予以封孔。

鈍化態被膜厚度通常為15nm以上，較佳為18~50nm，更佳為20~40nm，特佳為25~35nm。藉由使鈍化態被膜之厚度為前述範圍，而使鈍化態被膜之耐久性等成為適於實用上者。

【0029】

<步驟(C)>

步驟(C)中，將經過前述步驟(A)及(B)之自金鍍敷被膜層之針孔露出之含鎳鍍敷被膜層表面強制氧化，而形成鈍化態被膜，將針孔進行封孔處理。

【0030】步驟(C)係於氧氣濃度較佳為50體積%以上，更佳70~100體積%之環境下進行，氧化溫度較佳為140~200℃，更佳為150~180℃。作為伴同氧氣之氣體舉例為氮氣、氬氣等之惰性氣體。金屬基材為不鏽鋼之情況，較佳於150~190℃，更佳於155℃~175℃氧化，為鋁合金之情況，較佳於140~160℃，更佳於145℃~155℃氧化。藉由將成膜溫度為前述範圍，而使無電解鎳-合金鍍敷與金鍍敷之熱擴散之均衡良好。

氧化處理時間係隨所形成之鈍化態被膜之厚度而異，但為了發揮優異之耐腐蝕性，較佳為20~100小時，更佳為30~80小時。

[實施例]

【0031】以下基於實施例更具體說明本發明，但本發明並未限定於該等實施例。

[實施例1]

<步驟(A)>

於不鏽鋼(SUS316L)表面實施脫脂、酸洗淨及鎳急鍍處理作為前處理。於經實施該鎳急鍍處理之不鏽鋼表面使

用無電解鎳-磷鍍敷藥劑「NIMUDEN(商標)NSX」(上村工業(股)製)，於鍍敷溫度90℃、pH4.5~4.8之條件下，以成膜速度10μm/25分鐘，形成成膜時之磷含量為8~10質量%之無電解鎳-磷合金鍍敷被膜層(1)。其次，使用無電解鎳-磷鍍敷藥劑「NIMUDEN(商標)HDX」(上村工業(股)製)，以成膜速度10μm/50分鐘，形成成膜時之磷含量為10~12質量%之無電解鎳-磷合金鍍敷被膜層(2)。藉此，於經實施該鎳急鍍處理之不鏽鋼上形成合計20μm厚之含鎳鍍敷被膜層。

【0032】

<步驟(B)>

依序使用2種之無電解金鍍敷液「FLASH GOLD NC(取代型)」及「SELF GOLD OTK-IT(還原型)」(均為奧野製藥工業(股)製)，於藉步驟(A)形成之含鎳鍍敷被膜層上，依序分別於取代型鍍敷溫度70℃進行5分鐘處理及於還原型鍍敷溫度60℃進行10分鐘處理，形成合計0.6μm厚之金鍍敷被膜層。

【0033】

<步驟(C)>

將具有於步驟(A)及(B)形成之含鎳鍍敷被膜層及金鍍敷被膜層之不鏽鋼安裝於常壓氣相流通式反應爐之內部，將爐內溫度升溫至165℃。隨後，大氣以氮氣置換，接著導入100體積%氧氣，將氮氣置換為氧氣。完全置換後，該狀態保持36小時，將因實施金鍍敷時產生之針孔所致之

基底無電解鎳-磷被膜之露出部分強制氧化，形成鈍化態被膜。所得鈍化態被膜以W-SEM「JSM-IT200」(日本電子(股)製)分析後，確認鈍化態被膜之膜厚為20nm。

【0034】

[實施例2]

除了將實施例1之步驟(C)中使用100體積%氧氣之強制氧化時間變更為72小時以外，以與實施例1同樣方法，形成鈍化態被膜。所得鈍化態被膜與實施例1同樣求出膜厚後，確認為30nm。

【0035】

[實施例3]

替代實施例1中之不鏽鋼(SUS316L)而使用鋁合金(A5052)，實施脫脂、活性化處理、酸洗淨及鋅取代處理作為前處理後，與實施例1同樣方法實施步驟(A)及(B)。前述活性化處理使用酸性氟化銨與硝酸之混合酸作為處理劑，於室溫進行30秒。前述酸洗淨使用硝酸作為洗淨劑，於室溫進行25秒。前述鋅取代處理係使用鋅酸鹽浴作為處理劑，於室溫進行25秒。又，前述酸洗淨及前述鋅取代處理分別以上述條件各進行2次。

步驟(C)中除了將強制氧化溫度設為150℃以外，與實施例1同樣，於金鍍敷被膜上形成鈍化態被膜。所得鈍化態被膜與實施例1同樣求出膜厚後，確認為20nm。

【0036】

[比較例1]

僅實施實施例1之步驟(A)，於不鏽鋼表面形成含鎳鍍敷被膜層20μm。

【0037】

[比較例2]

實施實施例1之步驟(A)及(B)後，使具有含鎳鍍敷被膜層及金鍍敷被膜層之不鏽鋼暴露於大氣中形成自然氧化被膜。所得自然氧化被膜與實施例1同樣求出膜厚後，確認為7nm。

【0038】

[比較例3]

實施實施例1之步驟(A)後，進行以下處理。將具有含鎳鍍敷被膜層之不鏽鋼安裝於常壓氣相流通式反應爐之內部，將爐內溫度升溫至300℃。隨後，大氣以氮氣置換，接著導入100體積%氧氣，將氮氣置換為氧氣。完全置換後，該狀態保持12小時。其次，導入10體積%F_2氣體，該狀態保持12小時，而於含鎳鍍敷被膜層上形成氟化鎳(NiF_2)膜。隨後，為了實現成膜穩定化而注入氮氣12小時。

【0039】

[評價]

針對上述實施例1~3及比較例1~3所得之金屬基材表面上之被膜，藉下述方法進行評價。評價結果示於表1。

【0040】

<鹽酸耐腐蝕試驗>

將長15mm×寬15mm×厚1mm之試驗片於35質量%鹽酸溶液中於25℃浸漬5小時。基於浸漬前後之質量減少量[mg/dm^2]以下述基準評價鹽酸耐腐蝕性。

(評價基準)

A：未達0.1mg/dm^2

B：0.1mg/dm^{2}以上且未達3mg/dm^2

C：3mg/dm^{2}以上

【0041】

<蒸氣耐腐蝕試驗>

將長15mm×寬15mm×厚1mm之試驗片於190℃飽和水蒸氣環境下放置144小時。基於試驗前後之質量減少量[mg/dm^2]以下述基準評價蒸氣耐腐蝕性。

(評價基準)

A：未達0.1mg/dm^2

B：0.1mg/dm^{2}以上且未達3mg/dm^2

C：3mg/dm^{2}以上

【0042】

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2	比較例3
金屬基材	SUS	SUS	Al	SUS	SUS	SUS
含鎳鍍敷被膜層	有	有	有	有	有	有
金鍍敷被膜層	有	有	有	無	有	無
封孔處理之有無	有	有	有	無	有	無
鈍化態被膜厚度 [nm]	20	30	20	-	7	-
NiF_2處理	無	無	無	無	無	有
鹽酸耐腐蝕性	B	A	B	C	C	C
蒸氣耐腐蝕性	B	A	B	C	B	C

【0043】表1中，SUS表示不鏽鋼(SUS316L)，Al表示鋁合金(A5052)。

【符號說明】

【0044】

1:金屬基材

2:含鎳鍍敷被膜層

2a:鎳-磷合金鍍敷層(1)

2b:鎳-磷合金鍍敷層(2)

3:金鍍敷被膜層

4:針孔

5:鈍化態被膜

第 109124385 號

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種積層體，其具有金屬基材、形成於前述金屬基材上之含鎳鍍敷被膜層及形成於前述含鎳鍍敷被膜層上之金鍍敷被膜層，且

前述金鍍敷被膜層之針孔藉由厚度15nm以上之鈍化態被膜予以封孔。

【請求項2】如請求項1之積層體，其中前述金屬基材包含選自由不鏽鋼、鐵、鋁、鋁合金、銅及銅合金所成之群中之至少一種金屬。

【請求項3】如請求項1或2之積層體，其中前述金屬基材與前述含鎳鍍敷被膜層之間，具有鎳急鍍(nickel strike)層。

【請求項4】如請求項1或2之積層體，其中前述含鎳鍍敷被膜層自前述金屬基材側起依序包含磷濃度為8質量%以上且未達10質量%之鎳-磷合金鍍敷層(1)與磷濃度為10質量%以上且12質量%以下之鎳-磷合金鍍敷層(2)。

【請求項5】如請求項1或2之積層體，其中前述金鍍敷被膜層自前述含鎳鍍敷被膜層側起依序包含取代型金鍍敷被膜層及還原型金鍍敷被膜層。

【請求項6】一種半導體製造裝置之構成構件，其係由如請求項1至5中任一項之積層體而成。

【請求項7】一種積層體之製造方法，其包含下述步驟：

於金屬基材上形成含鎳鍍敷被膜層之步驟(A)，

於前述含鎳鍍敷被膜層上形成金鍍敷被膜層之步驟(B)，及

於前述金鍍敷被膜層之針孔形成厚度15nm以上之鈍化態被膜之封孔處理步驟(C)。

【請求項8】如請求項7之積層體之製造方法，其中前述封孔處理步驟(C)係於氧氣濃度50體積%以上及溫度140~200℃之環境下進行。

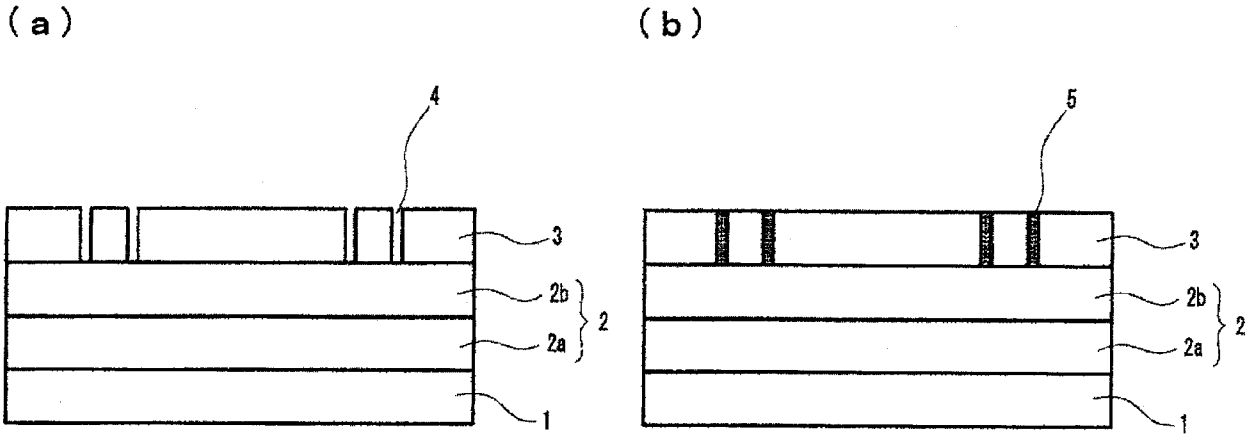
【請求項9】如請求項7或8之積層體之製造方法，其中前述金屬基材包含選自由不鏽鋼、鐵、鋁、鋁合金、銅及銅合金所成之群中之至少一種金屬。

【請求項10】如請求項7或8之積層體之製造方法，其中於前述步驟(A)之前，包含對金屬基材以電流密度5~20A/dm^{2}之條件實施鎳急鍍處理之步驟。

【請求項11】如請求項7或8之積層體之製造方法，其中前述步驟(A)包含形成磷濃度為8質量%以上且未達10質量%之鎳-磷合金鍍敷層(1)之步驟(a1)，及於該步驟(a1)之後，形成磷濃度為10質量%以上12質量%以下之鎳-磷合金鍍敷層(2)之步驟(a2)。

【請求項12】如請求項7或8之積層體之製造方法，其中前述步驟(B)包含形成取代型金鍍敷被膜層之步驟(b1)，及於該步驟(b1)之後，形成還原型金鍍敷被膜層之步驟(b2)。

【發明圖式】



【圖 1】