

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005272 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 26/00 (2006.01) C01B 32/914 (2017.01)
B32B 9/00 (2006.01) C04B 41/87 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)

[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1
丁目 1 1 - 1 Tokyo (JP). 國友熱工株
式会社(KUNITOMO NEKKOU CO. LTD.) [JP/
JP]; 〒5780948 大阪府東大阪市菱屋東 3
- 8 - 2 O Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023617

(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 2023-107244 2023年6月29日(29.06.2023) JP
特願 2023-141902 2023年9月1日(01.09.2023) JP

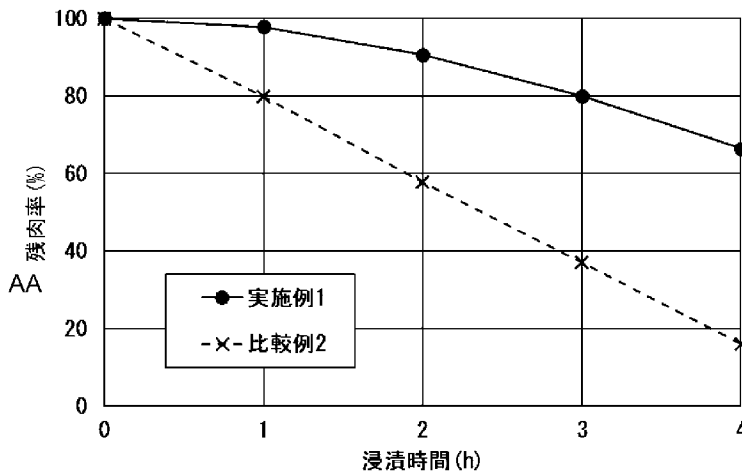
(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会
社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.)

(72) 発明者: 原 周平(HARA Syuhei); 〒8360003 福岡
県大牟田市大字唐船 2 0 8 1 三井金属鉱業
株式会社内 Fukuoka (JP). 近藤 晃弘(KONDO
Akihiro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3
3 - 2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).
荷方 惣一郎(NIKATA Soichiro); 〒8360003 福
岡県大牟田市大字唐船 2 0 8 1 三井金
属鉱業株式会社内 Fukuoka (JP). 坪田 輝一
(TSUBOTA Terukazu); 〒5780948 大阪府東大
阪市菱屋東 3 - 8 - 2 0 國友熱工株式会社

(54) Title: COATING STRUCTURE MANUFACTURING METHOD, AND COATING 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]



1 Example
2 Comparative example
h Immersion time
AA Remaining thickness percentage

(57) Abstract: A coating structure manufacturing method according to the present invention is for manufacturing a coating structure having a metal composite coating on a substrate, the method comprising: a step for applying a metallic compound-containing substance on the substrate or immersing the substrate in the metallic compound-containing substance; and a reaction step for forming the metal composite coating by heating the substrate under reduced pressure or under vacuum in a state of being supplied with a carbon source and/or a nitrogen source, to cause at least one reaction of a carbonizing reaction, a nitrocarburizing reaction, or a nitriding reaction. In a coating structure according to the present invention, the

内 Osaka (JP). 上島 泰嗣(UEJIMA Yasutsugu);
〒5780948 大阪府東大阪市菱屋東 3 - 8 - 2
0 國友熱工株式会社内 Osaka (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 2 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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))

peak area ratio of D band/G band is 0.5-2.0 in a Raman spectrometry performed on a metal-carbon composite coating.

(57) 要約: 本発明の被膜構造体の製造方法は、基材上に金属複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程と、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、基材を加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせ、金属複合体被膜を形成する反応工程とを有する。本発明の被膜構造体は、金属-炭素複合体被膜のラマン分光法における D band/G band ピーク面積比が 0.5 以上 2.0 以下である。

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] 金属加工において、表面層の硬化を目的として、浸炭法、浸炭窒化法、及び窒化法が行われている。

[0003] 例えば、特許文献1には、炭素又は窒素と水素とが結合した硬化用ガスを真空雰囲気下の処理炉内で、鋼製ワークに接触させることにより、当該鋼製ワークの表面を硬化させる方法が開示されている

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6058846号公報

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、特許文献1に開示された方法では、鋼製ワーク、すなわち基材表面を浸炭法、浸炭窒化法、及び窒化法により形成される表面層の物理的、およびまたは、化学的安定性等の物性は、基材の種類や、材質に依存していた。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みて、基材に依存せず、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができ、基材上に均一な金属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、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、基材上に金属複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、前記基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程と、減圧下又は真空下で、炭

素源およびまたは窒素源を供給した状態で、前記基材を加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせ、金属複合体被膜を形成する反応工程と、を有することを特徴とする。

本発明の被膜構造体の製造方法は、基材に依存せず、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができる、基材上に均一な金属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。

[0008] 本願明細書において、「金属複合体被膜」とは、当該被膜中で、金属元素が他金属元素や、半金属元素、非金属元素と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、金属元素が、他金属元素や、半金属元素、非金属元素と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。当該金属化合物としては、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属酸化物、金属硫化物、及び金属水酸化物などが挙げられ、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物であると好ましく、複数の化合物が存在する状態であってもよい。

[0009] 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、基材上に金属複合体被膜を有するものであって、例えば、当該基材の少なくとも一面（例えば、表面）に金属複合体被膜を有するものや、当該基材の全周面に金属複合体被膜を有するものであってもよく、さらに当該基材の一面の内、一部分に金属複合体被膜を有するものも含まれる。

[0010] 先ず、本発明の被膜構造体の製造方法に係る基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程では、基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する。

[0011] 本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる基材は、炭素、金属炭化物、純金属、合金、金属酸化物、複合金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする。

本発明の被膜構造体の製造方法で用いられる基材は、後述する炭素、金属炭化物、純金属、合金、金属酸化物、複合金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基材であればよい。

- [0012] 炭素を含む基材としては、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。炭素を含む基材は、炭素のみからなる基材であると特に好ましい。
- [0013] また、炭素を含む基材のサイズ・形状は、後述する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。
- [0014] 炭素を含む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。
- [0015] 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。
- [0016] 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。
- [0017] 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。
- [0018] 金属炭化物を含む基材としては、金属炭化物のみからなる基材や、金属炭化物を主成分とし、金属炭化物の含有量が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、金属炭化物のみ、又は金属炭化物を主成分とし、金属炭化物の含有量が50質量%以上である基材であってもよい。金属炭化物を含む基材は、金属炭化物のみからなる基材であると特に好ましい。当該基材に含まれる金属炭化物としては、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化タンタル等の金属炭化物が挙げられる。

[0019] 純金属を含む基材としては、純金属のみからなる基材や、純金属を主成分とし、純金属の含有量が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、純金属のみ、又は純金属を主成分とし、純金属の含有量が50質量%以上である基材であってもよい。純金属を含む基材は、純金属のみからなる基材であると特に好ましい。当該基材に含まれる純金属としては、Ti、V、Fe、Y、Zr、Cr、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Pb等の純金属が挙げられる。

[0020] 合金を含む基材としては、合金のみからなる基材や、合金を主成分とし、合金の含有量が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、合金のみ、又は合金を主成分とし、合金の含有量が50質量%以上である基材であってもよい。合金を含む基材は、合金のみからなる基材であると特に好ましい。当該基材に含まれる合金としては、ステンレス鋼（SUS）、鋼、真鍮、ジュラルミン、チタン合金、ニッケル合金、アルミ合金、銅合金、亜鉛合金等から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む合金が挙げられる。

[0021] 当該基材の材料としては、具体的には、SUS304（JIS G4305（2021））、SUS310S（JIS G4305（2005））、SUS316（JIS G4305（2015））、SUS316L（JIS G4305（2015） SUS316L）、Ti（JIS H 4600 TP340C）、インコネル（SB-168 UNSN06600（2019ED））などが挙げられる。

[0022] 金属酸化物を含む基材としては、金属酸化物のみからなる基材や、金属酸化物を主成分とし、金属酸化物の含有量が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、金属酸化物のみ、又は金属酸化物を主成分とし、金属酸化物の含有量が50質量%以上である基材であってもよい。金属酸化物を含む基材は、金属酸化物のみからなる基材であると特に好ましい。当該基材に含まれる金属酸化物としては、酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、バナジア、酸化ニッケル、シリカ等の金属酸化物が挙げられる。

[0023] 複合金属酸化物を含む基材としては、複合金属酸化物のみからなる基材や、複合金属酸化物を主成分とし、複合金属酸化物の含有量が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、複合金属酸化物のみ、又は複合金属酸化物を主成分とし、複合金属酸化物の含有量が50質量%以上である基材であってもよい。複合金属酸化物を含む基材は、複合金属酸化物のみからなる基材であると特に好ましい。当該基材に含まれる複合金属酸化物としては、ムライト、シリカーアルミナ混合物、アルミナ-ジルコニア混合物等から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む複合金属酸化物が挙げられる。

[0024] また、基材のサイズ・形状は、後述する炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応が可能なサイズや、形状であれば、特に限定されず、板状や、管状や、立方体状であってもよい。具体的には、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。

[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、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と好ましい。

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シ錯体金属化合物（例えば、ペルオキシヒドロキシ酸錯体金属化合物、ペルオキシクエン酸錯体金属化

合物、ペルオキシ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。

[0026] 当該金属化合物含有物が、ペルオキシ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、ペルオキシ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、ペルオキシ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。

[0027] 当該金属化合物含有物の含有量は、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、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。

[0028] 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。

[0029] 当該金属化合物含有物の含有量は、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、T i、N b、M o、H f、T a、W、Z r、S i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、T iであればT i換算、N bであればN b換算、M oであればM o換算、H fであればH f換算、T aであればT a換算、WであればW換算、Z rであればZ r換算、S iであればS i換算を意味する。

[0030] 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、N b、H f、T a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とより好ましい。

当該金属化合物含有物として、N b、H f、T a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、N b、H f、T a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シ錯体金属化合物（例えば、ペルオキシヒドロキシ酸錯体金属化合物、ペルオキシクエン酸錯体金属化合物、ペルオキシ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。

[0031] 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、基材に対して、付着する働きをすることにより、基材に対する成膜性、密着性が向上する点で好ましい。

[0032] 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。

[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、炭化時の炭素成分になり、炭化が向上する点で好ましい。

[0034] 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、基材上に塗布することができるものであればよい。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、基材上に容易に塗布することができ、より好ましい。さらに、ゲルとは、25℃における回転円筒法による粘度が200 mPa・s以上としてもよい。

[0035] 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500 nm～700 nm領域の光透過率の最大値が70% T以上であり、且つ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3000 nm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は、波長500 nm～700 nm領域の光透過率の最大値が70% T以上であり、且つ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3000 nm以下であると、分散度が高く液中成分の均一性が優れ、且つ経時安定性の観点で好ましい。

[0036] 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500 nm～700 nm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500 nm～700 nm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500 nm～700 nm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。

[0037] ここで、波長500 nm～700 nm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。

[0038] =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

[0039] 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。

[0040] =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）

[0041] 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。

[0042] 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：ELS Z-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、11 μ m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-100111）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。

[0043] 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のpHが、7超であり、且つ溶媒として水、アルコール、ケトン、エステル等が挙げられ、2種上の溶媒を混合してもよく、水を含むものであると好ましい。

当該金属化合物含有物のpHが、7超であると、溶解性が良好である点で好ましい。また、当該金属化合物含有物のpHが7.5以上であるとより好ましく、8.0以上であるとさらに好ましい。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。さらに、当該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。

[0044] 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（HORIABA製：ガラス電極式水素イオン濃度指示器 D-51）の電極（HORIABA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。

[0045] そして、本発明の被膜構造体の製造方法に係る基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程では、基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する。

[0046] 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。

[0047] 基材上に金属化合物含有物を浸漬する方法は、金属化合物含有物で満たされた容器内に、基材を浸漬させることにより、基材に金属化合物含有物が含浸される。また、当該工程における浸漬時間は、6分間以上1時間以下であると好ましく、12分間以上54分間以下であるとより好ましい。なお、基材上に金属化合物含有物を浸漬する工程は、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。

[0048] また、本発明の被膜構造体の製造方法に係る浸漬する工程は、減圧下、又は真空下で、基材に金属化合物含有物を浸漬させると、基材に金属化合物含有物が含浸されやすくなり、当該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。

[0049] 具体的には、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、又は真空下とすることにより、基材に金属化合物含有物がより含浸されやすくなる。

- [0050] 当該減圧装置内の真空度は、 0.05 MPa 以下であると好ましく、 0.04 MPa 以下であるとより好ましく、 0.03 MPa 以下であるとさらに好ましく、 0.02 MPa 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。
- [0051] さらに、基材のある一面、例えば表面のみに金属複合体被膜を形成する場合、基材の表面のみを金属化合物含有物に浸漬させる。一方、基材の全周面に金属複合体被膜を形成する場合、基材の全周面が金属化合物含有物に浸漬させる。
- [0052] 次に、本発明の被膜構造体の製造方法に係る反応工程では、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、前記基材を加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせ、金属複合体被膜を形成する。
- [0053] ここで、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応は、以下の複数の処理を含む反応である。
- [0054] 先ず、金属化合物含有物が塗布、又は浸漬された基材を、真空浸炭窒化炉（例えば、オリエンタルエン지니어リング株式会社製、型式：VCQ400）内に載置し、減圧下、又は真空下とする。次に、減圧下、又は真空下で、予熱温度で所定の予熱時間加熱する。続いて、さらに均熱温度で所定の均熱時間加熱する。その後、外部から炭素源およびまたは窒素源を供給した状態とし、浸炭温度、浸炭窒温度、又は浸窒温度で所定の浸炭時間、浸炭窒時間、又は浸窒時間加熱することにより、当該金属化合物含有物及び当該基材の表面から内部に炭素およびまたは窒素が侵入し、炭素およびまたは窒素が、当該金属化合物含有物及び当該基材中に固溶される浸炭処理、浸炭窒処理、又は浸窒処理を行う。そして、減圧下、又は真空下、拡散温度及び所定の拡散時間で、当該金属化合物含有物及び当該基材中に炭素およびまたは窒素を拡散させる拡散処理を行う。このようにして、基材上に金属複合体被膜が形成される。

[0055] また、本発明の被膜構造体の製造方法は、前記反応工程が、炭化反応であり、且つ前記炭素源は、不飽和炭化水素と不活性成分とを含むもの、又は飽和炭化水素の何れか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に係る反応工程が、炭化反応である場合、真空浸炭窒化炉内へ供給される炭素源は、不飽和炭化水素と不活性成分とを含むもの、又は飽和炭化水素の何れかであると、不飽和炭化水素または飽和炭化水素の分解により生じた水素が、塗布された金属化合物含有物中の酸素を除去し、金属炭化物生成反応を促進する点で好ましい。

[0056] 不飽和炭化水素としては、アセチレン等が挙げられる。また不活性成分としては、アルゴン、窒素等が挙げられる。

[0057] また、本発明の被膜構造体の製造方法は、前記反応工程が、炭窒化反応、又は窒化反応であり、且つ前記窒素源は、アンモニアと不活性成分とを含むもの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に係る反応工程が、炭窒化反応、又は窒化反応である場合、真空浸炭窒化炉内へ供給される窒素源は、アンモニアと不活性成分とを含むものであると、金属炭窒化物または金属窒化物の生成反応を促進する点で好ましい。なお、不活性成分は、上述した通りである。

[0058] さらに、本発明の被膜構造体の製造方法は、前記反応工程が、炭窒化反応である場合、真空浸炭窒化炉内へ供給される炭素源及び窒素源は、不飽和炭化水素と窒化反応剤と不活性成分との全てを含むもの、又は、飽和炭化水素と窒化反応剤との全てを含むものの何れかであると、炭化物生成反応または窒化物生成反応の制御が容易である点で好ましい。

[0059] 窒化反応剤としては、アンモニア、窒素等が挙げられる。飽和炭化水素としては、メタン、プロパン、ブタン等が挙げられる。なお、不飽和炭化水素、及び不活性成分は、上述した通りである。

[0060] 浸炭温度が800℃以上1150℃以下であると、被膜の浸炭反応が十分進行し、被膜品質が安定する点で好ましい。浸炭温度が850℃以上1100℃以下であるとより好ましく、900℃以上1050℃以下であるとさら

に好ましい。

[0061] 浸炭時間が3分間以上2時間以下であると、金属炭化物生成に適した炭素を供給できる点で好ましい。浸炭時間が6分間以上1時間以下であるとより好ましく、6分間以上15分間以下であるとさらに好ましい。

[0062] 浸炭室温度が700℃以上1050℃以下であると、被膜の浸炭室反応が十分進行し、被膜品質が安定する点で好ましい。浸炭室温度が750℃以上1000℃以下であるとより好ましく、800℃以上900℃以下であるとさらに好ましい。

[0063] 浸炭室時間が3分間以上2時間以下であると、金属炭窒化物生成に必要な炭素と窒素とを十分に供給できる点で好ましい。浸炭室時間が18分間以上1時間以下であるとより好ましく、18分間以上30分間以下であるとさらに好ましい。

[0064] 浸室温度が500℃以上1000℃以下であると、被膜の浸室反応が十分進行し、被膜品質が安定する点で好ましい。浸室温度が500℃以上900℃以下であるとより好ましく、750℃以上850℃以下であるとさらに好ましい。

[0065] 浸室時間が3分間以上2時間以下であると、金属窒化物生成に必要な窒素を十分に供給できる点で好ましい。浸室時間が6分間以上1時間以下であるとより好ましく、6分間以上15分間以下であるとさらに好ましい。

[0066] また、本発明の被膜構造体の製造方法は、前記反応工程は、加熱温度が500℃以上1150℃以下であることを特徴とする。

加熱温度が500℃以上1150℃以下であると、被膜の浸炭反応、浸炭窒室反応、又は浸窒反応が十分進行し、被膜品質が安定する点で好ましい。加熱温度は、上述した浸炭温度、浸炭窒室温度、又は浸窒温度である。

[0067] また、本発明の被膜構造体の製造方法は、加熱時間が0.05時間以上10時間以下であることを特徴とする。

加熱時間が0.05時間以上10時間以下であると、金属炭化物生成、金属炭窒化物生成、又は金属窒化物生成に必要な炭素、およびまたは、窒素を

十分に供給できる点で好ましい。加熱時間は、浸炭時間、浸炭窒時間、又は浸窒時間である。

[0068] 真空浸炭窒化炉内の真空度は、 1.33×10^{-3} Pa以下であると好ましく、 1.33×10^{-3} Pa以下であるとより好ましい。

[0069] 上述した本発明の被膜構造体の製造方法によって、基材上に形成された金属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。

[0070] 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に係る基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程と反応工程との間に、さらに乾燥工程を含むものであってもよい。

[0071] 金属化合物含有物が塗布、又は浸漬された基材を静置炉内に載置し、乾燥温度 100°C 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。

[0072] 乾燥工程における乾燥温度が 110°C 以上 400°C 以下であるとより好ましく、 120°C 以上 300°C 以下であるとさらに好ましく、 130°C 以上 200°C 以下であると特に好ましい。

[0073] 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。

[0074] 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に係る乾燥工程と反応工程との間に、さらに真空下で焼成工程を含むものであってもよい。

[0075] 乾燥された金属化合物含有物が塗布、又は浸漬された基材を、焼成温度 750°C で1時間焼成することにより、金属化合物から酸素を除去できる点で好ましい。

[0076] 焼成温度が 750°C 以上 1000°C 以下であると、酸素の除去が効率的である点で好ましい。焼成温度が 800°C 以上 950°C 以下であるとより好ましく、 850°C 以上 900°C 以下であるとさらに好ましい。

[0077] 焼成時間が1時間以上3時間以下であると、酸素の除去が効率的である点

で好ましい。焼成時間が0.5時間以上1.5時間以下であるとより好ましい。

[0078] 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に係る基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程と前記反応工程とを複数回繰り返すことを特徴とする。

上述した本発明の被膜構造体の製造方法に係る基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程と前記反応工程とを複数回繰り返すことにより、基材上に、金属複合体被膜を複数回形成することになり、より物理的・化学的に安定した金属複合体被膜を形成することができる。

[0079] また、本発明の被膜構造体の製造方法により形成された金属複合体被膜は、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と、被膜された基材の耐久性が向上する点で好ましい。

当該金属複合体被膜に含まれる化合物として、Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Siから選ばれる少なくとも1種の金属元素の金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属酸化物、金属硫化物、及び金属水酸化物などが挙げられ、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物であると好ましく、複数の化合物が存在する状態であってもよい。

[0080] また、本発明の被膜構造体の製造方法により形成された金属複合体被膜は、Nb、Hf、Ta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と、被膜された基材の耐久性がさらに向上する点でより好ましい。

[0081] また、本発明の被膜構造体の製造方法により形成された金属複合体被膜は、Ti炭化物、Nb炭化物、Mo炭化物、Hf炭化物、Ta炭化物、W炭化物、Zr炭化物、Si炭化物から選ばれる少なくとも1種の金属炭化物を含むものであると、基材上に当該金属複合体被膜が形成された被膜構造体が、物理的・化学的に安定する点で特に好ましい。

[0082] ここで、本発明の被膜構造体が物理的に安定するとは、例えば耐熱性試験

に対する物理的安定性を意味し、より高温下での熱的安定性を示す。この他、さらに硬さ試験、計装押し込み試験、またはスクラッチ試験に対する物理的安定性を向上できる場合もある。

[0083] また、本発明の被膜構造体が化学的に安定するとは、例えば塩酸、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（ NO_x ）、または硫黄酸化物ガス（ SO_x ）に対する化学的安定性を意味する。

[0084] 上述した本発明の被膜構造体の製造方法により、製造された基材上に形成された金属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、当該金属複合体被膜中に金属化合物が含まれていることを確認することができる。

[0085] = X線回折測定条件 =

- ・装置：Mini Flex II（株式会社リガク製）
- ・測定範囲（ 2θ ）： $5 \sim 90^\circ$
- ・サンプリング幅： 0.02°
- ・スキンスピード： $2.0^\circ / \text{min}$
- ・X線： $\text{Cu K}\alpha$ 線
- ・電圧： 30 kV
- ・電流： 15 mA
- ・発散スリット： 1.25°
- ・散乱スリット： 1.25°
- ・受光スリット： 0.3 mm

[0086] = 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。

[0087] さらに、本発明の被膜構造体の製造方法により、製造された基材上に形成

された金属複合体被膜の膜厚が500nm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。当該金属複合体被膜の膜厚が300nm以下であってもよく、100nm以下であってもよい。金属複合体被膜中にクラックが生じると、基材が酸化し、酸化物として放出されやすくなり、基材中の元素が減少しやすくなるからである。一方、当該金属複合体被膜の膜厚が1nm以上であると、基材を十分に保護できる点で好ましい。当該金属複合体被膜の膜厚が10nm以上であってもよい。

[0088] また、本発明の被膜構造体は、基材上に金属複合体被膜を有する被膜構造体であって、

前記金属複合体被膜は、金属化合物含有物が塗布、又は浸漬された基材を、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせることにより、形成されたことを特徴とする。

本発明の被膜構造体は、基材に依存せず、物理的・化学的に安定な表面層として、基材上に均一な金属複合体被膜を有する。

[0089] また、本発明の被膜構造体は、基材上に、金属-炭素複合体被膜を有する被膜構造体であって、前記金属-炭素複合体被膜のラマン分光法におけるD band/G bandピーク面積比が0.5以上2.0以下であることを特徴とする。

本発明の被膜構造体は、基材上に、金属-炭素複合体被膜を有し、金属-炭素複合体被膜のラマン分光法におけるD band/G bandピーク面積比が0.5以上2.0以下であると、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができ、且つ均一な組成の被膜形成ができる点で好ましい。

[0090] 本発明の被膜構造体は、当該D band/G bandピーク面積比が0.8以上2.0以下であるとより好ましく、0.8以上1.5以下であるとさらに好ましく、1.1以上1.3以下であると特に好ましい。

[0091] ここで、ラマン分光法は、炭素材料の化学構造や、結合状態の評価を行う分光法である。炭素材料のラマンスペクトルでは、通常 $1300\text{ cm}^{-1}\sim 1$

400 cm^{-1} 、及び $1550\text{ cm}^{-1}\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ にピークが観測される。結晶性の高いグラファイトは、 $1550\text{ cm}^{-1}\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ にシングルピークが観測され、このピークは「G band」と呼ばれる。一方、結晶性が低くなる（結晶構造欠陥が増す）につれて、 $1300\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ にピークが見られるようになり、このピークは「D band」と呼ばれる。そして、D band/G bandピーク面積比は、炭素材料の結晶構造の欠陥量の指標となる。D band/G bandピーク面積比が小さいほど、炭素材料の結晶構造の欠陥量が少なくなることを示す。このように結晶構造の欠陥量が少ない炭素材料は $2400\text{ cm}^{-1}\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ にもピークが検出され、このピークは「2D band」と呼ばれる。また、D band/G bandピーク強度比は、R値と呼ばれることもある。

[0092] 基材上に形成された金属－炭素複合体被膜について、下記のラマン分光法測定条件、ラマン分光法測定条件に従って、測定を行って得られたラマンスペクトルのピーク（半値幅）から、金属炭化物であることを確認することができる。

[0093] ＝ラマン分光法測定条件＝

- ・装置：Invia Qontor（レニヨー株式会社製）
- ・光源： 532 nm （RL532-08 150mW）
- ・対物レンズ：20倍
- ・グレーティング： 1800 mm/L
- ・照射時間：5～10秒
- ・積算回数：1回
- ・スリット幅： $65\text{ }\mu\text{m}$
- ・レーザーパワー：1%
- ・Live trac機能使用
- ・ 20×20 の四角マップ測定（X方向、Y方向共に $10\text{ }\mu\text{m}$ 間隔）

[0094] ＝ラマン分光法解析条件＝

上述したラマン分光法測定条件に従って、得られたラマンスペクトルに対し、レニショー株式会社製のWiRE 5.5内のベースライン補正（インテリジェンス多項式：次数6）、及び平均化スペクトル処理を実施し、得られた平均スペクトルにおいて $1550\text{ cm}^{-1} \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ での最大値が1となるようにして規格化処理を行う。次に、WaveMetrics社製Igor Pro ver. 8.04を用い、規格化処理されたスペクトルに対し、multi peak Fitting 2を適用し、ラマン分光スペクトルデータ解析事例集（株式会社 技術情報協会）第8章、第4節の表1の記載を参考にして初期値となるピークを設定する。そのピークはガウス分布若しくはローレンツ分布を採用する。そして、ピークの実測値とフィッティング値との差分を表す $\chi\text{-square}$ が可能な限り小さくなるよう、フィッティングを繰り返し実行し、 $\chi\text{-square}$ が1.0を超えて収束する場合は新たにピークを設定してフィッティングを繰り返し、 $\chi\text{-square}$ が1.0未満となるまで繰り返し行う。

[0095] 上述した手順により得られた各ピークについて、ピーク位置からD bandとG bandとに分類し、各バンドのピーク面積の総和を算出し、D bandのピーク面積の総和をG bandのピーク面積の総和で割った値をD band/G bandピーク面積比と定義する。

[0096] また、本発明の被膜構造体は、基材上に、金属-炭素複合体被膜を有する被膜構造体であって、前記金属-炭素複合体被膜のラマン分光法におけるD band/G bandピーク面積比が0.5以上2.0以下であり、且つ前記前記D band/G bandピーク面積比の標準偏差が0.1以上0.35以下であることを特徴とする。

本発明の被膜構造体は、基材上に、金属-炭素複合体被膜を有し、金属-炭素複合体被膜のラマン分光法におけるD band/G bandピーク面積比が0.5以上2.0以下であり、且つ前記D band/G bandピーク面積比の標準偏差が0.1以上0.35以下であると、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができ、且つ均一な組成の被膜形成がで

きる点で好ましい。

[0097] 本発明の被膜構造体は、当該D band/G bandピーク面積比が0.8以上2.0以下であるとより好ましく、0.8以上1.5以下であるとさらに好ましく、1.1以上1.3以下であると特に好ましい。なお、当該D band/G bandピーク面積比は、上述した通りであるため、詳細な説明は省略する。

[0098] また、本発明の被膜構造体は、当該D band/G bandピーク面積比の標準偏差が0.2以上0.33以下であるとより好ましく、0.23以上0.30以下であるとさらに好ましい。

[0099] また、当該D band/G bandピーク面積比の標準偏差は、上述したD band/G bandピーク面積比に基づいて、算出することができる。具体的には、本発明の被膜構造体からなるサンプルにおいて、任意の400箇所の測定箇所で測定されたラマンスペクトルを、上述したラマン分光法解析条件に従って、算出された400箇所分の当該D band/G bandピーク面積比から算出することができる。

[0100] さらに、本発明の被膜構造体は、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。

[0101] 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

[0102] 本発明の被膜構造体の製造方法は、基材に依存せず、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができる、基材上に均一な金属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

[0103] [図1]実施例 1、及び比較例 2 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図2]実施例 5、及び比較例 5 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図3]実施例 6、及び比較例 6 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図4]実施例 7、及び比較例 7 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図5]実施例 8、及び比較例 8 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図6]実施例 9、及び比較例 5 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図7]実施例 10、及び比較例 5 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図8]実施例 11、及び比較例 5 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図9]実施例 12、及び比較例 5 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図10]実施例 13、及び比較例 5 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図11]実施例 14、及び比較例 5 に係る耐食性試験 1 の測定結果を示すグラフである。

[図12]実施例 15、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図13]実施例 16、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図14]実施例 17、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

フである。

[図15]実施例 1 8、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図16]実施例 1 9、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図17]実施例 2 0、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図18]実施例 2 1、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図19]実施例 2 2、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図20]実施例 2 3、及び比較例 1 0 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図21]実施例 2 4、及び比較例 1 0 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図22]実施例 2 5、及び比較例 1 0 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図23]実施例 2 6、及び比較例 1 0 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図24]実施例 2 7、及び比較例 9 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図25]実施例 2 8、及び比較例 1 1 に係る耐食性試験 2 の測定結果を示すグラフである。

[図26] (a) は、実施例 2 に係る被膜構造体の耐熱性試験の測定結果を示すグラフであり、(b) は、比較例 3 に係る管状金属系基材の耐熱性試験の測定結果を示すグラフである。

[図27] (a) は実施例 3 に係る被膜構造体の耐熱性試験の測定結果を示すグラフであり、(b) は実施例 4 に係る被膜構造体の耐熱性試験の測定結果を

示すグラフであり、（c）は比較例4に係る管状金属系基材の耐熱性試験の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0104] 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。なお、各実施例で用いた金属系基材の材料のJIS規格は、上述した通りである。

[0105] （実施例1）

金属系基材（SUS304）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：30mm×35mm×1.5mm）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、0.015gであった）。次に、タンタル酸化合物含有液が塗布された金属系基材を自然乾燥した。次に、自然乾燥したタンタル酸化合物含有液が塗布された金属系基材を電気炉内に載置し、350℃で、30分間焼成した。焼成後、室温になるまで、空冷した。その際、金属系基材上に、タンタル酸化合物分散塗膜が形成された。

[0106] 空冷後、当該タンタル酸化合物分散塗膜が形成された金属系基材を真空浸炭窒化炉（オリエンタルエンジニアリング株式会社製、型式：VCQ400）内に載置し、真空下で、予熱温度850℃で60分間加熱した後、均熱時間1020℃で60分間加熱した。次に、炭素源として、アセチレンガス（ C_2H_2 ）を当該真空浸炭窒化炉内に供給した状態で、浸炭温度1020℃で、当該タンタル酸化合物分散塗膜及び金属系基材を浸炭させる浸炭処理を35分間行った（以下、「浸炭時間」という。）。その際、アセチレンガス（ C_2H_2 ）のガス圧力は、1066.576Paであった。そして、真空下で、拡散温度1020℃で、当該タンタル酸化合物分散塗膜及び金属系基材に浸入した炭素を拡散させる拡散処理を75分間行った（以下、「拡散時間」という。）。ここで、「浸炭時間」と「拡散時間」とを合計した時間を、表1中の「浸炭処理時間」という。このようにして、当該タンタル酸化合物分散塗膜中のタンタルを炭化反応させた。

- [0107] そして、実施例 1 に係る被膜構造体を得た。
- [0108] 実施例 1 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。
- [0109] 三井金属鉱業社製水酸化タンタル 137.9 g (Ta_2O_5 濃度 66 質量%) を 55 質量% フッ化水素酸水溶液 120 g に溶解させ、イオン交換水を 849 mL 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。
- [0110] このフッ化タンタル水溶液 1,000 g に、過酸化水素水 27.5 g (H_2O_2 濃度 35 質量%) を添加し ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ta}$ モル比 = 0.76)、5 分間攪拌することにより、タンタル化合物水溶液を得た。
- [0111] このタンタル化合物水溶液 1,000 g を、アンモニア水 (NH_3 濃度 25 質量%) 6.82 L 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 (pH 11) 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。
- [0112] 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 100 mg/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。
- [0113] 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°C で 24 時間乾燥後、1,000°C 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。
- [0114] そして、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、実施例 1 で用いたタンタル酸化合物含有液を得た。実施例 1 で用いたタンタル酸化合物含有液の pH は 12.0

であった。

[0115] (実施例2)

実施例2では、溶湯炉における熱電対温度センサ〔Kタイプ〕に対するSUS製保護管(SUS304)(管径×長さ寸法×厚さ寸法: $\phi 25\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$)の表面に、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、 0.1439 g であった)。次に、タンタル酸化合物含有液が塗布されたSUS製保護管を自然乾燥した。次に、自然乾燥したタンタル酸化合物含有液が塗布されたSUS製保護管を電気炉内に載置し、 350°C で、30分間焼成した。焼成後、室温になるまで、空冷した。その際、SUS製保護管の表面上に、タンタル酸化合物分散塗膜が形成された。

[0116] 空冷後、当該タンタル酸化合物分散塗膜が形成されたSUS製保護管を真空浸炭窒化炉(オリエンタルエンジニアリング株式会社製、型式:VCQ400)内に載置し、真空下で、予熱温度 850°C で60分間加熱した後、均熱時間 1020°C で60分間加熱した。次に、炭素源として、アセチレンガス(C_2H_2)を当該真空浸炭窒化炉内に供給した状態で、浸炭温度 1020°C で、当該タンタル酸化合物分散塗膜及びSUS製保護管を浸炭させる浸炭処理を35分間行った。その際、アセチレンガス(C_2H_2)のガス圧力は、 1066.576 Pa であった。そして、真空下で、拡散温度 1020°C で、当該タンタル酸化合物分散塗膜及びSUS製保護管に浸入した炭素を拡散させる拡散処理を75分間行った。このようにして、当該タンタル酸化合物分散塗膜中のタンタルが炭化反応させることにより、炭化反応を行った。

[0117] そして、実施例2に係る被膜構造体を得た。なお、実施例2で用いたタンタル酸化合物含有液は、実施例1で用いたタンタル酸化合物含有液と、同様にして得た。

[0118] (実施例3)

実施例3では、基材が、溶湯炉における熱電対温度センサ〔Kタイプ〕に対するSUS製保護管(SUS316)(管径×長さ寸法×厚さ寸法: $\phi 2$

1. 7 mm×300 mm×2.8 mm) であること以外は、実施例2と同様な製造方法を実施し、実施例3に係る被膜構造体を得た(塗布量は、0.125 gであった)。

[0119] (実施例4)

実施例4では、(i) 基材が、溶湯炉における熱電対温度センサ[Kタイプ]に対するSUS製保護管(SUS316)(管径×長さ寸法×厚さ寸法: ϕ 21.7 mm×300 mm×2.8 mm) であること、(ii) 浸炭処理を2回行ったこと、(iii) 浸炭処理1回当たりの浸炭処理時間が110分であること以外は、実施例2と同様な製造方法を実施し、実施例4に係る被膜構造体を得た(塗布量は、0.125 gであった)。

[0120] 具体的には、上述したように1回目の炭化反応を実施し、得られた1回目の炭化反応後の金属系基材に対し、2回目の炭化反応を1回目の炭化反応と同様に実施することにより、1回目の炭化反応後の金属系基材上に、2回目のタンタル酸化合物分散塗膜が形成された。すなわち、実施例4では、浸炭処理を2回行った。

[0121] (実施例5)

実施例5では、(i) 基材が、金属系基材(SUS304)(縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20 mm×20 mm×1.0 mm) であること、(ii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例5に係る被膜構造体を得た(塗布量は、0.016 gであった)。

[0122] (実施例6)

実施例6では、(i) 基材が、金属系基材(SUS310S)(縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20 mm×20 mm×1.0 mm) であること、(ii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例6に係る被膜構造体を得た(塗布量は、0.016 gであった)。

[0123] (実施例7)

実施例7では、(i) 基材が、金属系基材（インコネル：登録商標）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm）であること、
(ii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、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（塗布量は、0.016gであった）。

[0124] （実施例8）

実施例8では、(i) 基材が、金属系基材（チタン製）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm）であること、(ii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例1に係る被膜構造体を得た（塗布量は、0.016gであった）。

[0125] （実施例9）

実施例9では、(i) 基材が、金属系基材（SUS304）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm）であること、(ii) 当該基材の全面に、ニオブ酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、0.0135gであった）こと、(iii) 浸炭温度が1070℃であること、(iv) 浸炭処理時間が57分であること（浸炭時間は18分、拡散時間は39分）以外は、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。

[0126] 実施例9で用いたニオブ酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0127] 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（ $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 8.84$ 質量%）を得た。

[0128] 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（ $\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 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。

[0129] 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。

[0130] 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Nb₂O₅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Nb₂O₅濃度を算出した。

[0131] 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、Nb₂O₅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9で用いたニオブ酸化合物含有液を得た。実施例9で用いたニオブ酸化合物含有液のpHは11.0であった。

[0132] (実施例10)

実施例10では、(i) 基材が、金属系基材(SUS304)(縦寸法×横寸法×厚さ寸法:20mm×20mm×1.0mm)であること、(ii) 当該基材の全面に、チタン酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した(塗布量は、0.01gであった)こと、(iii) 浸炭温度が1070℃であること、(iv) 浸炭処理時間が57分であること(浸炭時間は18分、拡散時間は39分)以外は、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。

[0133] 実施例10で用いたチタン酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0134] 硫酸チタニル33.3g(テイカ社製、TiO₂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。

[0135] 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 分攪拌し、中和反応液 (pH 12) 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。

[0136] 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 100 mg/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。

[0137] 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。

[0138] そして、このチタン含有沈殿物 45 g 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%) 5 g (チタン含有沈殿物中の Ti 1 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 10 で用いたチタン酸化合物含有液を得た。

[0139] (実施例 11)

実施例 11 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS304) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20 mm×20 mm×1.0 mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、ジルコニウム酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.02 g であった) こと、(iii) 浸炭温度が 1070℃であること、及び (iv) 浸炭処理時間が 57 分であること (浸炭時間は 18 分、拡散時間は 39 分) 以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 11 に係る被膜構造体を得た。

[0140] 実施例 11 で用いたジルコニウム酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0141] 硫酸ジルコニウム一水和物 3.01 g (0.01 mol) を 55 質量%硫酸水溶液 2.50 g (0.014 mol) に溶解させ、イオン交換水 25 g と 35 質量%過酸化水素水 2.5 g (0.026 mol) 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。

[0142] 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 2.5 質量％）100 g（1.47 mol）に、1 分間未満の時間で添加して（ NH_3 ／ ZrO_2 モル比＝1.47、 NH_3 ／ SO_4^{2-} モル比＝4.3）、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。

[0143] 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500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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。

[0144] 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。

[0145] 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4.5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、1.5質量％水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）13.7 g（0.023 mol）とイオン交換水28.5 gとを混合し（TMAH／ ZrO_2 のモル比＝2.2）、この混合物を攪拌しながら、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化合物含有液を得た。実施例11で用いたジルコニウム酸化合物含有液のpHは13.7であった。

[0146] （実施例12）

実施例12では、（i）基材が、金属系基材（SUS304）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20 mm×20 mm×1.0 mm）であること、（ii）当該基材の全面に、ハフニウム酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した

(塗布量は、0.014 gであった) こと、(iii) 浸炭温度が1070℃であること、(iv) 浸炭処理時間が57分であること(浸炭時間は18分、拡散時間は39分) 以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例12に係る被膜構造体を得た。

[0147] 実施例12で用いたハフニウム酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0148] 酸化ハフニウム(純度98%、粉末、高純度科学研究所社製) 76.0 g に対し、55質量%フッ酸105.1 g、純水796.9 gを加え、ウォーターバスを用いて80℃に加熱し、24時間攪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60 gに、35質量%過酸化水素水2.2 gを加えたハフニウム錯塩水溶液を($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Hf}$ モル比=1.0)、5分間攪拌した後、25質量%アンモニア水377.2 gに徐々に添加した(NH_3/Hf モル比=250)。その後、5分間攪拌し、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。

[0149] 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200 g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。

[0150] 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% TMAH 31.1 g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77.7 gとなるまで純水を加え、この混合液を6時間攪拌することにより、実施例12で用いたハフニウム酸化合物含有液を得た。実施例12で用いたハフニウム酸化合物含有液のpHは14.8であった。

[0151] (実施例13)

実施例13では、(i) 基材が、金属系基材(SUS304) (縦寸法×

横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm)であること、(ii)当該基材の全面に、タングステン酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した(塗布量は、0.0165gであった)こと、(iii)浸炭温度が1070℃であること、(iv)浸炭処理時間が57分であること(浸炭時間は18分、拡散時間は39分)以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例13に係る被膜構造体を得た。

[0152] 実施例13で用いたタングステン酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0153] 三酸化タングステン100gを55質量%硫酸水溶液200gに溶解させ、イオン交換水を添加することによって、タングステンを WO_3 換算で100g/L含有する硫酸タングステン水溶液を得た。この硫酸タングステン水溶液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/WO_3 モル比=170.47、 $\text{NH}_3/\text{SO}_4^{2-}$ モル比=13.11)、反応液(pH11)を得た。この反応液はタングステン酸化合物水和物のスラリー、言い換えればタングステン含有沈殿物のスラリーであった。

[0154] 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、導電率が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで洗浄して、硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0155] さらに、硫黄分が除去されたタングステン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タングステン含有沈殿スラリーを得た。硫黄分が除去されたタングステン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 WO_3 を生成し、その重量から硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿スラリーに含まれる WO_3 濃度を算出した。

[0156] そして、純水で希釈した硫黄分が除去されたタングステン含有沈殿スラリーを、最終的な混合物のタングステン濃度が WO_3 換算で10質量%となるように、2質量%メチルアミンと純水とを混合し、この混合物を攪拌しながら

、液温が室温下（25℃）に維持しながら1時間保持し、実施例13で用いたタングステン酸化合物含有液を得た。実施例13で用いたタングステン酸化合物含有液のpHは8.2であった。

[0157] （実施例14）

実施例14では、（i）基材が、金属系基材（SUS304）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm）であること、（ii）当該基材の全面に、モリブデン酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、0.017gであった）こと、（iii）浸炭温度が1070℃であること、（iv）浸炭処理時間が57分であること（浸炭時間は18分、拡散時間は39分）以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例14に係る被膜構造体を得た。

[0158] 実施例14で用いたモリブデン酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0159] 三酸化モリブデン100gを55質量%硫酸水溶液200gに溶解させ、イオン交換水を添加することによって、モリブデンを MoO_3 換算で100g/L含有する硫酸モリブデン水溶液を得た。この硫酸モリブデン水溶液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/MoO_3 モル比=105.66、 $\text{NH}_3/\text{SO}_4^{2-}$ モル比=65.56）、反応液（pH11）を得た。この反応液はモリブデン酸化合物水和物のスラリー、言い換えればモリブデン含有沈殿物のスラリーであった。

[0160] 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、導電率が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで洗浄して、硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿を得た。この際、洗浄液にはアンモニア水を用いた。

[0161] さらに、硫黄分が除去されたモリブデン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モリブデン含有沈殿スラリーを得た。硫黄分が除去されたモリブデン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 MoO_3 を生成し、その重量から硫黄分

が除去されたモリブデン含有沈殿スラリーに含まれる MoO_3 濃度を算出した。

[0162] そして、純水で希釈した硫黄分が除去されたモリブデン含有沈殿スラリーを、最終的な混合物のモリブデン濃度が MoO_3 換算で10質量%となるように、2質量%メチルアミンと純水とを混合し、この混合物を攪拌しながら、液温が室温下（25℃）に維持しながら1時間保持し、実施例14で用いたモリブデン酸化合物含有液を得た。実施例14で用いたモリブデン酸化合物含有液のpHは9.7であった。

[0163] （実施例15）

実施例15に係る被膜構造体は、実施例6と同様な製造方法を実施することにより、得られた。

[0164] （実施例16）

実施例16では、(i) 基材が、金属系基材（SUS310S）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm）であること、(ii) 当該基材の全面に、ニオブ酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、0.0135gであった）こと、(iii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例16に係る被膜構造体を得た。

[0165] 実施例16で用いたニオブ酸化合物含有液は、実施例9で用いたニオブ酸化合物含有液と同様にして得た。

[0166] （実施例17）

実施例17では、(i) 基材が、金属系基材（SUS310S）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm）であること、(ii) 当該基材の全面に、チタン酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した（塗布量は、0.01gであった）こと、(iii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例17に係る被膜構造体を得た。

[0167] 実施例17で用いたチタン酸化合物含有液は、実施例10で用いたチタン

酸化合物含有液と同様にして得た。

[0168] (実施例 18)

実施例 18 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS310S) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、ジルコニウム酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.02g であった) こと、(iii) 浸炭温度が 1070℃ であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 18 に係る被膜構造体を得た。

[0169] 実施例 18 で用いたジルコニウム酸化合物含有液は、実施例 11 で用いたジルコニウム酸化合物含有液と同様にして得た。

[0170] (実施例 19)

実施例 19 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS310S) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、ハフニウム酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.0139g であった) こと、(iii) 浸炭温度が 1070℃ であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 19 に係る被膜構造体を得た。

[0171] 実施例 19 で用いたハフニウム酸化合物含有液は、実施例 12 で用いたハフニウム酸化合物含有液と同様にして得た。

[0172] (実施例 20)

実施例 20 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS310S) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、タングステン酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.0165g であった) こと、(iii) 浸炭温度が 1070℃ であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 20 に係る被膜構造体を得た。

[0173] 実施例 20 で用いたタングステン酸化合物含有液は、実施例 13 で用いたタングステン酸化合物と同様にして得た。

[0174] (実施例 2 1)

実施例 2 1 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS 310S) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20 mm×20 mm×1.0 mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、モリブデン酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.0173 g であった) こと、(iii) 浸炭温度が 1070℃ であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 2 1 に係る被膜構造体を得た。

[0175] 実施例 2 1 で用いたモリブデン酸化合物含有液は、実施例 1 4 で用いたモリブデン酸化合物含有液と同様にして得た。

[0176] (実施例 2 2)

実施例 2 2 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS 310S) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20 mm×20 mm×1.0 mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、ケイ酸化合物含有液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.0169 g であった) こと、(iii) 浸炭温度が 1070℃ であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 2 2 に係る被膜構造体を得た。

[0177] 実施例 2 2 で用いたケイ酸化合物含有液は、以下のようにして得た。

[0178] 100 mL 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) 11.0 g に対し、酸性水溶液である酢酸 (林純薬工業株式会社製) 0.1 g、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) 15 g、純水 8 g を加え、スターラーチップにより攪拌しながら室温 (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 6 g を得た。

[0179] 次に、得られた乾燥したケイ素化合物 6 g に、40 質量%メチルアミン (三菱ガス化学株式会社製) 2.6 g と、純水 8.9 g とを加え、スターラーチップにより攪拌しながら室温 (25℃) で 10 時間混合することにより、

実施例 2 2 で用いたケイ酸化合物含有液を得た。

[0180] (実施例 2 3)

実施例 2 3 に係る被膜構造体は、実施例 5 と同様な製造方法を実施することにより、得られた。

[0181] (実施例 2 4)

実施例 2 4 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS304) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、タンタル酸化合物含有液とチタン酸化合物含有液との混合液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.013gであった) こと、(iii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 2 4 に係る被膜構造体を得た。

[0182] 実施例 2 4 で用いたタンタル酸化合物含有液とチタン酸化合物含有液との混合液は、実施例 1 で用いたタンタル酸化合物含有液と同様にして得たタンタル酸化合物含有液と、実施例 10 で用いたチタン酸化合物含有液と同様にして得たチタン酸化合物含有液とを、質量%で各50質量%となるように調整し、混合したものである。

[0183] (実施例 2 5)

実施例 2 5 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS304) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 当該基材の全面に、タンタル酸化合物含有液とタングステン酸化合物含有液との混合液を、刷毛を用いて塗布した (塗布量は、0.016gであった) こと、(iii) 浸炭温度が1070℃であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 2 5 に係る被膜構造体を得た。

[0184] 実施例 2 5 で用いたタンタル酸化合物含有液とタングステン酸化合物含有液との混合液は、実施例 1 で用いたタンタル酸化合物含有液と同様にして得たタンタル酸化合物含有液と、実施例 13 で用いたタングステン酸化合物含有液と同様にして得たタングステン酸化合物含有液とを、質量%で各50質量%となるように調整し、混合したものである。

[0185] (実施例 26)

実施例 26 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS304) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 浸炭温度が 1070℃であること、(iii) 浸炭処理を 2 回行ったこと、(iv) 浸炭処理 1 回当たりの浸炭処理時間が 110 分であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 26 に係る被膜構造体を得た (塗布量は、0.016g であった)。

[0186] (実施例 27)

実施例 27 では、(i) 基材が、金属系基材 (SUS310S) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 浸炭温度が 1070℃であること、(iii) 浸炭処理を 2 回行ったこと、(iv) 浸炭処理 1 回当たりの浸炭処理時間が 110 分であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 27 に係る被膜構造体を得た (塗布量は、0.016g であった)。

[0187] (実施例 28)

実施例 28 では、(i) 基材が、金属系基材 (インコネル: 登録商標) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 20mm×20mm×1.0mm) であること、(ii) 浸炭温度が 1070℃であること、(iii) 浸炭処理を 2 回行ったこと、(iv) 浸炭処理 1 回当たりの浸炭処理時間が 110 分であること以外は、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 28 に係る被膜構造体を得た (塗布量は、0.016g であった)。

[0188] (実施例 29)

実施例 29 に係る被膜構造体は、実施例 5 と同様な製造方法を実施することにより、得られた。

[0189] (比較例 1)

比較例 1 は、炭素系基材であり、具体的にはグラファイト押出し材 (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 50mm×50mm×3mm) である。なお、比較例 1 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成さ

れていない。

[0190] (比較例 2)

比較例 2 は、金属系基材であり、具体的には実施例 1 で用いた金属系基材 (S U S 3 0 4) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 3 0 m m × 3 5 m m × 1 . 5 m m) である。なお、比較例 2 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成されていない。

[0191] (比較例 3)

比較例 3 は、管状金属系基材であり、具体的には実施例 2 で用いた溶湯炉内における熱電対センサ [K タイプ] に対する S U S 製保護管 (管径×長さ寸法×厚さ寸法: ϕ 2 5 m m × 3 0 0 m m × 1 . 0 m m) である。なお、比較例 3 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成されていない。

[0192] (比較例 4)

比較例 4 は、管状金属系基材であり、具体的には実施例 3、4 で用いた溶湯炉における熱電対温度センサ [K タイプ] に対する S U S 製保護管 (S U S 3 1 6) (管径×長さ寸法×厚さ寸法: ϕ 2 1 . 7 m m × 3 0 0 m m × 2 . 8 m m) である。なお、比較例 4 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成されていない。

[0193] (比較例 5)

比較例 5 は、金属系基材であり、具体的には実施例 5、9 ~ 1 4、2 2、2 3 で用いた金属系基材 (S U S 3 0 4) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 2 0 m m × 2 0 m m × 1 . 0 m m) である。なお、比較例 5 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成されていない。

[0194] (比較例 6)

比較例 6 は、金属系基材であり、具体的には実施例 6、1 5 ~ 2 1 で用いた金属系基材 (S U S 3 0 4) (縦寸法×横寸法×厚さ寸法: 2 0 m m × 2 0 m m × 1 . 0 m m) である。なお、比較例 6 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成されていない。

[0195] (比較例 7)

比較例 7 は、金属系基材であり、具体的には実施例 7 で用いた金属系基材（インコネル：登録商標）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20 mm×20 mm×1.0 mm）である。なお、比較例 7 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成されていない。

[0196] (比較例 8)

比較例 8 は、金属系基材であり、具体的には実施例 8 で用いた金属系基材（チタン製）（縦寸法×横寸法×厚さ寸法：20 mm×20 mm×1.0 mm）である。なお、比較例 8 に係る基材上には、タンタル酸化合物分散塗膜等の塗膜は、何ら形成されていない。

[0197] (比較例 9)

比較例 9 は、比較例 6 と同様にして、得られた。

[0198] (比較例 10)

比較例 10 は、比較例 5 と同様にして、得られた。

[0199] (比較例 11)

比較例 11 は、比較例 7 と同様にして、得られた。

[0200] (比較例 12)

比較例 12 は、比較例 5 と同様にして、得られた。

[0201] (参考例 1)

参考例 1 は、以下のように製造された炭化タンタル粉末であった。

[0202] 三井金属鉱業社製酸化タンタル 120 kg とカーボンブラック 22 kg とを台秤で秤量し、バーチカルミキサーで 5 分間攪拌混合し、混合粉末を得た。

[0203] この混合粉末を、カーボン製容器に充填（2 kg／本）し、3 時間に 2 本の割合で抵抗加熱式水素炉内に供給し、1,700℃の温度で 14 時間焼成させることにより、一次炭化を行い、一次炭化物を得た。

[0204] この一次炭化物をカーボン製坩堝に充填（100 kg／本）し、高周波誘導加熱式真空炉内に装入し、1,800℃の温度で 5 時間焼成させることに

より、二次炭化物を得た。

[0205] 高周波誘導加熱式真空炉内で室温まで冷却した二次炭化物をカーボン製坩堝から取り出し、ジョークラッシャーを用いて、直径2 cm以下の塊となるように粗粉碎した。

[0206] 粗粉碎後、気流式粉碎機であるジェットミルを用いて、粗粉碎された二次炭化物を微粉碎する。微粉碎に用いられるジェットミルは、供給速度：10 kg/h r、風速：2.5 m/minと設定した。

[0207] そして、微粉碎された二次炭化物を、振動篩によって分級して得られた篩下（微粒側）を採取することにより、参考例1に係る炭化タンタル粉末を得た。

[0208] そして、実施例1～29に係る被膜構造体、比較例1に係る炭素系基材、比較例2、5～12に係る金属系基材、比較例3、4に係る管状金属系基材、及び参考例1に係る炭化タンタル粉末について、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1～29に係る被膜構造体、比較例1に係る炭素系基材、比較例2、5～12に係る金属系基材、比較例3、4に係る管状金属系基材、及び参考例1に係る炭化タンタル粉末の物性値を表1～3に示し、その評価試験結果を表4～6に示す。

[0209] 〈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。

[0210] 〈動的光散乱法〉

実施例1～29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：ELS Z-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、2 μm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-100111)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。

[0211] 〈光透過率測定〉

実施例1～29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1～29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。

[0212] 〈耐食性試験〉

実施例1～29に係る被膜構造体、比較例1に係る炭素系基材、比較例2、5～12に係る金属系基材、比較例3、4に係る管状金属系基材、及び参考例1に係る炭化タンタル粉末を、以下に示す3つの試験条件に分けて、耐食性試験を実施した。なお、表4～6に示す「残肉率」は、耐食性試験前の重量を100%として、耐食性試験後の重量、すなわち浸漬時間経過後の重量を測定し、式「(耐食性試験後の重量)÷(耐食性試験前の重量)×100」により、算出した。また、図1～図25に示す「残肉率」は、耐食性試験前の重量を100%として、浸漬時間が1時間経過毎の重量を測定し、式「(1時間経過毎の重量)÷(耐食性試験前の重量)×100」により、算出した。

[0213] 〈耐食性試験1〉

実施例1、5～14に係る被膜構造体、及び比較例2、5～8に係る金属系基材について、耐食性試験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。実施例1、5～14に係る被膜構造体、及び比較例2、5～8に係る金属系基材を、それぞれ35質量%塩酸15mLに浸し、ホットスターラーを用いて、当該塩酸の温度が60℃となるように加熱し、目皿等で蓋をして、1時間加熱した。その後、1時間毎に当該塩酸に浸した実施例1、5～14に係る被膜構造体、及び比較例2、5～8に係る金属系基材

を取り出し、純水で洗浄後、洗浄に用いた純水をふき取り、各耐食性試験 1 後の重量（以下、試験 1 後重量という。）を測定した。そして、重量を測定した実施例 1、5～14 に係る被膜構造体、及び比較例 2、5～8 に係る金属系基材は、新たな当該塩酸に浸し、1 時間加熱し、重量を測定する行為を最大 11 回繰り返した。

[0214] 〈耐食性試験 2〉

実施例 15～28 に係る被膜構造体、及び比較例 9～11 に係る金属系基材について、耐食性試験 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。実施例 15～28 に係る被膜構造体、及び比較例 9～11 に係る金属系基材を、それぞれ 35 質量%塩酸 15 mL に浸した蓋つきシャーレを一定量の水を入れたガラス製密閉容器内に載置し、当該ガラス製密閉容器内に微量の窒素を流入し、排気しながら、ホットスターラーを用いて、当該ガラス製密閉容器内の水を熱媒体として、当該塩酸の温度が 60℃となるように 1 時間加熱した。その後、1 時間毎に当該塩酸に浸した実施例 15～28 に係る被膜構造体、及び比較例 9～11 に係る金属系基材を取り出し、純水で洗浄後、洗浄に用いた純水をふき取り、各耐食性試験 2 後の重量（以下、試験 2 後重量という。）を測定した。そして、重量を測定した実施例 15～28 に係る被膜構造体、及び比較例 9～11 に係る金属系基材は、新たな当該塩酸に浸し、1 時間加熱し、重量を測定する行為を最大 24 回繰り返した。なお、耐食性試験 2 では、実施例 15～28 に係る被膜構造体、及び比較例 9～11 に係る金属系基材を、35 質量%塩酸 15 mL に浸した蓋つきシャーレを、当該ガラス製密閉容器内の水を熱媒体として加熱することにより、当該蓋つきシャーレ全体を一様に加熱することができる。

[0215] 〈耐食性試験 3〉

実施例 29 に係る被膜構造体、及び比較例 12 に係る金属系基材について、耐食性試験 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。耐食性試験 3 では、35 質量%塩酸に加え、50 質量%硫酸、35 質量%水酸化ナトリウム、及び 25 質量%アンモニア水に対する耐食性を測定し

た。

[0216] 先ず、35質量%塩酸を用いた耐食性試験3は、耐食性試験1と同じであるため、詳細な説明は省略する。

[0217] 次に、50質量%硫酸を用いた耐食性試験3は、実施例29に係る被膜構造体、及び比較例12に係る金属系基材を、それぞれ100mLビーカーに入れ、50質量%硫酸30g程度を加えた。当該硫酸が25℃となるようにして、当該硫酸に5時間浸した後、実施例29に係る被膜構造体、及び比較例12に係る金属系基材を取り出し、純水で洗浄後、洗浄に用いた純水をふき取り、各耐食性試験3後の重量（以下、試験3後重量という。）を測定した。

[0218] さらに、35質量%水酸化ナトリウム、又は25質量%アンモニア水（以下、塩基性溶液という。）を用いた耐食性試験3は、実施例29に係る被膜構造体を、それぞれ100mLビーカーに入れ、塩基性溶液30g程度を加えた。塩基性溶液が25℃となるようにして、塩基性溶液に72時間浸した後、実施例29に係る被膜構造体を取り出し、純水で洗浄後、洗浄に用いた純水をふき取り、各耐食性試験3後の重量（以下、試験3後重量という。）を測定した。

[0219] 〈耐熱性試験〉

実施例2～4に係る被膜構造体、及び比較例3、4に係る管状金属系基材については、下記の耐熱性試験を実施し、その耐熱性を評価した。耐熱性試験用サンプルは、次の通りである。実施例2に係る被膜構造体の基材は、溶湯炉における熱電対温度センサ〔Kタイプ〕に対するSUS製保護管（SUS304）（管径×長さ寸法×厚さ寸法：φ25mm×300mm×1mm）とした。また、実施例3、4に係る被膜構造体の基材は、溶湯炉における熱電対温度センサ〔Kタイプ〕に対するSUS製保護管（SUS316）（管径×長さ寸法×厚さ寸法：φ21.7mm×300mm×2.8mm）とした。そして、これらの基材上に、タンタルー炭素複合体被膜を形成したものを耐熱性試験（SUS）用サンプルとして用いた。一方、比較例3に係る

管状金属系基材は、タンタルー炭素複合体被膜等が形成されていない実施例 2 に係る SUS 製保護管であり、比較例 4 に係る管状金属系基材は、タンタルー炭素複合体被膜等が形成されていない実施例 3、4 に係る SUS 製保護管であった。

[0220] このようにして、得られた耐熱性試験用サンプルの耐熱性試験前の重量（以下、試験前重量という。）を測定した。次に、耐熱性試験用サンプルを、 1200°C に維持した溶湯内に浸漬し、センサ表示温度が 5 分間（1 プロット/mm、5 点）連続して $\pm 200^{\circ}\text{C}$ を超えた異常温度を示した最初の時間を耐久時間とした。

[0221] 〈ラマン分光法〉

実施例 1、8 に係る被膜構造体、比較例 1 に係る炭素系基材、及び参考例 1 に係る炭化タンタル粉末については、上述したラマン分光法測定条件に従って、測定されたラマンスペクトルにおいて、 $1300\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 、及び $1550\text{ cm}^{-1}\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ に位置するピークを観測した。ここで、 $1550\text{ cm}^{-1}\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ に観測されたシングルピークは、「G band」と呼ばれ、結晶性の高いグラファイト構造（ sp^2 構造）に由来する。一方、 $1300\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ に観測されたピークは、「D band」と呼ばれ、ダイヤモンド構造（ sp^3 構造）に由来する。そして、上述したラマン分光法解析条件に従って、算出した D band/G band ピーク面積比は、炭素材料における sp^2 構造と sp^3 構造の存在比率を示す指標となる。D band/G band ピーク面積比が大きいほど、炭素材料において sp^3 構造の存在比率が高いことを示す。また、D band/G band ピーク面積比の標準偏差は、被膜組成の均一性の指標となる。D band/G band ピーク面積比の標準偏差が小さいほど、被膜組成が均一な膜形成ができていることを示す。

[0222]

[表1]

	基材		金属化合物含有物		浸炭処理工程		
	基材種	形状	金属元素種	溶液種	浸炭温度	浸炭処理時間	浸炭回数
実施例1	SUS304	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1020℃	110min	1回
実施例2	SUS304	管状	Ta	タantal酸化合物含有液	1020℃	110min	1回
実施例3	SUS316	管状	Ta	タantal酸化合物含有液	1020℃	110min	1回
実施例4	SUS316	管状	Ta	タantal酸化合物含有液	1020℃	110min	2回
実施例5	SUS304	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例6	SUS310S	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例7	インコネル	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例8	Ti	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例9	SUS304	板状	Nb	ニオブ酸化合物含有液	1070℃	57min	1回
実施例10	SUS304	板状	Ti	チタン酸化合物含有液	1070℃	57min	1回
実施例11	SUS304	板状	Zr	ジルコニウム酸化合物含有液	1070℃	57min	1回
実施例12	SUS304	板状	Hf	ハフニウム酸化合物含有液	1070℃	57min	1回
実施例13	SUS304	板状	W	タングステン酸化合物含有液	1070℃	57min	1回
実施例14	SUS304	板状	Mo	モリブデン酸化合物含有液	1070℃	57min	1回
比較例1	炭素	板状	-	-	-	-	-
比較例2	SUS304	板状	-	-	-	-	-
比較例3	SUS304	管状	-	-	-	-	-
比較例4	SUS316	管状	-	-	-	-	-
比較例5	SUS304	板状	-	-	-	-	-
比較例6	SUS310S	板状	-	-	-	-	-
比較例7	インコネル	板状	-	-	-	-	-
比較例8	Ti	板状	-	-	-	-	-
参考例1	炭化タantal	粉末	-	-	-	-	-

[0223] [表2]

	基材		金属化合物含有物		浸炭処理工程		
	基材種	形状	金属元素種	溶液種	浸炭温度	浸炭処理時間	浸炭回数
実施例15	SUS310S	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例16	SUS310S	板状	Nb	ニオブ酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例17	SUS310S	板状	Ti	チタン酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例18	SUS310S	板状	Zr	ジルコニウム酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例19	SUS310S	板状	Hf	ハフニウム酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例20	SUS310S	板状	W	タングステン酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例21	SUS310S	板状	Mo	モリブデン酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例22	SUS310S	板状	Si	ケイ酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例23	SUS304	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例24	SUS304	板状	Ta+Ti	タantal酸化合物含有液+チタン酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例25	SUS304	板状	Ta+W	タantal酸化合物含有液+タングステン酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
実施例26	SUS304	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	2回
実施例27	SUS310S	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	2回
実施例28	インコネル	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	2回
比較例9	SUS310S	板状	-	-	-	-	-
比較例10	SUS304	板状	-	-	-	-	-
比較例11	インコネル	板状	-	-	-	-	-

[0224] [表3]

	基材		金属化合物含有物		浸炭処理工程		
	基材種	形状	金属元素種	溶液種	浸炭温度	浸炭処理時間	浸炭回数
実施例29	SUS304	板状	Ta	タantal酸化合物含有液	1070℃	110min	1回
比較例12	SUS304	板状	-	-	-	-	-

[0225]

[表4]

	耐食性試験1		耐熱性試験		ラマン分析		
	浸漬時間	残肉率	加熱温度	耐久時間	ピーク強度比 D band/ G band	ピーク面積比 D band/ G band	ピーク面積比の標準偏差 D band/ G band
実施例1	3h	80%	—	—	0.62	1.19	0.26
実施例2	—	—	1200℃	154min	—	—	—
実施例3	—	—	1200℃	1729min	—	—	—
実施例4	—	—	1200℃	2650min	—	—	—
実施例5	2h	65%	—	—	—	—	—
実施例6	2h	81%	—	—	—	—	—
実施例7	7h	78%	—	—	—	—	—
実施例8	7h	100%	—	—	1.08	1.7	0.28
実施例9	2h	54%	—	—	—	—	—
実施例10	2h	39%	—	—	—	—	—
実施例11	2h	47%	—	—	—	—	—
実施例12	2h	51%	—	—	—	—	—
実施例13	2h	72%	—	—	—	—	—
実施例14	2h	70%	—	—	—	—	—
比較例1	—	—	—	—	0.26	0.45	—
比較例2	3h	37%	—	—	—	—	—
比較例3	—	—	1200℃	102min	—	—	—
比較例4	—	—	1200℃	232min	—	—	—
比較例5	2h	22%	—	—	—	—	—
比較例6	2h	16%	—	—	—	—	—
比較例7	7h	40%	—	—	—	—	—
比較例8	7h	67%	—	—	—	—	—
参考例1	—	—	—	—	0.64	3.68	—

[0226]

[表5]

	耐食性試験2	
	浸漬時間	残肉率
実施例15	4h	85%
実施例16	4h	89%
実施例17	4h	80%
実施例18	4h	89%
実施例19	4h	90%
実施例20	4h	73%
実施例21	4h	79%
実施例22	4h	92%
実施例23	4h	63%
実施例24	4h	63%
実施例25	4h	63%
実施例26	4h	71%
実施例27	4h	92%
実施例28	7h	97%
比較例9	4h	16%
比較例10	4h	6%
比較例11	7h	40%

[0227] [表6]

	耐食性試験3			
	液種	温度	浸漬時間	残肉率
実施例29	35質量%塩酸	60℃	4h	66%
実施例29	50質量%硫酸	25℃	5h	99%
実施例29	35質量%水酸化ナトリウム	25℃	72h	100%
実施例29	25質量%アンモニア水	25℃	72h	100%
比較例12	35質量%塩酸	60℃	4h	16%
比較例12	50質量%硫酸	25℃	5h	89%

[0228] 実施例1～29に係る被膜構造体は、基材上に金属化合物含有物を塗布し、又は浸漬し、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、前記基材を加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせることにより、基材上に、均一な金属複合体被膜を形成できた。

[0229] 図1に示す通り、実施例1に係る被膜構造体は、35質量%塩酸中での煮沸でも、腐食することなく、また重量減損が少なく、耐食性を有するもので

あった。一方、比較例 2 に係る金属系基材は、35 質量%塩酸により腐食し、重量減損が大きかった。

[0230] 図 2～5 に示す通り、実施例 5～8 に係る被膜構造体は、基材の種類によらず、残肉率を維持することができ、耐食性を有するものであった。特に、実施例 7、8 に係る被膜構造体は、高い残肉率を維持し、顕著な耐食性を有するものであった。一方、比較例 5～8 に係る金属系基材は、残肉率の低下が見られた。

[0231] 図 6～11 に示す通り、実施例 9～14 に係る被膜構造体は、基材上に形成された金属複合体被膜に含まれる金属化合物の種類によらず、残肉率を維持することができ、耐食性を有するものであった。

[0232] 図 12～25 に示す通り、実施例 15～28 に係る被膜構造体は、35 質量%塩酸の加熱方法を変更しても、残肉率を維持することができ、耐食性を有するものであった。

[0233] 実施例 29 に係る被膜構造体は、35 質量%塩酸に加え、50 質量%硫酸や、塩基性溶液である、35 質量%水酸化ナトリウムや、25 質量%アンモニア水に対しても、残肉率を維持することができ、耐食性を有するものであった。

[0234] 図 26 (a) に示す通り、実施例 2 に係る被膜構造体は、耐熱性試験の耐久時間が 154 分間であったことから、基材上に形成された金属複合体被膜により、基材の耐熱性を向上することができた。一方、図 26 (b) に示す通り、比較例 3 に係る管状金属系基材は、耐熱性試験の耐久時間が 102 分間であった。

[0235] 図 27 (a) に示す通り、実施例 3 に係る被膜構造体は、耐熱性試験の耐久時間が 1729 分間であったことから、基材上に形成された金属複合体被膜により、基材の耐熱性を飛躍的に向上することができた。また、図 27 (b) に示す通り、実施例 4 に係る被膜構造体は、耐熱性試験の耐久時間が 2650 分間であったことから、基材上に形成された金属複合体被膜により、基材の耐熱性を飛躍的に向上することができた。一方、図 27 (c) に示す

通り、比較例 4 に係る管状金属系基材は、耐熱性試験の耐久時間が 2 3 2 分間であった。

[0236] さらに、図 2 6 (a) に示す実施例 2 に係る被膜構造体における耐熱性試験の耐久時間は、図 2 7 (c) に示す比較例 4 に係る管状金属系基材における耐熱性試験の耐久時間より下回っているが、これは実施例 2、及び比較例 4 で用いられた基材の材料の違いによるものである。

[0237] 実施例 1、8 に係る被膜構造体は、基材上に形成された金属－炭素複合体被膜のラマン分光法における D band / G band ピーク面積比が、0.5 以上 2.0 以下であったことから、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができ、且つ均一な組成の被膜形成ができるため、基材の耐腐食性に優れていた。さらに、実施例 1、6～9 に係る被膜構造体は、基材上に形成された金属－炭素複合体被膜のラマン分光法における D band / G band ピーク面積比の標準偏差が、0.1 以上 0.35 以下であったことから、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができ、且つ均一な組成の被膜形成ができるため、基材の耐腐食性に優れていた。

[0238] 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

[0239] 本発明に係る被膜構造体の製造方法は、基材に依存せず、物理的・化学的に安定な表面層を形成することができる、基材上に均一な金属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、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、前記基材を加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも 1 つの反応をさせることにより、低温で金属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の製造方法は、耐熱性や耐反応性を向上させ、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。また、本発明に係る被膜構造体は、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、前記基材を加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせることにより、低温で金属複合体被膜を形成することができるため、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、基材上に均一な金属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、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。

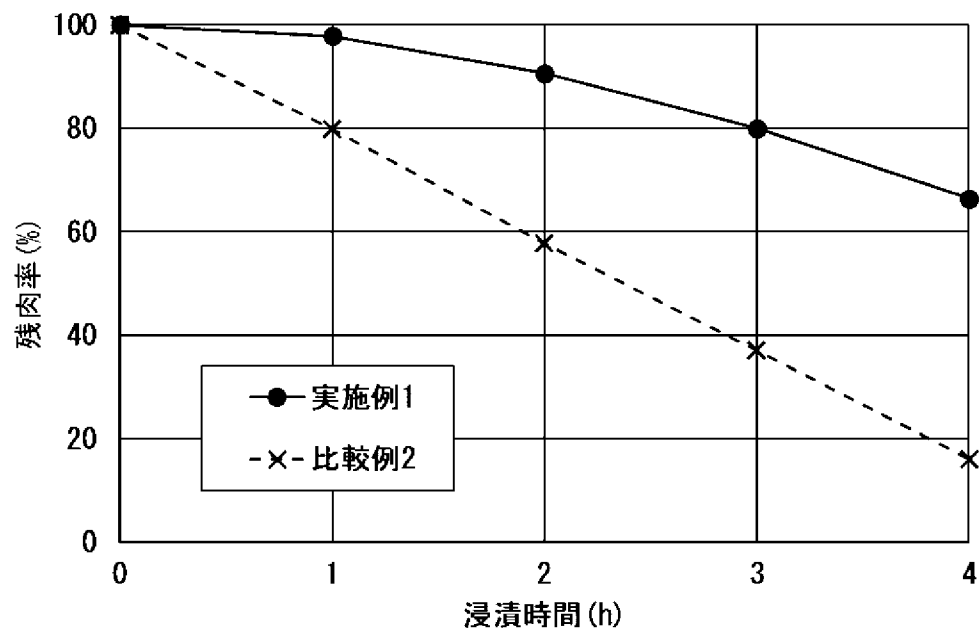
請求の範囲

- [請求項1] 基材上に金属複合体被膜を有する被膜構造体の製造方法であって、前記基材上に金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程と、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、前記基材を加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせ、金属複合体被膜を形成する反応工程と、
- 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] 前記金属化合物含有物を塗布、又は浸漬された前記基材を乾燥する乾燥工程を有することを特徴とする請求項1記載の被膜構造体の製造方法。
- [請求項3] 前記基材上に前記金属化合物含有物を塗布、又は浸漬する工程と前記反応工程とを複数回繰り返すことを特徴とする請求項1に記載の被膜構造体の製造方法。
- [請求項4] 前記基材は、炭素、金属炭化物、純金属、合金、金属酸化物、複合金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種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] 前記金属複合体被膜は、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6] 前記金属複合体被膜は、Nb、Hf、Ta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つに記載の被膜構造体の製造方法。
- [請求項7] 前記金属複合体被膜は、Ti炭化物、Nb炭化物、Mo炭化物、Hf炭化物、Ta炭化物、W炭化物、Zr炭化物、Si炭化物から選ばれる少なくとも1種の金属炭化物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。

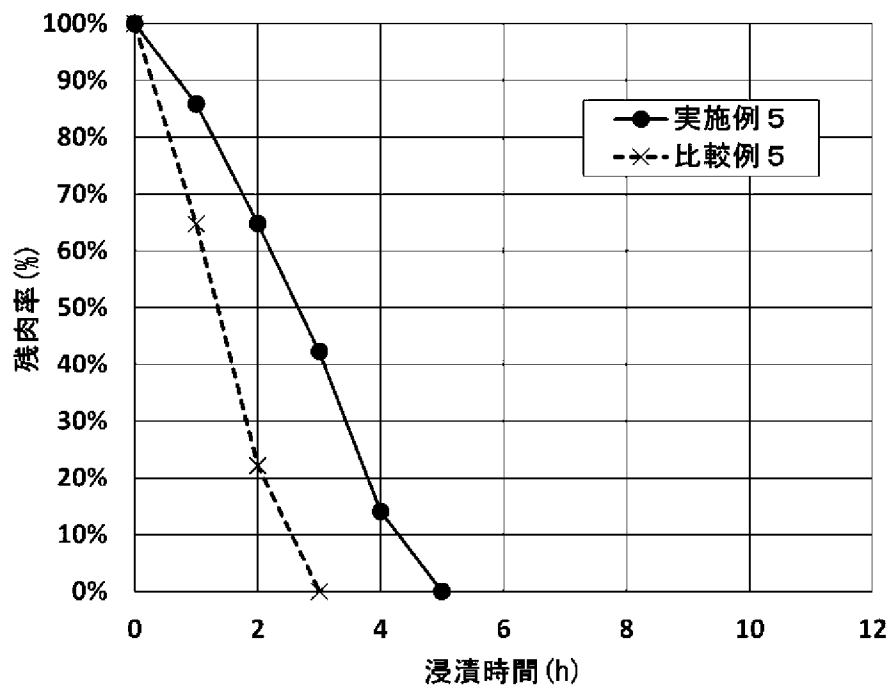
- [請求項8] 前記金属化合物含有物が、波長500nm～700nm領域の光透過率の最大値が70%以上であり、且つ動的光散乱法における前記金属化合物含有物中の粒子の粒子径(D50)が3000nm以下であることを特徴とする請求項1～3の何れか1つに記載の被膜構造体の製造方法。
- [請求項9] 前記反応工程が、炭化反応であり、且つ前記炭素源は、不飽和炭化水素と不活性成分とを含むもの、又は飽和炭化水素の何れかであることを特徴とする請求項1～3の何れか1つに記載の被膜構造体の製造方法。
- [請求項10] 前記反応工程が、炭窒化反応、又は窒化反応であり、且つ前記窒素源は、アンモニアと不活性成分とを含むもの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11] 前記反応工程は、加熱温度が500℃以上1150℃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] 前記反応工程は、加熱時間が0.05時間以上10時間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] 基材上に金属複合体被膜を有する被膜構造体であって、
前記金属複合体被膜は、金属化合物含有物が塗布、又は浸漬された基材を、減圧下又は真空下で、炭素源およびまたは窒素源を供給した状態で、加熱することにより、炭化反応、炭窒化反応、又は窒化反応のうち少なくとも1つの反応をさせることにより、形成されたことを特徴とする被膜構造体。
- [請求項14] 基材上に金属-炭素複合体被膜を有する被膜構造体であって、
前記金属-炭素複合体被膜のラマン分光法におけるD band / G band ピーク面積比が0.5以上2.0以下であることを特徴とする被膜構造体。
- [請求項15] 基材上に金属-炭素複合体被膜を有する被膜構造体であって、

前記金属－炭素複合体被膜のラマン分光法におけるD band／G bandピーク面積比が0.5以上2.0以下であり、且つ前記D band／G bandピーク面積比の標準偏差が0.1以上0.35以下であることを特徴とする被膜構造体。

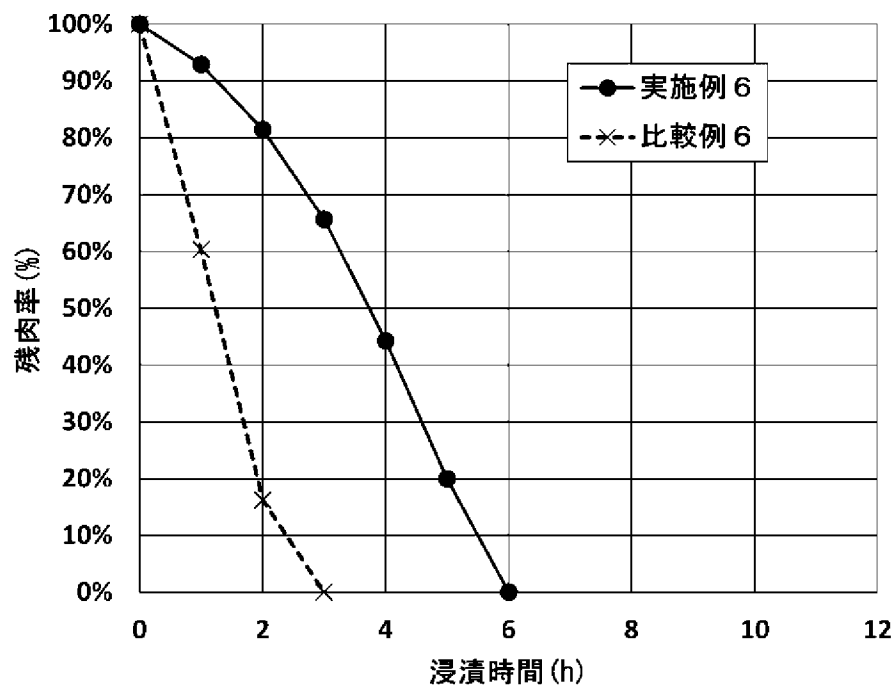
[図1]



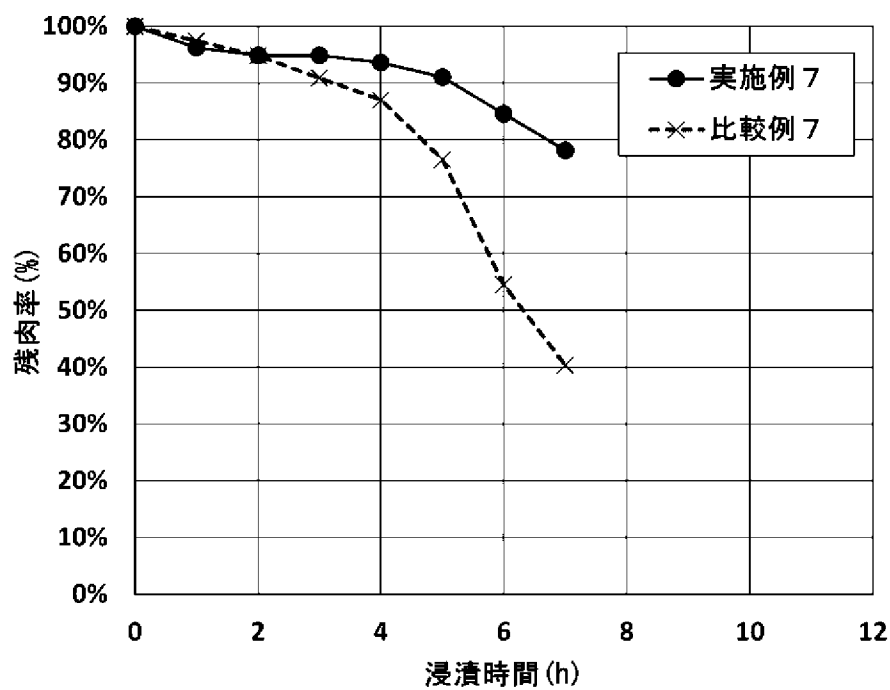
[図2]



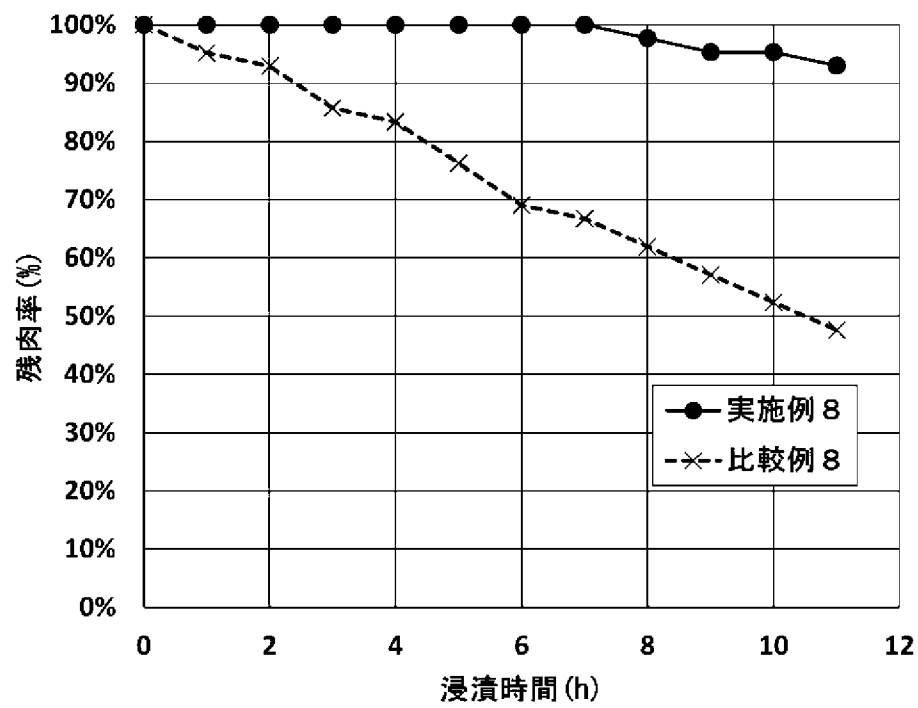
[図3]



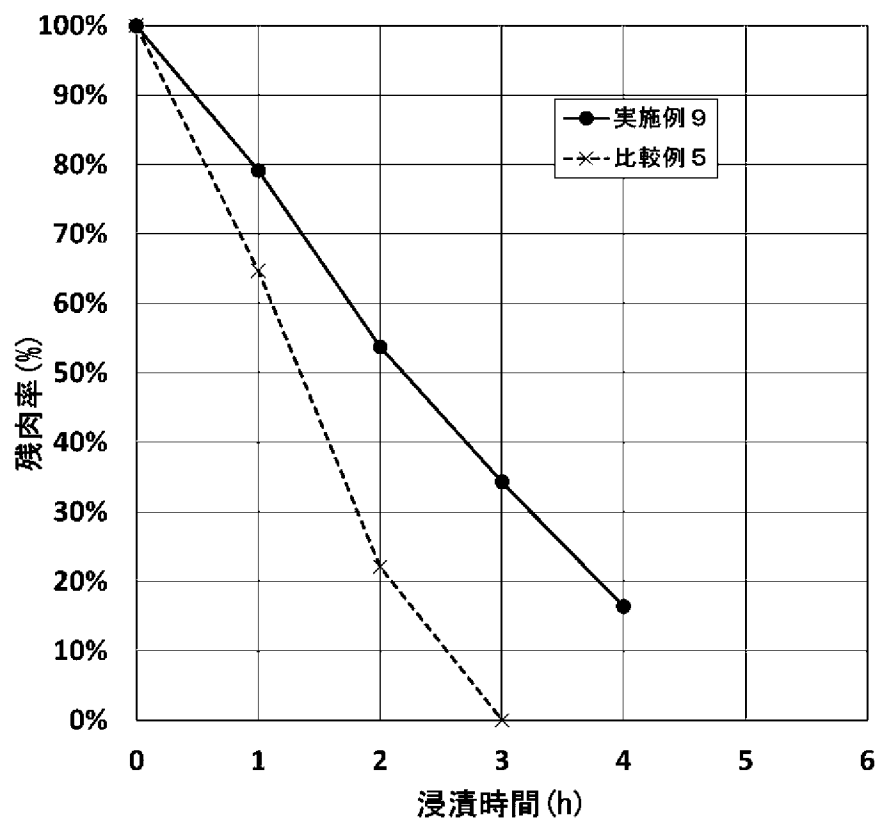
[図4]



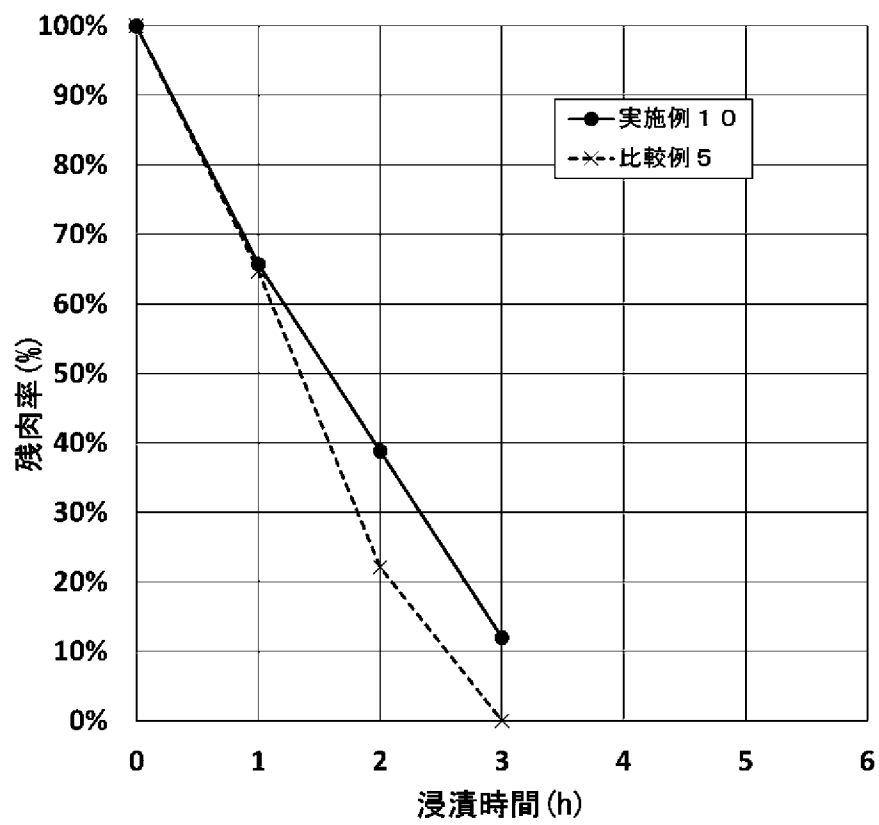
[図5]



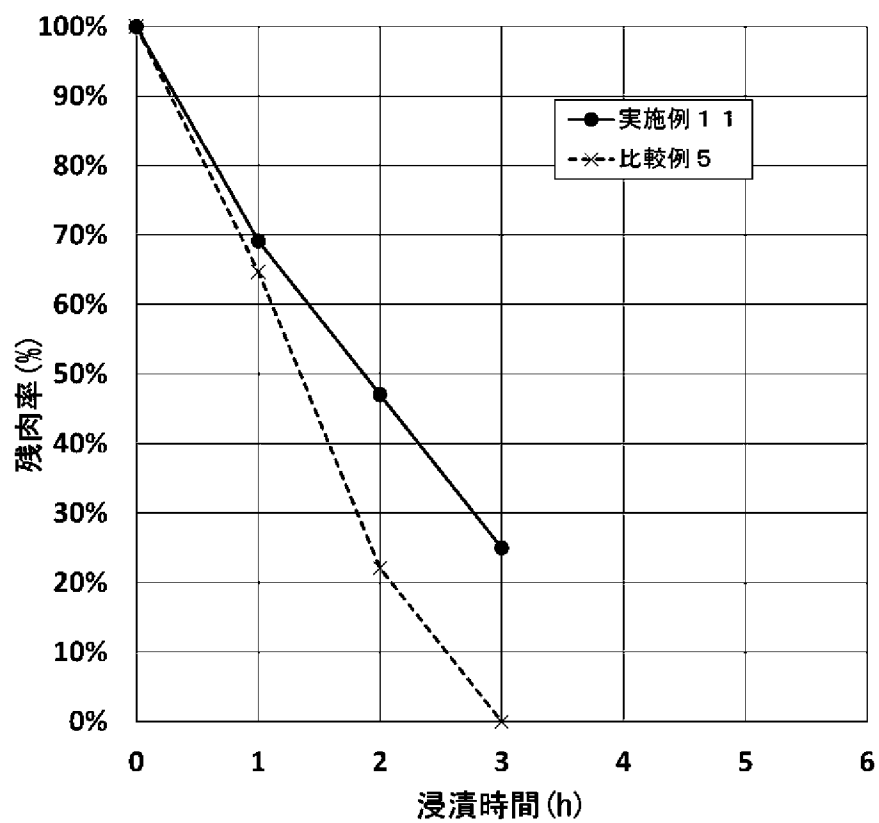
[図6]



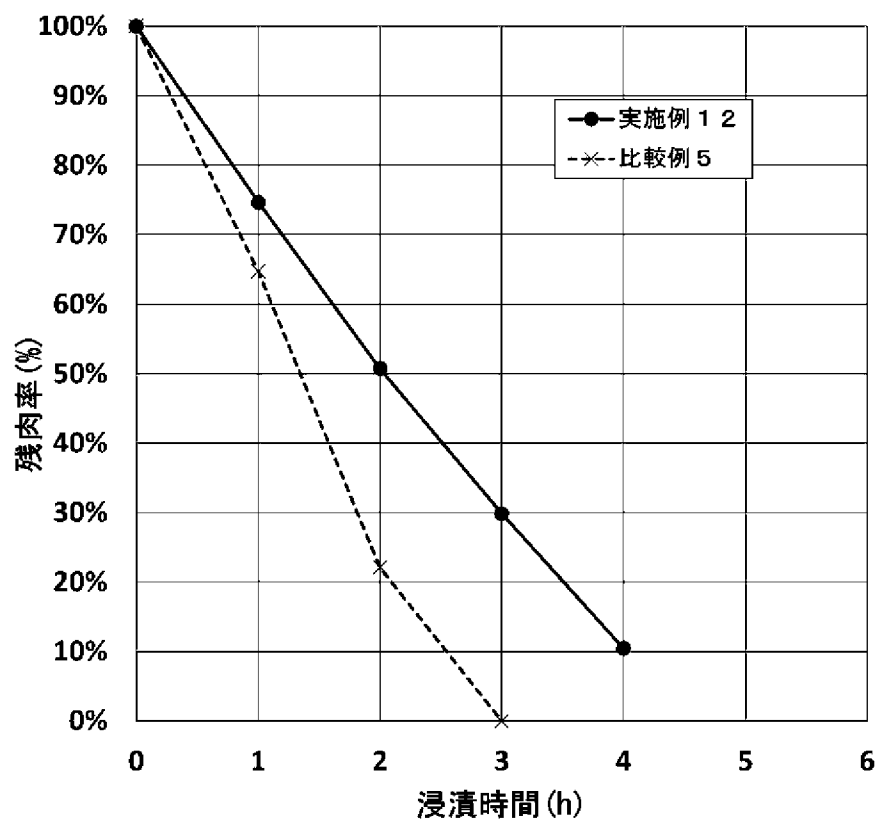
[図7]



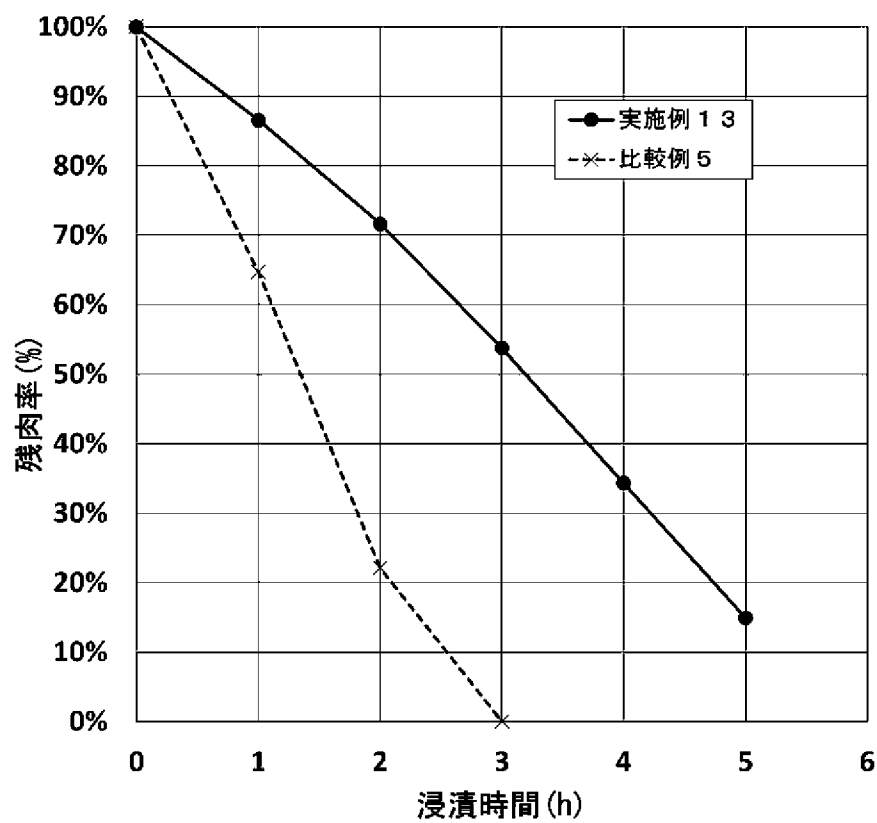
[図8]



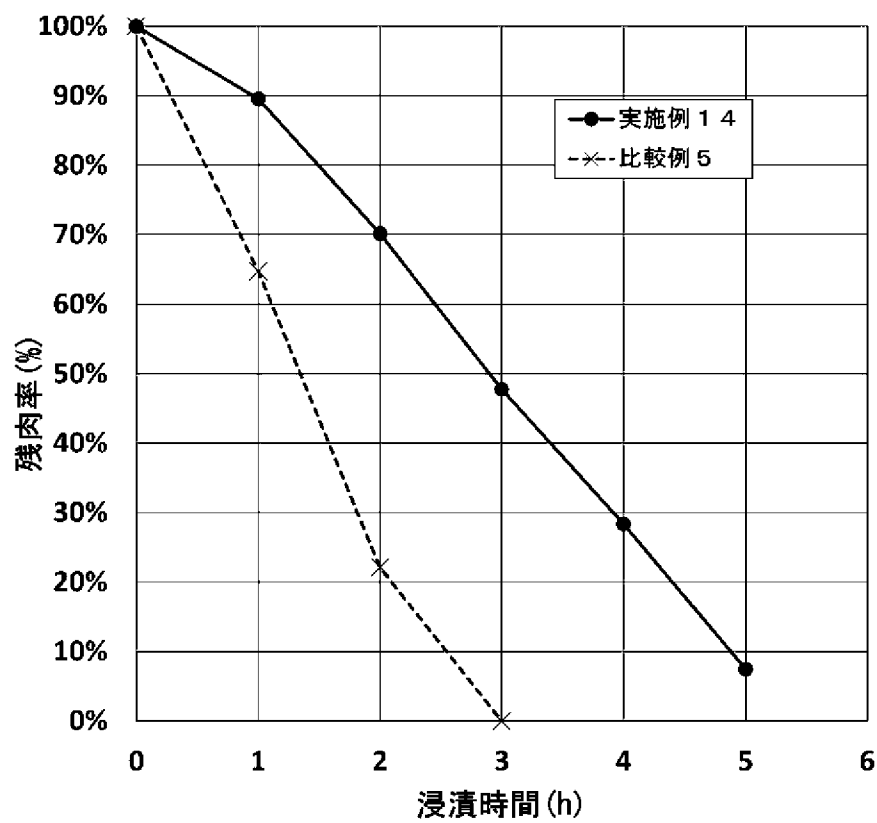
[図9]



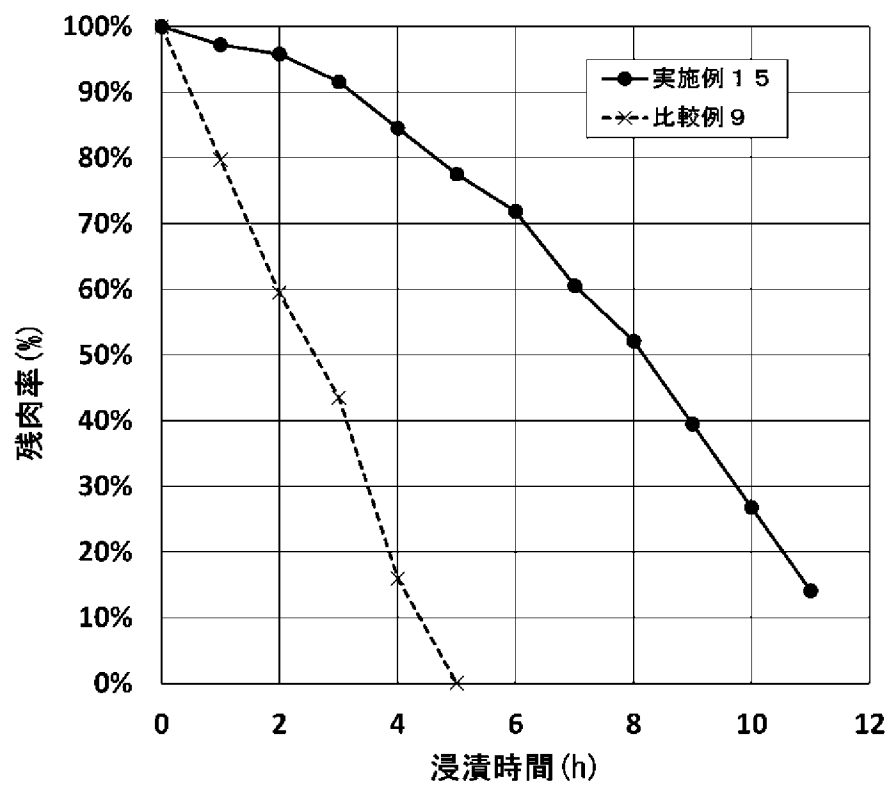
[図10]



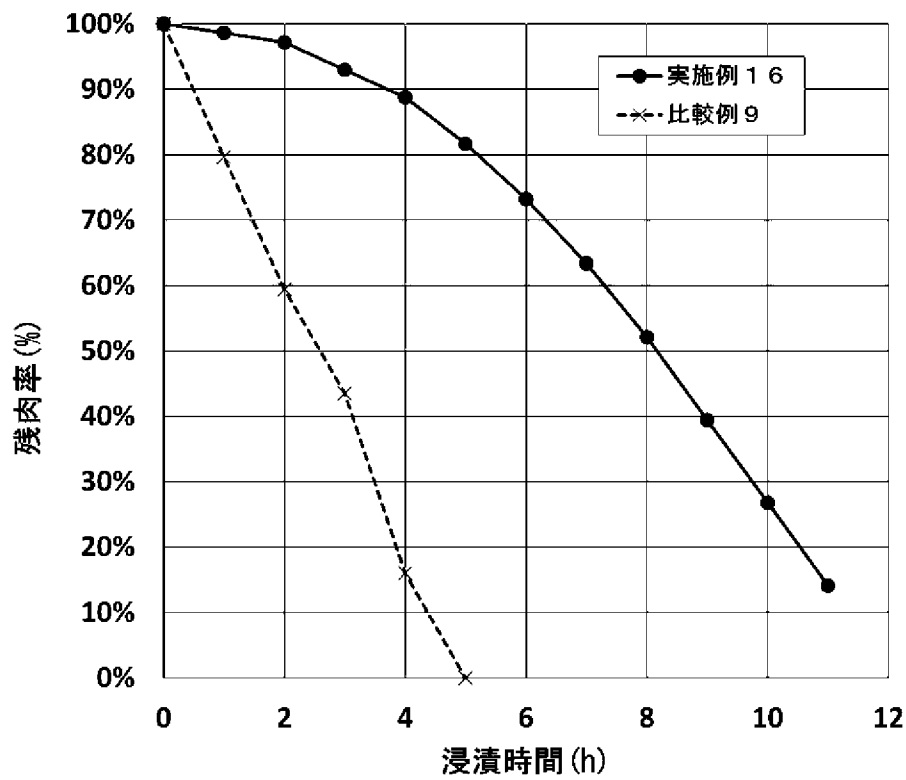
[図11]



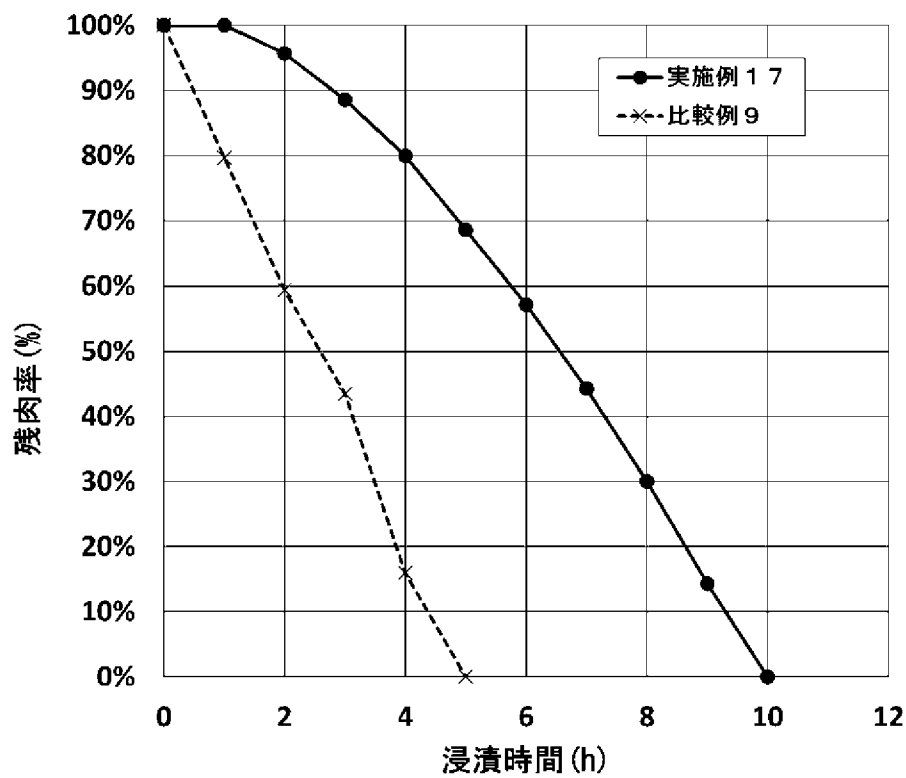
[図12]



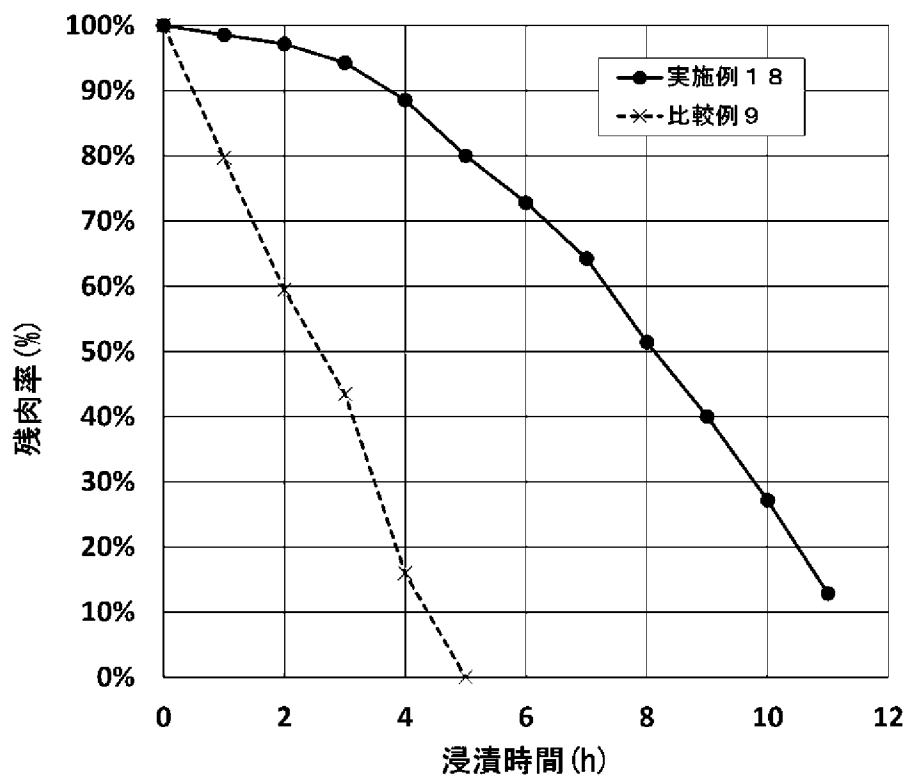
[図13]



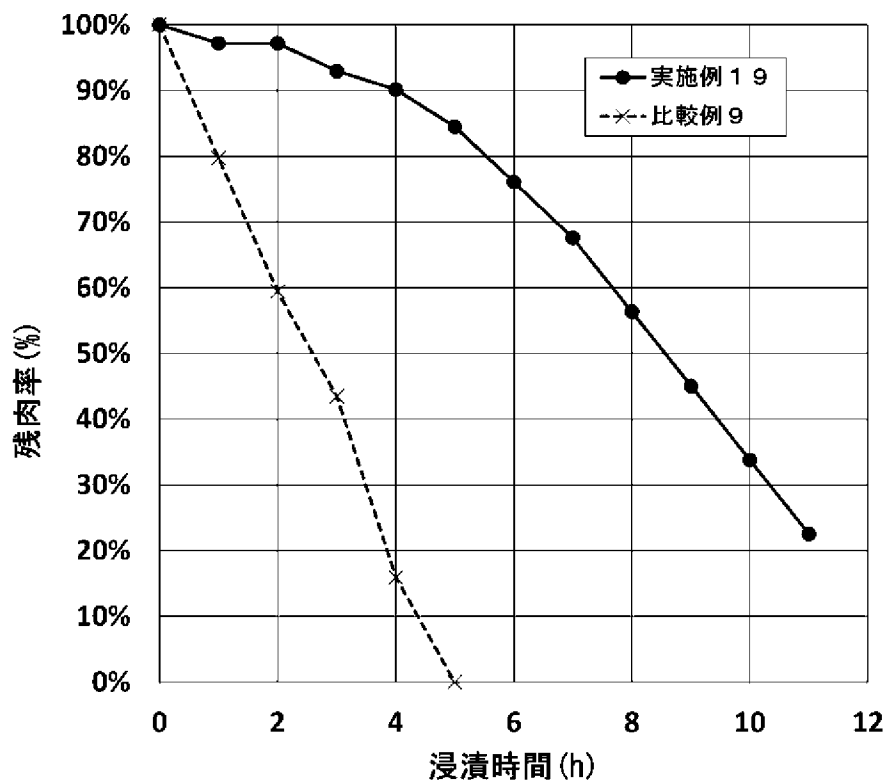
[図14]



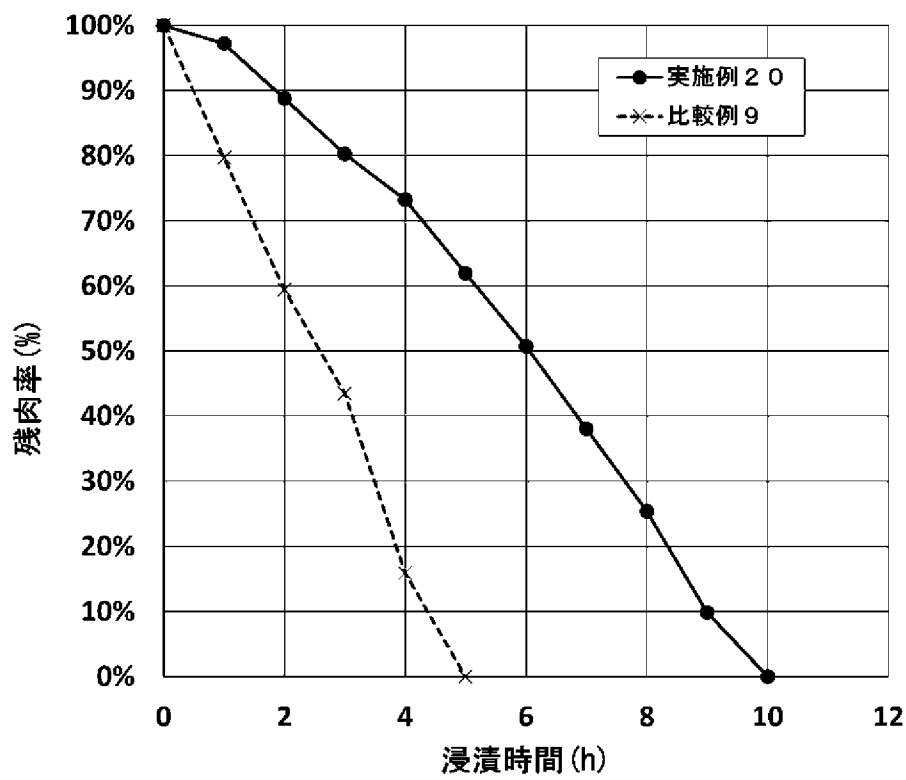
[図15]



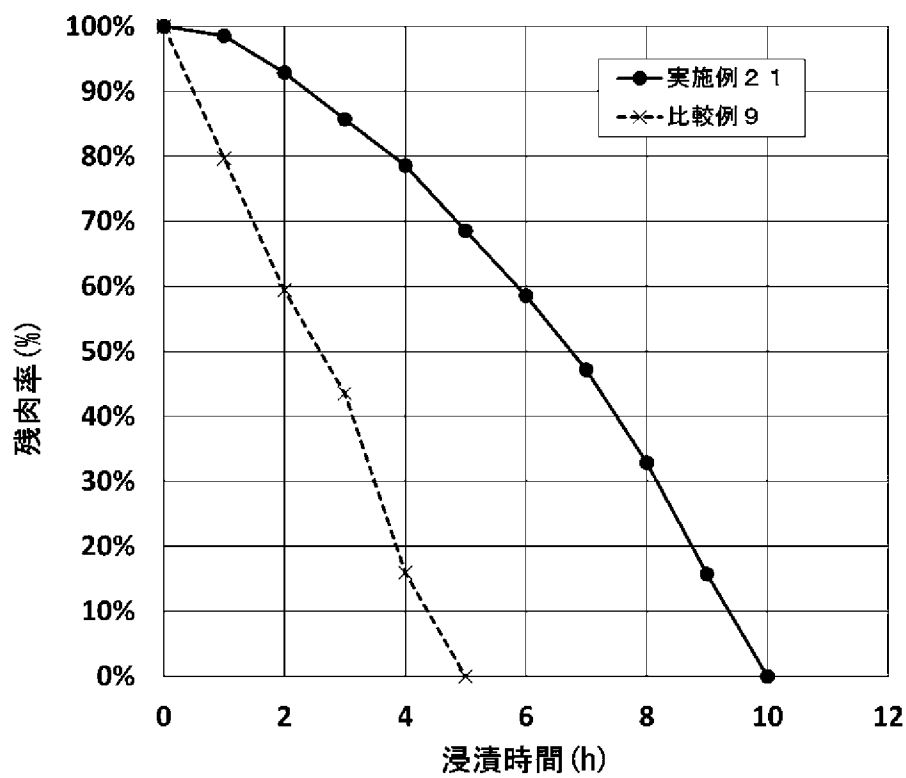
[図16]



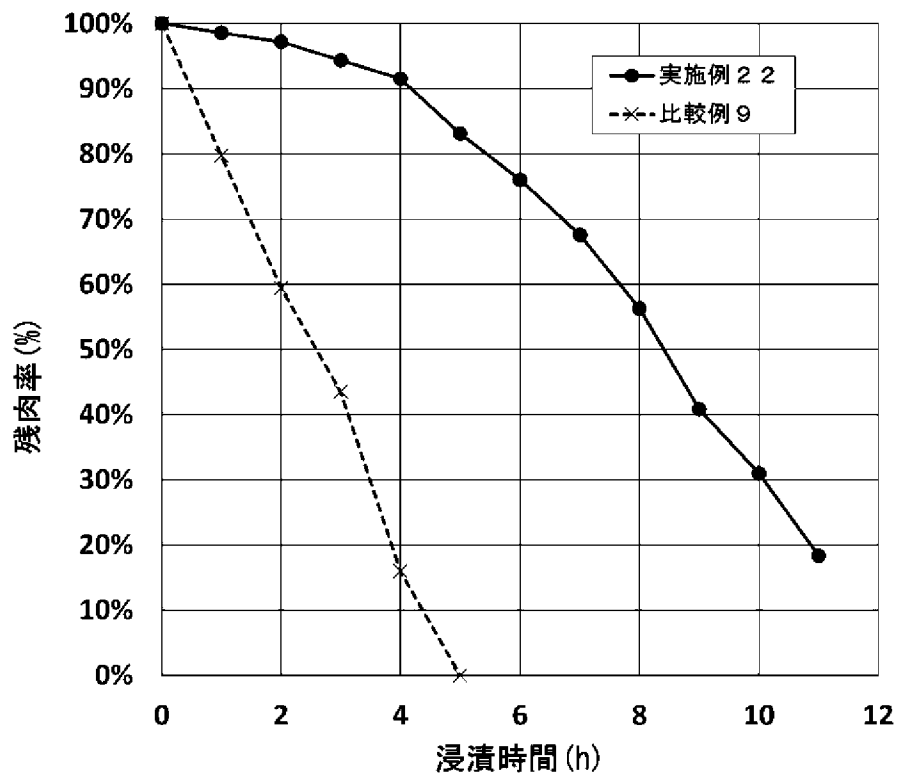
[図17]



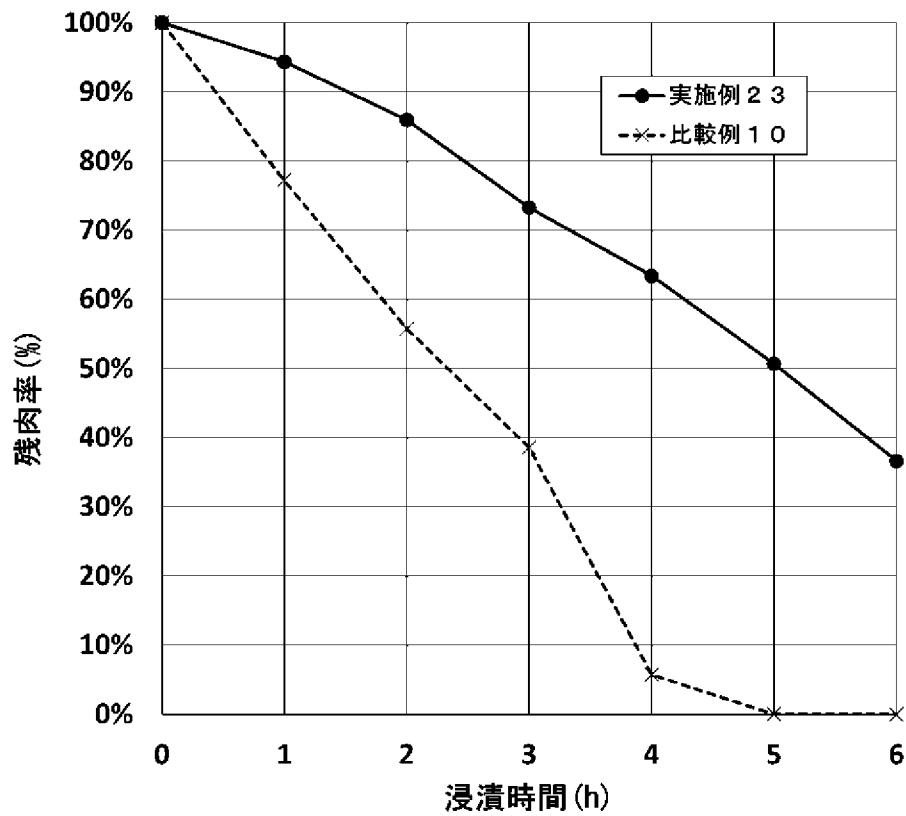
[図18]



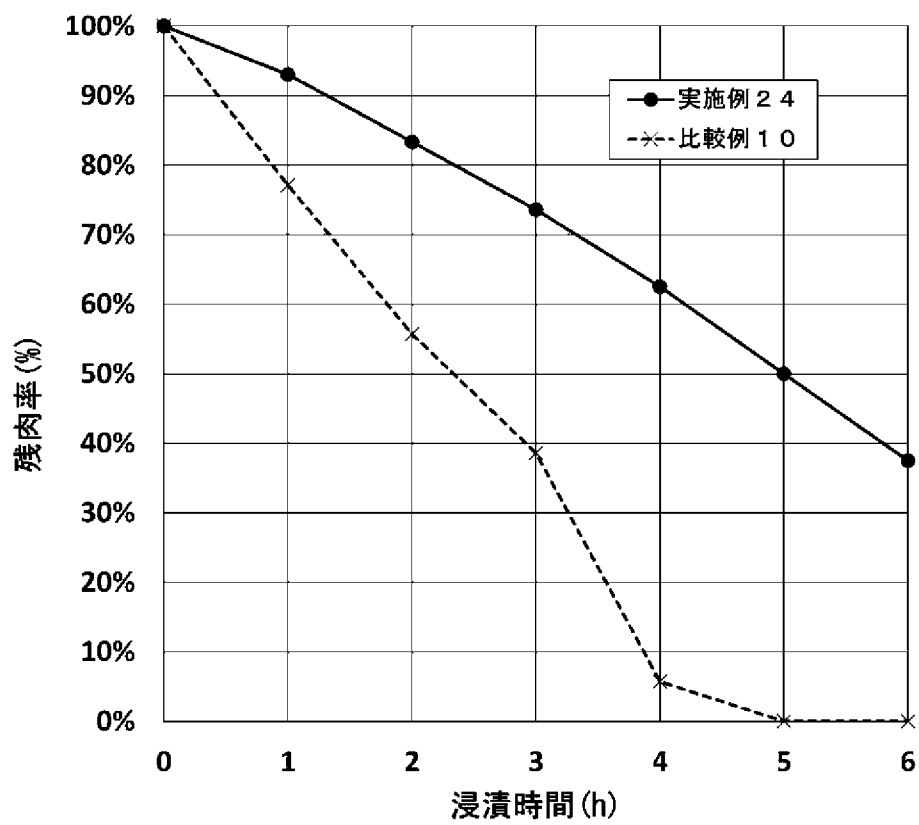
[図19]



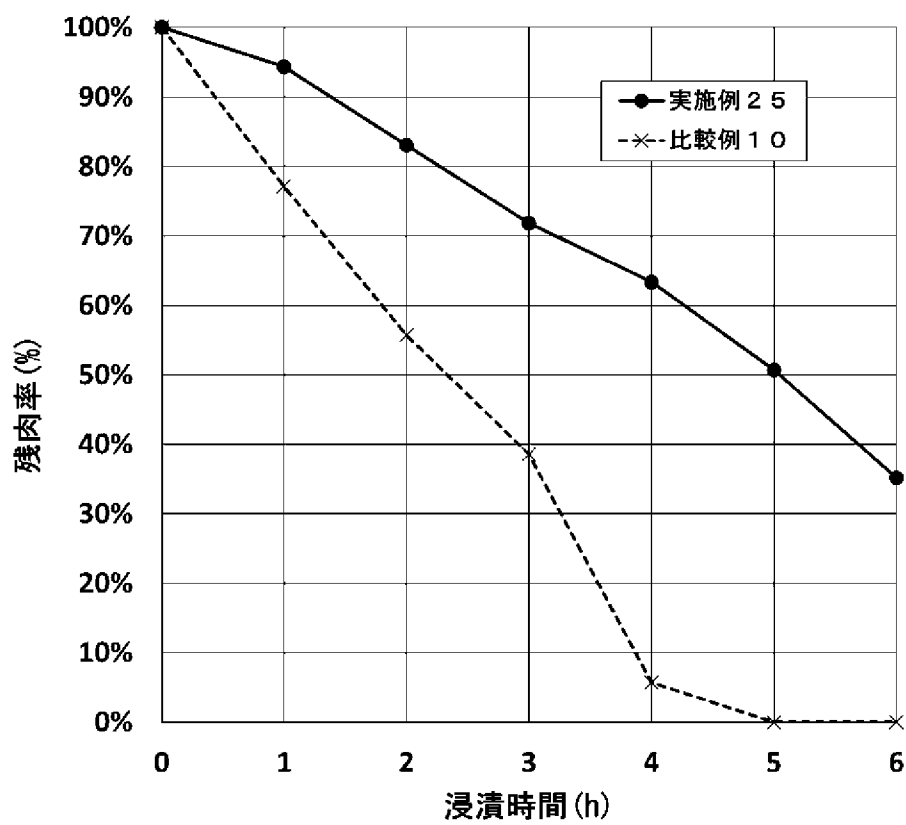
[図20]



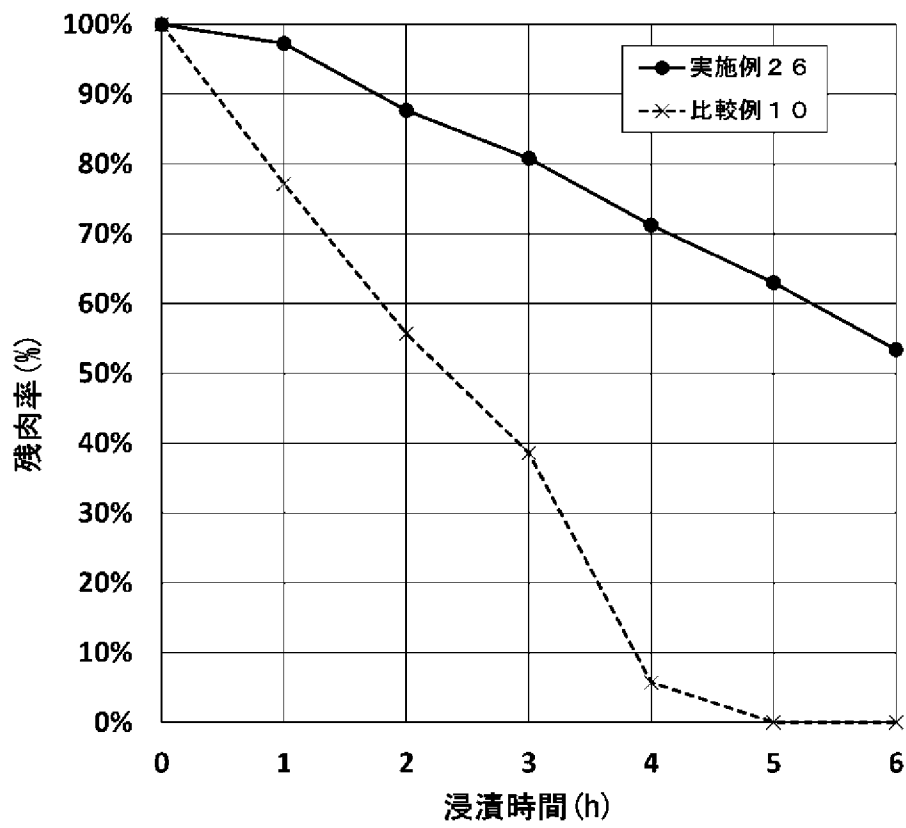
[図21]



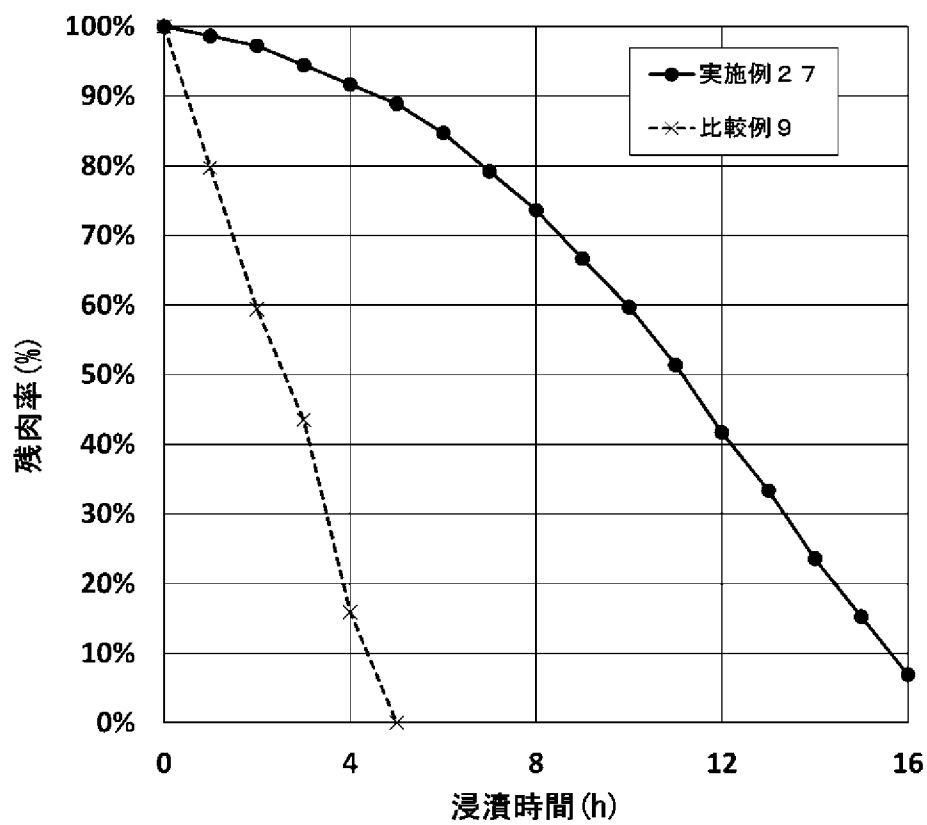
[図22]



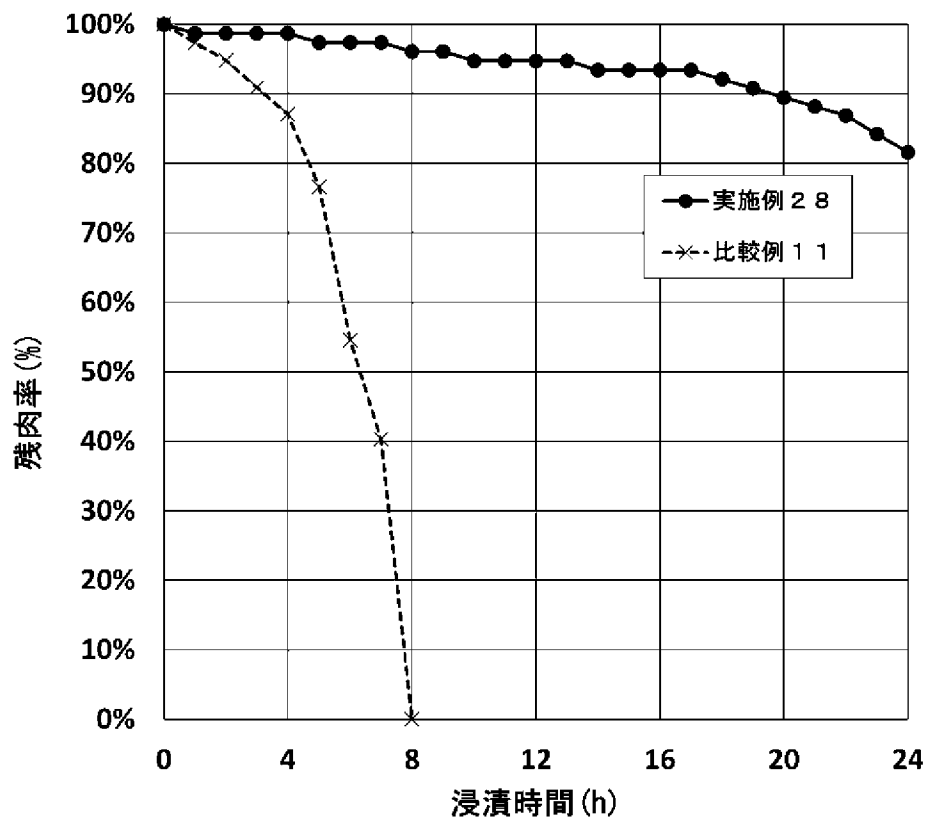
[図23]



[図24]

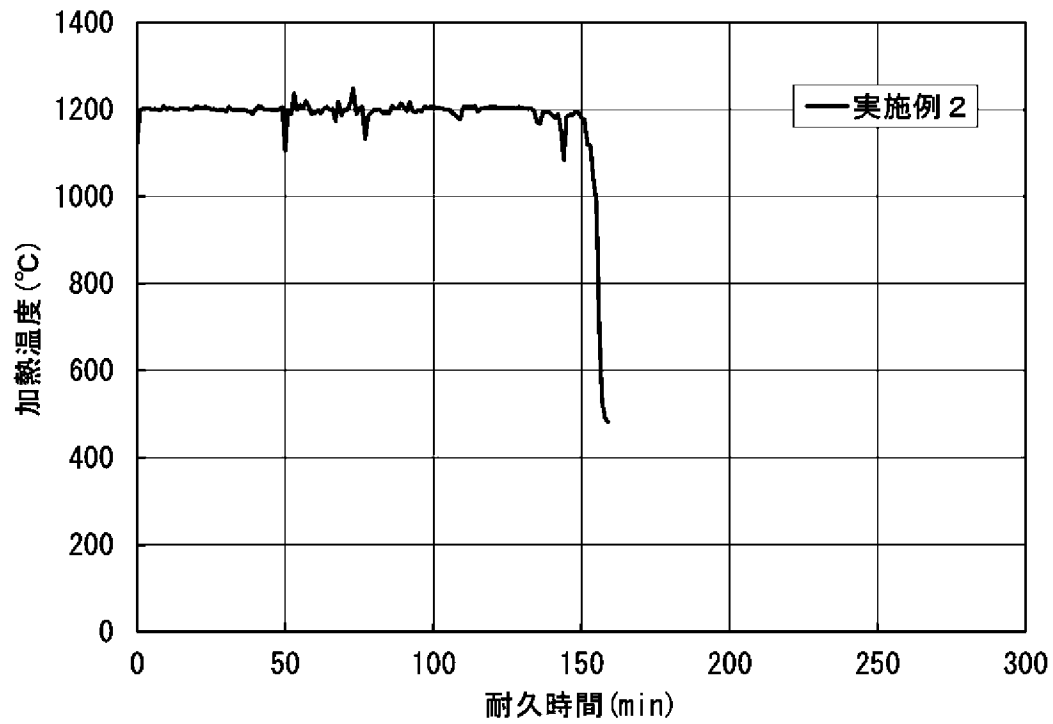


[図25]

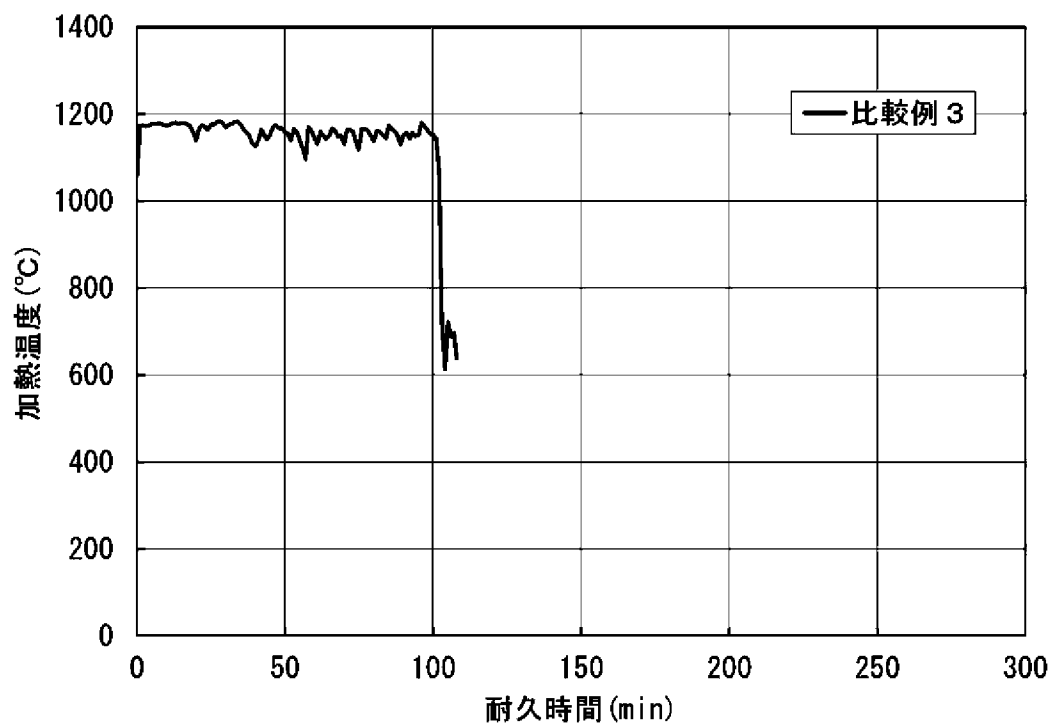


[図26]

(a)

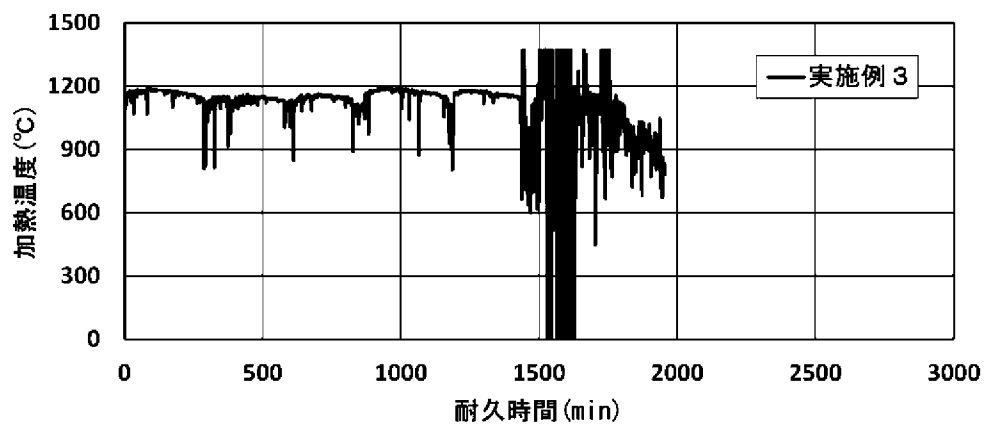


(b)

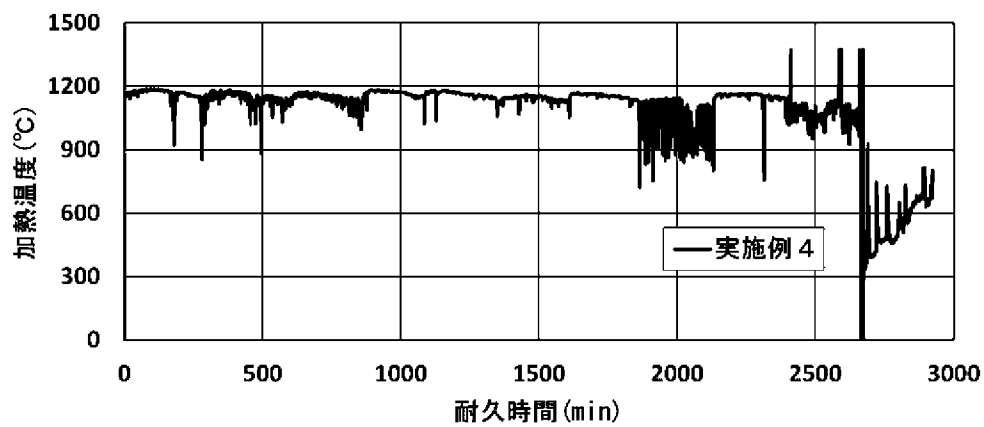


[図27]

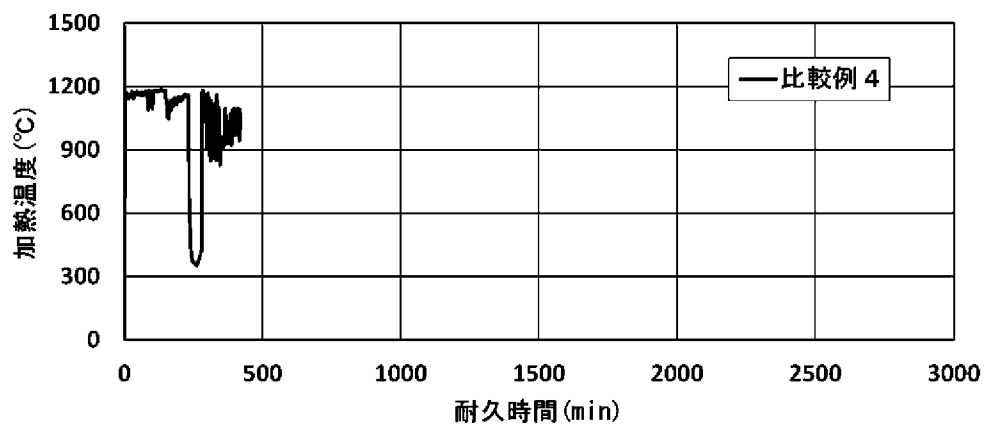
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 26/00(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: C23C26/00 C; B32B9/00 A; B32B9/04; C01B32/914; C04B41/87 N; 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)

C23C26/00; 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09-209117 A (YAWATA MEKKI KOGYO KK) 12 August 1997 (1997-08-12) paragraphs [0001]-[0040], fig. 1(a)	1-2, 4-5, 7, 9, 13
Y		1-13
Y	JP 47-038291 B1 (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) 27 September 1972 (1972-09-27) column 5, example 2	1-13
Y	WO 2012/096233 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 19 July 2012 (2012-07-19) paragraph [0052]	1-13
Y	JP 3035571 U (EYETECH CO., LTD.) 28 March 1997 (1997-03-28) claims	1-13
Y	JP 07-316778 A (NIPPON PISTON RING CO., LTD.) 05 December 1995 (1995-12-05) paragraph [0009]	1-13



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

06 September 2024

Date of mailing of the international search report

17 September 2024

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/JP2024/023617

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/155385 A1 (NIPPON ITF INC.) 30 August 2018 (2018-08-30)	14
Y	paragraphs [0001]-[0130]	15
X	JP 2018-188712 A (NIPPON ITF INC.) 29 November 2018 (2018-11-29)	14
Y	paragraphs [0001]-[0156]	15
Y	JP 2021-030361 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 01 March 2021 (2021-03-01)	15
	paragraph [0009]	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/023617

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	09-209117	A	12 August 1997	(Family: none)	
JP	47-038291	B1	27 September 1972	(Family: none)	
WO	2012/096233	A1	19 July 2012	US 2013/0216849 A1	
				paragraph [0083]	
				CN 103282552 A	
				KR 10-2013-0107327 A	
JP	3035571	U	28 March 1997	(Family: none)	
JP	07-316778	A	05 December 1995	(Family: none)	
WO	2018/155385	A1	30 August 2018	(Family: none)	
JP	2018-188712	A	29 November 2018	US 2021/0156021 A1	
				paragraphs [0001]-[0200]	
				WO 2018/207803 A1	
				CN 110612361 A	
JP	2021-030361	A	01 March 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C23C 26/00(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: C23C26/00 C; B32B9/00 A; B32B9/04; C01B32/914; C04B41/87 N; 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））
C23C26/00; 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）

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 09-209117 A（八幡鍍金工業株式会社）12.08.1997（1997-08-12） 段落0001-0040, 図1(a)	1-2, 4-5, 7, 9, 13
Y		1-13
Y	JP 47-038291 B1（シエーリング・アクチエンゲゼルシャフト）27.09.1972（1972-09-27） 第5欄 例2	1-13
Y	WO 2012/096233 A1（三井金属鉱業株式会社）19.07.2012（2012-07-19） 段落0052	1-13
Y	JP 3035571 U（アイテック株式会社）28.03.1997（1997-03-28） 実用新案登録請求の範囲	1-13
Y	JP 07-316778 A（日本ピストンリング株式会社）05.12.1995（1995-12-05） 段落0009	1-13

☒ 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
06.09.2024

国際調査報告の発送日
17.09.2024

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）

柰屋 健太郎 4E 3635

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

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	WO 2018/155385 A1 (日本アイ・ティ・エフ株式会社) 30.08.2018 (2018 - 08 - 30)	14
Y	段落0001-0130	15
X	JP 2018-188712 A (日本アイ・ティ・エフ株式会社) 29.11.2018 (2018 - 11 - 29)	14
Y	段落0001-0156	15
Y	JP 2021-030361 A (三菱マテリアル株式会社) 01.03.2021 (2021 - 03 - 01)	15
	段落0009	

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/JP2024/023617

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	09-209117	A	12.08.1997	(ファミリーなし)	
JP	47-038291	B1	27.09.1972	(ファミリーなし)	
WO	2012/096233	A1	19.07.2012	US 2013/0216849	A1
				段落0083	
				CN 103282552	A
				KR 10-2013-0107327	A
JP	3035571	U	28.03.1997	(ファミリーなし)	
JP	07-316778	A	05.12.1995	(ファミリーなし)	
WO	2018/155385	A1	30.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-188712	A	29.11.2018	US 2021/0156021	A1
				段落0001-0200	
				WO 2018/207803	A1
				CN 110612361	A
JP	2021-030361	A	01.03.2021	(ファミリーなし)	