



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202417242 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：112129275

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 04 日

(51) Int. Cl. : **B32B18/00 (2006.01)****B32B17/10 (2006.01)****F28F19/04 (2006.01)**

(30) 優先權：2022/08/05 日本

2022-125323

2023/07/20 世界智慧財產權組織

PCT/JP2023/026615

(71) 申請人：日商日本特殊陶業股份有限公司 (日本) NITERRA CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：村田朋來 MURATA, TOMOKI (JP)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 43 頁

(54) 名稱

被覆基材

(57) 摘要

本發明提供一種可應用於各種領域，可量產之新穎的被覆基材。被覆基材(1)係藉由皮膜(3)而基材(5)被被覆而成。皮膜(3)之厚度為 1nm 以上且小於 800nm。在利用 X 射線光電子光譜法測定皮膜(3)之際，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率為 70atm% 以上。皮膜(3)之相對密度為 90% 以上。該被覆基材(1)係滿足下述條件(1)及條件(2)之至少一個。

條件(1)：在基材(5)表面之緣部區域上所形成之皮膜(3)的最大厚度係大於在較表面之緣部區域更內側之內側區域上所形成之皮膜(3)的厚度。

條件(2)：在基材(5)表面之存在凸狀部之區域上所形成之皮膜(3)的最大厚度係大於在表面之不存在凸狀部之區域上所形成之皮膜(3)的厚度。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:被覆基材

3:皮膜

5:基材

S1:緣部區域

S2:內側區域

SE:端部

T1:厚度

T1max:最大厚度

T2:厚度

The diagram shows a cross-section of a curved, layered structure. The structure is composed of several layers: a top layer labeled '1' (被覆基材), a middle layer labeled '3' (皮膜), and a bottom layer labeled '5' (基材). The structure is divided into two main regions: 'S1' (緣部區域) at the top and 'S2' (內側區域) at the bottom. The top edge is labeled 'SE' (端部). The thickness of the top layer is labeled 'T1', and the maximum thickness is labeled 'T1max'. The thickness of the bottom layer is labeled 'T2'. The diagram is enclosed in a large circle.

【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

被覆基材

【中文】

本發明提供一種可應用於各種領域，可量產之新穎的被覆基材。被覆基材(1)係藉由皮膜(3)而基材(5)被被覆而成。皮膜(3)之厚度為 1nm 以上且小於 800nm。在利用 X 射線光電子光譜法測定皮膜(3)之際，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率為 70atm% 以上。皮膜(3)之相對密度為 90% 以上。該被覆基材(1)係滿足下述條件(1)及條件(2)之至少一個。

條件(1)：在基材(5)表面之緣部區域上所形成之皮膜(3)的最大厚度係大於在較表面之緣部區域更內側之內側區域上所形成之皮膜(3)的厚度。

條件(2)：在基材(5)表面之存在凸狀部之區域上所形成之皮膜(3)的最大厚度係大於在表面之不存在凸狀部之區域上所形成之皮膜(3)的厚度。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:被覆基材

3:皮膜

5:基材

S1:緣部區域

S2:內側區域

SE:端部

T1:厚度

T1max:最大厚度

T2:厚度

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

被覆基材

【技術領域】

【0001】本發明係關於被覆基材。

【先前技術】

【0002】在專利文獻 1~4 中，有揭示：具備金屬氧化物皮膜之被覆基材。就專利文獻 1~4 而言，係採用溼式成膜法。另一方面，也有因為要控制配合複雜的基材形狀之厚度而採用乾式成膜法(乾式製程)的情形。

考慮到應用於各種領域及量產性時，以往的被覆基材未必足夠，而殷切期望開發新穎的被覆基材。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1]日本特開 2011-32521 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2009-147192 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2015-93821 號公報

[專利文獻 4]日本特開平 9-202606 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】本發明係有鑑於上述實際情形而完成者，以提供可應用於各種領域，可量產之新穎的被覆基材為目的。本發明係能依以下形態來加以實現。

[用以解決課題之手段]

【0005】[1]一種被覆基材，其係基材被皮膜被覆而成，

前述皮膜之厚度為 1nm 以上且小於 800nm，

在利用 X 射線光電子光譜法測定前述皮膜之際，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率為 70atm% 以上，

前述皮膜之相對密度為 90% 以上，

該被覆基材係滿足下述條件(1)及條件(2)之至少一個，

條件(1)：在前述基材表面之緣部區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係大於在較前述表面之前述緣部區域更內側之內側區域上所形成之前述皮膜的厚度；

條件(2)：在前述基材之前述表面之存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係大於在前述表面之不存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的厚度。

[2]如[1]之被覆基材，其中在前述基材形成有前述皮膜之部位具有導電性。

[3]如[1]或[2]之被覆基材，其中在利用 X 射線光電子光譜法測定前述皮膜之際，C(碳)之元素百分率為 0.1atm% 以上且小於 20atm%。

[4]如[1]或[2]之被覆基材，其中前述皮膜為非晶質。

[5]如[1]或[2]之被覆基材，其中就前述條件(1)而言，前述緣部區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係較在前述內側區域上所形成之前述皮膜的厚度大 10% 以上。

[6]如 [1]或 [2]之被覆基材，其中就前述條件(2)而言，前述存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係較在前述不存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的厚度大 10%以上。

[7]如 [1]或 [2]之被覆基材，其中就前述條件(1)而言，前述皮膜之厚度係隨著從前述緣部區域上所形成之前述皮膜之最大厚度的部位朝向前述內側區域而減少。

[8]如 [1]或 [2]之被覆基材，其中前述該條件(2)而言，前述皮膜之厚度係隨著從前述存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜之最大厚度的部位朝向前述不存在凸狀部之區域而減少。

[9]如 [1]或 [2]之被覆基材，其中前述金屬元素為從由 Al(鋁)、Ti(鈦)、Mo(鉬)、Cr(鉻)、Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、Ni(鎳)、Zr(鋯)、V(釩)、W(鎢)、Ta(鉭)、Nb(鈮)、及 Sn(錫)所組成之群組中所選出之至少一種以上。

[發明之效果]

【0006】如根據本發明，則能夠提供可應用在各種領域，可量產之新穎的被覆基材。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖 1 係被覆基材之剖面之示意圖。

圖 2 係被覆基材之剖面之示意圖。

圖 3 係成膜裝置之示意圖。

圖 4 係顯示電沉積時間與沉積重量(沉積質量)之關

係的圖表。

圖 5 係顯示樣本之試作數量與浴液之鋁元素濃度之關係的圖表。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0008】以下，詳細說明本發明。另外，在本說明書中，關於數值範圍使用「 \sim 」之記載，在沒有特定的前提下，為包含下限值及上限值者。例如，「10 \sim 20」之記載包含下限值之「10」、上限值之「20」之二者。亦即，「10 \sim 20」係與「10 以上 20 以下」為相同意義。又，在本說明書中，各個數值範圍之上限值及下限值可任意組合。

【0009】

1.被覆基材 1

被覆基材 1 係藉由皮膜 3 而基材 5 被被覆而成。皮膜 3 之厚度 T 為 1nm 以上且小於 800nm。在利用 X 射線光電子光譜法測定皮膜 3 之際，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率為 70atm%以上。皮膜 3 之相對密度為 90%以上。被覆基材 1 係滿足下述條件(1)及條件(2)之至少一個。藉由滿足條件(1)及條件(2)之至少一個，則可以提高被覆基材 1 之功能性。

條件(1)：在基材 5 表面 S 之緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 係大於在較表面 S 之緣部區域 S1 更內側之內側區域 S2 上所形成之皮膜 3 的厚度 T2。

條件(2)：在基材 5 表面 S 之存在凸狀部之區域 S3 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T3_{max}$ 係大於在表面 S 之不存在凸狀部之區域 S4 上所形成之皮膜 3 的厚度 T4。

【0010】在圖 1，係顯示出被覆基材 1 之一例之剖面的示意圖。就此圖 1 而言，雖然顯示出皮膜 3 形成於基材 5 之一面側上的例子，但是也可以是皮膜 3 形成於兩面上。

在圖 2，係顯示出被覆基材 1 之其他例之剖面的示意圖。就此圖 2 而言，雖然顯示出皮膜 3 形成於基材 5 之一面側上的例子，但是也可以是皮膜 3 形成於兩面上。

【0011】

(1) 基材 5

基材 5 並未特別受到限定。為了提高皮膜 3 對於基材 5 的密接性，較佳的是基材 5 之至少由皮膜 3 所被覆的部位(區域)係具有導電性，以可成為負極 7(陰極)之材質所構成。藉由基材 5 之由皮膜 3 所被覆的部位具有導電性，成為負極 7(陰極)，而於此部位上透過後述之製造方法而能夠輕易地形成皮膜 3。

基材 5 之表面部可以是具有導電性，以可成為負極 7 之材質所構成。也可以是基材 5 整體由可成為負極 7 之材質所構成。作為可成為負極 7 之材質，可以適當使用例如鐵系合金、碳。鐵系合金係例如可以適當地例示有從 Fe-Ni-Cr 系合金(不鏽鋼)、Fe-Ni 系合金(高導磁合金，permalloy)、Fe-Si 系合金(矽鐵)、Fe-Si-Al 系合金

(鋁矽鐵粉，sendust)、Fe-Ni-Mo(超導磁率合金，supermalloy)、Fe-Co 系合金(波明德合金，permendur)、及 Fe-C-B 系合金(非晶質)所選出之 1 種或 2 種以上。

【 0012】

(2)皮膜 3

(2.1)厚度 T

皮膜 3 之厚度 T 係從皮膜 3 表面上之點至基材 5 表面 S 的最短距離。皮膜 3 之厚度 T 係由使因應於皮膜 3 材質之功能顯現出來的觀點來看，為 1nm 以上，較佳為 10nm 以上，更佳為 50nm 以上。另一方面，基於耐得住在皮膜 3 中所發生的應力，而由擔保與基材 5 之密接性的觀點來看，為小於 800nm，較佳為 500nm 以下，更佳為 200nm 以下。由該等觀點來看，皮膜 3 之厚度 T 為 1nm 以上且小於 800nm，較佳為 10nm 以上 500nm 以下，更佳為 50nm 以上 200nm 以下。另外，在皮膜 3 之厚度 T 並非一定的情形下，若皮膜 3 之至少一部分的厚度 T 為上述範圍，則滿足厚度 T 要件。皮膜 3 之厚度係能夠藉由 FIB-SEM 觀察而求得。

【 0013】

(2.2)關於皮膜 3 之厚度 T 的條件(1)

條件(1)係指在基材 5 表面 S 之緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 係大於在較表面 S 之緣部區域 S1 更內側之內側區域 S2 上所形成之皮膜 3 的厚度 T2 之條件。緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度

$T1_{max}$ 係緣部區域 $S1$ 上所形成之皮膜 3 之厚度 $T1$ 的最大值。

若緣部區域 $S1$ 為表面 S 之緣部，則沒有特別限定。緣部區域 $S1$ 係在例如剖面圖中，為以基材 5 之表面 S 的端部 SE 為中心，半徑 $5mm$ 以內的區域。就圖 1 之例子來說，緣部區域 $S1$ 為以單點虛線所包圍的區域。就圖 1 之例子來說，最大厚度 $T1_{max}$ 為端部 SE 中之厚度 $T1$ 。

最大厚度 $T1_{max}$ 並未特別限定。最大厚度 $T1_{max}$ 例如宜為 $10nm$ 以上 $1000nm$ 以下，較佳為 $50nm$ 以上 $800nm$ 以下，更佳為 $100nm$ 以上 $500nm$ 以下。

若厚度 $T2$ 小於最大厚度 $T1_{max}$ ，則沒有特別限定。厚度 $T2$ 係例如宜為 $1nm$ 以上 $800nm$ 以下，較佳為 $10nm$ 以上 $500nm$ 以下，更佳為 $50nm$ 以上 $200nm$ 以下。

在條件(1)中，緣部區域 $S1$ 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 係由提高被覆基材 1 之功能性的觀點來看，較佳的是較在內側區域 $S2$ 上所形成之皮膜 3 的厚度 $T2$ 大 10% 以上，更佳的是大 20% 以上，再更佳的是大 30% 以上。在厚度 $T2$ 並非均一的情形，若使用內側區域 $S2$ 上之至少一部分之厚度 $T2$ 的值，最大厚度 $T1_{max}$ 成為大於厚度 $T2$ 指定 $\%$ 以上的話，則變得滿足此關係。最大厚度 $T1_{max}$ 之相對於厚度 $T2$ 的比率之上限值並未限定，於條件(1)中，最大厚度 $T1_{max}$ 宜是厚度 $T2$ 之 400% 以下。

於條件(1)中，皮膜 3 之厚度 T 係以隨著從緣部區域

S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 T_{1max} 的部位朝向內側區域 S2 而減少為佳。另外，不考慮最大厚度 T_{1max} 之 10% 以下的凹凸。根據此結構，可以在寬廣區域中緩和基材 5 之界面處所產生之殘留應力的影響。

另外，關於皮膜 3 之厚度 T 的條件(1)係針對被覆基材 1，以 FIB-SEM 觀察對於基材 5 之表面 S 來說為垂直之方向的剖面。

【0014】

(2.3)關於皮膜 3 之厚度 T 的條件(2)

條件(2)係在基材 5 表面 S 之存在凸狀部之區域 S3 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 T_{3max} 大於在表面 S 之不存在凸狀部之區域 S4 上所形成之皮膜 3 的厚度 T_4 之條件。於存在凸狀部之區域 S3 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 T_{3max} 係於存在凸狀部之區域 S3 上所形成之皮膜 3 之厚度 T_3 的最大值。凸狀部 12 之形狀、大小、個數並未特別限定。另外，在凸狀部 12 存在複數個的情形，如果關於 1 個凸狀部 12 之存在凸狀部之區域 S3 上所形成之皮膜 3 與在鄰接於此之不存在凸狀部之區域 S4 上所形成之皮膜 3 滿足條件(2)，則滿足關於皮膜 3 之厚度 T 的條件(2)。凸狀部 12 係可為例如山形狀、突起形狀、針形狀、柱形狀。凸狀部 12 之最大高度 h 並未特別限定，較佳為例如 100nm 以上 10mm 以下，更佳為 500nm 以上 5mm 以下，再更佳為 1000nm 以上 2mm 以下。凸狀部 12 之最大高度 h 係意指以不存在凸狀部之區域 S4 中之基材 5 之表面 S 為基準的高度。從基材 5 之

垂直上方觀看時之凸狀部 12 的佔有面積並未特別限定，例如宜為 $10\mu\text{m}^2$ 以上 100mm^2 以下，較佳為 $100\mu\text{m}^2$ 以上 10mm^2 以下，更佳為 $500\mu\text{m}^2$ 以上 1mm^2 以下。

最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 並未特別限定。最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 例如宜為 10nm 以上 1000nm 以下，較佳為 50nm 以上 800nm 以下，更佳為 100nm 以上 500nm 以下。

厚度 $T4$ 係只要小於最大厚度 $T3_{\text{max}}$ ，則並未特別限定。厚度 $T4$ 例如宜為 1nm 以上 800nm 以下，較佳為 10nm 以上 500nm 以下，更佳為 50nm 以上 200nm 以下。

在條件(2)中，由提高被覆基材 1 之功能性的觀點來看，於存在凸狀部之區域 $S3$ 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 較佳係較不存在凸狀部之區域 $S4$ 上所形成之皮膜 3 之厚度 $T4$ 大 10% 以上，更佳為大 20% 以上，再更佳為大 30% 以上。在厚度 $T4$ 並非均一的情形，若使用不存在凸狀部之區域 $S4$ 上之至少一部分之厚度 $T4$ 的值，最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 較厚度 $T4$ 大指定 % 以上的話，則變得滿足此關係。最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 之相對於厚度 $T4$ 之比率的上限值並未限定，在條件(2)中，最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 係以厚度 $T4$ 之 400% 以下為佳。

在條件(2)中，皮膜 3 之厚度 T 係以隨著從存在凸狀部之區域 $S3$ 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 的部位朝向不存在凸狀部之區域 $S4$ 而減少為佳。另外，不考慮最大厚度 $T3_{\text{max}}$ 之 10% 以下的凹凸。根據此結構，可以在寬廣區域中緩和基材 5 之界面處所產生之殘留應力的影響。

另外，關於皮膜 3 之厚度 T 的條件(2)係針對被覆基材 1，以 FIB-SEM 觀察對於基材 5 之表面 S 來說為垂直之方向的剖面。

【 0015 】

(2.4)C(碳)之元素百分率

在利用 X 射線光電子光譜法(XPS 法)測定皮膜 3 之際的 C(碳)的元素百分率由抑制皮膜 3 中之晶粒成長，使皮膜 3 之性質安定化的觀點來看，為 0.1atm%以上，較佳為 0.5atm%以上，更佳為 1atm%以上。另一方面，由使皮膜 3 作為無機皮膜而充分發揮功能的觀點來看，為小於 20atm%，較佳為 15atm%以下，更佳為 10atm%以下。由該等觀點來看，C(碳)之元素百分率為 0.1atm%以上且小於 20atm%，較佳為 0.5atm%以上且 15atm%以下，更佳為 1atm%以上且 10atm%以下。另外，在皮膜 3 之組成並非一定的情形下，如皮膜 3 之至少一部分的組成為上述範圍，則滿足 C(碳)之元素百分率的要件。

利用 X 射線光電子光譜法之組成分析係可以使用 X 光光電子分光分析裝置來加以進行。作為測定條件，可以將 X 光源設為鋁金屬之 $K\alpha$ 線，將束徑設為 $100\mu\text{m}$ ，將相對於分析面之 X 光入射角度設為 45° ，藉由掃描剖面來加以測定。

【 0016 】

(2.5)金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率

在利用 X 射線光電子光譜法(XPS 法)測定皮膜 3 之際，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率係由使皮膜

3 作為無機皮膜而充分發揮功能的觀點來看，為 70atm% 以上，較佳為 80atm% 以上，更佳為 90atm% 以上。另外，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率之上限係從 100atm% 減去 C(碳)之元素百分率的值。在皮膜 3 之組成並非一定的情形下，如皮膜 3 之至少一部分的組成為上述範圍，則滿足金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率之要件。

【 0017 】

(2.6)皮膜 3 之相對密度

皮膜 3 之相對密度係由使充分發揮皮膜 3 之功能的觀點來看，為 90% 以上，較佳為 95% 以上，更佳為 98% 以上。皮膜 3 之相對密度也可為 100%。

皮膜 3 之相對密度係可透過以下所述方法來加以求得。取得在皮膜 3 之膜厚方向所切斷之剖面 TEM 影像。以縱 300nm、橫 1000nm 之視野而測定氣孔面積。由下述(1)式求得相對密度(%)。10 處視野之相對密度的平均值為皮膜 3 之相對密度。另外，在皮膜 3 厚度小於縱 300nm 的情形，可以設定為以配合皮膜 3 厚度之視野來進行測定。

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

(式中，S1 為縱 300nm×橫 1000nm 之視野的面積 (nm²)，S2 為縱 300nm×橫 1000nm 之視野內的氣孔之合計面積 (nm²))

【 0018 】

(2.7)非晶質

皮膜 3 宜為非晶質。確認非晶質一事係可使用 TEM 影像來進行。藉由皮膜 3 為非晶質，則能夠期待晶粒不會脫落、均勻膜成長所導致之最外層表面的平滑化等之特有功能性的顯現。

【 0019】

(2.8)具有 C-H 鍵、C=O 鍵、C-O 鍵中至少一種結構之化合物

在皮膜 3 中，較佳的是含有具有 C-H 鍵、C=O 鍵、C-O 鍵中至少一種結構之化合物。具有 C-H、C=O、C-O 鍵中至少一種結構之化合物係由在低於 C 單體(碳)的溫度下進行揮發，會引發皮膜 3 的收縮的觀點來看，可以推測皮膜 3 之緻密性提高。

又，可以推測：因為皮膜 3 中殘留著具有 C-H 鍵、C=O 鍵、C-O 鍵中至少一種結構之化合物，所以皮膜 3 之柔軟性受到保持，皮膜 3 對於基材 5 之密接性也提升。

【 0020】

(2.9)鹵素元素

在利用 X 射線光電子光譜法(XPS 法)測定皮膜 3 之際，鹵素元素的元素百分率宜為 0.1atm%以上，較佳為 0.3atm%以上，更佳為 0.5atm%以上。鹵素元素之元素百分率的上限值為 3atm%以下。

可以認為是：藉由在皮膜 3 中微量含有鹵素元素，則基材 5 表面 S 所存在之氧化被膜會因為鹵素元素的作用而被去除掉，而成為皮膜 3 與基材 5 直接接觸的結

構，結果係擔保住基材 5 與皮膜 3 之密接性。

【 0021 】

(2.10)金屬元素

金屬元素並未特別限定。由使皮膜 3 作為基材 5 之良質保護膜而發揮功能的觀點來看，金屬元素較佳為從由 Al(鋁)、Ti(鈦)、Mo(鉬)、Cr(鉻)、Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、Ni(鎳)、Zr(銩)、V(釩)、W(鎢)、Ta(鉭)、Nb(鈮)、及 Sn(錫)所組成之群組中所選出之至少一種以上。

【 0022 】

2.被覆基材 1 之製造方法

本揭示之被覆基材 1 之製造方法並未特別限定。

以下，針對較佳製造方法進行說明(參照圖 3)。較佳的製造方法係使用以有機溶劑為溶媒之浴液 2 的被覆基材 1 之製造方法。浴液 2 係含水量小於 1 質量%，含有至少一種以上之金屬元素，且含有至少一種以上之鹵素元素。以將基材 5 浸漬在浴液 2 中的狀態，藉由施加電壓而將皮膜 3 形成於負極 7 側(陰極側)的基材 5 上。就本發明之製造方法來說，藉由在負極 7 側進行電沉積，則相較於在正極 6 側(陽極側)進行電沉積而更可抑制基材 5 的氧化。

【 0023 】

(1)浴液 2

浴液 2 係以有機溶劑為溶媒。

(1.1)含水率

由擔保皮膜 3 之均質性、抑制基材 5 之氧化的觀點來看，浴液 2 之含水率設為小於 1 質量%。含水率係以小於 0.5 質量%為佳，以小於 0.1 質量%更佳。含水率也可為 0 質量%。浴液 2 之含水率係可藉由 GC-MS 分析而求得。

【 0024 】

(1.2)金屬元素

浴液 2 係含有至少一種以上之金屬元素。金屬元素並未特別限定。由使皮膜 3 作為基材 5 之良質保護膜來發揮功能的觀點來看，金屬元素較佳為從由 Al(鋁)、Ti(鈦)、Mo(鉬)、Cr(鉻)、Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、Ni(鎳)、Zr(鋯)、V(釩)、W(鎢)、Ta(鉭)、Nb(鈮)、及 Sn(錫)所組成之群組中所選出之至少一種以上。就本發明之製造方法而言，其係形成有依存於浴液 2 中之金屬元素之皮膜 3 的氧化物膜。

浴液 2 中所含有之金屬元素係可由正極 6(陽極)之溶出而供給至浴液 2 中。在金屬元素從正極 6 溶出至浴液 2 中的情形，除了變得容易管理成膜速度之外，還變得可以連續且安定地朝向複數個基材 5 成膜。於由正極 6 之溶出而將金屬元素供給至浴液 2 中的情形，正極 6 較佳為使用從 Al 之電極、Ti 之電極、及 Mo 之電極所選出之至少一種以上之電極。

浴液 2 中之金屬元素係可由金屬烷氧化物及/或無機金屬化合物來加以供給。在金屬元素透過金屬烷氧化物及/或無機金屬化合物之溶解而供給的情形，也能夠對

應於難以從正極 6(陽極)溶出而供給的元素。又，此情形下，可以將複數個金屬元素予以複合而形成經控制住組成比率的皮膜。

作為金屬烷氧化物，可例示例如烷氧化鋁、烷氧化鈦、烷氧化鉬等。

作為烷氧化鋁，可列舉有例如三烷氧化鋁。作為三烷氧化鋁，可列舉有例如三丙氧化鋁(例如，三異丙氧化鋁、三正丙氧化鋁)、三乙氧化鋁、三丁氧化鋁(例如，三第二丁氧化鋁、三正丁氧化鋁)等。

作為烷氧化鈦，可列舉有例如三烷氧化鈦、四烷氧化鈦等，較佳為四烷氧化鈦。作為四烷氧化鈦，可列舉有例如四丙氧化鈦(例如，四異丙氧化鈦、四正丙氧化鈦等)、四甲氧化鈦、四乙氧化鈦、四丁氧化鈦(例如，四異丁氧化鈦、四正丁氧化鈦等)、四戊氧化鈦、四己氧化鈦、四(2-乙基己氧化)鈦等。

作為無機金屬化合物，可例示有例如氯化鋁、溴化鋁、碘化鋁、碘化鈦等。

在溶液 2 中之金屬元素為由金屬烷氧化物及/或無機金屬化合物來加以供給的情形，溶液 2 中之金屬元素的濃度並未特別限定。此時，由形成良好的皮膜 3 的觀點來看，溶液 2 中之金屬元素的濃度係以 1ppm 以上 100ppm 以下為佳，以 3ppm 以上 10ppm 以下更佳，以 4ppm 以上 6ppm 以下為再更佳。另外，「ppm」係「百萬分率」，為「mg/L」。又，在溶液 2 中含有複數個金屬元素時，上述金屬元素的濃度係意指複數個金屬元素

之合計濃度。浴液 2 中之金屬元素的濃度係可藉由 ICP-MS 分析來加以測定。

【 0025】

(1.3) 鹵素元素

浴液 2 係含有至少一種以上之鹵素元素。藉由於浴液 2 中含有鹵素元素，則能以實用性速度來進行皮膜形成，而且皮膜 3 容易變得均質。鹵素元素並未特別限定。由使有機電化學反應快速進行，將皮膜 3 當作基材 5 之良質保護膜而發揮功能的觀點來看，較佳的是鹵素元素係從由 Cl(氯)、Br(溴)、及 I(碘)所組成之群組所選出之至少一種以上。

浴液 2 中之鹵素元素的濃度並未特別限定。鹵素元素之濃度係由在適當抑制反應速度的同時，皮膜 3 之均質性、厚度 T 之控制優異而抑制皮膜 3 之剝離的觀點來看，宜為 1ppm 以上 20000ppm 以下，較佳為 5ppm 以上 2000ppm 以下，更佳為 10ppm 以上 100ppm 以下。另外，「ppm」係「百萬分率」，為「mg/L」。浴液 2 中之鹵素元素的濃度係可以藉由建浴時之鹵素元素添加量、或浴液之 ICP-MS 分析而求得。

【 0026】

(1.4) 有機溶劑

藉由將浴液 2 之溶媒當作有機溶劑，則可抑制住皮膜形成中之氣體發生、基材 5 本身之氧化。由皮膜 3 良好地形成的觀點來看，溶媒係宜包含從由酮及腈所組成之群組所選出之至少一種以上。可以推測，藉由溶媒包

含酮、腈，縮合反應在電極表面(陰極表面)引起而電沉積變得可能。又，可以認為是：藉由溶媒包含酮，則在鹵素的存在下，產生酮-烯醇互變異構性(keto-enol tautomerism)，溶液 2 之反應性提升。

【 0027 】

(1.4.1) 酮

若酮為具有酯鍵以外之羰基(-C(=O)-)之有機溶劑，則沒有特別限定。

作為酮，可列舉有例如丙酮、甲基乙基酮(MEK)、1-己酮、2-己酮、4-庚酮、2-庚酮(甲基戊基酮)、1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、二異丁基酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、苯基丙酮、苯乙酮、甲基萘基酮、環己酮(CHN)、甲基環己酮等。該等之中，由皮膜 3 可特別良好地形成的觀點來看，作為酮，較佳為丙酮、甲基乙基酮。

【 0028 】

(1.4.2) 腈

腈係結構中包含腈基(-CN)之有機溶劑。作為腈，可列舉有例如乙腈、丙腈、戊腈、丁腈等。該等之中，由皮膜 3 可特別良好地形成的觀點來看，作為腈，較佳為乙腈。

【 0029 】

(2) 基材 5

關於「基材」，直接應用上述之「1.被覆基材 1」中之「(1)基材 5」之欄的說明。

【 0030 】

(3)施加電壓

以將基材 5 浸漬於溶液 2 中的狀態，藉由施加電壓，則皮膜 3 形成於負極 7 側之基材 5 上。具體來說，將正極 6 與負極 7(基材 5)浸漬於溶液 2 中，使於兩電極間發生電位梯度。

作為正極 6，可以使用公知之導電性基板之任一者。在溶液 2 中之金屬元素藉由正極 6 之溶出而予以供給的情形，正極 6 係宜為從 Al 之電極、Ti 之電極、及 Mo 之電極所選出之至少一種以上之電極。正極 6 之形狀、厚度、大小等並未特別限定。正極 6 係可為例如箔狀、板狀、發泡狀、不織布狀、網目狀、毛毯狀、擴展狀。

正極 6 與負極 7 係以相對向配置為佳。

正極 6 與負極 7 係連接於直流電源，藉由直流電源，可使電位梯度發生在正極 6 與負極 7 間。

為了使電位梯度發生在正極 6 與負極 7 間，係以將正極 6 與負極 7 浸漬在溶液 2 中的狀態，藉由連接在正極 6 與負極 7 之電源，而將電壓(例如，定電壓)施加在兩電極。

於兩電極間所發生之電位梯度係由以實用性速度進行皮膜形成的觀點來看，在定電壓的情形下，較佳為 10V 以上 300V 以下，更佳為 20V 以上 100V 以下，再更佳為 60V 以上 80V 以下。

施加電壓之施加時間並未特別限定。施加時間係例

如宜為 10 秒鐘以上 300 秒鐘以下，較佳為 30 秒鐘以上 240 秒鐘以下，更佳為 60 秒鐘以上 180 秒鐘以下。

另外，電壓並不是定電壓，而也可使大小變化。

【 0031 】

(4)皮膜形成後之處理步驟

在皮膜 3 形成之後，可以藉由熱處理及/或光照射而使皮膜 3 中之碳量減少。利用熱處理及/或光照射而使皮膜 3 中之碳量減少，藉此可以控制作為無機氧化膜之純度。

熱處理之處理溫度並未特別限定。由有效率地使碳量減少的觀點來看，較佳為 100°C 以上 1000°C 以下，更佳為 300°C 以上 800°C 以下，再更佳為 500°C 以上 600°C 以下。

熱處理之處理時間並未特別限定。由有效率地使碳量減少的觀點來看，較佳為 1 分鐘以上 60 分鐘以下，更佳為 5 分鐘以上 45 分鐘以下，再更佳為 10 分鐘以上 30 分鐘以下。

光照射之光的波長並未特別限定。光的波長係由有效率地使碳量減少的觀點來看，較佳為 250nm 以上 1100nm 以下，更佳為 300nm 以上 800nm 以下，再更佳為 400nm 以上 500nm 以下。

光之照射時間並未特別限定。由有效率地使碳量減少的觀點來看，較佳為 3 秒鐘以上 120 秒鐘以下，更佳為 5 秒鐘以上 60 秒鐘以下，再更佳為 10 秒鐘以上 30 秒鐘以下。

另外，皮膜 3 中之碳量的減少係能夠藉由 XPS 分析來加以確認。

【 0032 】

3.本實施形態之被覆基材 1 之作用效果

本實施形態之被覆基材 1 係在使用被覆基材 1 之際，尤其是將容易與周邊環境接觸之緣部區域 S1 和存在凸狀部之區域 S3 之皮膜 3 予以選擇性地增厚成膜，藉而功能性及/或耐久性優異。

如根據本實施形態，可以應用在各種領域中，能夠提供可以量產之新穎的被覆基材 1。

本實施形態之被覆基材 1 係因不會使用高價的原料或僅依極少量之高價原料之使用量來加以形成，故就成本來說是有利的。

又，本實施形態之被覆基材 1 係未必需要進行熱處理、光照射等之後處理而皮膜 3 即可形成，故而基材 5 之材質、基材 5 之形狀的選擇範圍能夠擴大。

[實施例]

【 0033 】藉由實施例來進一步具體說明本發明。

另外，在以下的說明中，XPS(X 射線光電子光譜法)之測定條件係如以下所述。

[測定條件]

X 射線束徑：100 μ m ϕ

訊號取得角度：45.0°

通路能量：140eV

Ar 蝕刻 30 秒鐘(蝕刻速率：以 SiO₂ 換算為

10nm/min)

【 0034 】

1.金屬元素由正極 6 之溶出而供給至浴液 2 中的實施例
(1)實施例 1(溶媒：MEK，正極 6：鋁)

使用圖 3 所示之成膜裝置 11。使用鋁線作為正極 6。使用不鏽鋼板作為負極 7。負極 7 係皮膜 3 形成於表面之基材 5。浴液 2 之溶媒係使用甲基乙基酮(MEK)。於浴液 2 中，使溶解 600ppm 作為鹵素的碘。

以將正極 6 與負極 7 浸漬於浴液 2 中的狀態，在正極 6 與負極 7 間施加 80V 三分鐘。

利用 FIB-SEM(場發射型掃描電子顯微鏡)觀察負極 7 之剖面，如圖 2 所示，700nm 之皮膜 3 形成在基材 5 之表面。經以 XPS 進行 Ar 蝕刻 30 秒鐘之後進行分析而可知，此皮膜 3 係鋁氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 5.8atm%，鋁元素及氧元素之合計的元素百分率為 93.9atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為小於 0.1atm%(測定下限)。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由如下方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

皮膜 3 之相對密度係藉由如下方法求得。取得在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像。於縱 300nm、橫 1000nm 之視野，測定氣孔面積。由下述(1)式求得相

對密度(%)。10 處視野之相對密度的平均值為皮膜 3 之相對密度。另外，在皮膜 3 之厚度小於縱 300nm 的情形，設定為：於配合皮膜 3 厚度之視野，進行測定。

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

(式中，S1 為縱 300nm×橫 1000nm 之視野的面積 (nm²)，S2 為縱 300nm×橫 1000nm 之視野內的氣孔之合計面積 (nm²))

【 0035 】

(2)實施例 2(溶媒：丙酮，正極 6：鋁)

使用丙酮作為溶液 2 之溶媒。在溶液 2 中，使溶解 14ppm 之作為鹵素的碘。除此之外，與實施例 1 同樣地進行實驗。以 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，130nm 之皮膜 3 形成在基材 5 表面上。以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 為鋁氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 6.5atm%，鋁元素及氧元素之合計的元素百分率為 93.3atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為 0.1atm%。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0036 】

(3)實施例 3(溶媒：MEK，正極 6：鈦)

使用鈦線作為正極 6。除此之外，與實施例 1 同樣

地進行實驗。以 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，90nm 之皮膜 3 形成在基材 5 表面上。以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 為鈦氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 24.6atm%，鈦元素及氧元素之合計的元素百分率為 78.7atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為 0.3atm%。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0037 】

(4)實施例 4(溶媒：丙酮，正極 6：鈦)

使用丙酮作為浴液 2 之溶媒。於浴液 2 中，使溶解 2400ppm 之作為鹵素的碘。除此之外，與實施例 3 同樣地進行實驗。以 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，500nm 之皮膜 3 形成在基材 5 表面上。以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 為鈦氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 9.2atm%，鈦元素及氧元素之合計的元素百分率為 83.7atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為 0.4atm%。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密

度為 100%。

【 0038】

(5)實施例 5(溶媒：MEK，正極 6：鉬)

使用鉬線作為正極 6。除此之外，與實施例 1 同樣地進行實驗。以 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，160nm 之皮膜 3 形成在基材 5 表面上。以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 為鉬氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 14.8atm%，鉬元素及氧元素之合計的元素百分率為 78.7atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為小於 0.1atm%(檢測界線以下)。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0039】

(6)實施例 6(溶媒：丙酮，正極 6：鉬)

使用丙酮作為溶液 2 之溶媒。於溶液 2 中，使溶解 2400ppm 之作為鹵素的碘。除此之外，與實施例 5 同樣地進行實驗。以 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，480nm 之皮膜 3 形成在基材 5 表面上。以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 為鉬氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 12.7atm%，鉬元素及氧元素之合計的元素百分率為 78.0atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為小於

0.1atm%(檢測界線以下)。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0040 】

(7)實施例 7(溶媒：乙腈，正極 6：鋁)

使用乙腈作為浴液 2 之溶媒。於浴液 2 中，使溶解 2400ppm 之作為鹵素的碘。除此之外，與實施例 1 同樣地進行實驗。以 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，140nm 之皮膜 3 形成在基材 5 表面上。以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 為鋁氧化物。於皮膜 3，有存在並未存在於浴液 2 中之氧。可以推測此係源自於浴液 2 中所含有之水或大氣中所吸濕之水的氧。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 9.8atm%，鋁元素及氧元素之合計的元素百分率為 90.1atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為 0.1atm%。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0041 】

(8)實施例 1~7 中之皮膜 3 之 FIB-SEM 觀察

針對實施例 1~7 之皮膜 3 的剖面進行 FIB-SEM 觀

察。在實施例 1~7 之任一者中，基材 5 之表面 S 的緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 係大於在較表面 S 之緣部區域 S1 更內側之內側區域 S2 上所形成之皮膜 3 的厚度 T2。

又，在實施例 1~7 之任一者中，緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 係較內側區域 S2 上所形成之皮膜 3 的厚度 T2 大 10% 以上。

又，在實施例 1~7 之任一者中，皮膜 3 之厚度 T 係隨著從緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 之部位朝向內側區域 S2 而減少。

【0042】

2. 金屬元素從金屬烷氧化物供給至溶液中的實施例

(1) 實施例 8 (溶媒：丙酮，金屬烷氧化物：三異丙氧化鋁)

使用圖 3 所示之成膜裝置 11。使用碳電極作為正極 6。使用不鏽鋼板作為負極 7。負極 7 係皮膜 3 形成於表面 S 之基材 5。溶液 2 之溶媒係使用丙酮。

溶液 2 中，使三異丙氧化鋁溶解 16mg/L (16ppm)，使溶解 2400mg/L (2400ppm) 之作為鹵素的碘。

以將正極 6 與負極 7 浸漬於溶液 2 中的狀態，在正極 6 與負極 7 間施加 80V 三分鐘。

利用 FIB-SEM (場發射型掃描電子顯微鏡) 觀察負極 7 之剖面， 140nm 之皮膜 3 形成在基材 5 之表面。經以 XPS (X 射線光電子光譜法) 進行分析可知，此皮膜 3 係鋁氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 8.4atm%，鋁元素及氧元素之合計的元素百分率為 84.3atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為小於 0.1atm%(檢測界線以下)。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0043 】

(2)實施例 9(溶媒：MEK，金屬烷氧化物：三異丙氧化鋁)

使用甲基乙基酮(MEK)作為溶液 2 之溶媒。除此之外，與實施例 8 同樣地進行實驗。

利用 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，皮膜 3 形成在基材 5 之表面 S。經以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 係鋁氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 8.6atm%，鋁元素及氧元素之合計的元素百分率為 83.6atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為小於 0.1atm%(檢測界線以下)。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0044 】

(3)實施例 10(溶媒：丙酮，金屬烷氧化物：四異丙氧化鈦)

取代三異丙氧化鋁，使用四異丙氧化鈦。除此之外，與實施例 8 同樣地進行實驗。利用 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，皮膜 3 形成在基材 5 之表面 S。經以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 係鈦氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 8.8atm%，鈦元素及氧元素之合計的元素百分率為 86.1atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為 1.3atm%。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0045 】

(4)實施例 11(溶媒：丙酮，金屬烷氧化物：四正丙氧化鈦)

取代三異丙氧化鋁，使用四正丙氧化鈦。除此之外，與實施例 8 同樣地進行實驗。利用 FIB-SEM 觀察負極 7 之剖面，皮膜 3 形成在基材 5 之表面 S。經以 XPS 進行分析可知，此皮膜 3 係鈦氧化物。

又，皮膜 3 中之碳元素的元素百分率為 9.5atm%，鈦元素及氧元素之合計的元素百分率為 85.9atm%。

又，此皮膜 3 中之碘元素的元素百分率為 0.9atm%。

又，在皮膜 3 之膜厚方向上切斷之剖面 TEM 影像上，並未觀察到晶粒，故而確認了皮膜 3 為非晶質。

又，藉由上述方法求取皮膜 3 之相對密度，相對密度為 100%。

【 0046 】

(5)實施例 8~11 中之皮膜 3 之 FIB-SEM 觀察

針對實施例 8~11 之皮膜 3 的剖面進行 FIB-SEM 觀察。在實施例 8~11 之任一者中，基材 5 之表面 S 的緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 係大於在較表面 S 之緣部區域 S1 更內側之內側區域 S2 上所形成之皮膜 3 的厚度 T2。

又，在實施例 8~11 之任一者中，緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 係較內側區域 S2 上所形成之皮膜 3 的厚度 T2 大 10%以上。

又，在實施例 8~11 之任一者中，皮膜 3 之厚度 T 係隨著從緣部區域 S1 上所形成之皮膜 3 的最大厚度 $T1_{max}$ 之部位朝向內側區域 S2 而減少。

【 0047 】

3.皮膜 3 利用 FT-IR 而得之分析

利用 FT-IR 分析在實施例 1、2、3、7 所形成之皮膜 3。測定條件係如以下所述。

測定方法：1 次反射 ATR 法

累計次數：64 次

分解能： 4cm^{-1}

孔徑： $150\mu\text{m}$

【0048】任一皮膜 3 均可以在 $3000\text{cm}^{-1} \sim 2800\text{cm}^{-1}$ ，檢測到推測為 C-H 伸縮振動之波峰。

【0049】

4.皮膜 3 利用 XPS 而得之分析

利用 XPS 分析在實施例 1、2、3 所形成之皮膜 3。任一皮膜 3 均檢測到 C=O 鍵、C-O 鍵。

【0050】

5.因溶媒種類所導致之皮膜形成速度的差異

針對各種溶媒，調查電沉積時間與沉積重量的關係。

使用圖 1 所示之成膜裝置 11。使用鋁線作為正極 6。使用不鏽鋼板作為負極 7。負極 7 係皮膜 3 形成於表面 S 之基材 5。浴液 2 之溶媒係使用丙酮、甲基乙基酮 (MEK)、甲基異丁基酮、二異丁基酮之各種溶媒。於浴液 2 中，使分別溶解 2100mg/L (2100ppm) 之作為鹵素的碘。

以將正極 6 與負極 7 浸漬於浴液 2 之狀態，在正極 6 與負極 7 間施加 80V 一分鐘～三分鐘。

在使用各溶媒的情形，將施加時間(電沉積時間)與沉積重量(沉積質量)的關係示於圖 4 之圖表中。沉積重量係所形成皮膜之重量。

由圖 4 之圖表可以確認到有隨著電沉積時間增加而沉積重量益增加的傾向。又，由圖 4 之圖表可以確認到溶媒之烴基的碳數越少，則沉積速度越快。

【0051】

6. 浴液 2 中之金屬元素濃度與皮膜之密接性的關係

與實施例 1 同樣地，製作最初(第一個)的樣本(被覆基材 1)。從浴液 2 拉出第一個樣本，將新的不鏽鋼板置入浴液 2 中，與實施例 1 同樣地予以施加，製作第二個樣本。同樣進行操作，製作出第三、四個樣本。在將各樣本從浴液 2 拉出之際，取出浴液 2 之一部分，利用 ICP-MS 測定鋁元素之濃度。

將樣本之試作數量與浴液 2 之鋁元素之濃度的關係示於圖 5 之圖表中。從圖 5 之圖表可知，有當試作數量增加時，鋁元素之濃度上升的傾向。又，就第四個樣本來說，有皮膜 3 從基材 5 剝離的感覺。依此可知，為了連續製作樣本，鋁元素之濃度較佳為 1ppm 以上 6ppm 以下。

【 0052 】

7. 浴液 2 中之鹵素元素濃度與皮膜之密接性的關係

使用圖 3 所示之成膜裝置 11。使用鋁線作為正極 6。使用不鏽鋼板作為負極 7。負極 7 係皮膜 3 形成於表面 S 之基材 5。浴液 2 之溶媒係使用丙酮、甲基乙基酮 (MEK) 之各種溶媒。於各個浴液 2 中，使作為鹵素之碘分別溶解表 1 所示之量。

以將正極 6 與負極 7 浸漬於各個浴液 2 之狀態，在正極 6 與負極 7 間施加 80V 三分鐘，製作最初(第一個)的樣本(被覆基材 1)。從浴液 2 拉出第一個樣本，將新的不鏽鋼板置入浴液 2 中，與第一個樣本同樣地予以施加，製作第二個樣本。同樣進行操作，連續地製作出第

三個以後的樣本。

將結果示於表 1。表 1 中之評價係如以下所述。

A：已形成皮膜 3。皮膜 3 與基材 5 之密接性良好。

B：已形成皮膜 3。皮膜 3 與基材 5 之密接性略差，皮膜 3 有剝離的感覺。

【0053】根據表 1 之結果，碘濃度在任一情形下，均可形成皮膜 3。由抑制皮膜 3 之剝離的觀點來看，確認到碘濃度較佳為 0.001g/L 以上 0.10g/L 以下 (1mg/L 以上 100mg/L 以下 = 1ppm 以上 100ppm 以下)。

【0054】[表 1]

溶媒	碘量 (g/L)	皮膜形成狀況				
		第 1 個樣本	第 2 個樣本	第 3 個樣本	第 4 個樣本	第 50 個樣本
丙酮	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 之種類的檢討

針對使用各種基材 5 的情形，嘗試皮膜 3 的形成。取代實施例 1 中之屬於負極 7 之不鏽鋼板，分別使用高導磁合金板、鈦板、銅板、碳板。除此之外，與實施例 1 同樣地進行實驗。

任一基材 5，均可形成安定的皮膜 3。依此，可確認到：無論基材 5 之種類，均可形成安定的皮膜 3。

【 0056 】

9.實施例之效果

如根據本實施例，則可以提供可應用於各種領域且可量產之新穎的被覆基材 1。

【 0057 】 本發明並未限定於上面所詳述之實施形態，在本發明之請求項中所示範圍，可以進行各式各樣的變形或變更。

【 0058 】

(備註)

本說明書中包含以下之發明。

[1]

一種被覆基材，

其係基材被皮膜被覆而成，

前述皮膜之厚度為 1nm 以上且小於 800nm，

在利用 X 射線光電子光譜法測定前述皮膜之際，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率為 70atm% 以上，

前述皮膜之相對密度為 90% 以上，

該被覆基材係滿足下述條件(1)及條件(2)之至少一個，

條件(1)：在前述基材表面之緣部區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係大於在較前述表面之前述緣部區域更內側之內側區域上所形成之前述皮膜的厚度；

條件(2)：在前述基材之前述表面之存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係大於在前述表面之不存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的厚度。

[2]

如 [1] 之被覆基材，其中在前述基材形成有前述皮膜之部位具有導電性。

[3]

如 [1] 或 [2] 之被覆基材，其中在利用 X 射線光電子光譜法測定前述皮膜之際，C(碳)之元素百分率為 0.1atm% 以上且小於 20atm%。

[4]

如 [1] 至 [3] 中任一項之被覆基材，其中前述皮膜為非晶質。

[5]

如 [1] 至 [4] 中任一項之被覆基材，其中就前述條件 (1) 而言，前述緣部區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係較在前述內側區域上所形成之前述皮膜的厚度大 10% 以上。

[6]

如 [1] 至 [5] 中任一項之被覆基材，其中就前述條件 (2) 而言，前述存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的最大厚度係較在前述不存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜的厚度大 10% 以上。

[7]

如 [1] 至 [6] 中任一項之被覆基材，其中就前述條件 (1) 而言，前述皮膜之厚度係隨著從前述緣部區域上所形成之前述皮膜之最大厚度的部位朝向前述內側區域而減少。

[8]

如 [1] 至 [7] 中任一項之被覆基材，其中前述該條件 (2) 而言，前述皮膜之厚度係隨著從前述存在凸狀部之區域上所形成之前述皮膜之最大厚度的部位朝向前述不存在凸狀部之區域而減少。

[9]

如 [1] 至 [8] 中任一項之被覆基材，其中前述金屬元素為從由 Al(鋁)、Ti(鈦)、Mo(鉬)、Cr(鉻)、Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、Ni(鎳)、Zr(銻)、V(釩)、W(鎢)、Ta(鉭)、Nb(鈮)、及 Sn(錫) 所組成之群組中所選出之至少一種以上。

【符號說明】

【0059】

1: 被覆基材

2: 浴液

3: 皮膜

5: 基材

6: 正極

7: 負極

11: 成膜裝置

12: 凸狀部

S: 表面

S1: 緣部區域

S2: 內側區域

S3: 存在凸狀部之區域

S4:不存在凸狀部之區域

SE:端部

T:厚度

T1:厚度

T1max:最大厚度

T2:厚度

T3:厚度

T3max:最大厚度

T4:厚度

h:最大高度

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種被覆基材，其係基材被皮膜被覆而成，

該皮膜之厚度為 1nm 以上且小於 800nm，

在利用 X 射線光電子光譜法測定該皮膜之際，金屬元素及 O(氧)之合計的元素百分率為 70atm% 以上，

該皮膜之相對密度為 90% 以上，

該被覆基材係滿足下述條件(1)及條件(2)之至少一個，

條件(1)：在該基材表面之緣部區域上所形成之該皮膜的最大厚度係大於在較該表面之該緣部區域更內側之內側區域上所形成之該皮膜的厚度；

條件(2)：在該基材之該表面之存在凸狀部之區域上所形成之該皮膜的最大厚度係大於在該表面之不存在凸狀部之區域上所形成之該皮膜的厚度。

【請求項 2】如請求項 1 之被覆基材，其中在該基材形成有該皮膜之部位具有導電性。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之被覆基材，其中在利用 X 射線光電子光譜法測定該皮膜之際，C(碳)之元素百分率為 0.1atm% 以上且小於 20atm%。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之被覆基材，其中該皮膜為非晶質。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之被覆基材，其中就該條件(1)而言，該緣部區域上所形成之該皮膜的最大厚度係較在該內側區域上所形成之該皮膜的厚度大 10% 以

上。

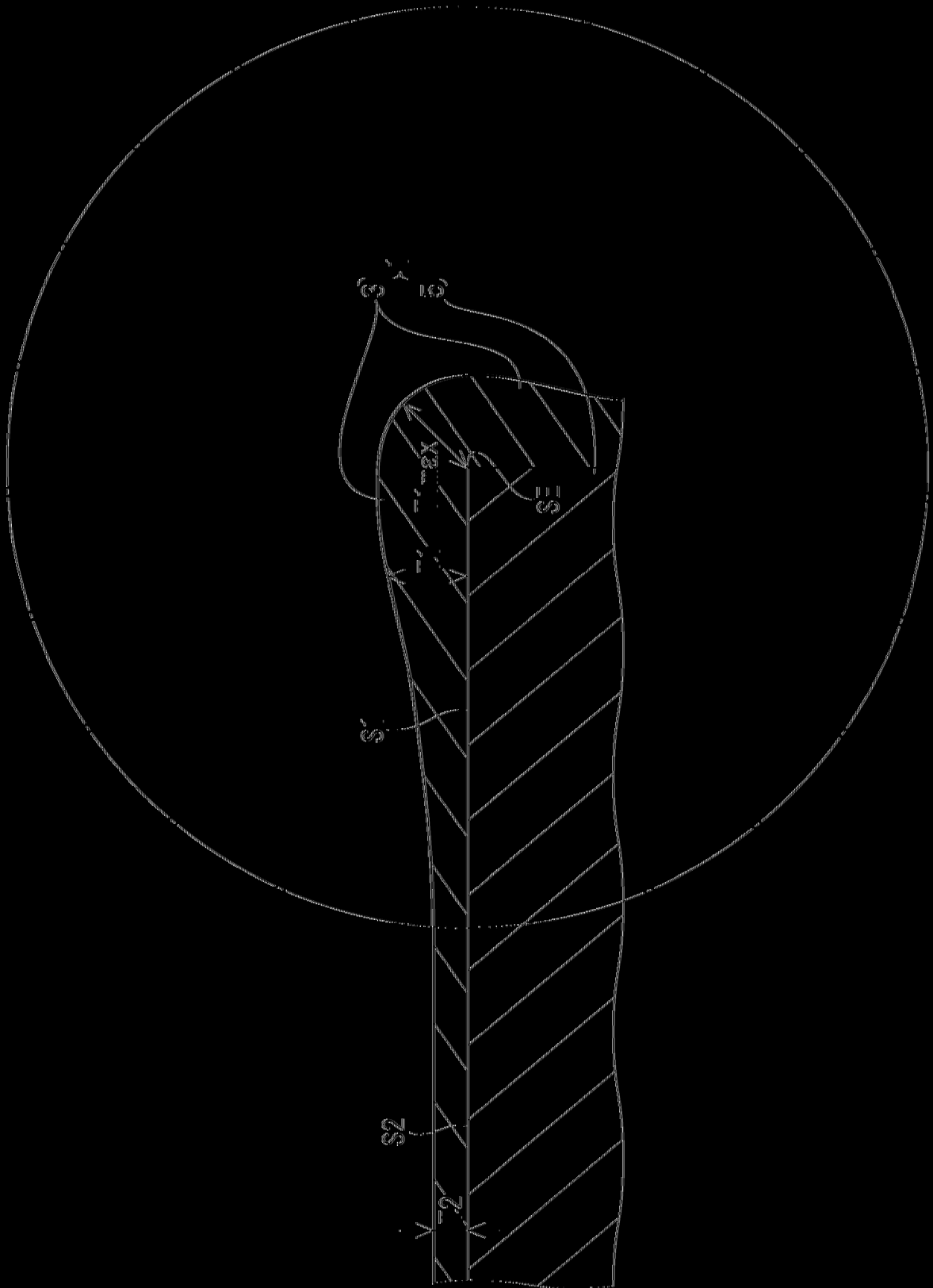
【請求項 6】如請求項 1 或 2 之被覆基材，其中就該條件(2)而言，該存在凸狀部之區域上所形成之該皮膜的最大厚度係較在該不存在凸狀部之區域上所形成之該皮膜的厚度大 10%以上。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之被覆基材，其中就該條件(1)而言，該皮膜之厚度係隨著從該緣部區域上所形成之該皮膜之最大厚度的部位朝向該內側區域而減少。

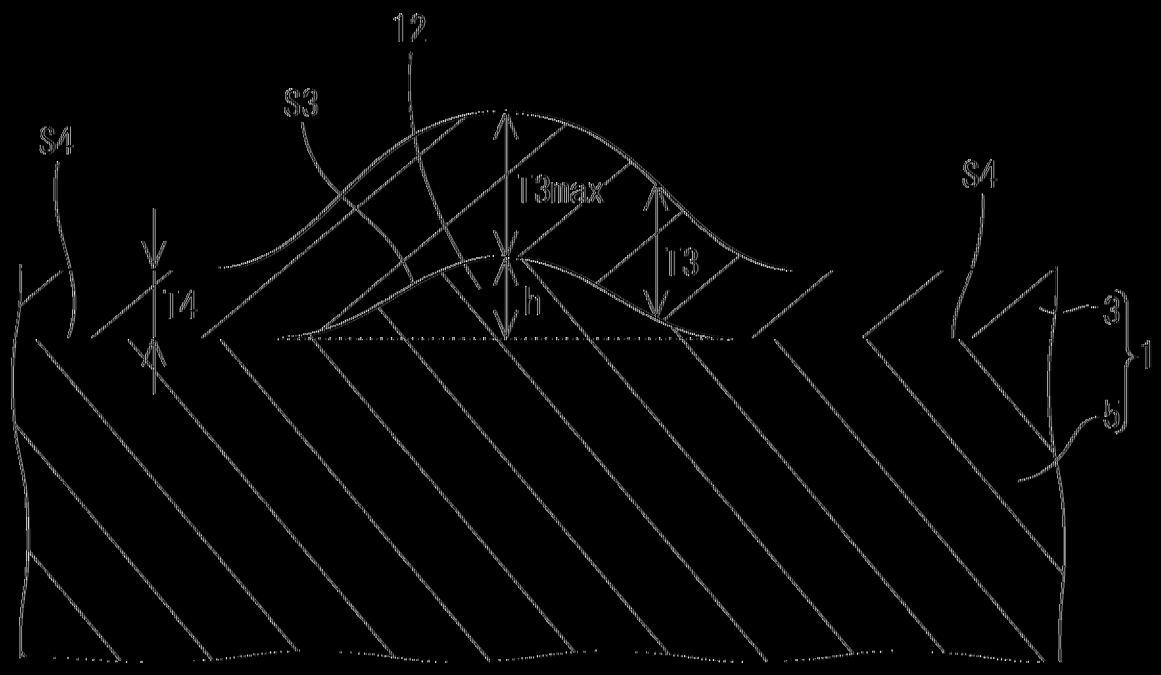
【請求項 8】如請求項 1 或 2 之被覆基材，其中就該條件(2)而言，該皮膜之厚度係隨著從該存在凸狀部之區域上所形成之該皮膜之最大厚度的部位朝向該不存在凸狀部之區域而減少。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之被覆基材，其中該金屬元素為從由 Al(鋁)、Ti(鈦)、Mo(鉬)、Cr(鉻)、Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、Ni(鎳)、Zr(鋯)、V(釩)、W(鎢)、Ta(鉭)、Nb(鈮)、及 Sn(錫)所組成之群組中所選出之至少一種以上。

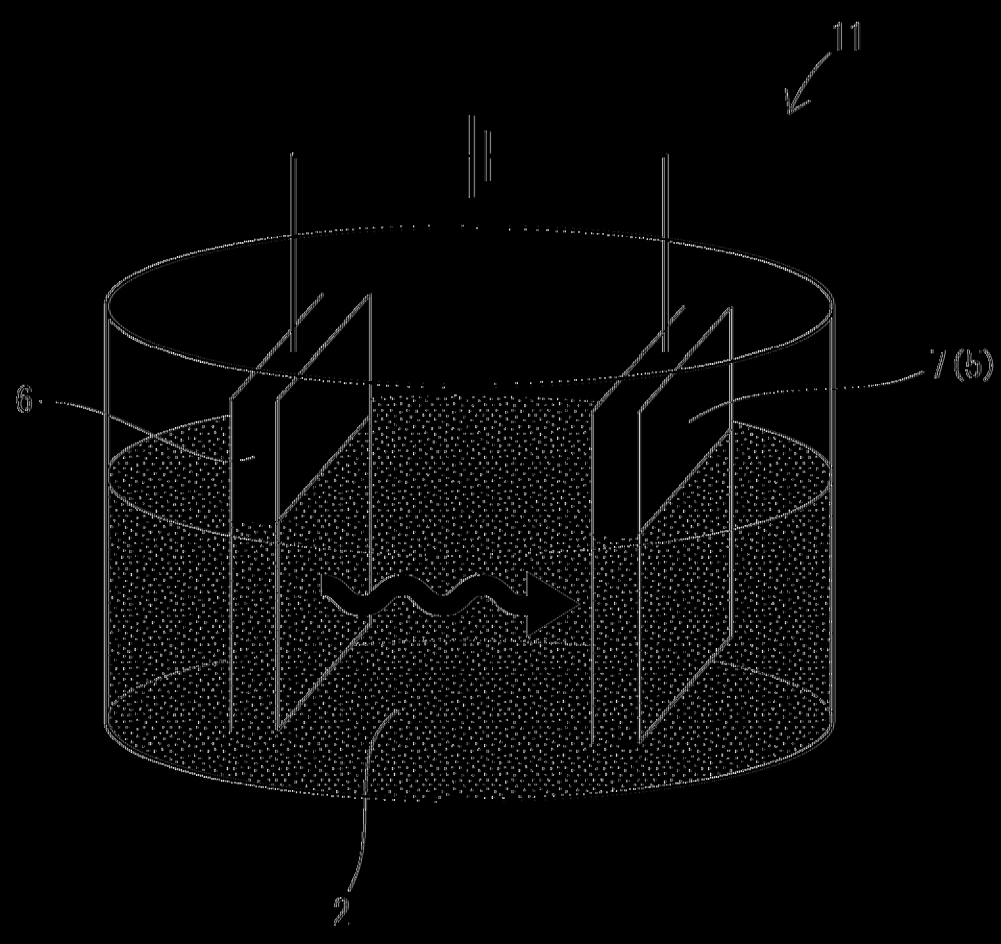
〔發明圖式〕



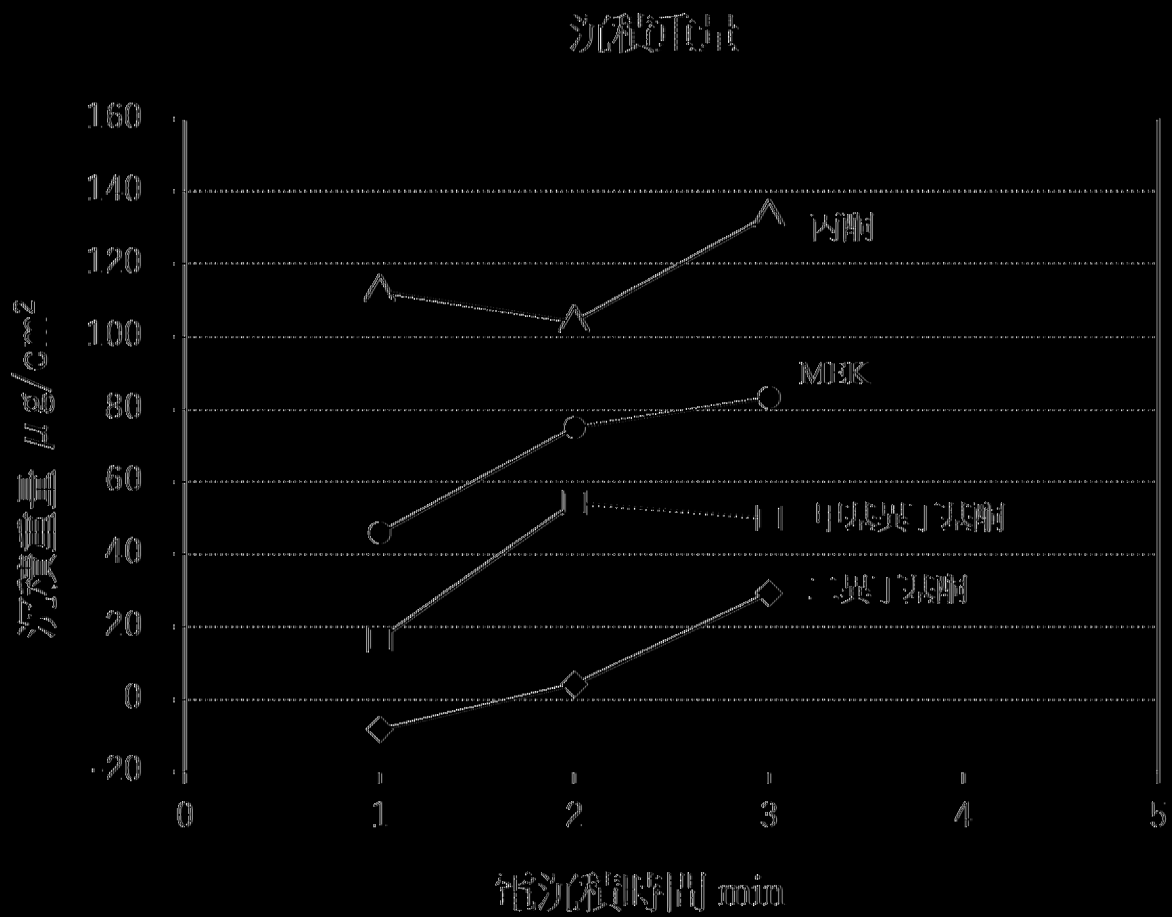
〔圖 1〕



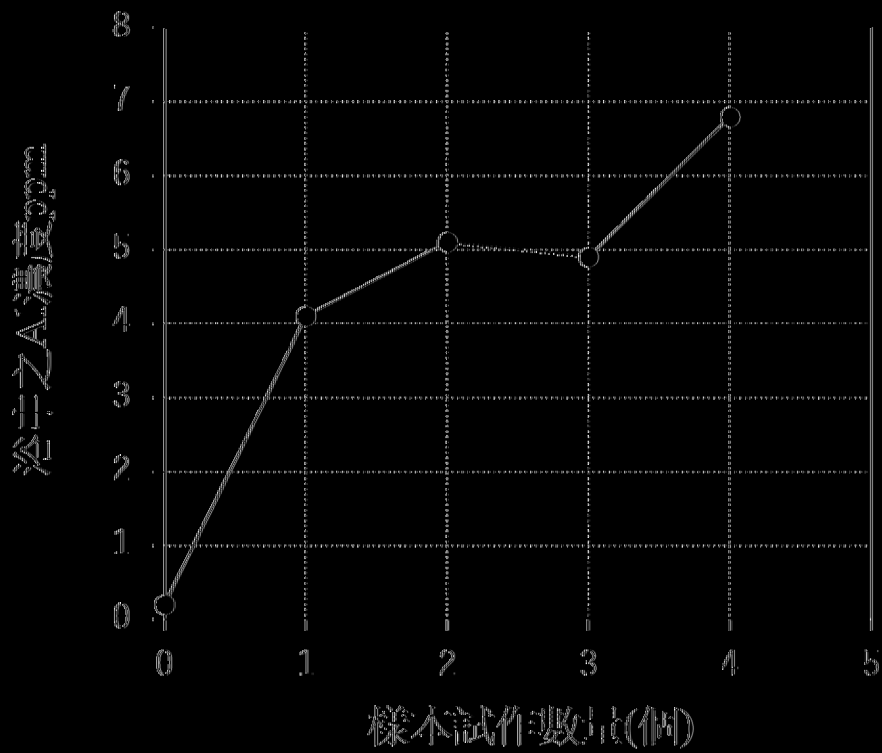
(圖 2)



(圖 3)



(圖 4)



(圖 5)