



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0004328  
(43) 공개일자 2025년01월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25D 9/08 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C25D 9/08 (2013.01)  
C23C 26/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7039072
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월20일  
심사청구일자 2024년11월25일
- (85) 번역문제출일자 2024년11월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026614
- (87) 국제공개번호 WO 2024/029362  
국제공개일자 2024년02월08일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-125321 2022년08월05일 일본(JP)

- (71) 출원인  
니혼도꾸슈도교 가부시키키가이샤  
일본국 나고야시 히가시쿠 히가시사쿠라 1쵸메 1 반 1코
- (72) 발명자  
무라타 도모키  
일본국 아이치켄 나고야시 히가시쿠 히가시사쿠라 1쵸메 1반 1코 니혼도꾸슈도교 가부시키키가이샤 나 이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

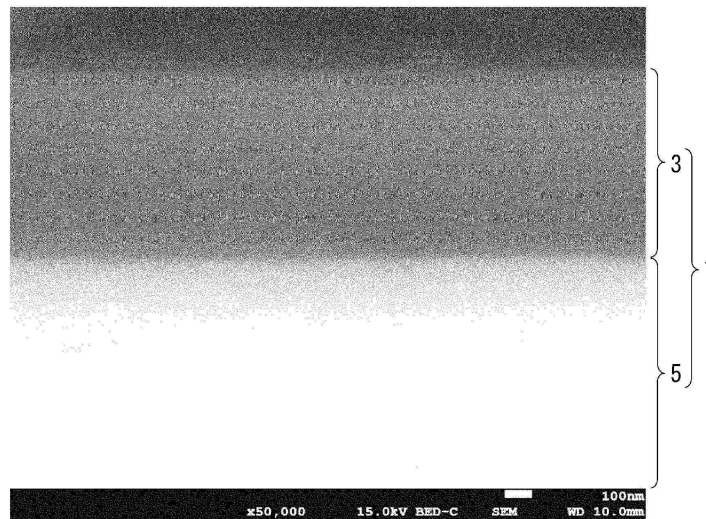
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **피복 기재**

**(57) 요약**

다양한 분야에 적용 가능하고, 양산 가능한 신규한 피복 기재를 제공한다. 피복 기재 (1) 는, 피막 (3) 에 의해 기재 (5) 가 피복되어 이루어진다. 피막 (3) 의 두께는, 1 nm 이상 800 nm 미만이다. 피막 (3) 을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, C (탄소) 의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상 20 atm% 미만이고, 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율이 70 atm% 이상이다. 피막 (3) 의 상대 밀도는 90 % 이상이다. 피막 (3) 은 비정질이다.

**대표도** - 도2



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

피막에 의해 기재가 피복되어 이루어지는 피복 기재로서,

상기 피막의 두께는, 1 nm 이상 800 nm 미만이고,

상기 피막을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, C (탄소) 의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상 20 atm% 미만이고, 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율이 70 atm% 이상이고,

상기 피막의 상대 밀도는, 90 % 이상이고,

상기 피막은, 비정질인, 피복 기재.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기재로 상기 피막이 형성되어 있는 부위는, 도전성을 갖는, 피복 기재.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 피막에는, C-H 결합, C=O 결합, C-O 결합 중 적어도 1 종류의 구조를 갖는 화합물이 함유되어 있는, 피복 기재.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 피막을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, 할로겐 원소의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상인, 피복 기재.

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속 원소는, Al (알루미늄), Ti (티탄), Mo (몰리브덴), Cr (크롬), Mn (망간), Fe (철), Co (코발트), Ni (니켈), Zr (지르코늄), V (바나듐), W (텅스텐), Ta (탄탈), Nb (니오브), 및 Sn (주석) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상인, 피복 기재.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는 피복 기재에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 특허문헌 1 - 4 에는, 금속 산화물 피막을 구비한 피복 기재가 개시되어 있다. 특허문헌 1 - 4 에서는, 습식 성막법이 채용되어 있다. 한편, 복잡한 기재 형상에 맞춘 두께의 제어를 하기 위해서 건식 성막법 (드라이 프로세스) 이 채용되는 경우도 있었다.

[0003] 다양한 분야에 적용 및 양산성을 고려하면, 종래의 피복 기재는 반드시 충분한 것은 아니며, 신규한 피복 기재의 개발이 절실히 요망되고 있었다.

### 선행기술문헌

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-32521호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-147192호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2015-93821호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평9-202606호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 본 개시는, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 다양한 분야에 적용 가능하고, 양산 가능한 신규한 피복 기재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 개시는, 이하의 형태로서 실현하는 것이 가능하다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] [1]
- [0007] 피막에 의해 기재가 피복되어 이루어지는 피복 기재로서,
- [0008] 상기 피막의 두께는, 1 nm 이상 800 nm 미만이고,
- [0009] 상기 피막을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, C (탄소) 의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상 20 atm% 미만이고, 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율이 70 atm% 이상이고,
- [0010] 상기 피막의 상대 밀도는 90 % 이상이고,
- [0011] 상기 피막은 비정질인, 피복 기재.
- [0012] [2]
- [0013] 상기 기재로 상기 피막이 형성되어 있는 부위는, 도전성을 갖는, [1] 에 기재된 피복 기재.
- [0014] [3]
- [0015] 상기 피막에는, C-H 결합, C=O 결합, C-O 결합 중 적어도 1 종류의 구조를 갖는 화합물이 함유되어 있는, [1] 또는 [2] 에 기재된 피복 기재.
- [0016] [4]
- [0017] 상기 피막을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, 할로겐 원소의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 피복 기재.
- [0018] [5]
- [0019] 상기 금속 원소는, Al (알루미늄), Ti (티탄), Mo (몰리브덴), Cr (크롬), Mn (망간), Fe (철), Co (코발트), Ni (니켈), Zr (지르코늄), V (바나듐), W (텅스텐), Ta (탄탈), Nb (니오브), 및 Sn (주석) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 피복 기재.

**발명의 효과**

- [0020] 본 개시에 의하면, 다양한 분야에 적용 가능하고, 양산 가능한 신규한 피복 기제가 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1 은, 성막 장치의 모식도이다.
- 도 2 는, 실시예 1 에 있어서의 피복 기제의 단면의 FIB-SEM 에 의한 관찰 이미지이다.
- 도 3 은, 전석 시간과 석출 중량 (석출 질량) 의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4 는, 샘플의 시작수 (試作數) 와, 옥액의 알루미늄 원소의 농도의 관계를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 본 개시를 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위에 대해 「-」 를 사용한 기재에서는, 특별히 언급이 없는 한, 하한값 및 상한값을 포함하는 것으로 한다. 예를 들어, 「10 - 20」 이라는 기재에서는, 하한값인 「10」, 상한값인 「20」 모두 포함하는 것으로 한다. 즉, 「10 - 20」 은, 「10 이상 20 이하」 와 동일한 의미이다. 또, 본 명세서에 있어서, 각 수치 범위의 상한값 및 하한값은, 임의로 조합할 수 있다.
- [0023] 1. 피복 기재 (1)
- [0024] 피복 기재 (1) 는, 피막 (3) 에 의해 기재 (5) 가 피복되어 이루어진다. 피막 (3) 의 두께는, 1 nm 이상 800 nm 미만이다. 피막 (3) 을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, C (탄소) 의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상 20 atm% 미만이고, 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율이 70 atm% 이상이다. 피막 (3) 의 상대 밀도는, 90 % 이상이다. 피막 (3) 은, 비정질이다.
- [0025] (1) 기재 (5)
- [0026] 기재 (5) 는, 특별히 한정되지 않는다. 피막 (3) 의 기재 (5) 에 대한 밀착성을 높이기 위해서, 기재 (5) 의 적어도 피막 (3) 에 의해 피복되는 부위 (영역) 는, 도전성을 갖고 부극 (7) (음극) 이 될 수 있는 재질로 구성되는 것이 바람직하다. 기재 (5) 의 피막 (3) 에 의해 피복되는 부위가 도전성을 갖고 부극 (7) (음극) 이 됨으로써, 이 부위에, 후술하는 제조 방법에 의해, 피막 (3) 을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0027] 기재 (5) 의 표면부가, 도전성을 갖고 부극 (7) 이 될 수 있는 재질로 구성되어도 된다. 기재 (5) 전체가 부극 (7) 이 될 수 있는 재질로 구성되어도 된다. 부극 (7) 이 될 수 있는 재질로서 예를 들어, 철계 합금, 카본이 바람직하게 사용된다. 철계 합금은, 예를 들어, Fe-Ni-Cr 계 합금 (스테인리스), Fe-Ni 계 합금 (퍼멀로이), Fe-Si 계 합금 (규소철), Fe-Si-Al 계 합금 (센더스트), Fe-Ni-Mo (슈퍼멀로이), Fe-Co 계 합금 (퍼넨듀르), 및 Fe-C-B 계 합금 (아모르퍼스) 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상이 바람직하게 예시된다.
- [0028] (2) 피막 (3)
- [0029] (2.1) 두께
- [0030] 피막 (3) 의 두께는, 피막 (3) 의 재질에 따른 기능을 발현시키는 관점에서, 1 nm 이상이고, 10 nm 이상이 바람직하고, 50 nm 이상이 보다 바람직하다. 한편, 피막 (3) 중에 발생하는 응력에 견디고, 기재 (5) 와의 밀착성을 담보하는 관점에서, 800 nm 미만이고, 500 nm 이하가 바람직하고, 200 nm 이하가 보다 바람직하다. 이들 관점에서, 피막 (3) 의 두께는, 1 nm 이상 800 nm 미만이고, 10 nm 이상 500 nm 이하가 바람직하고, 50 nm 이상 200 nm 이하가 보다 바람직하다. 또한, 피막 (3) 의 두께가 일정하지 않은 경우에는, 피막 (3) 의 적어도 일부의 두께가 상기 서술한 범위이면, 두께의 요건을 충족한다. 피막 (3) 의 두께는 FIB-SEM 관찰에 의해 구할 수 있다.
- [0031] (2.2) C (탄소) 의 원소 백분율
- [0032] 피막 (3) 을 X 선 광전자 분광법 (XPS 법) 으로 측정했을 때의 C (탄소) 의 원소 백분율은, 피막 (3) 에 있어서의 결정립 성장을 억제하여, 피막 (3) 의 성질을 안정화하는 관점에서, 0.1 atm% 이상이고, 0.5 atm% 이상이 바람직하고, 1 atm% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 피막 (3) 을 무기 피막으로서 충분히 기능시키는 관점에서, 20 atm% 미만이고, 15 atm% 이하가 바람직하고, 10 atm% 이하가 보다 바람직하다. 이들의 관점에서, C (탄소) 의 원소 백분율은, 0.1 atm% 이상 20 atm% 미만이고, 0.5 atm% 이상 15 atm% 이하가 바람직하고, 1 atm% 이상 10 atm% 이하가 보다 바람직하다. 또한, 피막 (3) 의 조성이 일정하지 않은 경우에는, 피막 (3) 의 적어도 일부의 조성이 상기 서술한 범위이면, C (탄소) 의 원소 백분율의 요건을 충족한다.
- [0033] X 선 광전자 분광법에 의한 조성 분석은, X 선 광전자 분광 분석 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 측정 조건으로서, X 선원을 알루미늄 금속의 K 알파선, 빔 직경을 100 μm, 분석하는 면에 대한 X 선 입사 각도를 45° 로 하고, 단면을 주사함으로써 측정할 수 있다.
- [0034] (2.3) 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율
- [0035] 피막 (3) 을 X 선 광전자 분광법 (XPS 법) 으로 측정했을 때의 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소

백분율은, 피막 (3) 을 무기 피막으로서 충분히 기능시키는 관점에서, 70 atm% 이상이고, 80 atm% 이상이 바람직하고, 90 atm% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율의 상한은, 100 atm% 에서, C (탄소) 의 원소 백분율 (atm%) 을 뺀 값이 된다. 피막 (3) 의 조성이 일정하지 않은 경우에는, 피막 (3) 의 적어도 일부의 조성이 상기 서술한 범위이면, 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율의 요건을 충족한다.

[0036] (2.4) 피막 (3) 의 상대 밀도

[0037] 피막 (3) 의 상대 밀도는, 피막 (3) 의 기능을 충분히 발휘시키는 관점에서, 90 % 이상이고, 95 % 이상이 바람직하고, 98 % 이상이 보다 바람직하다. 피막 (3) 의 상대 밀도는, 100 % 여도 된다.

[0038] 피막 (3) 의 상대 밀도는, 다음의 방법에 의해 구해진다. 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지를 취득한다. 세로 300 nm, 가로 1000 nm 의 시야에서 기공의 면적을 측정한다. 하기 (1) 식으로부터 상대 밀도 (%) 를 구한다. 10 개 지점의 시야의 상대 밀도의 평균값이 피막 (3) 의 상대 밀도이다. 또한, 피막 (3) 의 두께가 세로 300 nm 보다 작은 경우, 피막 (3) 의 두께에 맞춘 시야에서 측정을 실시하는 것으로 한다.

[0039] 상대 밀도 (%) =  $\{(S1 - S2)/S1\} \times 100$  (1)

[0040] (식 중 S1 은 세로 300 nm × 가로 1000 nm 의 시야의 면적 (nm<sup>2</sup>) 이고, S2 는 세로 300 nm × 가로 1000 nm 의 시야 내에 있어서의 기공의 합계 면적 (nm<sup>2</sup>) 이다)

[0041] (2.5) 비정질

[0042] 피막 (3) 은, 비정질이다. 비정질인 것의 확인은, TEM 이미지를 사용하여 실시할 수 있다. 피막 (3) 이 비정질임으로써, 결정립의 탈락이 없는 것이나, 균일한 막 성장에 의한 최표면의 평활화 등의 특유의 기능의 발현을 기대할 수 있다.

[0043] (2.6) C-H 결합, C=O 결합, C-O 결합 중 적어도 1 종류의 구조를 갖는 화합물

[0044] 피막 (3) 에는, C-H 결합, C=O 결합, C-O 결합 중 적어도 1 종류의 구조를 갖는 화합물이 함유되어 있는 것이 바람직하다. C-H, C=O, C-O 결합 중 적어도 1 종류의 구조를 갖는 화합물은, C 단체 (카본) 보다 저온에서 휘발되고, 피막 (3) 의 수축을 유발하기 때문에, 피막 (3) 의 치밀성이 향상되는 것으로 추측된다.

[0045] 또, 피막 (3) 에, C-H 결합, C=O 결합, C-O 결합 중 적어도 1 종류의 구조를 갖는 화합물이 잔류함으로써, 피막 (3) 의 유연성이 유지되고, 피막 (3) 의 기재 (5) 에 대한 밀착성도 향상되는 것으로 추측된다.

[0046] (2.7) 할로젠 원소

[0047] 피막 (3) 을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, 할로젠 원소의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상인 것이 바람직하고, 0.3 atm% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 atm% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 할로젠 원소의 원소 백분율의 상한값은, 3 atm% 이하이다.

[0048] 피막 (3) 중에 할로젠 원소가 미량으로 포함됨으로써, 기재 (5) 의 표면에 존재한 산화 피막이 할로젠 원소의 작용에 의해 제거되어, 피막 (3) 과 기재 (5) 가 직접 접하는 구조가 되고, 결과적으로 기재 (5) 와 피막 (3) 의 밀착성이 담보되는 것으로 생각된다.

[0049] (2.8) 금속 원소

[0050] 금속 원소는, 특별히 한정되지 않는다. 피막 (3) 을 기재 (5) 의 양질인 보호막으로서 기능시키는 관점에서, 금속 원소는, Al (알루미늄), Ti (티탄), Mo (몰리브덴), Cr (크롬), Mn (망간), Fe (철), Co (코발트), Ni (니켈), Zr (지르코늄), V (바나듐), W (텅스텐), Ta (탄탈), Nb (니오브), 및 Sn (주석) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상인 것이 바람직하다.

[0051] 2. 피복 기재 (1) 의 제조 방법

[0052] 본 개시의 피복 기재 (1) 의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않는다.

[0053] 이하, 바람직한 제조 방법에 대해 설명한다. 바람직한 제조 방법은, 유기 용제를 용매로 한 옥액 (2) 을 사용한 피복 기재 (1) 의 제조 방법이다. 옥액 (2) 은, 수분 함유량이 1 질량% 미만이고, 적어도 1 종류 이

상의 금속 원소를 함유하고, 또한 적어도 1 종류 이상의 할로젠 원소를 함유한다. 기재 (5) 를 옥액 (2) 중 에 침지시킨 상태에서, 전압 인가함으로써 부극 (7) 측 (음극측) 의 기재 (5) 상에 피막 (3) 을 형성한다. 본 개시의 제조 방법에서는, 부극 (7) 측에 전석함으로써 정극 (6) 측 (양극측) 에 전석하는 것보다도 기재 (5) 의 산화를 억제할 수 있다.

- [0054] (1) 옥액 (2)
- [0055] 옥액 (2) 은, 유기 용제를 용매로 하고 있다.
- [0056] (1.1) 수분 함유율
- [0057] 피막 (3) 의 균질성을 담보하고, 기재 (5) 의 산화를 억제하는 관점에서, 옥액 (2) 의 수분 함유율은, 1 질량% 미만으로 되어 있다. 수분 함유율은, 0.5 질량% 미만이 바람직하고, 0.1 질량% 미만이 보다 바람직하다. 수분 함유율은, 0 질량% 여도 된다. 옥액 (2) 의 수분 함유율은 GC-MS 분석에 의해 구할 수 있다.
- [0058] (1.2) 금속 원소
- [0059] 옥액 (2) 은, 적어도 1 종류 이상의 금속 원소를 함유하고 있다. 금속 원소는, 특별히 한정되지 않는다. 피막 (3) 을 기재 (5) 의 양질인 보호막으로서 기능시키는 관점에서, 금속 원소는, Al (알루미늄), Ti (티탄), Mo (몰리브덴), Cr (크롬), Mn (망간), Fe (철), Co (코발트), Ni (니켈), Zr (지르코늄), V (바나듐), W (텅스텐), Ta (탄탈), Nb (니오브), 및 Sn (주석) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상인 것이 바람직하다. 본 개시의 제조 방법에서는, 옥액 (2) 중의 금속 원소에 의존한 피막 (3) 인 산화물막이 형성된다.
- [0060] 옥액 (2) 에, 함유되는 금속 원소는, 정극 (6) (양극) 의 용출에 의해 옥액 (2) 중에 공급되어 있어도 된다. 금속 원소가 정극 (6) 으로부터 옥액 (2) 중에 용출되는 경우에는, 성막 속도의 관리가 용이해지는 것 외에, 복수의 기재 (5) 에 대한 연속 또한 안정적인 성막이 가능해진다. 정극 (6) 의 용출에 의해 금속 원소를 옥액 (2) 에 공급하는 경우에는, 정극 (6) 은 Al 의 전극, Ti 의 전극, 및 Mo 의 전극에서 선택된 적어도 1 종 이상의 전극이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0061] 옥액 (2) 중의 금속 원소는, 금속 알콕시드 및/또는 무기 금속 화합물로부터 공급되어도 된다. 금속 원소가 금속 알콕시드 및/또는 무기 금속 화합물의 용해에 의해 공급되는 경우에는, 정극 (6) (양극) 을 용출시켜 공급하는 것이 곤란한 원소에도 대응할 수 있다. 또, 이 경우에는, 복수의 금속 원소를 복합하여 조성 비율을 제어한 피막 형성이 가능해진다.
- [0062] 금속 알콕시드로는, 예를 들어, 알루미늄알콕시드, 티탄알콕시드, 몰리브덴알콕시드 등이 예시된다.
- [0063] 알루미늄알콕시드로는, 예를 들어, 알루미늄트리알콕시드를 들 수 있다. 알루미늄트리알콕시드로는, 예를 들어, 알루미늄트리프로폭시드 (예를 들어, 알루미늄트리이소프로폭시드, 알루미늄트리n-프로폭시드), 알루미늄트리에톡시드, 알루미늄트리부톡시드 (예를 들어, 알루미늄트리sec-부톡시드, 알루미늄트리n-부톡시드) 등을 들 수 있다.
- [0064] 티탄알콕시드로는, 예를 들어, 티탄트리알콕시드, 티탄테트라알콕시드 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 티탄테트라알콕시드를 들 수 있다. 티탄테트라알콕시드로는, 예를 들어, 티탄테트라프로폭시드 (예를 들어, 티탄테트라이소프로폭시드, 티탄테트라n-프로폭시드 등), 티탄테트라메톡시드, 티탄테트라에톡시드, 티탄테트라부톡시드 (예를 들어, 티탄테트라이소부톡시드, 티탄테트라n-부톡시드 등), 티탄테트라펜톡시드, 티탄테트라헥속시드, 티탄테트라(2-에틸헥속시드) 등을 들 수 있다.
- [0065] 무기 금속 화합물로는, 예를 들어, 염화알루미늄, 브롬화알루미늄, 요오드화알루미늄, 요오드화티탄 등이 예시된다.
- [0066] 옥액 (2) 중의 금속 원소가, 금속 알콕시드 및/또는 무기 금속 화합물로부터 공급되는 경우에는, 옥액 (2) 에 있어서의 금속 원소의 농도는, 특별히 한정되지 않는다. 이 경우에는, 옥액 (2) 에 있어서의 금속 원소의 농도는, 양호한 피막 (3) 을 형성하는 관점에서, 1 ppm 이상 100 ppm 이하인 것이 바람직하고, 3 ppm 이상 10 ppm 이하가 보다 바람직하고, 4 ppm 이상 6 ppm 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 「ppm」 은, 「백만분율」 이고, 「mg/L」 이다. 또, 옥액 (2) 에 복수의 금속 원소를 포함하는 경우에는, 상기 금속 원소의 농도는, 복수의 금속 원소의 합계 농도를 의미한다. 옥액 (2) 에 있어서의 금속 원소의 농도는, ICP-MS 분석에 의해 측정할 수 있다.

- [0067] (1.3) 할로젠 원소
- [0068] 옥액 (2) 은, 적어도 1 종류 이상의 할로젠 원소를 함유하고 있다. 옥액 (2) 에 할로젠 원소를 함유함으로써, 피막 형성이 실용적인 속도로 실시되고, 게다가 피막 (3) 이 균질해지기 쉽다. 할로젠 원소는, 특별히 한정되지 않는다. 유기 전기 화학 반응을 신속하게 진행시켜, 피막 (3) 을 기재 (5) 의 양질인 보호막으로서 기능시키는 관점에서, 할로젠 원소는, Cl (염소), Br (브롬), 및 I (요오드) 로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상인 것이 바람직하다.
- [0069] 옥액 (2) 에 있어서의 할로젠 원소의 농도는, 특별히 한정되지 않는다. 할로젠 원소의 농도는, 반응 속도를 적당히 억제함과 함께, 피막 (3) 의 균질성이나 두께의 제어에 우위이며, 피막 (3) 의 박리를 억제하는 관점에서, 1 ppm 이상 20000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 5 ppm 이상 2000 ppm 이하가 보다 바람직하고, 10 ppm 이상 100 ppm 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 「ppm」 은, 「백만분율」 이고, 「mg/L」 이다. 옥액 (2) 에 있어서의 할로젠 원소의 농도는, 건욕시의 할로젠 원소 첨가량, 혹은 옥액의 ICP-MS 분석에 의해 구할 수 있다.
- [0070] (1.4) 유기 용제
- [0071] 옥액 (2) 의 용매를 유기 용제로 함으로써, 피막 형성 중의 가스의 발생이나 기재 (5) 자체의 산화가 억제된다. 피막 (3) 이 양호하게 형성된다는 관점에서, 용매는, 케톤, 및 니트릴로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 용매에 케톤, 니트릴을 포함함으로써, 축합 반응이 전극 표면 (음극 표면) 에서 일어나 전석이 가능해진다고 추측된다. 또, 용매에 케톤을 포함함으로써, 할로젠의 존재하에서 케토에놀 호변 이성이 발생하여, 옥액 (2) 의 반응성이 향상된다고 생각된다.
- [0072] (1.4.1) 케톤
- [0073] 케톤은, 에스테르 결합 이외의 카르보닐기 (-C(=O)-) 를 갖는 유기 용제이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0074] 케톤으로는, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 1-헥사논, 2-헥사논, 4-헵타논, 2-헵타논(메틸아밀케톤), 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 디소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 아세토닐아세톤, 페닐아세톤, 아세토페논, 메틸나프틸케톤, 시클로헥사논 (CHN), 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 피막 (3) 이 특히 양호하게 형성된다는 관점에서, 케톤으로는, 아세톤, 메틸에틸케톤이 바람직하다.
- [0075] (1.4.2) 니트릴
- [0076] 니트릴은, 구조 중에 니트릴기 (-CN) 를 포함하는 유기 용제이다. 니트릴로는, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 발레로니트릴, 부티로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 피막 (3) 이 특히 양호하게 형성된다는 관점에서, 니트릴로는, 아세토니트릴이 바람직하다.
- [0077] (2) 기재 (5)
- [0078] 「기재 (5)」 에 대해서는, 상기의 「1. 피복 기재 (1)」 에 있어서의 「(1) 기재 (5)」 의 란의 설명을 그대로 적용한다.
- [0079] (3) 전압 인가
- [0080] 기재 (5) 를 옥액 (2) 중에 침지시킨 상태에서, 전압 인가함으로써 부극 (7) 측의 기재 (5) 상에 피막 (3) 을 형성한다. 구체적으로는, 옥액 (2) 에 정극 (6) 과 부극 (7) (기재 (5)) 을 침지시키고, 양 전극간에 전위 구배를 발생시킨다.
- [0081] 정극 (6) 으로는, 공지된 도전성 기관 모두 사용할 수 있다. 옥액 (2) 중의 금속 원소가, 정극 (6) 의 용출에 의해 공급되는 경우에는, 정극 (6) 은, Al 의 전극, Ti 의 전극, 및 Mo 의 전극에서 선택된 적어도 1 종 이상의 전극이 바람직하다. 정극 (6) 의 형상, 두께, 크기 등은, 특별히 한정되지 않는다. 정극 (6) 은, 예를 들어, 박상, 판상, 발포상, 부직포상, 메시상, 펠트상, 익스팬디드 메탈상이어도 된다.
- [0082] 정극 (6) 과 부극 (7) 은, 대향하여 배치되는 것이 바람직하다.
- [0083] 정극 (6) 과 부극 (7) 은, 직류 전원에 접속되고, 직류 전원에 의해 정극 (6) 과 부극 (7) 사이에 전위 구배를 발생시킬 수 있다.
- [0084] 정극 (6) 과 부극 (7) 사이에 전위 구배를 발생시키기 위해서는, 옥액 (2) 에 정극 (6) 과 부극 (7) 을 침지시

킨 상태에서, 정극 (6) 과 부극 (7) 에 접속되어 있는 전원에 의해, 양 전극에 전압 (예를 들어 정전압) 을 인가한다.

- [0085] 양 전극간에 발생시키는 전위 구배는, 피막 형성을 실용적인 속도로 실시하는 관점에서, 정전압의 경우에는, 10 V 이상 300 V 이하가 바람직하고, 20 V 이상 100 V 이하가 보다 바람직하고, 60 V 이상 80 V 이하가 더욱 바람직하다.
- [0086] 전압을 인가하는 인가 시간은, 특별히 한정되지 않는다. 인가 시간은, 예를 들어, 10 초 이상 300 초 이하가 바람직하고, 30 초 이상 240 초 이하가 보다 바람직하고, 60 초 이상 180 초 이하가 더욱 바람직하다.
- [0087] 또한, 전압은, 정전압이 아니라, 크기를 변화시켜도 된다.
- [0088] (4) 피막 형성 후의 처리 공정
- [0089] 피막 (3) 의 형성 후에, 열처리 및/또는 광 조사에 의해 피막 (3) 중의 카본량을 감소시켜도 된다. 열처리 및/또는 광 조사에 의해 피막 (3) 중의 카본량을 감소시킴으로써, 무기 산화막으로서의 순도를 제어할 수 있다.
- [0090] 열처리의 처리 온도는, 특별히 한정되지 않는다. 카본량을 효율적으로 감소시키는 관점에서, 100 °C 이상 1000 °C 이하가 바람직하고, 300 °C 이상 800 °C 이하가 보다 바람직하고, 500 °C 이상 600 °C 이하가 더욱 바람직하다.
- [0091] 열처리의 처리 시간은, 특별히 한정되지 않는다. 카본량을 효율적으로 감소시키는 관점에서, 1 분 이상 60 분 이하가 바람직하고, 5 분 이상 45 분 이하가 보다 바람직하고, 10 분 이상 30 분 이하가 더욱 바람직하다.
- [0092] 광 조사에 있어서의 광의 파장은, 특별히 한정되지 않는다. 광의 파장은, 카본량을 효율적으로 감소시키는 관점에서, 250 nm 이상 1100 nm 이하가 바람직하고, 300 nm 이상 800 nm 이하가 보다 바람직하고, 400 nm 이상 500 nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0093] 광의 조사 시간은, 특별히 한정되지 않는다. 카본량을 효율적으로 감소시키는 관점에서, 3 초 이상 120 초 이하가 바람직하고, 5 초 이상 60 초 이하가 보다 바람직하고, 10 초 이상 30 초 이하가 더욱 바람직하다.
- [0094] 또한, 피막 (3) 중의 카본량의 감소는 XPS 분석에 의해 확인할 수 있다.
- [0095] 3. 본 실시형태의 피복 기재 (1) 의 작용 효과
- [0096] 본 실시형태에 의하면, 다양한 분야에 적용 가능하고, 양산 가능한 신규한 피복 기재 (1) 가 제공된다.
- [0097] 본 실시형태의 피복 기재 (1) 는, 고가의 원료를 사용하지 않고, 또는 고가의 원료의 사용량을 극히 소량으로 하여 형성할 수 있기 때문에, 비용적으로 유리하다.
- [0098] 또, 본 실시형태의 피복 기재 (1) 는, 열처리나 광 조사 등의 후처리를 반드시 실시할 필요는 없고, 피막 (3) 이 형성되기 때문에, 기재 (5) 의 재질이나 기재 (5) 의 형상의 선택지를 넓힐 수 있다.
- [0099] 실시예
- [0100] 실시예에 의해 본 개시를 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0101] 또한, 이하의 설명에 있어서, XPS (X 선 광전자 분광법) 의 측정 조건은 이하와 같다.
- [0102] [측정 조건]
- [0103] X 선 빔 직경 : 100 μmΦ
- [0104] 신호의 수용각 : 45.0°
- [0105] 패스 에너지 : 140 eV
- [0106] Ar 예칭 30 초 (예칭 레이트 : SiO<sub>2</sub> 환산으로 10 nm/min)
- [0107] 1. 금속 원소가 정극 (6) 의 용출에 의해 용액 (2) 중에 공급되는 실시예
- [0108] (1) 실시예 1 (용매 : MEK, 정극 (6) : 알루미늄)
- [0109] 도 1 에 나타내는 성막 장치 (11) 를 사용하였다. 정극 (6) 으로서 알루미늄 와이어를 사용하였다. 부극 (7) 으로서 스테인리스판을 사용하였다. 부극 (7) 은, 표면에 피막 (3) 을 형성하는 기재 (5) 이다.

욕액 (2) 의 용매에는, 메틸에틸케톤 (MEK) 을 사용하였다. 욕액 (2) 에는, 할로겐으로서의 요오드를 600 ppm 용해시켰다.

- [0110] 욕액 (2) 에 정극 (6) 과 부극 (7) 을 침지시킨 상태에서, 정극 (6) 과 부극 (7) 사이에 80 V 를 3 분간 인가하였다.
- [0111] 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM (전계 방출형 주사 전자 현미경) 으로 관찰한 결과, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 기재 (5) 의 표면에 700 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 Ar 에칭을 30 초간 실시한 후에 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 알루미늄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0112] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 5.8 atm% 이고, 알루미늄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 93.9 atm% 였다.
- [0113] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.1 atm% 미만 (측정 하한) 이었다.
- [0114] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0115] 또, 다음의 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0116] 피막 (3) 의 상대 밀도는, 다음의 방법에 의해 구하였다. 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지를 취득하였다. 세로 300 nm, 가로 1000 nm 의 시야에서 기공의 면적을 측정하였다. 하기 (1) 식으로부터 상대 밀도 (%) 를 구하였다. 10 개 지점의 시야의 상대 밀도의 평균값이 피막 (3) 의 상대 밀도이다. 또한, 피막 (3) 의 두께가 세로 300 nm 보다 작은 경우, 피막 (3) 의 두께에 맞춘 시야에서 측정을 실시하는 것으로 한다.
- [0117] 상대 밀도 (%) =  $\{(S1 - S2)/S1\} \times 100$  (1)
- [0118] (식 중 S1 은 세로 300 nm  $\times$  가로 1000 nm 의 시야의 면적 (nm<sup>2</sup>) 이고, S2 는 세로 300 nm  $\times$  가로 1000 nm 의 시야 내에 있어서의 기공의 합계 면적 (nm<sup>2</sup>) 이다)
- [0119] (2) 실시예 2 (용매 : 아세톤, 정극 (6) : 알루미늄)
- [0120] 욕액 (2) 의 용매로서, 아세톤을 사용하였다. 욕액 (2) 에는, 할로겐으로서의 요오드를 14 ppm 용해시켰다. 그 이외의 점은, 실시예 1 과 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 130 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 알루미늄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0121] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 6.5 atm% 이고, 알루미늄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 93.3 atm% 였다.
- [0122] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.1 atm% 였다.
- [0123] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0124] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0125] (3) 실시예 3 (용매 : MEK, 정극 (6) : 티탄)
- [0126] 정극 (6) 으로서 티탄 와이어를 사용하였다. 그 이외의 점은, 실시예 1 과 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 90 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 티탄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0127] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 24.6 atm% 이고, 티탄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 78.7 atm% 였다.
- [0128] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.3 atm% 였다.
- [0129] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.

- [0130] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0131] (4) 실시예 4 (용매 : 아세톤, 정극 (6) : 티탄)
- [0132] 용액 (2) 의 용매로서, 아세톤을 사용하였다. 용액 (2) 에는, 할로젠으로서의 요오드를 2400 ppm 용해시켰다. 그 이외의 점은, 실시예 3 과 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 500 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 티탄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0133] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 9.2 atm% 이고, 티탄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 83.7 atm% 였다.
- [0134] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.4 atm% 였다.
- [0135] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0136] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0137] (5) 실시예 5 (용매 : MEK, 정극 (6) : 몰리브덴)
- [0138] 정극 (6) 으로서 몰리브덴 와이어를 사용하였다. 그 이외의 점은, 실시예 1 과 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 160 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 몰리브덴 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0139] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 14.8 atm% 이고, 몰리브덴 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 78.7 atm% 였다.
- [0140] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.1 atm% 미만 (검출 한계 이하) 이었다.
- [0141] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0142] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0143] (6) 실시예 6 (용매 : 아세톤, 정극 (6) : 몰리브덴)
- [0144] 용액 (2) 의 용매로서, 아세톤을 사용하였다. 용액 (2) 에는, 할로젠으로서의 요오드를 2400 ppm 용해시켰다. 그 이외의 점은, 실시예 5 와 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 480 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 몰리브덴 산화물인 것을 알 수 있었다. 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 12.7 atm% 이고, 몰리브덴 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 78.0 atm% 였다.
- [0145] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.1 atm% 미만 (검출 한계 이하) 이었다.
- [0146] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0147] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0148] (7) 실시예 7 (용매 : 아세토니트릴, 정극 (6) : 알루미늄)
- [0149] 용액 (2) 의 용매로서, 아세토니트릴을 사용하였다. 용액 (2) 에는, 할로젠으로서의 요오드를 2400 ppm 용해시켰다. 그 이외의 점은, 실시예 1 과 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 140 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 알루미늄 산화물인 것을 알 수 있었다. 피막 (3) 에는, 용액 (2) 에는 존재하지 않는 산소가 존재하고 있었다. 이것은, 용액 (2) 에 함유되어 있던 물, 또는 대기 중으로부터 흡습한 물에서 유래하는 산소인 것으로 추정된다.
- [0150] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 9.8 atm% 이고, 알루미늄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 90.1 atm% 였다.
- [0151] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.1 atm% 였다.

- [0152] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0153] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0154] 2. 금속 원소가 금속 알콕시드로부터 용액 중에 공급되는 실시예
- [0155] (1) 실시예 8 (용매 : 아세톤, 금속 알콕시드 : 알루미늄트리아이소프로폭시드)
- [0156] 도 1 에 나타내는 성막 장치 (11) 를 사용하였다. 정극 (6) 으로서 탄소 전극을 사용하였다. 부극 (7) 으로서 스테인리스판을 사용하였다. 부극 (7) 은, 표면에 피막 (3) 을 형성하는 기재 (5) 이다. 용액 (2) 의 용매에는, 아세톤을 사용하였다.
- [0157] 용액 (2) 에는, 알루미늄트리아이소프로폭시드를 16 mg/L (16 ppm) 용해시키고, 할로젠으로서의 요오드를 2400 mg/L (2400 ppm) 용해시켰다.
- [0158] 용액 (2) 에 정극 (6) 과 부극 (7) 을 침지시킨 상태에서, 정극 (6) 과 부극 (7) 사이에 80 V 를 3 분간 인가하였다.
- [0159] 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM (전계 방출형 주사 전자 현미경) 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 140 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS (X 선 광전자 분광법) 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 알루미늄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0160] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 8.4 atm% 이고, 알루미늄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 84.3 atm% 였다.
- [0161] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.1 atm% 미만 (검출 한계 이하) 이었다.
- [0162] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0163] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0164] (2) 실시예 9 (용매 : MEK, 금속 알콕시드 : 알루미늄트리아이소프로폭시드)
- [0165] 용액 (2) 의 용매로서, 메틸에틸케톤 (MEK) 을 사용하였다. 그 이외의 점은, 실시예 8 과 동일하게 하여 실험하였다.
- [0166] 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 300 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 알루미늄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0167] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 8.6 atm% 이고, 알루미늄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 83.6 atm% 였다.
- [0168] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은, 0.1 atm% 미만 (검출 한계 이하) 이었다.
- [0169] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0170] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0171] (3) 실시예 10 (용매 : 아세톤, 금속 알콕시드 : 티탄테트라이소프로폭시드)
- [0172] 알루미늄트리아이소프로폭시드 대신에, 티탄테트라이소프로폭시드를 사용하였다. 그 이외의 점은, 실시예 8 과 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 700 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다.
- [0173] XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 티탄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0174] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 8.8 atm% 이고, 티탄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 86.1 atm% 였다.
- [0175] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은 1.3 atm% 였다.
- [0176] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은

비정질인 것이 확인되었다.

- [0177] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0178] (4) 실시예 11 (용매 : 아세톤, 금속 알콕시드 : 티탄테트라 $n$ -프로폭시드)
- [0179] 알루미늄트리이소프로폭시드 대신에, 티탄테트라 $n$ -프로폭시드를 사용하였다. 그 이외의 점은, 실시예 8 과 동일하게 하여 실험하였다. 부극 (7) 의 단면을 FIB-SEM 으로 관찰한 결과, 기재 (5) 의 표면에 510 nm 의 피막 (3) 이 형성되어 있었다. XPS 로 분석한 결과, 이 피막 (3) 은 티탄 산화물인 것을 알 수 있었다.
- [0180] 또, 피막 (3) 에 있어서의 탄소 원소의 원소 백분율은 9.5 atm% 이고, 티탄 원소 및 산소 원소의 합계의 원소 백분율은 85.9 atm% 였다.
- [0181] 또, 이 피막 (3) 에 있어서의 요오드 원소의 원소 백분율은 0.9 atm% 였다.
- [0182] 또, 피막 (3) 의 막두께 방향으로 절단한 단면 TEM 이미지에서는, 결정립이 관찰되지 않는 점에서, 피막 (3) 은 비정질인 것이 확인되었다.
- [0183] 또, 상기 서술한 방법에 의해, 피막 (3) 의 상대 밀도를 구한 결과, 상대 밀도는 100 % 였다.
- [0184] 3. 피막 (3) 의 FT-IR 에 의한 분석
- [0185] 실시예 1, 2, 3, 7 에서 형성된 피막 (3) 에 대해 FT-IR 로 분석하였다. 측정 조건은 이하와 같다.
- [0186] 측정 방법 : 1 회 반사 ATR 법
- [0187] 적산 횟수 : 64 회
- [0188] 분해능 : 4  $\text{cm}^{-1}$
- [0189] 애피처 : 150  $\mu\text{m}$
- [0190] 어느 피막 (3) 에 있어서도 3000  $\text{cm}^{-1}$  - 2800  $\text{cm}^{-1}$  에 C-H 신축 진동으로 추정되는 피크가 검출되었다.
- [0191] 4. 피막 (3) 의 XPS 에 의한 분석
- [0192] 실시예 1, 2, 3 에서 형성된 피막 (3) 에 대해 XPS 로 분석하였다. 어느 피막 (3) 에 있어서도 C=O 결합, C-O 결합이 검출되었다.
- [0193] 5. 용매의 종류에 따른 피막 형성 속도의 차이
- [0194] 전석 시간과 석출 중량의 관계를 각종 용매에 대해 조사하였다.
- [0195] 도 1 에 나타내는 성막 장치 (11) 를 사용하였다. 정극 (6) 으로서 알루미늄 와이어를 사용하였다. 부극 (7) 으로서 스테인리스관을 사용하였다. 부극 (7) 은, 표면에 피막 (3) 을 형성하는 기재 (5) 이다. 욕액 (2) 의 용매에는, 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤의 각종 용매를 사용하였다. 욕액 (2) 에는, 각각 할로겐으로서의 요오드를 2100 mg/L (2100 ppm) 용해시켰다.
- [0196] 욕액 (2) 에 정극 (6) 과 부극 (7) 을 침지시킨 상태에서, 정극 (6) 과 부극 (7) 사이에 80 V 를 1 분간 - 3 분간 인가하였다.
- [0197] 각 용매를 사용한 경우에 대해, 인가 시간 (전석 시간) 과 석출 중량 (석출 질량) 의 관계를 도 3 의 그래프에 나타낸다. 석출 중량은, 형성된 피막의 중량이다.
- [0198] 도 3 의 그래프로부터, 전석 시간이 커짐에 따라 석출 중량이 커지는 경향이 있는 것이 확인되었다. 또, 도 3 의 그래프로부터, 용매의 탄화수소기의 탄소수가 적을수록, 석출 속도가 빠른 것이 확인되었다.
- [0199] 6. 욕액 (2) 중의 금속 원소 농도와 피막 (3) 의 밀착성의 관계
- [0200] 실시예 1 과 동일하게 하여, 최초 (제 1 번째) 의 샘플 (피복 기재 (1)) 을 제조하였다. 제 1 번째의 샘플 을 욕액 (2) 으로부터 끌어올리고, 새로운 스테인리스관을 욕액 (2) 에 넣고 실시예 1 과 동일하게 인가하여 제 2 번째의 샘플을 제조하였다. 동일하게 하여, 제 3, 4 번째의 샘플을 제조하였다. 각 샘플을 욕액 (2) 으로부터 끌어올릴 때, 욕액 (2) 의 일부를 취출하고, ICP-MS 로 알루미늄 원소의 농도를 측정하였다.
- [0201] 샘플의 시작수와, 욕액 (2) 의 알루미늄 원소의 농도의 관계를 도 4 의 그래프에 나타낸다. 도 4 의 그래프

로부터, 시작수가 증가하면 알루미늄 원소의 농도가 상승하는 경향이 있는 것을 알 수 있었다. 또, 제 4 번째의 샘플에서는, 피막 (3) 이 기재 (5) 로부터 박리 기미였다. 따라서, 연속적으로 샘플을 제조하기 위해서는, 알루미늄 원소의 농도는, 1 ppm 이상 6 ppm 이하인 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.

[0202] 7. 옥액 (2) 중의 할로겐 원소의 농도와 피막의 밀착성의 관계

[0203] 도 1 에 나타내는 성막 장치 (11) 를 사용하였다. 정극 (6) 으로서 알루미늄 와이어를 사용하였다. 부극 (7) 으로서 스테인리스판을 사용하였다. 부극 (7) 은, 표면에 피막 (3) 을 형성하는 기재 (5) 이다. 옥액 (2) 의 용매에는, 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK) 의 각종 용매를 사용하였다. 각 옥액 (2) 에는, 각각 할로겐으로서의 요오드를 표 1 에 나타내는 양 용해시켰다.

[0204] 각 옥액 (2) 에 정극 (6) 과 부극 (7) 을 침지시킨 상태에서, 정극 (6) 과 부극 (7) 사이에 80 V 를 3 분간 인가하고, 최초 (제 1 번째) 의 샘플 (피복 기재 (1)) 을 제조하였다. 제 1 번째의 샘플을 옥액 (2) 으로부터 끌어올리고, 새로운 스테인리스판을 옥액 (2) 에 넣고 제 1 번째의 샘플과 동일하게 인가하여 제 2 번째의 샘플을 제조하였다. 동일하게 하여, 제 3 번째 이후의 샘플을 연속해서 제조하였다.

[0205] 결과를 표 1 에 나타낸다. 표 1 에 있어서의 평가는 이하와 같다.

[0206] A : 피막 (3) 이 형성되었다. 피막 (3) 과 기재 (5) 의 밀착성은 양호하였다.

[0207] B : 피막 (3) 이 형성되었다. 피막 (3) 과 기재 (5) 의 밀착성이 약간 떨어지고, 피막 (3) 은 박리 기미였다.

[0208] 표 1 의 결과로부터, 요오드의 농도가 어느 경우에도 피막 (3) 의 형성은 가능하였다. 요오드의 농도는, 피막 (3) 의 박리를 억제하는 관점에서, 0.001 g/L 이상 0.10 g/L 이하 (1 mg/L 이상 100 mg/L 이하 = 1 ppm 이상 100 ppm 이하) 인 것이 바람직한 것이 확인되었다.

표 1

용매	요오드량 (g/L)	피막 형성 상황				
		제 1 번째 샘플	제 2 번째 샘플	제 3 번째 샘플	제 4 번째 샘플	제 5 번째 샘플
아세톤	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	—

[0209]

[0210] 8. 기재 (5) 의 종류의 검토

[0211] 여러 가지 기재 (5) 를 사용한 경우에 대해 피막 (3) 의 형성을 시도하였다. 실시예 1 에 있어서의 부극 (7) 인 스테인리스판 대신에, 퍼멀로이판, 티탄판, 구리판, 탄소판을 각각 사용하였다. 그 이외의 점은, 실시예 1 과 동일하게 하여 실험하였다.

[0212] 어느 기재 (5) 에 있어서도 안정적인 피막 (3) 이 형성되었다. 따라서, 기재 (5) 의 종류에 상관없이, 안정적인 피막 (3) 의 형성을 할 수 있는 것이 확인되었다.

[0213] 9. 실시예의 효과

[0214] 본 실시예에 의하면, 다양한 분야에 적용 가능하고, 양산 가능한 신규한 피복 기재 (1) 가 제공된다.

[0215] 본 발명은 상기에서 상세히 서술한 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 청구항에 나타난 범위에서 여러 가지 변형 또는 변경이 가능하다.

[0216] (부기)

[0217] 본 명세서에는 이하의 발명이 포함된다.

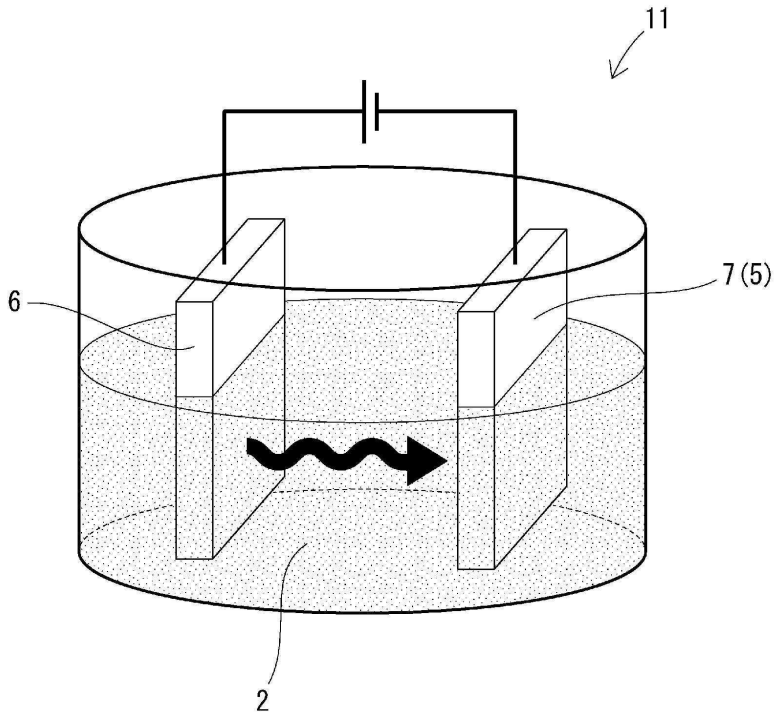
- [0218] [1]
- [0219] 피막에 의해 기재가 피복되어 이루어지는 피복 기재로서,
- [0220] 상기 피막의 두께는, 1 nm 이상 800 nm 미만이고,
- [0221] 상기 피막을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, C (탄소) 의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상 20 atm% 미만이고, 금속 원소 및 O (산소) 의 합계의 원소 백분율이 70 atm% 이상이고,
- [0222] 상기 피막의 상대 밀도는 90 % 이상이고,
- [0223] 상기 피막은, 비정질인 피복 기재.
- [0224] [2]
- [0225] 상기 기재로 상기 피막이 형성되어 있는 부위는, 도전성을 갖는, [1] 에 기재된 피복 기재.
- [0226] [3]
- [0227] 상기 피막에는, C-H 결합, C=O 결합, C-O 결합 중 적어도 1 종류의 구조를 갖는 화합물이 함유되어 있는, [1] 또는 [2] 에 기재된 피복 기재.
- [0228] [4]
- [0229] 상기 피막을 X 선 광전자 분광법으로 측정했을 때, 할로젠 원소의 원소 백분율이 0.1 atm% 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 피복 기재.
- [0230] [5]
- [0231] 상기 금속 원소는, Al (알루미늄), Ti (티탄), Mo (몰리브덴), Cr (크롬), Mn (망간), Fe (철), Co (코발트), Ni (니켈), Zr (지르코늄), V (바나듐), W (텅스텐), Ta (탄탈), Nb (니오브), 및 Sn (주석) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 피복 기재.

**부호의 설명**

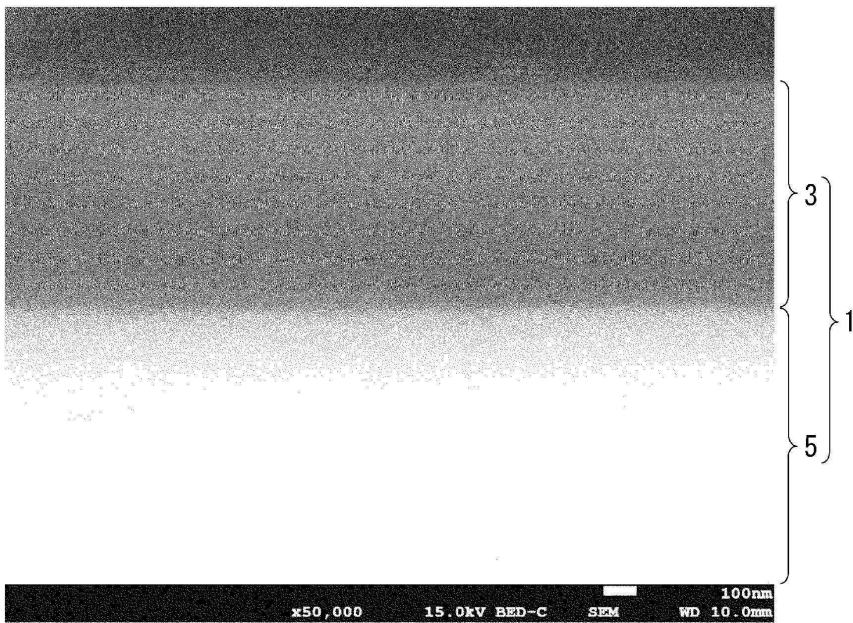
- [0232] 1 : 피복 기재
- 2 : 옥액
- 3 : 피막
- 5 : 기재
- 6 : 정극
- 7 : 부극
- 11 : 성막 장치

도면

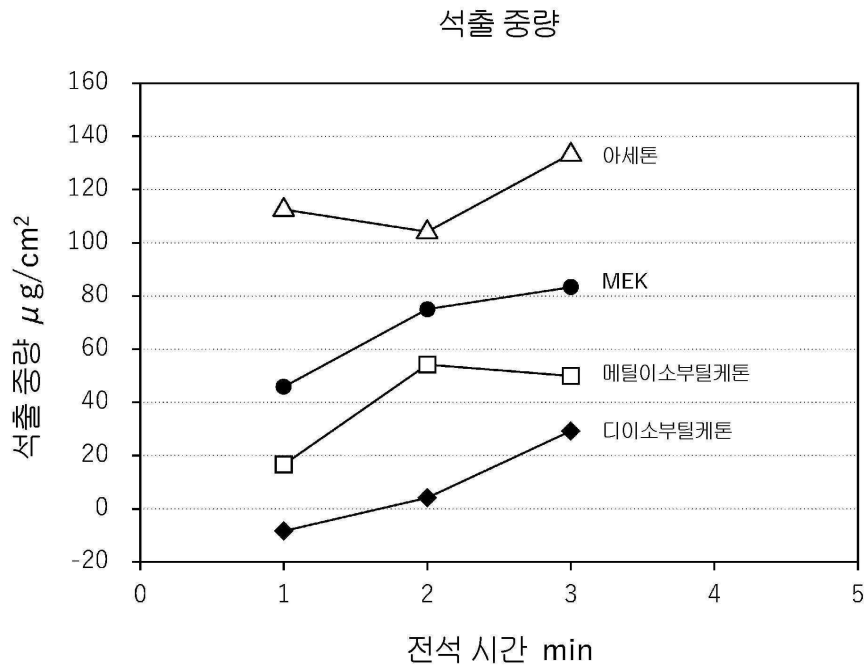
도면1



도면2



도면3



도면4

