(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月8日(08.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/162361 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/42 (2006.01)　*C23C 28/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/002949

(22) 国際出願日：　2024年1月30日(30.01.2024)

(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 2023-015052　2023年2月3日(03.02.2023)　JP

(71) 出願人: ジーエルサイエンス株式会社 (**GL SCIENCES INC.**) [JP/JP]; 〒1631130 東京都新宿区西新宿六丁目２２番１号新宿スクエアタワー３０階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 本川 正規 (**MOTOKAWA Masanori**); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原２３７番地２ Saitama (JP). 宮木 協 (**MIYAKI Kyo**); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原２３７番地２ Saitama (JP). 秋武 将俊 (**AKITAKE Masatoshi**); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原２３７番地２ Saitama (JP). 戸波 翔太郎 (**TONAMI Shotaro**); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原２３７番地２ Saitama (JP). 西野 浩史 (**NISHINO Hiroshi**); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原２３７番地２ Saitama (JP).

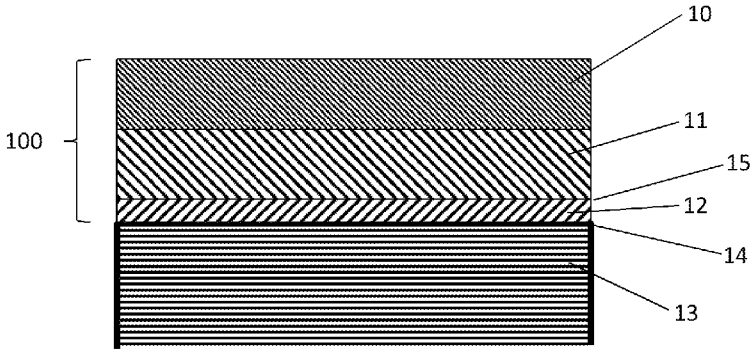
(74) 代理人: 田嶋 諭 (**TAJIMA Satoshi**); 〒6300116 奈良県生駒市美鹿の台４番１６号 Nara (JP).

(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,

(54) **Title:** PROTECTIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 保護膜とその製造方法

[図1A]



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a protective film which is resistant to sulfuric acid. [Solution] A protective film for protecting a base material that is formed of a metal, the protective film being characterized in that: the protective film comprises an oxide film that is formed on the base material and contains a metal element derived from the base material; and if the interface between the base material and the oxide film is taken as a first interface, in a region within the oxide film, the content of the metal element derived from the base material indicates a downward trend starting from the first interface with the distance from the first interface; and the oxygen content in the oxide film is higher than the oxygen content at the first interface.

WO 2024/162361 A1

[続葉有]

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))

(57) 要約:【課題】硫酸に対する耐性がある保護膜を提供すること。【解決手段】金属製の基材を保護する保護膜であり、上記保護膜は、上記基材上に作製され、上記基材由来の金属元素を含む酸化被膜を含み、上記基材と上記酸化被膜との界面を第一界面としたときに、上記酸化被膜内の領域において、上記第一界面からの距離の増加に伴い、上記基材由来の金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示すこと、かつ、上記第一界面の酸素の含有量よりも、上記酸化被膜内の酸素の含有量が多いことを特徴とする保護膜を用いる。

明　細　書

発明の名称 ： 保護膜とその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、保護膜とその製造方法に関する。特に、配管内の保護膜とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、ジメチルシランの分解によって基材に適用される耐摩耗性コーティングがあった（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０１３－５４５８８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかし、従来の耐摩耗性コーティングでは、金属の腐食抑制、特に、硫酸に対する耐性に欠けていた。よって、本発明は、硫酸に耐性のある保護膜とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するため、以下の発明を用いる。

＜発明１＞

金属製の基材を保護する保護膜であり、

前記保護膜は、

前記基材上に作製され、前記基材由来の金属元素を含む酸化被膜を含み、

前記基材と前記酸化被膜との界面を第一界面としたときに、前記酸化被膜内の領域において、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示すこと、かつ、前記第一界面の酸素の含有量よりも、前記酸化被膜内の酸素の含有量が多いことを特徴とする保護膜を用いる。

＜発明２＞

前記酸化被膜内の領域において、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の１重量％以上のすべての前記金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示すことを特徴とする、発明１に記載の保護膜を用いる。

＜発明３＞

前記酸化被膜内の領域において、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の１重量％以上のすべての前記金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示し、前記第一界面での前記金属元素の含有量の５０％以下まで減少することを特徴とする、発明１又は２に記載の保護膜を用いる。

＜発明４＞

前記第一界面の酸素の含有量よりも、前記酸化被膜内の酸素の含有量が多いことは、前記第一界面からの距離の増加に伴い、酸素の含有量が前記第一界面を起点として増加傾向を示すことを特徴とする、発明１～３のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明５＞

前記第一界面の酸素の含有量よりも、前記酸化被膜内の酸素の含有量が多いことは、前記基材由来の１重量％以上のすべての前記金属元素の酸化物の酸素の含有量が前記第一界面を起点として増加傾向を示すことを特徴とする、発明１～４のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明６＞

前記基材由来の金属元素は、クロム、鉄、ニッケルのうちいずれか１種以上を含むことを特徴とする、発明１～５のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明７＞

前記酸化被膜の厚さが５ｎｍ以上であることを特徴とする、発明１～６のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明８＞

前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示し、かつ、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記酸素の含有量が前記第一界面を起点として増加傾向を示す前記酸化被膜内の領域は、前記第一界面からの距離が５ｎｍ以上であることを特徴とする、発明１～７のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明９＞

前記酸化被膜上にシリコン酸化膜が作製されたことを特徴とする、発明１～８のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明１０＞

前記シリコン酸化膜と前記酸化被膜との界面を第二界面としたときに、前記酸化被膜内の領域において、前記第二界面からの距離の増加に伴い、前記シリコン酸化膜由来の非金属元素の含有量が前記第二界面を起点として減少傾向を示すことを特徴とする、発明９に記載の保護膜を用いる。

＜発明１１＞

前記酸化被膜内の領域において、前記第二界面からの距離の増加に伴い、前記シリコン酸化膜由来の１重量％以上のすべての非金属元素の含有量が前記第二界面を起点として減少傾向を示すことを特徴とする、発明１０に記載の保護膜。

＜発明１２＞

前記シリコン酸化膜由来の非金属元素は、シリコンを含むことを特徴とする、発明１０又は１１に記載の保護膜を用いる。

＜発明１３＞

前記シリコン酸化膜中の炭素は３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であることを特徴とする、発明９～１２のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明１４＞

前記シリコン酸化膜の表面には、前記シリコン酸化膜の原料由来の、Ｓｉ原

子に直接共有結合したアルキル基の一部が残っていることを特徴とする、発明９～１３のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明１５＞

前記シリコン酸化膜の厚さが１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることを特徴とする、発明９～１４のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明１６＞

前記シリコン酸化膜の厚さが４０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることを特徴とする、発明９～１５のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明１７＞

前記シリコン酸化膜上に機能性被膜が作製されたことを特徴とする、発明９～１６のいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明１８＞

前記機能性被膜は、前記シリコン酸化膜のSiO_2表面のシラノール基がアルキルシリル化されて作製された膜で構成されていることを特徴とする、発明１７に記載の保護膜を用いる。

＜発明１９＞

硫酸２５％水溶液に浸した場合の腐食度が、１．０ｇ／ｍ^2／日以下であることを特徴とする、発明１～１８のうちいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明２０＞

超純水との静的接触角が１００°以上であることを特徴とする、発明９～１６のうちいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明２１＞

ヘキサデカンとの静的接触角が３９°以上であることを特徴とする、発明９～１６のうちいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明２２＞

１８０°テープ剥離試験における剥離力が１．８３Ｎ／２５ｍｍ以下であることを特徴とする、発明９～１６のうちいずれか１つに記載の保護膜を用い

る。

＜発明２３＞

１８０°テープ剥離試験における剥離力が、ポリテトラフルオロエチレンでの１８０°テープ剥離試験における剥離力に比べて０．４１４倍以下であることを特徴とする、発明９～１６のうちいずれか１つに記載の保護膜を用いる。

＜発明２４＞

金属性の基材を真空チャンバーに入れて減圧し、前記基材を加熱し、前記真空チャンバーに酸素及び／又はオゾンを入れ、前記基材表面に酸化被膜を作製する酸化被膜作製工程と、前記酸化被膜が作製された基材を真空チャンバーに入れて減圧し、前記基材を加熱し、原料ガスと、酸素及び／又はオゾンを入れ、前記酸化被膜上にシリコン酸化膜を作製するシリコン酸化膜作製工程と、を含む保護膜の製造方法を用いる。

＜発明２５＞

さらに、前記シリコン酸化膜を除去する除去工程を含む発明２４に記載の保護膜の製造方法を用いる。

発明の効果

[0006] 本発明の保護膜は、硫酸に耐性があり、基材を保護できる。金属、特に、ステンレスの表面に化学蒸着法（ＣＶＤ）により保護膜を作製することで、硫酸等への耐食性を向上させることができる。尚、ＣＶＤを用いるため、原料ガスが届く範囲であれば、保護膜は基材のどのような表面（例えばチューブの内側の表面）にも作製出来る。以降、保護膜を基材上に作製する部分は立体的な位置関係に関わらず「表面」と記載する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1A]図１Ａは、実施の形態の保護膜の断面図である。

[図1B]図１Ｂは、実施の形態の保護膜を配管内に設けた例の断面図である。

[図2]図２は、実施の形態のプロセスフローの図

[図3]図３は、比較例の保護膜の断面図

[図4A]図４Ａは、実施例１と比較例１の各継手部品を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に浸し始めた時点の写真である。

[図4B]図４Ｂは、実施例１と比較例１の各継手部品を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した時点の写真である。

[図4C]図４Ｃは、実施例１と比較例１の各継手部品を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した後の腐食度を示すグラフである。

[図5A]図５Ａは、実施例２ａで保護膜を作製した金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

[図5B]図５Ｂは、図５Ａを拡大した透過型電子顕微鏡写真である。

[図5C]図５Ｃは、比較例２で保護膜を作製された金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

[図6A]図６Ａは、実施例２ａで保護膜を作製した金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

[図6B]図６Ｂは、図６Ａに示した断面をエネルギー分散型Ｘ線分光法により測定した各元素の分布である。

[図6C]図６Ｃは、比較例２で保護膜を作製された金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

[図6D]図６Ｄは、図６Ｃに示した断面をエネルギー分散型Ｘ線分光法により測定した各元素の分布である。

[図7]実施例２ａで保護膜を作製した金属板の保護膜の表面即ちシリコン酸化膜の表面をフーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴＩＲ）で分析した結果である。

[図8A]図８Ａは、未処理の金属板、実施例２ａで保護膜を作製した金属板、比較例２で保護膜を作製された金属板を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した時点の写真である。

[図8B]図８Ｂは、未処理の金属板、実施例２ａで保護膜を作製した金属板、比較例２で保護膜を作製された金属板を６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した後、各金属板を硫酸水溶液内から取り出した時点の写真である。

[図9A]図９Ａは、塩水複合サイクル試験前の、未処理の金属板の写真と実施例３にて保護膜を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）の写真である。

[図9B]図９Ｂは、塩水複合サイクル試験後の、未処理の金属板の写真と実施例３にて保護膜を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）の写真である。

[図10]図１０は、未処理の金属板と、実施例３にて保護膜を作製済みの金属板と、ＰＴＦＥ製の板に対する超純水との静的接触角、ヘキサデカンとの静的接触角、それぞれの接触の様子を示す写真である。

[図11]図１１の（ａ）は、未処理の金属板に酢酸ビニル系接着剤を塗布した写真と、乾燥した酢酸ビニル系接着剤を剥がした写真である。図１１の（ｂ）は、実施例３にて保護膜を作製済みの金属板に酢酸ビニル系接着剤を塗布した写真と、乾燥した酢酸ビニル系接着剤を剥がした写真である。図１１の（ｃ）は、実施例３にて保護膜を作製済みの金属板を４００℃で１０時間加熱したものに酢酸ビニル系接着剤を塗布した写真と、乾燥した酢酸ビニル系接着剤を剥がした写真である。

[図12]図１２の（ａ）は、実施例３にて保護膜を作製済みの金属板についての１８０°テープ剥離試験の５回の測定値（Ｎ／２５ｍｍ）の重ね書きである。図１２の（ｂ）は、ＢＰＴＦＥ製の板についての１８０°テープ剥離試験の５回の測定値（Ｎ／２５ｍｍ）の重ね書きである。図１２の（ｃ）は、未処理の金属板についての１８０°テープ剥離試験の５回の測定値（Ｎ／２５ｍｍ）の重ね書きである。

[図13A]図１３Ａは、塩水複合サイクル試験後の、未処理のチューブ内部の写真である。

[図13B]図１３Ｂは、塩水複合サイクル試験後の、実施例４にて保護膜を作製済みのチューブ内部の写真である。

[図14A]図１４Ａは、酸化被膜と７５ｎｍのシリコン酸化膜を作製済みの金属板と超純水が接触した様子を示す写真である。

[図14B]図１４Ｂは、酸化被膜と１０００ｎｍのシリコン酸化膜を作製済みの金属板と超純水が接触した様子を示す写真である。

[図15A]図１５Ａは、実施例６で酸化被膜とシリコン酸化膜と機能性被膜を作製したカラムハードウェアを用いて作製したカラムで採取したクロマトグラムである。

[図15B]図１５Ｂは、実施例７で酸化被膜とシリコン酸化膜を作製したカラムハードウェアを用いて作製したカラムで採取したクロマトグラムである。

[図16]図１６は、実施例８で保護膜を作製したチューブの内表面をオージェ電子分光法により測定した各元素の分布である。

発明を実施するための形態

[0008] 実施の形態の一実施形態について以下に説明するが、実施の形態はこれに限定されるものではない。実施の形態は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。実施の形態はまた、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても実施の形態の技術的範囲に含まれる。

[0009] ＜基材、保護膜の構成と特徴＞

実施の形態の保護膜１００を、図１Ａで説明する。

基材１３の表面に保護膜１００がある。保護膜１００は、基材１３の表面に作製されている。保護膜１００は、基材１３の表面から酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０の順に作製されている。ただし、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０は必須ではなく、あれば好ましい。特に、機能性被膜１０は、用いられる用途で異なる膜であってもよい。尚、基材１３と酸化被膜１２との界面を第一界面１４と称する。また、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１との界面を第二界面１５と称する。

[0010] 基材１３は、材質が金属、特に、ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌを含む各種のステンレスや、チタンなどであり、継手部品、金属板、カラムハードウェア、チューブ、管、配管等、様々な形の部品や部材である

。例えば基材１３である金属板の表面に、又は、基材１３である管の内側の表面に保護膜１００が作製され、基材１３を保護する。

[0011] 「カラムハードウェア」は、各種クロマトグラフィーで用いる分離カラムの、充填層以外の構成部分であり、試料を含む移動相が接液又は接触し、通り抜ける流路を持つ部品である。カラム管、フィルター、フィルター固定部品（エンドユニオン）、分散盤、フィルターアセンブリ、フィルターインサートアセンブリの内の一部又は全部を備えて構成された、分離カラムの構成部分をいう。

[0012] また、基材１３にはこれら以外にも適用できる。例えば、金型、金型に冷却水を通す管、熱交換機の管、熱交換機のフィン、廃液管またはそれに使用される金属部品などである。また、基材１３は、配管のつなぎ目なども含む概念である。管の外側、基材１３の裏面にも保護膜１００を設けてもよい。基材１３の表面全体、管の内面全部、配管のつなぎ目の全部に保護膜１００を設けるのが好ましい。ただし、腐食されやすい部分にのみ保護膜１００を設けてもよいし、腐食されやすい部分に特に厚く保護膜１００を設けてもよい。

[0013] ＜酸化被膜＞

酸化被膜１２は、基材１３由来の金属元素を、金属の酸化物として含む膜である。基材１３にクロム、鉄、ニッケルのうちいずれか１種以上が含まれれば、酸化被膜１２は酸化クロム、酸化鉄、酸化ニッケルのうちいずれか１種以上を含む膜である。

[0014] また、酸化被膜１２は、酸化被膜１２内の領域において、基材１３と酸化被膜１２との界面（第一界面１４）からの距離の増加に伴い、基材１３由来の金属元素の含有量が第一界面１４を起点として減少傾向を示し、かつ、第一界面１４の酸素の含有量よりも、酸化被膜１２内の酸素の含有量が多いことが好ましい。

[0015] 基材１３内から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い、基材１３由来の金属元素の割合の多い酸化物から、基材１３由来の金属元素の割合の少ない酸

化物への緩やかな組成変化が起こることにより、酸化被膜１２は基材１３から剥がれにくくなり、基材１３と酸化被膜１２がしっかり接合され、酸化被膜１２の耐性が高くなるからである。

[0016] また、酸化被膜１２は、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、基材１３由来の１重量％以上のすべての金属元素の含有量が、第一界面１４を起点として減少傾向を示し、かつ、第一界面１４の酸素の含有量よりも、酸化被膜１２内の酸素の含有量が多くてもよい。

ここで、減少傾向とは、全体的に見て減少している状態を言う。部分的な増加があっても減少傾向に含まれる。ただし、部分的な値の増加により、減少傾向の起点の値の１２０％を超える場合は、減少傾向に含まない。

また、増加傾向とは、全体的に見て増加している状態を言う。部分的な減少があっても増加傾向に含まれる。ただし、部分的な値の減少により、増加傾向の起点の値を下回る場合は、増加傾向に含まない。

[0017] また、酸化被膜１２は、酸化被膜１２内の領域において、基材１３と酸化被膜１２との界面（第一界面１４）からの距離の増加に伴い、基材１３由来の金属元素の含有量が第一界面１４を起点として減少傾向を示し、かつ、第一界面１４からの距離の増加に伴い、酸素の含有量が第一界面１４を起点として増加傾向を示すことがより好ましい。基材１３内から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い、基材１３由来の金属元素の割合が多く酸素の割合が少ない酸化物から、基材１３由来の金属元素の割合が少なく酸素の割合が多い酸化物への緩やかな組成変化が起こることにより、酸化被膜１２は基材１３からより剥がれにくくなり、基材１３と酸化被膜１２がよりしっかり接合され、酸化被膜１２の耐性がより高くなるからである。

[0018] 一方で比較例２のように、酸化被膜２２内の第一界面２４付近の領域での、基材２３由来の金属の酸化物の急な増加が生じると、第一界面２４を境に基材２３と酸化被膜２２の間での急な組成変化が起こるため、酸化被膜２２は基材２３からより剥がれやすくなり、基材２３と酸化被膜２２がしっかり接合されず、酸化被膜２２の耐性が低くなる。

[0019] また、酸化被膜１２は、基材１３由来の金属元素を、金属の酸化物として含む膜であり、基材１３由来の金属元素には、クロム、鉄、ニッケルのうちいずれか１種以上を含むことが好ましい。基材１３がステンレスの場合、ステンレスの主成分であるクロム、鉄、ニッケルの酸化物のうちいずれか１種以上が酸化被膜１２に含まれることにより、より耐性の高い酸化被膜１２の作製が出来、実施例３で示すように、硫酸水溶液に対する酸化被膜１２の耐性がより高くなるからである。

[0020] また、酸化被膜１２は、厚さが５ｎｍ以上であることが好ましい。酸化被膜１２の作製において、本実施の形態で用いる化学蒸着法（ＣＶＤ）によって０．５分間という短い時間で反応させても、再現性良く酸化被膜１２を作製出来るからである。また、酸化被膜１２の厚さは、５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが好ましい。実施の形態で用いる化学蒸着法（ＣＶＤ）では、１００ｎｍを超える厚さの酸化被膜１２の作製が困難だからである。なお、５ｎｍ以上３０ｎｍ以下の場合、より安定して、均質な膜となり良い。

[0021] また、酸化被膜１２は、基材１３と酸化被膜１２との界面（第一界面１４）からの距離の増加に伴い、基材１３由来の金属元素の含有量が減少傾向を示し、かつ、第一界面１４からの距離の増加に伴い、酸素の含有量が増加傾向を示す酸化被膜１２内の領域は、第一界面１４からの距離が５ｎｍ以上であることが好ましい。基材１３内から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い、基材１３由来の金属元素の割合が多く酸素の割合が少ない酸化物から、基材１３由来の金属元素の割合が少なく酸素の割合が多い酸化物への緩やかな組成変化が５ｎｍ以上にわたって起こる。このことにより、酸化被膜１２は基材１３からより剥がれにくくなり、基材１３と酸化被膜１２がよりしっかり接合され、酸化被膜１２の耐性がより高くなるからである。

ここで、基材１３由来の金属元素は、基材１３の主成分であり、基材１３中に１重量％以上含まれる金属元素である。

[0022] ＜シリコン酸化膜＞

シリコン酸化膜１１は、例えばアルコキシシランを原料として酸化被膜１２

上に作製される、SiO_2系の膜である。炭素を含んだシリコン酸化膜であることが好ましい。以下で詳細に説明する。

[0023] シリコン酸化膜１１の作製によって、酸化被膜１２内の領域において、シリコン酸化膜１１と酸化被膜１２との界面（第二界面１５）からの距離の増加に伴い、シリコン酸化膜１１由来の非金属元素の含有量が第二界面１５を起点として減少傾向を示すことが好ましい。シリコン酸化膜１１内から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い、シリコン酸化膜１１由来の非金属元素が、その割合の緩やかな変化を伴って酸化被膜１２内に入り込み、シリコン酸化膜１１は酸化被膜１２から剥がれにくくなり、シリコン酸化膜１１と酸化被膜１２がよりしっかり接合され、シリコン酸化膜１１の耐性が高くなるからである。

[0024] なお、シリコン酸化膜１１由来の非金属元素は、シリコン酸化膜１１の主成分であり、シリコン酸化膜１１中に１重量％以上含まれる非金属元素である。例えば、シリコン（Ｓｉ）、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）、水素（Ｈ）を含む。酸化被膜１２内の領域において、これらすべての非金属元素が第二界面１５を起点として減少傾向でもよい。

[0025] また、シリコン酸化膜１１の作製によって、酸化被膜１２内の領域において、シリコン酸化膜１１と酸化被膜１２との界面（第二界面１５）からの距離の増加に伴い、シリコン酸化膜１１由来のシリコン（Ｓｉ）の含有量が第二界面１５を起点として減少傾向を示すことが好ましい。シリコン酸化膜１１内から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い、シリコン酸化膜１１由来のシリコンが、その割合の緩やかな変化を伴って酸化被膜１２内に入り込む。その結果、シリコン酸化膜１１は酸化被膜１２から剥がれにくくなり、シリコン酸化膜１１と酸化被膜１２がよりしっかり接合され、実施例１、実施例２、実施例３で示すように、シリコン酸化膜１１の耐性がより高くなるからである。

[0026] また、シリコン酸化膜１１中の炭素は３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であることが好ましい。実施例３で示すように、撥水性及び撥油

性において、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に近い性能を持たせることが出来、また、酢酸ビニル系接着剤を用いて評価される、十分な離型性を持たせることが出来、また、テープを用いて評価される、ＰＴＦＥを超える離型性を持たせることが出来ることに関して、シリコン酸化膜１１中の炭素の比率が大きく寄与するからである。

[0027] また、シリコン酸化膜１１中の炭素は３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であり、シリコン酸化膜１１中のシリコンは２１ａｔｏｍｉｃ％以上３１ａｔｏｍｉｃ％以下であり、シリコン酸化膜１１中の酸素は２８ａｔｏｍｉｃ％以上３８ａｔｏｍｉｃ％以下であることがより好ましい。実施例３で示すように、撥水性及び撥油性において、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に近い性能を持たせることが出来、また、酢酸ビニル系接着剤を用いて評価される、十分な離型性を持たせることが出来、また、テープを用いて評価される、ＰＴＦＥを超える離型性を持たせることが出来るからである。

[0028] また、シリコン酸化膜１１中のSiO_2は１７％以上２７％以下であり、シリコン酸化膜１１中のＳｉＯｘＣｙ＋ＳｉＯｘ（ｘ＜２）は７３％以上８３％以下であることがより好ましい。Ｓｉ原子に炭素が直接共有結合した構造がシリコン酸化膜１１中に含まれることで、炭素がシリコン酸化膜１１中から脱離し難くなり、実施例３で示すような、撥水性及び撥油性において、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に近い性能を持たせることが出来、また、酢酸ビニル系接着剤を用いて評価される、十分な離型性を持たせることが出来、また、テープを用いて評価される、ＰＴＦＥを超える離型性を持たせることが出来、更にはこれらの性能を長く保つことが出来るからである。

[0029] また、シリコン酸化膜１１の表面には、シリコン酸化膜１１の原料由来の、Ｓｉ原子に直接共有結合したアルキル基の一部が残っていることが好ましい。Ｓｉ原子にアルキル基が直接共有結合した構造がシリコン酸化膜１１中に含まれることにより、アルキル基がシリコン酸化膜１１中から脱離し難くなり、実施例３で示すような、撥水性及び撥油性において、ポリテトラフルオ

ロエチレン（ＰＴＦＥ）に近い性能を持たせることが出来、また、酢酸ビニル系接着剤を用いて評価される、十分な離型性を持たせることが出来、また、テープを用いて評価される、ＰＴＦＥを超える離型性を持たせることが出来、更にはこれらの性能を長く保つことが出来るからである。

[0030] また、実施例６、実施例７で示すように、シリコン酸化膜１１の表面のSiO_2表面のシラノール基の量が少なくなることにより、金属配位性で塩基を持つ化合物の非特異的な吸着が減り、金属配位性で塩基を持つ化合物のクロマトグラフィーにおいて、定性、定量のために十分なピーク形状を保つことが出来るカラムハードウェアを作製出来るからである。

[0031] また、シリコン酸化膜１１の厚さは、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましい。実施例１で示すように、シリコン酸化膜１１の厚さは１０ｎｍ以上で、２５℃の２５％硫酸水溶液によるＳＵＳ３１６製の基材の腐食を抑制することが出来るからである。また、実施例５で示すように、シリコン酸化膜１１の厚さは１０ｎｍ以上で、超純水との静的接触角が１００°の撥水性をＳＵＳ３０４製の基材に持たせることが出来、水溶液への耐性が高いシリコン酸化膜１１を作製出来るからである。また、厚さ１０００ｎｍを超えるシリコン酸化膜１１はクラックが発生しやすくなり、品質が落ちるためである。

[0032] また、シリコン酸化膜１１の厚さは、４０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましい。実施例３で示すように、シリコン酸化膜１１の厚さは４０ｎｍ以上で、ＳＵＳ３０４製の基材の硫酸水溶液への耐性、塩水への耐性に寄与することが出来、水溶液への耐性が高いシリコン酸化膜１１を作製出来るからである。また、厚さ１０００ｎｍを超えるシリコン酸化膜１１はクラックが発生しやすくなり、品質が落ちるためである。

[0033] ＜機能性被膜＞

機能性被膜１０は、使用される目的に応じて機能を発揮する膜である。汚れや指紋をつきにくくする防汚膜や、セキュリティ用途として人間の目には見えない赤外線を透過・遮断する赤外線フィルターなどがある。また、ＬＥＤ

照明において物体をより自然な光で照らすための高演色フィルターといった、機能性薄膜である。基材１３を化学溶剤、ガスから保護するだけであるなら、機能性被膜１０は無くともよい。

[0034] 抵抗素子としてＮｉ－Ｃｒ、ＴａＮ、Ｔａ－Ｓｉ、Ｔａ－Ａｌ、ＴｉＮ、コンデンサとしてＳｉＯ、SiO_2、Ta_2O_5、Al_2O_3、磁性機能膜としてＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏ－Ｃｒ、Ｆｅ－Ｓｉ－Ａｌ、Ｎｉ－Ｆｅ－Ｍｏ、Ｍｎ－Ｚｎ、Ｎｉ－Ｚｎ、透明導電膜としてＩＴＯ、SnO_2、ＧＺＯ、ＡＺＯ、金属配線として、Ａｌ、Ｃｕ、Ｗ、Ｔｉ、ＴｉＮ、多結晶Ｓｉ、強誘電体として、$PbTiO_3$、ＰＺＴ、$SrTiO_3$、（Ｂａ、Ｓｒ）TiO_3を機能性被膜１０として作製できる。このため、実施の形態の酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１は、機能性被膜１０を基材１３に安定して作製するための保護膜としても利用される。

[0035] また、機能性被膜１０は、シリコン酸化膜１１の表面のSiO_2表面のシラノール基がアルキルシリル化されて作製された膜で構成されていてもよい。

[0036] ＜保護膜＞

保護膜１００は平面的な基材１３の表面に均一に作製出来るだけでなく、立体的に複雑な構造の基材１３においてもその表面に均一に作製出来る。例えば、図１Ｂに示すように、配管３００の内側に作製できる。配管３００としては、各種冷却水を通す配管、化学溶液を通す配管、廃液を通す配管、各種クロマトグラフ等の分析機器に用いる配管、各種クロマトグラフに用いるカラムハードウェアなどが挙げられる。特に、各種クロマトグラフに用いる配管の表面やカラムハードウェアの表面、そしてそれらのつなぎ目の表面にも隙間なく保護膜１００を作製することにより、分析目的成分のピーク形状を改善出来、微量の分析目的成分の定性、定量が可能になる。

[0037] 実施例３で示すように、ＳＵＳ３０４製の基材１３表面に作製した保護膜１００が酸化被膜１２のみから成る場合と、基材１３表面に作製した保護膜１００が酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１（膜の厚さ４０ｎｍ）から成る場合とでは、６０℃の硫酸２５％水溶液に浸しても基材１３は、ほぼ腐食され

ない。また、実施例１で示すように、ＳＵＳ３１６から成る基材１３表面に作製した保護膜１００が酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１（膜の厚さ１０ｎｍ）から成る場合では、２５℃の硫酸２５％水溶液に浸しても基材１３は、ほぼ腐食されない。いずれの場合も、２５％水溶液に浸した場合の腐食度は１．０ｇ／ｍ²／日以下であり、好ましくは０．１１ｇ／ｍ²／日以下である。

[0038] 実施例３、実施例５で示すように、ＳＵＳ３０４製の基材１３表面に作製した保護膜１００が酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る場合、シリコン酸化膜１１の厚さが１０ｎｍ以上で超純水との静的接触角が１００°以上となり、シリコン酸化膜の厚さが大きくなるにつれて、超純水との静的接触角が大きくなる。また、シリコン酸化膜１１中の炭素が３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であることが超純水との静的接触角が１００°以上になることに大きく寄与している。保護膜１００の超純水との静的接触角は９０°以上であれば撥水性を持ち、基材１３の水溶液への耐性が高くなる。保護膜１００の超純水との静的接触角は１００°以上がより好ましい。

[0039] 実施例３で示すように、ＳＵＳ３０４製の基材１３表面に作製した保護膜１００が酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る場合、シリコン酸化膜１１の厚さが４０ｎｍ以上でヘキサデカンとの静的接触角が３９°以上となる。また、シリコン酸化膜１１中の炭素が３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であることがヘキサデカンとの静的接触角が３９°以上になることに大きく寄与している。保護膜１００のヘキサデカンとの静的接触角は３９°以上でＰＴＦＥと同等の撥油性を持ち、基材１３の有機溶媒を含む溶液への耐性が高くなる。

[0040] 実施例３で示すように、ＳＵＳ３０４製の基材１３表面に作製した保護膜１００が酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る場合、シリコン酸化膜１１の厚さが４０ｎｍ以上で１８０°テープ剥離試験における剥離力が１．８３Ｎ／２５ｍｍ以下となる。また、シリコン酸化膜１１中の炭素が３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であることが１８０°テープ剥離試

験における剥離力が１．８３Ｎ／２５ｍｍ以下になることに大きく寄与している。保護膜１００の１８０°テープ剥離試験における剥離力が１．８３Ｎ／２５ｍｍ以下になれば、基材１３の防汚性を高くすることが出来る。

[0041] 実施例３で示すように、ＳＵＳ３０４製の基材１３表面に作製した保護膜１００が酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る場合、シリコン酸化膜１１の厚さが４０ｎｍ以上で１８０°テープ剥離試験における剥離力が、ポリテトラフルオロエチレンでの１８０°テープ剥離試験における剥離力に比べて０．４１４倍以下となる。また、シリコン酸化膜１１中の炭素が３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であることが、１８０°テープ剥離試験における剥離力が、ポリテトラフルオロエチレンでの１８０°テープ剥離試験における剥離力に比べて０．４１４倍以下となることに大きく寄与している。保護膜１００の１８０°テープ剥離試験における剥離力が、ポリテトラフルオロエチレンでの１８０°テープ剥離試験における剥離力に比べて０．４１４倍以下になれば、基材１３の防汚性を高くすることが出来る。

[0042] ＜作製方法＞

図２に保護膜１００の作製方法のプロセスフローを示す。基材１３の表面にまず、酸化被膜１２を作製する。その後、酸化被膜１２の表面にシリコン酸化膜１１を作製する。最後に、シリコン酸化膜１１の表面に機能性被膜１０を作製する。尚、保護膜１００は酸化被膜１２のみで構成されていても良いし、保護膜１００は、酸化被膜１２の表面にシリコン酸化膜１１を作製し、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１とで構成されていても良いし、保護膜１００は、酸化被膜１２の表面にシリコン酸化膜１１を作製し、シリコン酸化膜１１の表面に機能性被膜１０を作製し、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１と機能性被膜１０とで構成されていても良い。

[0043] １：酸化被膜１２の作製

１－１　基材１３を真空チャンバーに入れて減圧する。そして、基材１３を加熱する。真空度は０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下、温度は２５０℃以上４００℃以下である。

１－２　原料ガスとして、酸素及び／又はオゾンを入れる。濃度は１ｇ／ｍ^{3}以上３００ｇ／ｍ^{3}以下である。

１－３　一定時間反応させる。時間は０．５分以上である。

１－４　一定量のガスを残して減圧する。真空度は０．１ｋＰａ　ａｂｓ以上３．０ｋＰａ　ａｂｓ以下である。

１－５　所望する酸化被膜１２の厚さにするために１－２、１－３、１－４の工程を繰り返してもよい。

尚、１－１の工程の前に、基材１３の表面のクリーニングを行って、既に自然に出来ていた酸化被膜を除去しても良い。

[0044] ２：シリコン酸化膜１１の作製

２－１　酸化被膜１２が作製された基材１３を真空チャンバーに入れて減圧し、そして、基材１３を加熱する。真空度は０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下、温度は２５０℃以上４００℃以下である。

２－２　原料ガスとして、シリコン酸化膜１１を作製するためのガスを入れる。例えばアルコキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れる。原料の絶対量や原料ガスの濃度は、所望するシリコン酸化膜１１の厚さによって調整する。

２－３　原料ガスとして、酸素及び／又はオゾンを入れる。濃度は１ｇ／ｍ^{3}以上３００ｇ／ｍ^{3}以下である。

２－４　一定時間反応させる。時間は０．５分以上である。

２－５　一定量のガスを残して減圧する。真空度は０．１ｋＰａ　ａｂｓ以上３．０ｋＰａ　ａｂｓ以下である。

２－６　所望するシリコン酸化膜１１の厚さにするために２－２、２－３、２－４、２－５の工程を繰り返してもよい。

[0045]　詳しくは、２－４までの工程の結果、真空チャンバー内の真空度の値が高くなるので、２－５の工程により、真空チャンバー内の真空度の値を低くしている。所望するシリコン酸化膜１１の厚さにするためには、２－５→２－２、２－３、２－４、２－５→２－２、２－３、・・・のように、２－５の

工程の後、２－２の工程に戻り、シリコン酸化膜を繰り返し作製、積層してもよい。

[0046] ３：機能性被膜１０の作製

３－１　シリコン酸化膜１１が作製された基材１３を真空チャンバーに入れて減圧し、そして、基材１３を加熱する。真空度は０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下、温度は２５０℃以上４００℃以下である。

３－２　原料ガスとして、機能性被膜１０を作製するためのガスを入れる。例えばアルキルアルコキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れる。原料の絶対量や原料ガスの濃度は、所望する機能性被膜１０の厚さによって調整する。

３－３　一定時間反応させる。時間は０．５分以上である。

３－４　一定量のガスを残して減圧する。真空度は０．１ｋＰａ　ａｂｓ以上３．０ｋＰａ　ａｂｓ以下である。

３－５　所望する機能性被膜１０の厚さにするために３－２、３－３、３－４の工程を繰り返してもよい。

[0047]　例えば原料ガスが、アルキルアルコキシシランを窒素ガスで希釈したガスの場合、シリコン酸化膜１１表面のシラノール基（Ｓｉ－ＯＨ）にR^1O－Ｓｉ－R^2基が結合してＳｉ－Ｏ－Ｓｉ－R^2の形となることにより、シリコン酸化膜１１表面のシラノール基の数を減らし、機能性被膜１０の表面をR^2とすることが出来る。この効果により、実施例７と実施例６で示すように、酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１を作製した液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを用いて作製したカラムよりも、酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０を作製した液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを用いて作製したカラムの方が、金属配位性で塩基を持つ化合物の分析において、対称性の良いピークが得られる。

つまり、この場合の機能性被膜１０は、保護膜１００の表面からシラノール基を減らすための膜である。詳しくは、機能性被膜１０は、保護膜１００の表面からシラノール基を減らし、保護膜１００の表面に炭化水素基を増や

すための機能性被膜である。

[0048] なお、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を連続して作製する場合、２－１の工程は省略し、１－１から２－６の工程を実行できる。また、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１と機能性被膜１０を連続して作製する場合、２－１と３－１の工程は省略し、１－１から３－５の工程を実行できる。

[0049] 酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０の作製は、化学蒸着法（ＣＶＤ）にて行うのが好ましい。化学蒸着法（ＣＶＤ）は基材１３の平面状の表面だけでなく、立体的に複雑な形状の表面、管（チューブ）の内側の表面にも酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０を作製出来るからである。例えば基材１３が管（チューブ）の場合、内径０．８ｍｍ以上であれば長さ５ｍ以下の管の内面に酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０を作製出来る。また、内径０．１ｍｍ以上０．５ｍｍ以下であれば長さ１ｍ以下の管の内面に酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０を作製出来る。尚、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０は他の蒸着法、又は、液相反応法にて作製してもよい。

[0050] ＜シリコン酸化膜１１の特徴、原料＞

シリコン酸化膜１１は、SiO_2が１００質量％で構成されている場合もあるが、SiO_2と不可避的不純物や他の成分を含んで構成される場合もある。シリコン酸化膜１１は、SiO_2を作製するための原料を酸化被膜１２に接触させ処理することにより作製されるため、反応条件等によっては、SiO_2以外の組成も含まれる場合があるためである。従って、シリコン酸化膜１１はSiO_2を含むシリコン酸化膜１１ともいえる。

[0051] よって、シリコン酸化膜１１はSiO_2以外の成分が含まれていても、酸化被膜１２を被覆可能であればよい。

[0052] シリコン酸化膜１１は、１種の原料から構成された第一の層の一層で構成してもよいが、２種以上の原料から構成された第一の層の一層で構成してもよい。又、１種以上の原料から構成されたシリコン酸化膜１１の表面に、前述の原料とは異なる１種以上の原料から構成されたシリコン酸化膜１１を一層

以上積層して、複数層によりシリコン酸化膜１１を構成することとしてもよい。このように複数層を積層してシリコン酸化膜１１を構成する場合、シリコン酸化膜１１の表面となる最上層は、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシランから選択される１種以上を原料として作製された膜であることが好ましい。これらは分子内に複数のアルコキシ基を持つため、複数の分子同士の脱アルコール縮合によりSiO_2を主成分とする膜が作製しやすく、また、原料由来のＳｉ原子に直接共有結合したアルキル基の一部がシリコン酸化膜１１の表面に残るからである。更に、シリコン酸化膜１１の表面となる最上層は、ジメチルジエトキシシランを原料として作製された膜であることがより好ましい。ジメチルジエトキシシランは分子内に２つのエトキシ基を持つため、複数の分子同士の脱アルコール縮合によりSiO_2を主成分とする膜が作製しやすく、また、ジメチルジエトキシシランは、分子内のＳｉ原子に直接共有結合したメチル基が２つあるため、原料由来のＳｉ原子に直接共有結合したメチル基の一部がシリコン酸化膜１１の表面に残りやすくなるからである。また、原料の分子内のＳｉ原子に直接共有結合したアルキル基が、小さいメチル基である方が、SiO_2を主成分とする膜を立体障害が少なく作製しやすいからである。

[0053] シリコン酸化膜１１を作製するための原料は、酸化及び加熱により、酸化被膜１２上にSiO_2を含む膜を作製出来るものであれば特に限定はされないが、無機ポリシラザン、テトラアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルモノアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、トリエチルモノアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン、トリプロピルモノアルコキシシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサンやオクタメチルシクロテトラシロキサンを含むジメチル型環状シロキサン、ジエチル型環状シロキサン、ジプロピル型環状シロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサンやデカメチルテトラシロキサンを含む直鎖状ポリジメチルシロキサン、直鎖状ポリジエチルシロキサン

、直鎖状ポリジプロピルシロキサンから選択される１種以上を用いることが出来る。これらの原料は入手し易く、一般的によく使用されているので、これらの使用が好ましい。

[0054] 無機ポリシラザンとしては特に限定はされないが、パーヒドロポリシラザンを用いることが出来る。

[0055] テトラアルコキシシランとしては特に限定はされないが、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易にシリコン酸化膜１１を作製することが出来、作製条件が同一であればより厚みを厚くすることが出来る。よって、テトラプロポキシシランよりテトラエトキシシランが好ましく、テトラエトキシシランよりテトラメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるテトラエトキシシランが好ましい。

[0056] メチルトリアルコキシシランとしては特に限定はされないが、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高く、脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易にシリコン酸化膜１１を作製することが出来る。作製条件が同一であればより厚みを厚くすることが出来るので、メチルトリプロポキシシランよりメチルトリエトキシシランが好ましく、メチルトリエトキシシランよりメチルトリメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるメチルトリエトキシシランが好ましい。

[0057] ジメチルジアルコキシシランとしては特に限定はされないが、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシランを

用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易にシリコン酸化膜１１を作製することが出来、作製条件が同一であればより厚みを厚くすることが出来るので、ジメチルジプロポキシシランよりジメチルジエトキシシランが好ましく、ジメチルジエトキシシランよりジメチルジメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるジメチルジエトキシシランが好ましい。

[0058] 又、トリメチルモノアルコキシシランとしては特に限定はされないが、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりも脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易にシリコン酸化膜１１を作製することが出来、作製条件が同一であればより厚みを厚くすることが出来るので、トリメチルプロポキシシランよりトリメチルエトキシシランが好ましく、トリメチルエトキシシランよりトリメチルメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるトリメチルエトキシシランが好ましい。

[0059] テトラアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシランについては、複数のアルコキシ基を持つため、複数の分子同士の脱アルコール縮合により、SiO_2を主成分とする膜が作製しやすい。よってこの観点からは、テトラアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシランの順でSiO_2を主成分とする膜が作製しやすい。一方で上述のように、原料由来の、Ｓｉ原子に直接共有結合したメチル基の一部がシリコン酸化膜１１の表面に残せるため、この観点を合わせると、複数の分子同士の脱アルコール縮合のために分子内に複数のアルコキシ基を

持ち、且つ分子内にメチル基を持つメチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシランが好ましい。

[0060] メチルトリエトキシシラン及びジメチルジエトキシシランでは、原料由来の、Ｓｉ原子に直接共有結合したメチル基の一部をシリコン酸化膜１１の表面により残しやすいため、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

[0061] ＜シリコン酸化膜１１の作製＞

シリコン酸化膜１１の作製にあたり、原料を基材１３上の酸化被膜１２表面に接触させるためには、溶媒で希釈した原料を塗布してもよいし、不活性ガスで希釈した原料を拡散させてもよい。

[0062] シリコン酸化膜１１の作製は、原料が無機ポリシラザン、テトラアルコキシシランのように、Ｓｉ原子に直接共有結合したアルキル基（メチル基等）が無い場合には、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で原料を塗布して又は拡散させて基材１３上の酸化被膜１２表面に接触させ、空気中での加熱のみにより、空気中の酸素による酸化と縮合をして行ってもよい。又、空気中での加熱のみの工程による酸化と縮合に替えて、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で、酸素及び／又はオゾンの供給と加熱による酸化と縮合を行ってもよい。尚、空気中での加熱をする場合、縮合反応によるシリコン酸化膜１１の作製を促進出来るので、空気中で２５０℃以上の加熱を０．５分以上行うことが好ましい。

[0063] 又、シリコン酸化膜１１の作製は、原料がメチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルモノアルコキシシランのように、Ｓｉ原子に直接共有結合したメチル基がある場合には、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で原料を塗布して又は拡散させて基材１３上の酸化被膜１２表面に接触させ、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で、酸素及び／又はオゾンの供給と加熱による酸化と縮合により行うことが出来る。

[0064] 更に、シリコン酸化膜１１の作製は、原料がエチルトリアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、トリエチルモノアルコキシシランのように、Ｓｉ原子に直接共有結合したエチル基を有する場合には、空気中、不活性雰

囲気下又は真空中で原料を塗布して又は拡散させて基材１３上の酸化被膜１２表面に接触させ、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で、酸素及び／又はオゾンの供給と加熱による酸化と縮合により行うことが出来る。

[0065] 又、シリコン酸化膜１１の作製は、原料がプロピルトリアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン、トリプロピルモノアルコキシシランのように、Ｓｉ原子に直接共有結合したプロピル基を有する場合には、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で原料を塗布して又は拡散させて基材１３上の酸化被膜１２表面に接触させ、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で、酸素及び／又はオゾンの供給と加熱による酸化と縮合により行うことが出来る。

[0066] シリコン酸化膜１１の作製は、真空度０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下の真空中で原料を拡散させて基材１３上の酸化被膜１２表面に接触させ、真空度０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下の真空中で酸素及び／又はオゾンによる酸化と２５０℃以上４００℃以下の加熱０．５分を１０回以上繰り返し行うことが好ましい。このような方法とすることで、絶対真空を含まない条件下であればシリコン酸化膜１１の作製が出来るからであり、また、酸素及び／又はオゾンによる酸化と２５０℃以上４００℃以下の加熱を行うことにより、縮合反応によるシリコン酸化膜１１の作製を促進出来るからである。

[0067] 更に、内径が小さく、長さが大きい基材１３（管など）内側の表面上の酸化被膜１２表面へのシリコン酸化膜１１の作製においては、原料がメチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルモノアルコキシシランのように、Ｓｉ原子に直接共有結合したメチル基を有する場合には、真空度０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下の真空中で、原料を拡散させて酸化被膜１２表面に接触させ、酸素及び／又はオゾンによる酸化と２５０℃以上４００℃以下の加熱０．５分を３０回以上繰り返し行うことによりシリコン酸化膜１１を作製することが出来る。

[0068] また、シリコン酸化膜１１の作製にあたり、管への、不活性ガスで希釈した原料の拡散については、管が円筒管の場合、管の内径が小さいほど、又、管の長さが大きいほど、原料の拡散がし難くなり、シリコン酸化膜１１の作製

のための空気中での加熱、又は空気中又は真空中での酸化と加熱のための時間を長くする必要がある。

[0069] また、基材１３が内径２．１ｍｍの管を含むカラムハードウェアの場合では、厚さ１ｍｍ、孔径は０．５μｍ以下のフィルターを使用することが出来る。このように孔径が非常に小さいフィルターであっても、０．５分を３０回以上繰り返す酸化と加熱で、所望の性能を得るためのシリコン酸化膜１１を作製することが出来る。

[0070] また、基材１３が内径２．１ｍｍの管を含むカラムハードウェアの場合では、内部加工可能な最も小さい内径の流路を持つフィルター固定部品（エンドユニオン）を使用することが出来る。フィルター固定部品内の流路は、０．５分を３０回以上繰り返す酸化と加熱で、所望の性能を得るためのシリコン酸化膜１１を作製することが出来る。

[0071] ＜アルキルシリル化の場合の機能性被膜１０の特徴、原料＞

次に、機能性被膜１０が、シリコン酸化膜１１の表面のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基がアルキルシリル化されて作製された膜で構成されている場合について述べる。このような機能性被膜１０により、実施例６で示すように、シリコン酸化膜１１の表面のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基の量が少なくなり、金属配位性で塩基を持つ化合物の非特異的な吸着が減る。そのため、金属配位性で塩基を持つ化合物のクロマトグラフィーにおいて、定性、定量のために十分なピーク形状を保つことが出来るカラムハードウェアや配管を作製出来る。

[0072] 機能性被膜１０は、シリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基をアルキルシリル化して作製されるため、反応条件等によっては、シラノール基が残存した構成となることがある。

[0073] 機能性被膜１０がシリコン酸化膜１１の表面のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基がアルキルシリル化されて作製された膜で構成されている場合、機能性被膜１０を作製するための原料は、シリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基と原料との加熱による縮合反応により、アルキルシリル化出来るものであ

れば特に限定はされない。ヘキサアルキルジシロキサン、ジアルキルポリシロキサン所謂直鎖状ポリジアルキルシロキサン、ジアルキル型環状シロキサン、アルキルトリハロシラン、ジアルキルジハロシラン、トリアルキルモノハロシラン、ヘキサメチルジシラザン、Ｎ－トリメチルシリルイミダゾール、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシランから選択される１種以上を用いることが出来るが、原料を基材１３のシリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基と縮合させ、緻密なアルキルシリル化を行うための条件の最適化には、化学蒸着法（ＣＶＤ）を用いて、不活性ガスで希釈した原料を拡散させて行い、原料の濃度や加熱時間を調整する方が最適化しやすい。又、縮合の副産物がハロゲン化水素、アンモニア、イミダゾールのような、酸や塩基等の危険性の高いものではない方が良いため、機能性被膜１０を作製するための原料は、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシランから選択される１種以上を用いることが好ましい。

[0074] アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシランとしては特に限定はされないが、原料となる分子中のアルキル基が短い方が、シリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基を立体障害が少なくアルキルシリル化出来、アルキルシリル化の被覆率が高まるため、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルモノアルコキシシランが最も好ましく、次にエチルトリアルコキシシラン、ジエチルジアルコキシシラン、トリエチルモノアルコキシシランが好ましい。

[0075] メチルトリアルコキシシランとしては特に限定はされないが、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が

高いほど、より容易に機能性被膜１０を作製することが出来、シリコン酸化膜１１の被覆率を増加させることが出来る。これらの中ではメチルトリプロポキシシランが脱アルコール縮合の反応にエネルギーが一番必要であるので、メチルトリプロポキシシランよりメチルトリエトキシシランが好ましく、メチルトリエトキシシランよりメチルトリメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるメチルトリエトキシシランが好ましい。

[0076] エチルトリアルコキシシランとしては特に限定はされないが、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉO_2表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉO_2表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易に機能性被膜１０を作製することが出来、シリコン酸化膜１１の被覆率を増加させることが出来る。これらの中ではエチルトリプロポキシシランが反応にエネルギーが一番必要であるので、エチルトリプロポキシシランよりエチルトリエトキシシランが好ましく、エチルトリエトキシシランよりエチルトリメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるエチルトリエトキシシランが好ましい。

[0077] ジメチルジアルコキシシランとしては特に限定はされないが、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉO_2表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉO_2表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易に機能性被膜１０を作製することが出来、シリコン酸化膜１１の被覆率を増加させることが出来るので、ジメチルジプロポキシシラ

ンよりジメチルジエトキシシランが好ましく、ジメチルジエトキシシランよりジメチルジメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるジメチルジエトキシシランが好ましい。

[0078] ジエチルジアルコキシシランとしては特に限定はされないが、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易に機能性被膜１０を作製することが出来、シリコン酸化膜１１の被覆率を増加させることが出来るので、ジエチルジプロポキシシランよりジエチルジエトキシシランが好ましく、ジエチルジエトキシシランよりジエチルジメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるジエチルジエトキシシランが好ましい。

[0079] トリメチルモノアルコキシシランとしては特に限定はされないが、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易に機能性被膜１０を作製することが出来、シリコン酸化膜１１の被覆率を増加させることが出来るので、トリメチルプロポキシシランよりトリメチルエトキシシランが好ましく、トリメチルエトキシシランよりトリメチルメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるトリメチルエトキシシランが好ましい。

[0080] トリエチルモノアルコキシシランとしては特に限定はされないが、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルプロポキシシランを用いることが出来る。エトキシ基の方がプロポキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉO_2表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高く、メトキシ基の方がエトキシ基よりもシリコン酸化膜１１のＳｉO_2表面のシラノール基との脱アルコール縮合の反応性が高い。脱アルコール縮合の反応性が高いほど、より容易に機能性被膜１０を作製することが出来、シリコン酸化膜１１の被覆率を増加させることが出来るので、トリエチルプロポキシシランよりトリエチルエトキシシランが好ましく、トリエチルエトキシシランよりトリエチルメトキシシランが好ましい。一方で脱アルコール縮合の副産物であるアルコールの毒性を考慮すると、エタノールが副産物であるトリエチルエトキシシランが好ましい。

[0081] ジメチルジエトキシシラン及びトリメチルエトキシシランでは、機能性被膜１０の結合密度をより高くすることが出来るため、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

[0082] ＜アルキルシリル化の場合の機能性被膜１０の作製＞

機能性被膜１０の作製は、空気中、不活性雰囲気下又は真空中で原料を塗布して又は拡散させてシリコン酸化膜１１の表面に接触させ、不活性雰囲気下又は真空中で加熱をして行うことが出来るが、真空中で原料を拡散させてシリコン酸化膜１１の表面に接触させ、真空中で加熱をして行うことが好ましい。このような方法によれば、原料がシリコン酸化膜１１の表面に接触する確率が高まり、縮合反応による機能性被膜１０の作製を促進出来るからである。

[0083] 又、機能性被膜１０の作製は、真空度０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下の真空中で原料を拡散させてシリコン酸化膜１１の表面に接触させ、真空度０．１ｋＰａ　ａｂｓ以下の真空中で２５０℃以上４００℃以下の加熱を０．５分以上行うことが好ましい。このような方法とすることで、絶対真空を含まない条件下であれば機能性被膜１０の作製が出来、２５０℃以上４００℃以下の加

熱により、縮合反応による機能性被膜１０の作製を促進出来る。このことに加え、シリコン酸化膜１１の表面のシラノール基同士が脱水縮合することも促進出来るからである。又、２５０℃以上４００℃以下の加熱を０．５分以上行うことにより、試料中の分析目的成分の非特異的な吸着を低減し、試料中の低濃度の分析目的成分の、正確な定性及び／又は定量に適したクロマトグラフィー用のカラムハードウェアや配管を作製出来るからである。

[0084] ＜基材１３がチタンの場合＞

基材１３がチタンの場合にも、酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０を作製することが出来る。これらの膜により、基材１３がステンレスの場合と同等の性能を示すことを確認した。

実施例

[0085] 以下、本実施の形態の保護膜１００について、実施例と比較例とを比較して説明する。

実施例 1

[0086] 実施例１ａとして、基材１３をＳＵＳ３１６製の継手部品（レデューサー１／８”ｔｏ１／１６”）とし、ＳＵＳ３１６製の継手部品に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。

１：ＳＵＳ３１６製の継手部品に酸化被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３１６製の継手部品を真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0087] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

上記１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みの継手部品を真空チャンバー中で３００℃に加熱した。原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、続けて濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0088] 続いて、１．５ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を２９回繰り返し、シリコン酸化膜１１を作製した。

[0089] 尚、別途、実施例１ａと同様の方法で、実施例１ｂとして、基材１３に、ＳＵＳ３１６製の継手部品を用いて、に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。実施例１ａの継手部品に作製されたシリコン酸化膜１１の厚さは１２ｎｍであった。実施例１ｂの継手部品に作製されたシリコン酸化膜１１の厚さは１０ｎｍであった。

実施例１ａ、実施例１ｂとは、保護膜１００の作製条件は同じであり、シリコン酸化膜１１の厚さの違いは、ばらつきである。

比較例１

[0090] 比較例１として、基材２３をＳＵＳ３１６製の継手部品（レデューサー　１／８”ｔｏ１／１６”）とし、ＳＵＳ３１６製の継手部品に保護膜２００として酸化被膜２２とアモルファスシリコン膜２１をＡ社が作製した。保護膜２００の詳細な構造は、比較例２の保護膜２００と同じである。比較例１、２の保護膜２００は、膜質、形状などから、本願の実施の形態の保護膜１００と同様に、化学蒸着法で作製された保護膜と思われる。

[0091] （耐食性評価１、硫酸）

実施例１ａ、実施例１ｂにて保護膜１００を作製済みの継手部品と、比較例１にて保護膜２００を作製済みの継手部品と、保護膜１００の作製を行っていない継手部品との４種をそれぞれ、室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸し、浸す前の重量（最初の重量）と浸した後の重量（３日後重量）を測定し、最初の重量－３日後重量＝減少量（腐食量）として腐食量を計算し、腐食量から腐食度を計算した。腐食度は、１日、１ｍ^{2}あたりの減少量（腐食量）である。結果を表１に示す。また、図４Ａに、各継手部品を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に浸し始めた時点の写真を示す。図４Ｂに、

各継手部品を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した時点の写真を示す。図４Ｃに、各継手部品を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した後の腐食度（表１中の値）のグラフを示す。

[0092] [表1]

	最初の重量（ｇ）	３日後重量（ｇ）	減少した重量（腐食量、ｇ）	腐食度（g/m²/日）
未処理基材	4.2239	4.1952	0.0287	10.32
比較例１	4.2465	4.2419	0.0046	1.65
実施例１ａ	4.1940	4.1938	0.0002	0.07
実施例１ｂ	4.1959	4.1956	0.0003	0.11

表１、図４Ａ、図４Ｂ、図４Ｃの結果から、保護膜１００の作製を行っていない継手部品（未処理基材）は大きく腐食されたことを確認した。また、比較例１の継手部品は、少し腐食されたことを確認した。また、実施例１ａ、実施例１ｂの継手部品は、いずれもほとんど腐食されなかったことを確認した。

実施例 2

[0093] 実施例２ａとして、基材１３をＳＵＳ３０４製の金属板（２０ｍｍ×４０ｍｍ、厚さ２ｍｍ）とし、ＳＵＳ３０４製の金属板に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。

１：ＳＵＳ３０４製の金属板に酸化被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３０４製の金属板を真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0094] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

上記１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みの金属板を真空チャンバー中で３００℃に加熱した。原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真

空チャンバーを１．８ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0095] 続いて、１．８ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。真空チャンバーを１．８ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を２９回繰り返し、シリコン酸化膜１１を作製した。

なお、実施例１では、シリコン酸化膜１１作製時の真空チャンバーの真空度は１．８ｋＰａではなく１．５ｋＰａであった。基材１３の材質と形状が異なるが、同様の構造のシリコン酸化膜１１を作製するために作製条件を変えた。実施例１と実施例２では、どちらも同様の構造のシリコン酸化膜１１を作製している。

[0096] 尚、別途、実施例２ａと同様の方法で、実施例２ｂとして、基材１３をＳＵＳ３０４製の金属板（２０ｍｍ×４０ｍｍ、厚さ２ｍｍ）とし、ＳＵＳ３０４製の金属板に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。実施例２ａ、実施例２ｂ共にそれぞれ複数個の金属板に保護膜１００の作製を行った。実施例２ａの金属板に作製されたシリコン酸化膜１１の厚さは平均１７０ｎｍであった。実施例２ｂの金属板に作製されたシリコン酸化膜１１の厚さは平均１７５ｎｍであった。

[0097] 実施例２ａで保護膜１００（酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１）を作製した金属板を切断し、その断面を、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＳ）検出器を備えた透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察、写真撮影、元素測定を行った。

[0098] 図５Ａに、実施例２ａで保護膜１００を作製した金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。図５Ｂに、図５Ａを拡大した透過型電子顕微鏡写真を示す。図６Ａに、実施例２ａで保護膜１００を作製した金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。図６Ｂに、図６Ａに示した断面（基材１３、酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１）をエネルギー分散型Ｘ線分光法により測定した各元素の分布を示す。

[0099] 実施例２ａの酸化被膜１２の厚さは、５ｎｍ～７ｎｍであった。また、酸化被膜１２内のクロム（Ｃｒ）、鉄（Ｆｅ）及びニッケル（Ｎｉ）の含有量は、基材１３内のクロム、鉄及びニッケルの含有量に比べていずれも少なかった。酸化被膜１２内のクロムとニッケルの含有量は、基材１３と酸化被膜１２の界面（第一界面１４）から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い減少していた。酸化被膜１２内の鉄の含有量は、基材１３と酸化被膜１２の界面（第一界面１４）から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い減少していたことに加え、減少傾向を保ちながら酸化被膜１２内で一部回復（第一界面１４を起点とすると、起点での鉄の含有量の１２０％以下の範囲で回復）し、シリコン酸化膜１１内でも確認された。

[0100] 酸化被膜１２内のクロム、鉄及びニッケルの含有量は、基材１３と酸化被膜１２の界面（第一界面１４）から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い減少していたことから、基材１３と酸化被膜１２はしっかり接合されたと考えられる。酸化被膜１２内の鉄の含有量は、基材１３と酸化被膜１２の界面（第一界面１４）から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い減少していたことに加え、鉄はシリコン酸化膜１１内でも確認されたことから、基材１３と酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１はしっかり接合されたと考えられる。また、酸化被膜１２内のシリコン（Ｓｉ）の含有量は、シリコン酸化膜１１と酸化被膜１２の界面（第二界面１５）から酸化被膜１２内への距離の増加に伴い、減少傾向を示していた（第二界面１５を起点とすると、起点でのシリコンの含有量の１２０％以下の範囲で減少傾向を示していた）。このことからも、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１はしっかり接合されたと考えられる。

比較例２

[0101] 比較例２として、基材２３をＳＵＳ３０４製の金属板（２０ｍｍ×４０ｍｍ、厚さ２ｍｍ）とし、ＳＵＳ３０４製の金属板に保護膜２００として酸化被膜２２とアモルファスシリコン膜２１を作製されたＡ社製品を使用した。比較例２のＡ社が作製した製品を複数個入手した。入手した複数個のＡ社が作製した製品のアモルファスシリコン膜２１の厚さは２００ｎｍ～２２８ｎｍ

であった。

なお、比較例１と比較例２では、基材２３の材質と形状が異なるが、どちらも同様の構造のアモルファスシリコン膜２１が作製されている。

[0102] 比較例２の、保護膜２００（酸化被膜２２、アモルファスシリコン膜２１）を作製された金属板を切断し、その断面を、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＳ）検出器を備えた透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察、写真撮影、元素測定を行った。

[0103] 図５Ｃに、比較例２で保護膜２００を作製された金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。図６Ｃに、比較例２で保護膜２００を作製された金属板の断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。図６Ｄに、図６Ｃに示した断面（基材２３、酸化被膜２２、アモルファスシリコン膜２１）をエネルギー分散型Ｘ線分光法により測定した各元素の分布を示す。

[0104] 比較例２の酸化被膜２２の厚さは、４．７ｎｍであった。また、酸化被膜２２内の鉄（Ｆｅ）及びニッケル（Ｎｉ）の含有量は、基材２３内の鉄及びニッケルの含有量に比べていずれも少なかったが、酸化被膜２２内のクロム（Ｃｒ）の含有量は、基材２３内のクロムの含有量より約２倍多かった。酸化被膜２２内の鉄とニッケルの含有量は、基材２３と酸化被膜２２の界面（第一界面２４）から酸化被膜２２内への距離の増加に伴い減少していた。

[0105] 酸化被膜２２内のクロムの含有量は、基材２３と酸化被膜２２の界面（第一界面２４）から酸化被膜２２内への距離の増加に伴い増加し、酸化被膜２２内で減少に転じ、アモルファスシリコン膜２１でも確認された。基材２３と酸化被膜２２の界面（第一界面２４）を境に酸化被膜２２内のクロムの含有量が増えていた。また、酸化被膜２２とアモルファスシリコン膜２１の界面（第二界面２５）を境にアモルファスシリコン膜２１中のクロムの含有量が減っていた。つまり、基材２３と酸化被膜２２の界面（第一界面２４）、酸化被膜２２とアモルファスシリコン膜２１の界面（第二界面２５）を境に極端にクロムの含有量が変わっており、酸化被膜２２内のクロムの含有量は、基材２３内のクロムの含有量より約２倍多かったことから、基材２３と酸化

被膜２２はしっかり接合されておらず、酸化被膜２２とシリコン酸化膜２１もしっかり接合されていないと考えられる。

[0106] 実施例２ａの保護膜１００の表面即ちシリコン酸化膜１１の表面をフーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴＩＲ）で分析した結果を図７、表２、表３に示す。実施例２ａの保護膜１００には、SiO_2と$Si(CH_3)_x$（ｘは整数、１～３）が含まれていた。シリコン酸化膜１１の表面には、シリコン酸化膜１１の原料であるジメチルジエトキシシラン由来の、Ｓｉ原子に直接共有結合したメチル基が残存していることが確認出来た。

[0107] [表2]

波長(cm^{-1})	760	803	855	1023	1090	1260
化合物	$Si-CH_3$	$Si-(CH_3)_2$	$Si-(CH_3)_3$	SiO_2	SiO_2	$Si-(CH_3)_x$

[0108] [表3]

波長(cm^{-1})	結合
760、803、855、1260	$Si-CH_3$
1023、1090	SiO_2

[0109] 実施例２ａ、実施例２ｂで作製した保護膜１００の表面即ちシリコン酸化膜１１の表面をＸ線光電子分光装置（ＸＰＳ）で元素組成を分析した結果を表４、表５に示す。表４のように、実施例２ａのシリコン酸化膜１１では、シリコン（Ｓｉ）が２６．３ａｔｏｍｉｃ％、酸素（Ｏ）が３２．９ａｔｏｍｉｃ％、炭素（Ｃ）が４０．８ａｔｏｍｉｃ％であった。また、実施例２ｂのシリコン酸化膜１１では、シリコン（Ｓｉ）が２５．９ａｔｏｍｉｃ％、酸素（Ｏ）が３４．８ａｔｏｍｉｃ％、炭素（Ｃ）が３９．３ａｔｏｍｉｃ％であった。

[0110] [表4]

試料	Ｓｉ	Ｏ	Ｃ
実施例２ａ（atomic%）	26.3	32.9	40.8
実施例２ｂ（atomic%）	25.9	34.8	39.3

[0111] [表5]

試料	SiO_2	SiOxCy, SiOx(x<2)	SiCx	Si-Si
実施例２ａ(%)	19.6	80.4	0	0
実施例２ｂ(%)	24.2	75.8	0	0

また、表５のように、実施例２ａのシリコン酸化膜１１では、SiO_2は１９．６％，ＳｉＯｘＣｙ＋ＳｉＯｘ（ｘ＜２）は８０．４％であった。また、実施例２ｂのシリコン酸化膜１１では、SiO_2は２４．２％，ＳｉＯｘＣｙ＋ＳｉＯｘ（ｘ＜２）は７５．８％であった。

[0112] （耐食性評価２、硫酸）

実施例２ａにて保護膜１００を作製済みの金属板、比較例２にて保護膜２００を作製済みの金属板、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）の３種の金属板をそれぞれ、室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸し、また、６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸し、試験前の各金属板の状態と比べた試験後の各金属板の状態を目視で確認した。実施例２ａ、比較例２、未処理基材の結果を表６に示す。また、図８Ａに、各金属板を室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した時点の写真を示す。左から、未処理基材、実施例２ａ、比較例２の順番である。図８Ｂに、各金属板を６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した後、各金属板を硫酸水溶液内から取り出した時点の写真を示す。左から、未処理基材、実施例２ａ、比較例２の順番である。

[0113]

[表6]

条件	室温 (25°C) で72時間浸した	60°Cで72時間浸した
	試験後の状態	試験後の状態
未処理基材	試験溶液は無色、腐食は見られない	腐食が見られる
実施例2a	試験溶液は無色、腐食は見られない	腐食は見られない
比較例2	試験溶液は黒色に変化、腐食が見られる	腐食が見られる

[0114] 室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した金属板３種については、比較例２にて保護膜２００を作製済みの金属板は腐食され、２５％硫酸水溶液は透明から黒色に変化した。実施例２ａにて保護膜１００を作製済みの金属板、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）はいずれも腐食されなかった。６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した金属板３種については、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）、比較例２にて保護膜２００を作製済みの金属板は腐食された。実施例２ａにて保護膜１００を作製済みの金属板は腐食されなかった。つまり、実施例２ａにて保護膜１００を作製済みの金属板は、室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した場合と６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した場合のいずれも腐食されなかった。

実施例 3

[0115] 実施例３として、基材１３をＳＵＳ３０４製の金属板（７０ｍｍ×１５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍ）とし、ＳＵＳ３０４製の金属板に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。

１：ＳＵＳ３０４製の金属板に酸化被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３０４製の金属板を真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0116] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

上記１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みの金属板を真空チャンバー

中で３００℃に加熱した。原料ガスとして、２．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0117] 続いて、１．５ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、２．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を２９回繰り返し、シリコン酸化膜１１を作製した。実施例３では複数個の金属板に保護膜１００の作製を行った。複数個の金属板に作製されたシリコン酸化膜１１の厚さは４０ｎｍ～４５ｎｍであった。

比較例３

[0118] 比較例３として、基材２３をＳＵＳ３０４製の金属板（７０ｍｍ×１５０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍ）とし、ＳＵＳ３０４製の金属板に保護膜２００として酸化被膜２２とアモルファスシリコン膜２１をＡ社が作製した製品を使用した。比較例３のＡ社製品は複数個を入手した。入手した複数個のＡ社製品のアモルファスシリコン膜２１の厚さは２００ｎｍ～２２８ｎｍであった。

なお、比較例１、比較例２、比較例３では、同様の構造の保護膜２００が作製されている。

[0119] （耐食性評価３、硫酸）

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板、比較例３にて保護膜２００を作製済みの金属板、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）の３種の金属板をそれぞれ、室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に７２時間浸し、また、６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸し、浸す前の重量（最初の重量）と浸した後の重量（３日後重量）を測定し、最初の重量－３日後重量＝減少量（腐食量）として腐食量を計算し、腐食量から腐食度を計算した。腐食度は、１日、１ｍ^{2}あたりの減少量（腐食量）である。また、試験前の各金属板の状態と比べた試験後の各金属板の状態を

確認した。実施例３、比較例３、未処理基材の結果を表７に示す。

[0120] [表7]

SUS304製金属板の種類	水溶液	水溶液の温度（℃）	酸化被膜の厚さ（nm）			シリコン酸化膜 又はアモルファスシリコン膜の厚さ（nm）			重量（g）			腐食度（g/m^2/日）
			試験前	試験後	消失した厚さ	試験前	試験後	消失した厚さ	試験前	試験後	減少した重量	
未処理基材	25% H_2SO_4 (6.0N)	25							11.8167	11.8064	0.0103	1.87
		60							11.8301	9.0897	2.7404	496.45
実施例3		25	5	5	0	45	32	13	11.8513	11.8509	0.0004	0.07
		60	5	5	0	40	0	40	11.8250	11.8246	0.0004	0.07
比較例3		25	4.7	4.7	0	205	164	41	11.8862	11.5085	0.3777	68.42
		60	4.7	測定不可	4.7	228	測定不可	228	11.9466	9.1854	2.7612	500.22

[0121] 実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４５ｎｍ）は、比較例３にて保護膜２００を作製済みの金属板と比べて、室温（２５℃）の２５％硫酸水溶液に対しては、高い耐性を示すことを確認した。また、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）は、比較例３にて保護膜２００を作製済みの金属板と比べて、６０℃の２５％硫酸水溶液に対しては、より高い耐性を示すことを確認した。実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）は、６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した後、シリコン酸化膜１１は消失して無くなったが、酸化被膜１２は残り、基材１３は腐食されていなかった。一方で、比較例３にて保護膜２００を作製済みの金属板（アモルファスシリコン膜２１の厚さ２２８ｎｍ）は、６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した後、アモルファスシリコン膜２１と酸化被膜２２の両方が無くなり、基材２３が腐食されていた。表７中の「測定不可」は、基材２３が腐食されたため、アモルファスシリコン膜２１の厚さと酸化被膜２２の厚さを測定出来なかったことを示す。

[0122] また、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）を６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸した後、更にもう一度６０℃の２５％硫酸水溶液に７２時間浸したが、金属板の重量は１１．８２４６ｇから変わらず、酸化被膜１２は残り、基材１３は腐食されてい

なかった。

[0123] これらのことから、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板の硫酸水溶液への耐性においては、保護膜１００が酸化被膜１２のみから成る場合でも十分な耐性を持つことが確認出来た。

つまり、一旦、酸化被膜１２上にシリコン酸化膜１１を作製し、その後、シリコン酸化膜１１を除去すること（除去工程）で、酸化被膜１２を作製したとも考えることができる。

なお、この除去工程は、上記では、６０℃の２５％硫酸水溶液を使用したが、別の方法でもよい。別の溶液でもよいし、研磨などにより物理的にシリコン酸化膜１１を除去してもよい。

なお、６０℃の２５％硫酸水溶液、室温の２５％硫酸水溶液による評価は、加速度的な評価である。これらの評価において、良い結果を示す保護膜１００は、通常の使用条件においても高い耐久性を示す保護膜１００である。

[0124] （耐食性評価４、塩水）

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板に対して、塩水への耐性を確認するため、塩水複合サイクル試験（ＪＩＳ　Ｈ８５０２に準拠）を１０サイクル行った。図９Ａに、塩水複合サイクル試験前の、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）の写真（図９Ａ左側）と、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）の写真（図９Ａ右側）を示す。また、図９Ｂに、塩水複合サイクル試験後の、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）の写真（図９Ｂ左側）と、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）の写真（図９Ｂ右側）を示す。実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板は１０サイクルの塩水複合試験後も腐食や錆が見られなかったが、ＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）は１０サイクルの塩水複合試験後に腐食や錆の発生が確認された。この結果から、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）は塩水への耐性を持つことが確認出来た。

[0125]（耐食性評価５、超純水との静的接触角）

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板と、比較例３にて保護膜２００を作製済みの金属板、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製の板について、超純水との静的接触角を液滴法にて測定した。表８、図１０に、超純水との静的接触角の測定結果と、各板の超純水との接触表面の主成分を示す。

[0126] [表8]

	未処理基材	比較例3	実施例3	PTFE
主成分	SUS304	アモルファスシリコン	SiO_2、H_3C-SiO_2	PTFE
接触角（°）	46	64	105	109

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ、シリコン酸化膜１１の主成分はSiO_2とメチル基がＳｉ原子に直接共有結合したH_3C-SiO_2）では、保護膜１００の表面の超純水との静的接触角が９０°以上で、１０５°であり、ＰＴＦＥ製の板と超純水との静的接触角１０９°に近かったことから、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る保護膜１００には撥水性があり、保護膜１００を作製済みの金属板は水溶液への耐性が高いと考えられる。一方で比較例３にて保護膜２００を作製済みの金属板（アモルファスシリコン膜２１の厚さ２００ｎｍ、アモルファスシリコン膜２１の主成分はアモルファスシリコン）では、保護膜２００の表面の超純水との静的接触角が９０°未満で、６４°であったことから、酸化被膜２２とアモルファスシリコン膜２１から成る保護膜２００には撥水性が無く、保護膜２００を作製済みの金属板は水溶液への耐性が低いと考えられる。

[0127]（耐食性評価６、ヘキサデカンとの静的接触角）

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板と、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製の板について、ヘキサデカンとの静的接触角を液滴法

にて測定した。表９、図１０に、ヘキサデカンとの静的接触角の測定結果と、各板のヘキサデカンとの接触表面の主成分を示す。

[0128] [表9]

	未処理基材	実施例3	PTFE
主成分	SUS304	SiO_2、H_3C-SiO_2	PTFE
接触角（°）	9	39	40

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ、シリコン酸化膜１１の主成分はSiO_2とメチル基がＳｉ原子に直接共有結合したH_3C-SiO_2）では、保護膜１００の表面のヘキサデカンとの静的接触角が３９°であり、ＰＴＦＥ製の板とヘキサデカンとの静的接触角４０°に近かったことから、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る保護膜１００にはＰＴＦＥと同等の撥油性があり、保護膜１００を作製済みの金属板は有機溶媒を含む溶液への耐性が高いと考えられる。

[0129] （離型性評価１）

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板について、酢酸ビニル系接着剤の離型性を評価するための実験を行った。表面を鏡面加工したＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）、及び実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４３ｎｍ）を４００℃で１０時間加熱したものそれぞれに、酢酸ビニル系接着剤を塗布し、接着剤を完全に乾燥させ、ピンセットで乾燥した接着剤をゆっくり剥がした。結果を図１１に示す。

[0130] 図１１Ａ上段に、表面を鏡面加工したＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）に酢酸ビニル系接着剤を塗布した写真を示す。図１１Ａ下段に、表面を鏡面加工したＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）から乾燥した酢酸ビニル系接着剤を剥がした写真を示す。図１１Ｂ上段に、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板に酢酸ビニル系接着剤を塗布した写真を示す。図１１Ｂ下段に、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板から乾燥した酢酸

ビニル系接着剤を剥がした写真を示す。図１１Ｃ上段に、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板を４００℃で１０時間加熱したものに酢酸ビニル系接着剤を塗布した写真を示す。図１１Ｃ下段に、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板を４００℃で１０時間加熱したものから乾燥した酢酸ビニル系接着剤を剥がした写真を示す。

[0131] 図１１Ａ下段に示すように、表面を鏡面加工したＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）では、乾燥した酢酸ビニル系接着剤を剥がしきれず、接着剤の跡が残った。一方で、図１１Ｂ下段、図１１Ｃ下段に示すように、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板を４００℃で１０時間加熱したものでは、乾燥した酢酸ビニル系接着剤を剥がすことが出来、接着剤の跡が残らなかった。この結果から、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る保護膜１００は接着剤のような粘着力のある物質でも簡単に除去可能であり、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る保護膜１００は防汚性があることが確認された。

[0132] （離型性評価２）

実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板について、ＪＩＳ　Ｚ０２３７：２００９に準拠して１８０°テープ剥離試験を行った。養生布テープ１４８Ａ（総厚（ｍｍ）＝０．３２、粘着力（Ｎ／幅２５ｍｍ）＝８．８３、引張強さ（Ｎ／２５ｍｍ）＝１８３．９、伸び（％）＝１０、寺岡製作所社）を切断し、幅２５ｍｍ、長さ３５０ｍｍのテープを３枚準備した。幅２５ｍｍ、長さ２００ｍｍ、厚さ２ｍｍの、表面を鏡面加工したＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製の板、及び実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）それぞれに、上記で準備した幅２５ｍｍ、長さ３５０ｍｍのテープの内、幅２５ｍｍ、長さ１５０ｍｍを貼り付けた。

[0133] 続いて粘着面が露出した幅２５ｍｍ、長さ２００ｍｍに紙を貼り付け、これらを測定用サンプルとした。試験機（オートグラフ（登録商標）ＡＧ－１００ｋＮＸｐｌｕｓ、島津製作所社）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ０２３７：２００

９に準拠して１８０°テープ剥離試験を行い、１８０°引き剥がし粘着力（Ｎ／２５ｍｍ）を測定した。測定は、試験室温度２３℃±２℃、試験室湿度５０％±５％ＲＨ、剥離角度１８０°、引張速度３００ｍｍ／ｍｉｎの条件で行った。試験回数は５回とした。図１２Ａに、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板についての５回の測定値（Ｎ／２５ｍｍ）の重ね書きを示す。図１２Ｂに、ＰＴＦＥ製の板についての５回の測定値（Ｎ／２５ｍｍ）の重ね書きを示す。図１２Ｃに、表面を鏡面加工したＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）についての５回の測定値（Ｎ／２５ｍｍ）の重ね書きを示す。また、それぞれの５回の測定値と、それらの平均値を表１０に示す。

[0134] [表10]

対応図	試験した板	剥離力 (N/25 mm)					
		平均値	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
図12 (a)	実施例3	1.83	1.98	1.88	1.85	1.73	1.73
図12 (b)	PTFE製の板	4.42	4.60	4.43	3.85	4.45	4.78
図12 (c)	未処理基材	9.37	9.13	9.48	9.18	9.95	9.10

図１２Ａ、図１２Ｂ、図１２Ｃ、表１０に示すように、表面を鏡面加工したＳＵＳ３０４製の金属板（未処理基材）からテープを剥がした場合の剥離力の平均値は９．３７Ｎ／２５ｍｍであり、ＰＴＦＥ製の板からテープを剥がした場合の剥離力の平均値は４．４２Ｎ／２５ｍｍであり、実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）からテープを剥がした場合の剥離力の平均値は１．８３Ｎ／２５ｍｍであった。実施例３にて保護膜１００を作製済みの金属板（シリコン酸化膜１１の厚さ４０ｎｍ）では、テープを剥がす剥離力が最も小さく（離型性が高く）、ＰＴＦＥ製の板の場合に比べ、１．８３／４．４２＝０．４１４倍であった。

実施例 4

[0135] 実施例４として、基材１３をＳＵＳ３１６Ｌ製のチューブ（内径４．３５ｍｍ、外径６．３５ｍｍ、長さ２０ｃｍ）とし、ＳＵＳ３１６Ｌ製のチューブ全体の表面に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製

した。

１：ＳＵＳ３１６Ｌ製のチューブに酸化被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３１６Ｌ製のチューブを真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度３０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

実施例４では、実施例１、実施例２、実施例３と異なり、濃度２０ｇ/ｍ^{3}ではなく濃度３０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを使用した。また、実施例４では、ＳＵＳ３１６Ｌ製のチューブの表面上に実施例１、実施例２、実施例３と同じ構造の酸化被膜１２が作製されるように、作製条件を変更した。

[0136] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みのチューブを真空チャンバー中で２９０℃に加熱した。原料ガスとして、１．５ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスと濃度３０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガス０．１７Ｌを同時に入れ、１分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0137] 続いて、０．５ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、１．５ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスと濃度３０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを０．１７Ｌ同時に入れ、１分間反応させた。その後、真空チャンバーを０．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を２９回繰り返し、シリコン酸化膜１１を作製した。

[0138] （耐食性評価７、塩水）

実施例４にて保護膜１００を作製済みのチューブに対して、塩水への耐性を確認するため、ＪＩＳ　Ｈ８５０２に準拠して、塩水複合サイクル試験を６０サイクル行った。図１３Ａに、塩水複合サイクル試験後の、保護膜１００の作製を行っていないＳＵＳ３１６製のチューブ（未処理基材）内部の写真を示す。また、図１３Ｂに、塩水複合サイクル試験後の、実施例４にて保護膜１００を作製済みのＳＵＳ３１６製のチューブ内部の写真を示す。保護膜

１００の作製を行っていないＳＵＳ３１６製のチューブ（未処理基材）では６０サイクルの塩水複合試験後に錆が見られたが、実施例４にて保護膜１００を作製済みのＳＵＳ３１６製のチューブでは６０サイクルの塩水複合試験後も腐食や錆が見られなかった。このことから、実施例４にて酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る保護膜１００を作製済みのチューブは塩水への耐性を持つことが確認出来た。

実施例 5

[0139] 実施例５として、基材１３をＳＵＳ３０４製の金属板（２０ｍｍ×４０ｍｍ、厚さ２ｍｍ）とし、ＳＵＳ３０４製の金属板に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。

１：ＳＵＳ３０４製の金属板に酸化被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３０４製の金属板を真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0140] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みの金属板を真空チャンバー中で３００℃に加熱した。原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0141] 続いて、１．５ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を必要回数繰り返し、シリコン酸化膜１１を作製した。シリコン酸化膜１１の厚さが、１０ｎｍ、７５ｎｍ、６００ｎｍ、１０００ｎｍの金属板を作製した。上記の「続いて」以降の工程を繰り返す回数によりシリコン酸化膜１１の厚さを制御した。

[0142] （耐食性評価８、超純水との静的接触角）

これらの金属板について、超純水との静的接触角を液滴法にて測定した。１０ｎｍのシリコン酸化膜１１を作製済みの金属板では、超純水との静的接触角は１００°であった。７５ｎｍのシリコン酸化膜１１を作製済みの金属板では、超純水との静的接触角は１０６°であった。６００ｎｍのシリコン酸化膜１１を作製済みの金属板では、超純水との静的接触角は１１０°であった。１０００ｎｍのシリコン酸化膜１１を作製済みの金属板では、超純水との静的接触角は１３０°であった。

[0143] 表１１に、実施例５のシリコン酸化膜１１の厚さと、超純水との静的接触角との関係を示す。図１４Ａ、図１４Ｂに、７５ｎｍのシリコン酸化膜１１を作製済みの金属板と超純水が接触した写真、１０００ｎｍのシリコン酸化膜１１を作製済みの金属板と超純水が接触した写真をそれぞれ示す。

[0144] [表11]

シリコン酸化膜の厚さ（nm）	10	75	600	1000
超純水との接触角（°）	100	106	110	130
図		図14（a）		図14（b）

実施例５のシリコン酸化膜１１の厚さは、１０ｎｍ以上で、超純水との静的接触角が１００°であり、９０°以上の撥水性を持つことを確認した。シリコン酸化膜１１には厚さ１０ｎｍ以上で撥水性があり、酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１から成る保護膜１００を作製済みの金属板は水溶液への耐性が高いと考えられる。

実施例 6

[0145] 実施例６として、基材１３をＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェア（内径２．１ｍｍ、長さ１０ｃｍのカラム管１個、フィルター２個、フィルター固定部品２個）とし、ＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアに保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１と機能性被膜１０を作製した。

１：ＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアに酸化

被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0146] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みの液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを真空チャンバー中で３００℃に加熱した。原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0147] 続いて、１．５ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を２９回繰り返し、シリコン酸化膜１１を作製した。

[0148] ３：機能性被膜１０を作製した。

続いて、０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した真空チャンバーに、原料ガスとして、１．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、オゾンガスは止め、０．５分間反応させた。その後、真空チャンバーを１．０ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0149] 続いて、１．０ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、１．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、０．５分間反応させた。その後、真空チャンバーを１．０ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を９回繰り返し、機能性被膜１０を作製した。

[0150] 上記１、２、３の工程により酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被

膜１０を作製した液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアに、オクタデシルシリル化シリカゲル（ＩｎｅｒｔＳｕｓｔａｉｎ（登録商標）ＡＱ－Ｃ１８、３μｍ、ジーエルサイエンス社）を充填し、内径２．１ｍｍ、長さ１０ｃｍのカラムを作製した。

実施例 7

[0151] 実施例７として、基材１３をＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェア（内径２．１ｍｍ、長さ１０ｃｍのカラム管１個、フィルター２個、フィルター固定部品２個）とし、ＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアに保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。

１：ＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアに酸化被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３１６製の液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0152] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みの液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを真空チャンバー中で３００℃に加熱した。原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0153] 続いて、１．５ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、５．０ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスを入れ、濃度２０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。真空チャンバーを１．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を２９回繰り返し、シリコ

ン酸化膜１１を作製した。

[0154] 上記１、２の工程により酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１を作製した液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアに、オクタデシルシリル化シリカゲル（ＩｎｅｒｔＳｕｓｔａｉｎ（登録商標）ＡＱ－Ｃ１８、３μｍ、ジーエルサイエンス社）を充填し、内径２．１ｍｍ、長さ１０ｃｍのカラムを作製した。

[0155] 実施例６、実施例７で作製したカラムを使用し、以下の条件で、金属配位性で塩基を持つ化合物の分析を行い、ピーク形状を確認した（図１５）。

[0156] ＵＨＰＬＣ装置Ｎｅｘｅｒａ（登録商標）（島津製作所社）を使用し、移動相（１０ｍＭ　酢酸アンモニウムの水溶液（ｐＨ　５．６）／アセトニトリル＝９９．５／０．５，ｖ／ｖ）を０．２ｍＬ／ｍｉｎの流速で送液した。温度条件は３５℃とした。検出には、ＵＶ検出器を使用した。検出波長は２５４ｎｍとした。試料には、試料Ｉ：アデノシン二リン酸（ＡＤＰ、８００μｇ／Ｌ）、アデノシン一リン酸（ＡＭＰ、５００μｇ／Ｌ）の水溶液を使用した。試料注入容量は０．２μＬとした。

[0157] 実施例６のカラムで採取したクロマトグラムを図１５Ａに示す。また、実施例７のカラムで採取したクロマトグラムを図１５Ｂに示す。また、図１５ＡのＡＤＰのピーク、ＡＭＰのピーク、図１５ＢのＡＤＰのピーク、ＡＭＰのピークのシンメトリー係数（１０％）を表１２に示す。シンメトリー係数は、ピークの対称性の度合いを示す係数である。１に近いほどピークの対称性が良い。クロマトグラムでは、ピークは対称性が良い方が分析に用いる場合に好ましい。

[0158] [表12]

実施例	クロマトグラム	機能性被膜10の有無	ADPのシンメトリー係数(10%)	AMPのシンメトリー係数(10%)
実施例6	図15 (a)	有	1.16	1.07
実施例7	図15 (b)	無	1.30	1.12

[0159] 図１５Ａ、図１５Ｂいずれも、ＡＤＰとＡＭＰのピークは、ＡＤＰとＡＭＰ

の定性、定量のためには十分な形状が保たれていた。一方で、図１５ＢのＡＤＰのピークのシンメトリー係数（１０％）が１．３０、ＡＭＰのピークのシンメトリー係数（１０％）が１．１２であったのに対し、図１５ＡのＡＤＰのピークのシンメトリー係数（１０％）が１．１６、ＡＭＰのピークのシンメトリー係数（１０％）が１．０７であった。ＡＤＰのピーク、ＡＭＰのピークいずれも、実施例７で酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１を作製した液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを用いて作製したカラムよりも、実施例６で酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１、機能性被膜１０を作製した液体クロマトグラフィー用カラムハードウェアを用いて作製したカラムの方が、対称性の良いピークが得られた。

実施例 8

[0160] 実施例８として、基材１３をＳＵＳ３１６製のチューブ（内径２．１ｍｍ、外径３．１８ｍｍ、長さ１５ｃｍ）とし、ＳＵＳ３１６製のチューブ全体の表面に保護膜１００として酸化被膜１２とシリコン酸化膜１１を作製した。

１：ＳＵＳ３１６製のチューブに酸化被膜１２を作製した。

ＳＵＳ３１６製のチューブを真空チャンバーに入れ０．０５ｋＰａ　ａｂｓに減圧し、３００℃に加熱した。原料ガスとして、濃度３０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガスを１Ｌ入れ、０．５分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．１ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0161] ２：シリコン酸化膜１１を作製した。

１の工程に続いて、酸化被膜１２を作製済みのチューブを真空チャンバー中で２９０℃に加熱した。原料ガスとして、１．５ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスと濃度３０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガス０．１７Ｌを同時に入れ、１分間反応させた。その後、上記操作により圧力が上がった真空チャンバーを０．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。

[0162] 続いて、０．５ｋＰａ　ａｂｓの真空チャンバーに、原料ガスとして、１．５ｇのジメチルジエトキシシランを窒素ガスで希釈したガスと濃度３０ｇ/ｍ^{3}のオゾンガス０．１７Ｌを、同時に入れ、１分間反応させた。その後、真空

チャンバーを０．５ｋＰａ　ａｂｓまで減圧した。この工程を２９回繰り返し、シリコン酸化膜１１を作製した。

[0163] 実施例８で保護膜１００（酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１）を作製したチューブを切断し、チューブの内表面を、オージェ電子分光装置（ＡＥＳ）で元素測定を行った。

[0164] 図１６に、実施例８で保護膜１００を作製したチューブの内表面をオージェ電子分光法により測定した各元素の分布を示す。

[0165] 図１６では、シリコン酸化膜１１の表面側から基材１３に向かって、深さ方向の酸素（Ｏ）、シリコン（Ｓｉ）、炭素（Ｃ）、鉄（Ｆｅ）、クロム（Ｃｒ）、及びニッケル（Ｎｉ）の測定により、各元素の含有量を測定した。

[0166] 各元素の分布から、横軸の０．０ｍｉｎ～７．５ｍｉｎがシリコン酸化膜１１であり、横軸の７．５ｍｉｎが第二界面１５であり、横軸の７．５ｍｉｎ～１０．０ｍｉｎが酸化被膜１２であり、横軸の１０．０ｍｉｎが第一界面１４であり、横軸の１０．０ｍｉｎ～１７．２５ｍｉｎが基材１３即ちＳＵＳ３１６である。

[0167] 即ち、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、基材１３由来の金属元素（鉄、クロム、ニッケル）の含有量が第一界面１４を起点として減少傾向を示しており、かつ、第一界面１４の酸素の含有量よりも酸化被膜１２内の酸素の含有量が多いことを示している。

詳しくは、鉄については、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、単調に減少し、一旦横ばいもしくは微増となり、その後再び単調に減少している。クロムについては、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、第一界面１４の値の１２０％以内の範囲で部分的に増加し、その後単調に減少し、その後部分的な増加、減少、増加を伴って第二界面１５に達している。ニッケルについては、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、単調に減少し、その後部分的な微増、ほぼ横ばいとなって第二界面１５に達している。

[0168] 更には、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、酸素の含有量が増加傾向を示している。酸素は、第一界面１４から急激に増加し、その後、緩やかに増加している。酸素の含有量は、酸化被膜１２内の領域において第一界面１４側、３分の１付近で、急激に変化している。つまり、酸素の濃度の増加の傾きは、第一界面１４からは大きく（急に）、その後、小さく（緩やかに）なる。その変化点は、第一界面側４分の１～３分の１付近である。

[0169] また、酸化被膜１２内の領域において、第二界面１５からの距離の増加に伴い、シリコン酸化膜１１由来の非金属元素（酸素、シリコン、炭素）の含有量が減少傾向を示している。

詳しくは、炭素については、酸化被膜１２内の領域において、第二界面１５からの距離の増加に伴い、単調に減少し、部分的に増加、減少の末第一界面１４に達している。シリコンについては、酸化被膜１２内の領域において、第二界面１５からの距離の増加に伴い、部分的に微増又は減少勾配を変えつつ、第一界面１４に達している。酸素については、酸化被膜１２内の領域において、第二界面１５からの距離の増加に伴い、第二界面１５の値の１２０％以内の範囲で部分的に増加し、その後部分的に微増又は減少勾配を変えつつ、第一界面１４に達している。

[0170] また、図１６及び上記の結果から、以下が示されている。

酸化被膜１２は、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、基材１３由来の１重量％以上のすべての金属元素の含有量が、第一界面１４を起点として減少傾向を示している。

[0171] また、酸化被膜１２は、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、基材１３由来の１重量％以上のすべての金属元素の含有量が、第一界面１４を起点として減少傾向を示し、第一界面１４での金属元素の含有量の５０％以下まで減少する傾向を示している。

[0172] また、酸化被膜１２は、酸化被膜１２内の領域において、第一界面１４からの距離の増加に伴い、基材１３由来の１重量％以上のすべての金属元素の含

有量が、第一界面１４を起点として減少傾向を示し、第一界面１４での含有量の１０％以下まで減少する傾向を示している。

また、酸化被膜１２は、均一な膜ではなく、酸化被膜１２内の領域において、基材１３由来の１重量％以上のすべての金属元素の酸化物の酸素の含有量が、第一界面１４を起点として増加傾向を示している。

[0173] また、酸化被膜１２は、酸化被膜１２内の領域において、第二界面１５からの距離の増加に伴い、シリコン酸化膜由来の１重量％以上のすべての非金属元素の含有量が第二界面１５を起点として減少傾向を示している。

なお、条件に依存するが、オージェ電子分光装置（ＡＥＳ）では、少なくとも１重量％以上の金属元素は、測定が可能である。

[0174] ＜全体として＞

上記では、基材１３としてＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌを使用したが、基材１３の材質が他の金属でも、同様の構造の保護膜を作製出来、同様の効果がある。

特に、基材１３の材質が鉄、クロム、ニッケルを含むオーステナイト系ＳＵＳでは、同様の構造の保護膜を作製出来、同様の効果がある。また、基材１３の材質がクロムを含むマルテンサイト系ＳＵＳ、クロムを含むフェライト系ＳＵＳにおいても、同様の構造の保護膜を作製出来、同様の効果がある。

尚、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎは、周期律表第４周期で隣接する元素であり、これらの内一種以上が、金属製の基材１３に１重量％以上含まれる場合は同様の構造の保護膜を作製出来、同様の効果がある。

実施例で、酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１の作製条件が異なる場合があるが、基材１３の材質、形状（板状、筒状、寸法）に応じて、酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１の作製条件を変えているだけであり、それぞれ作製された酸化被膜１２、シリコン酸化膜１１の構造は同様であり、同様の効果がある。

産業上の利用可能性

[0175] 本実施の形態の保護膜によれば、金属製の各種基材を化学的に保護できる。本実施形態の保護膜は、各種クロマトグラフィーで用いる分離カラムのカラムハードウェアや、各種クロマトグラフの配管用の管、金型、金型に冷却水を通す管、熱交換機の管、熱交換機のフィン、廃液管またはそれらに使用される金属部品などを保護できる。

符号の説明

[0176] １０　機能性被膜

１１　シリコン酸化膜

１２　酸化被膜

１３　基材

１４　第一界面

１５　第二界面

２１　アモルファスシリコン膜

２２　酸化被膜

２３　基材

２４　第一界面

２５　第二界面

１００　保護膜

２００　保護膜

３００　管

請求の範囲

[請求項1] 金属製の基材を保護する保護膜であり、

前記保護膜は、

前記基材上に作製され、前記基材由来の金属元素を含む酸化被膜を含み、

前記基材と前記酸化被膜との界面を第一界面としたときに、前記酸化被膜内の領域において、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示すこと、かつ、前記第一界面の酸素の含有量よりも、前記酸化被膜内の酸素の含有量が多いことを特徴とする保護膜。

[請求項2] 前記酸化被膜内の領域において、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の１重量％以上のすべての前記金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示すことを特徴とする、請求項１に記載の保護膜。

[請求項3] 前記酸化被膜内の領域において、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の１重量％以上のすべての前記金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示し、前記第一界面での前記金属元素の含有量の５０％以下まで減少することを特徴とする、請求項２に記載の保護膜。

[請求項4] 前記第一界面の酸素の含有量よりも、前記酸化被膜内の酸素の含有量が多いことは、前記第一界面からの距離の増加に伴い、酸素の含有量が前記第一界面を起点として増加傾向を示すことを特徴とする、請求項１に記載の保護膜。

[請求項5] 前記第一界面からの距離の増加に伴い、酸素の含有量が前記第一界面を起点として増加傾向を示すことは、前記基材由来の１重量％以上のすべての前記金属元素の酸化物の酸素の含有量が前記第一界面を起点として増加傾向を示すことを特徴とする、請求項４に記載の保護膜。

[請求項6] 前記基材由来の金属元素は、クロム、鉄、ニッケルのうちいずれか１

種以上を含むことを特徴とする、請求項４に記載の保護膜。

[請求項7] 前記酸化被膜の厚さが５ｎｍ以上であることを特徴とする、請求項６に記載の保護膜。

[請求項8] 前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記基材由来の金属元素の含有量が前記第一界面を起点として減少傾向を示し、かつ、前記第一界面からの距離の増加に伴い、前記酸素の含有量が前記第一界面を起点として増加傾向を示す前記酸化被膜内の領域は、前記第一界面からの距離が５ｎｍ以上であることを特徴とする、請求項７に記載の保護膜。

[請求項9] 前記酸化被膜上にシリコン酸化膜が作製されたことを特徴とする、請求項８に記載の保護膜。

[請求項10] 前記シリコン酸化膜と前記酸化被膜との界面を第二界面としたときに、前記酸化被膜内の領域において、前記第二界面からの距離の増加に伴い、前記シリコン酸化膜由来の非金属元素の含有量が前記第二界面を起点として減少傾向を示すことを特徴とする、請求項９に記載の保護膜。

[請求項11] 前記酸化被膜内の領域において、前記第二界面からの距離の増加に伴い、前記シリコン酸化膜由来の１重量％以上のすべての非金属元素の含有量が前記第二界面を起点として減少傾向を示すことを特徴とする、請求項１０に記載の保護膜。

[請求項12] 前記シリコン酸化膜由来の非金属元素は、シリコンを含むことを特徴とする、請求項１０に記載の保護膜。

[請求項13] 前記シリコン酸化膜中の炭素は３５ａｔｏｍｉｃ％以上４５ａｔｏｍｉｃ％以下であることを特徴とする、請求項１２に記載の保護膜。

[請求項14] 前記シリコン酸化膜の表面には、前記シリコン酸化膜の原料由来の、Ｓｉ原子に直接共有結合したアルキル基の一部が残っていることを特徴とする、請求項１３に記載の保護膜。

[請求項15] 前記シリコン酸化膜の厚さが１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であるこ

とを特徴とする、請求項１４に記載の保護膜。

[請求項16] 前記シリコン酸化膜の厚さが４０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることを特徴とする、請求項１５に記載の保護膜。

[請求項17] 前記シリコン酸化膜上に機能性被膜が作製されたことを特徴とする、請求項１６に記載の保護膜。

[請求項18] 前記機能性被膜は、前記シリコン酸化膜のＳｉＯ$_2$表面のシラノール基がアルキルシリル化されて作製された膜で構成されていることを特徴とする、請求項１７に記載の保護膜。

[請求項19] 硫酸２５％水溶液に浸した場合の腐食度が、１．０ｇ／ｍ^2／日以下であることを特徴とする、請求項１から１６のうちいずれか１項に記載の保護膜。

[請求項20] 超純水との静的接触角が１００°以上であることを特徴とする、請求項９から１６のうちいずれか１項に記載の保護膜。

[請求項21] ヘキサデカンとの静的接触角が３９°以上であることを特徴とする、請求項９から１６のうちいずれか１項に記載の保護膜。

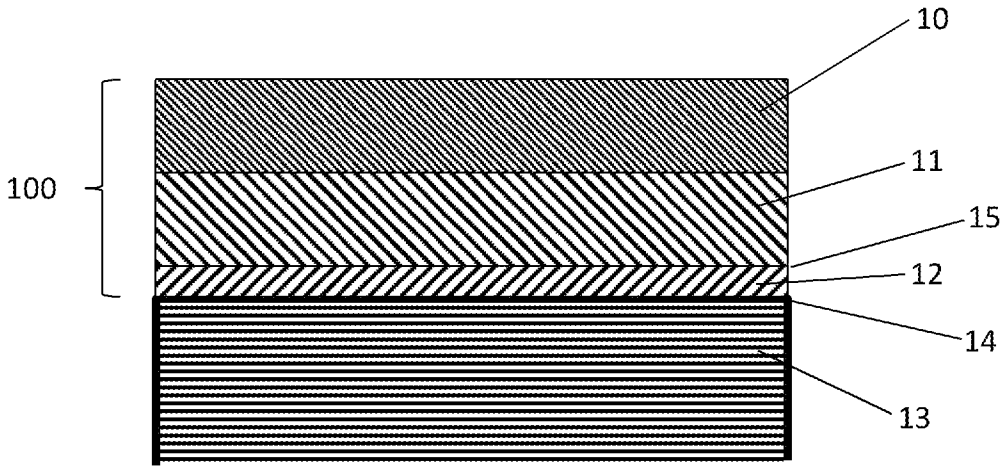
[請求項22] １８０°テープ剥離試験における剥離力が１．８３Ｎ／２５ｍｍ以下であることを特徴とする、請求項９から１６のうちいずれか１項に記載の保護膜。

[請求項23] １８０°テープ剥離試験における剥離力が、ポリテトラフルオロエチレンでの１８０°テープ剥離試験における剥離力に比べて０．４１４倍以下であることを特徴とする、請求項９から１６のうちいずれか１項に記載の保護膜。

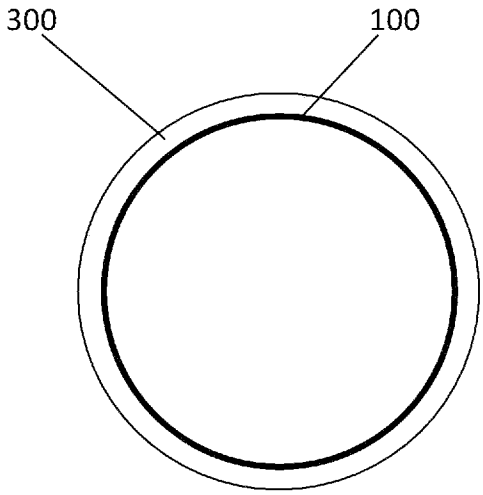
[請求項24] 金属性の基材を真空チャンバーに入れて減圧し、前記基材を加熱し、前記真空チャンバーに酸素及び／又はオゾンを入れ、前記基材表面に酸化被膜を作製する酸化被膜作製工程と、前記酸化被膜が作製された基材を真空チャンバーに入れて減圧し、前記基材を加熱し、原料ガスと、酸素及び／又はオゾンを入れ、前記酸化被膜上にシリコン酸化膜を作製するシリコン酸化膜作製工程と、を含む保護膜の製造方法。

［請求項25］　さらに、前記シリコン酸化膜を除去する除去工程を含む請求項２４に記載の保護膜の製造方法。

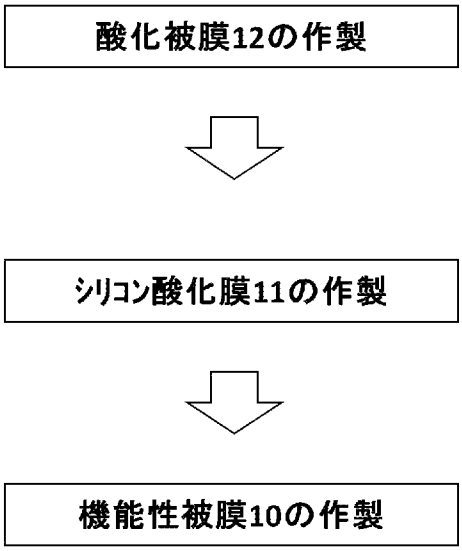
[図1A]



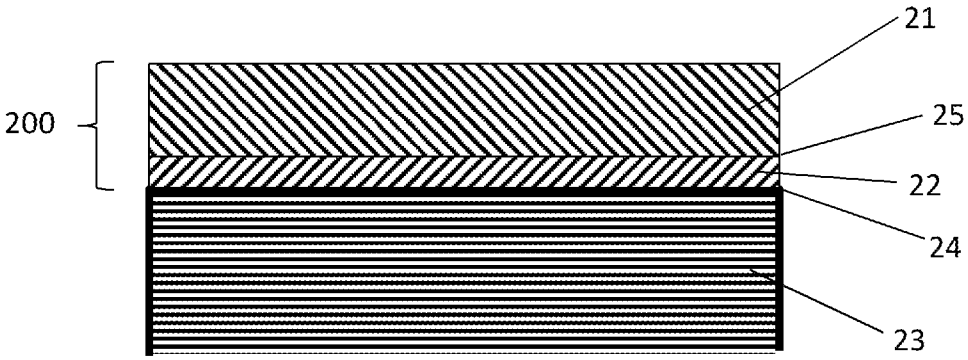
[図1B]



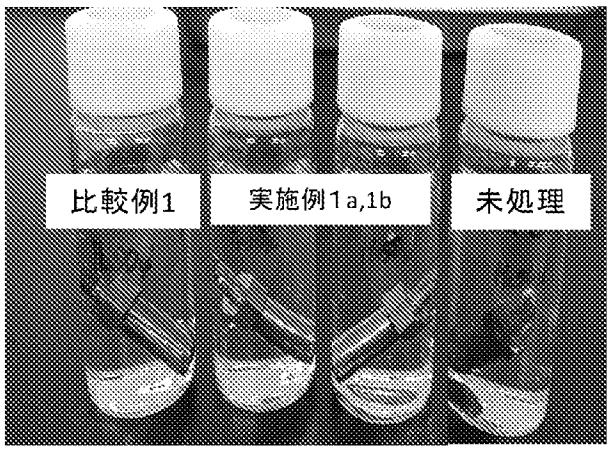
[図2]



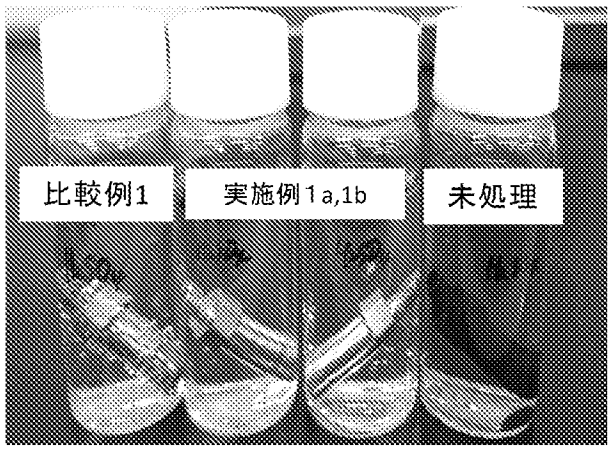
[図3]



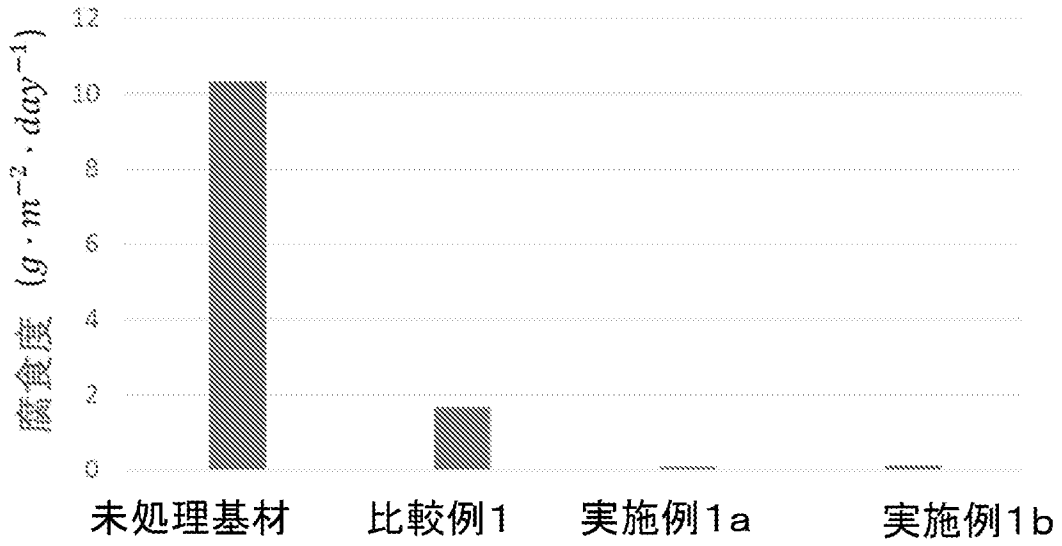
[図4A]



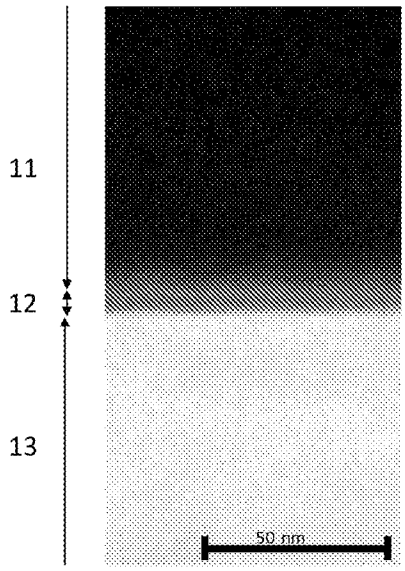
[図4B]



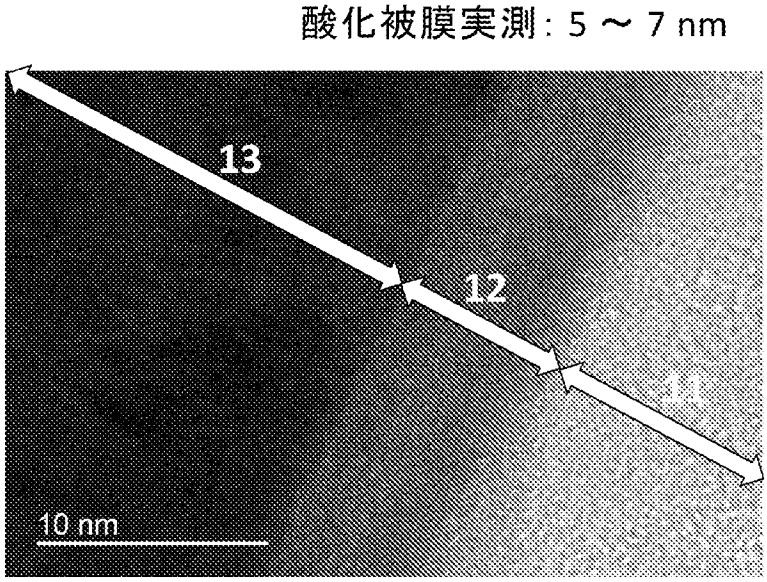
[図4C]



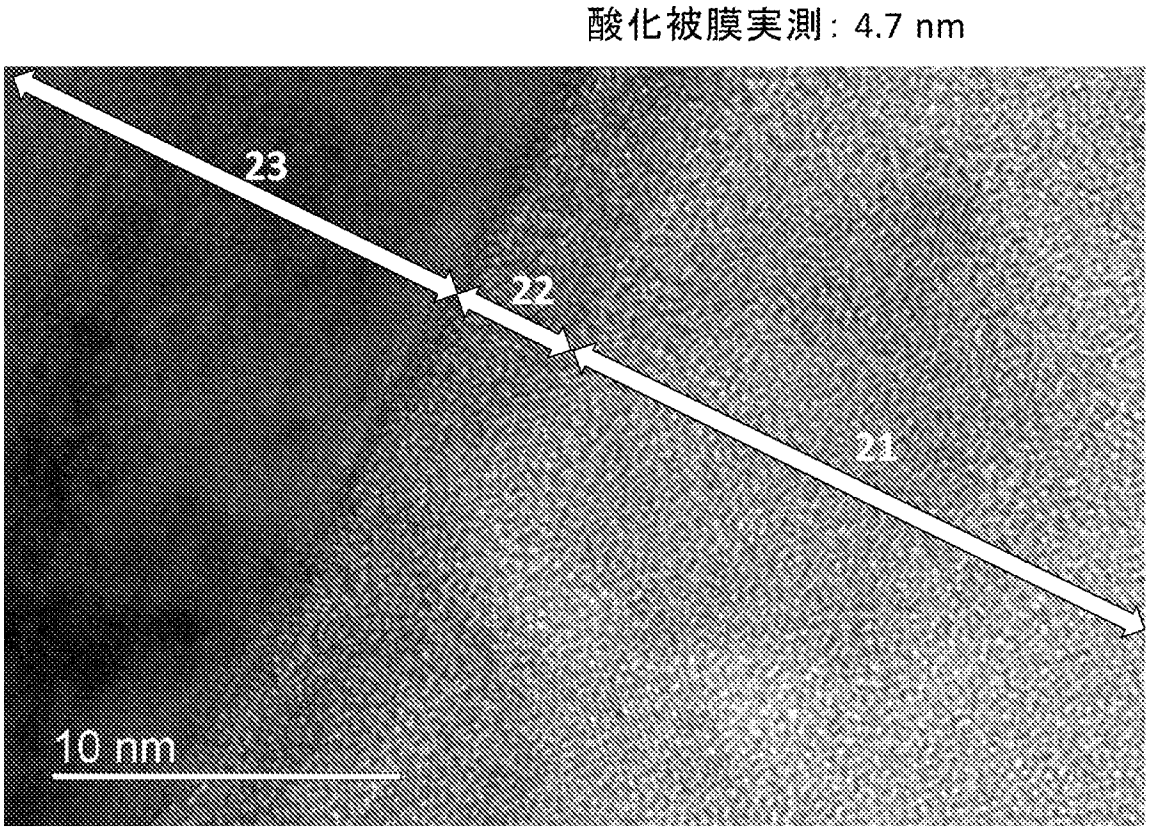
[図5A]



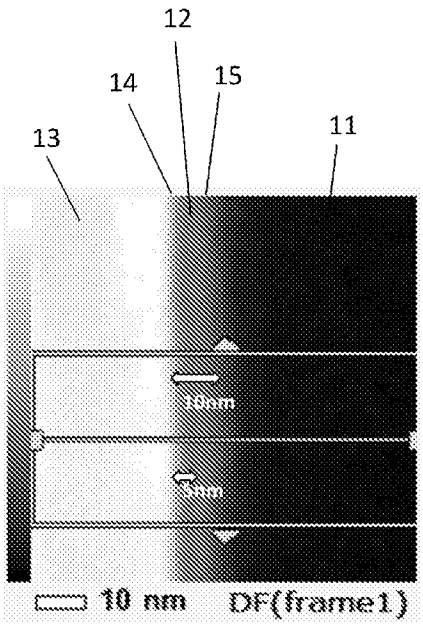
[図5B]



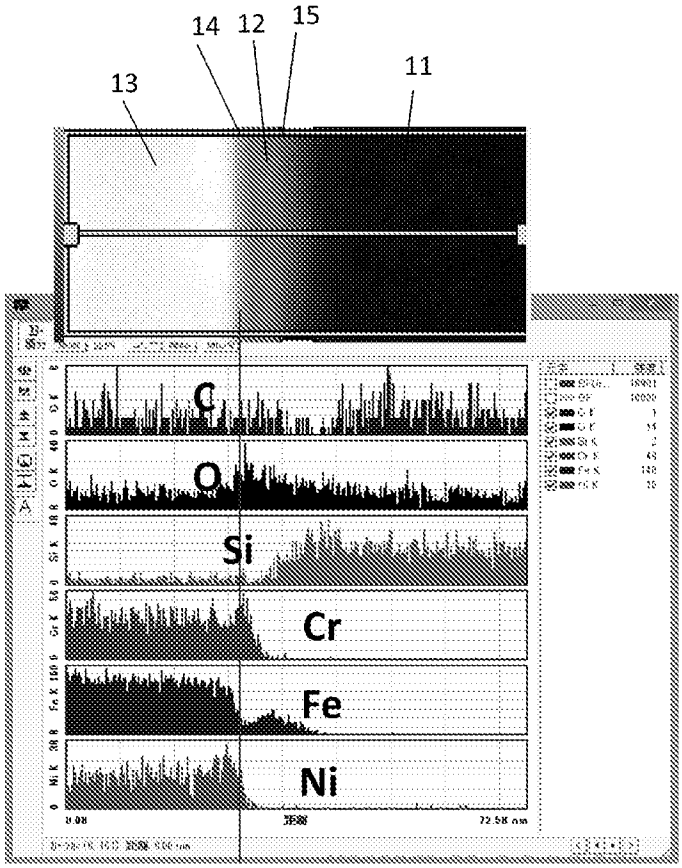
[図5C]



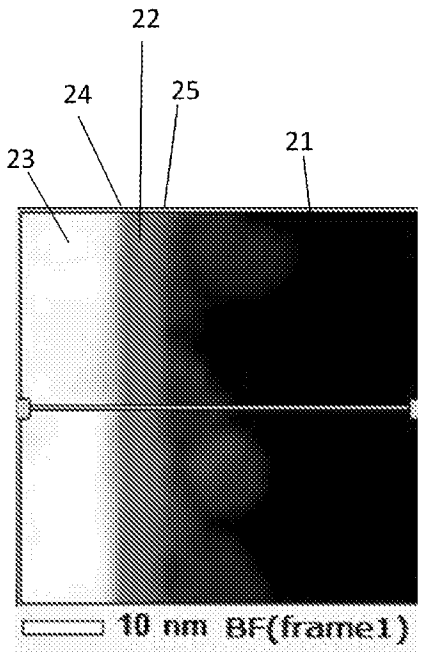
[図6A]



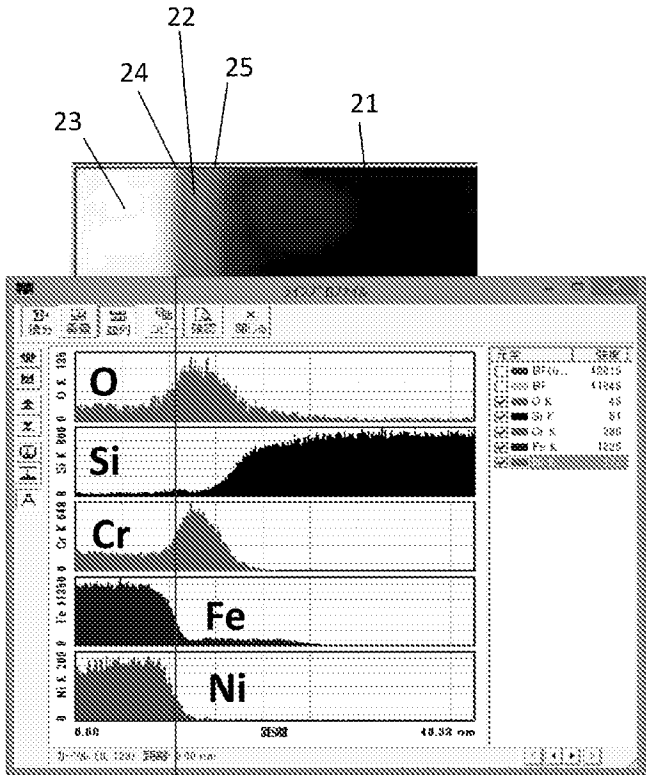
[図6B]



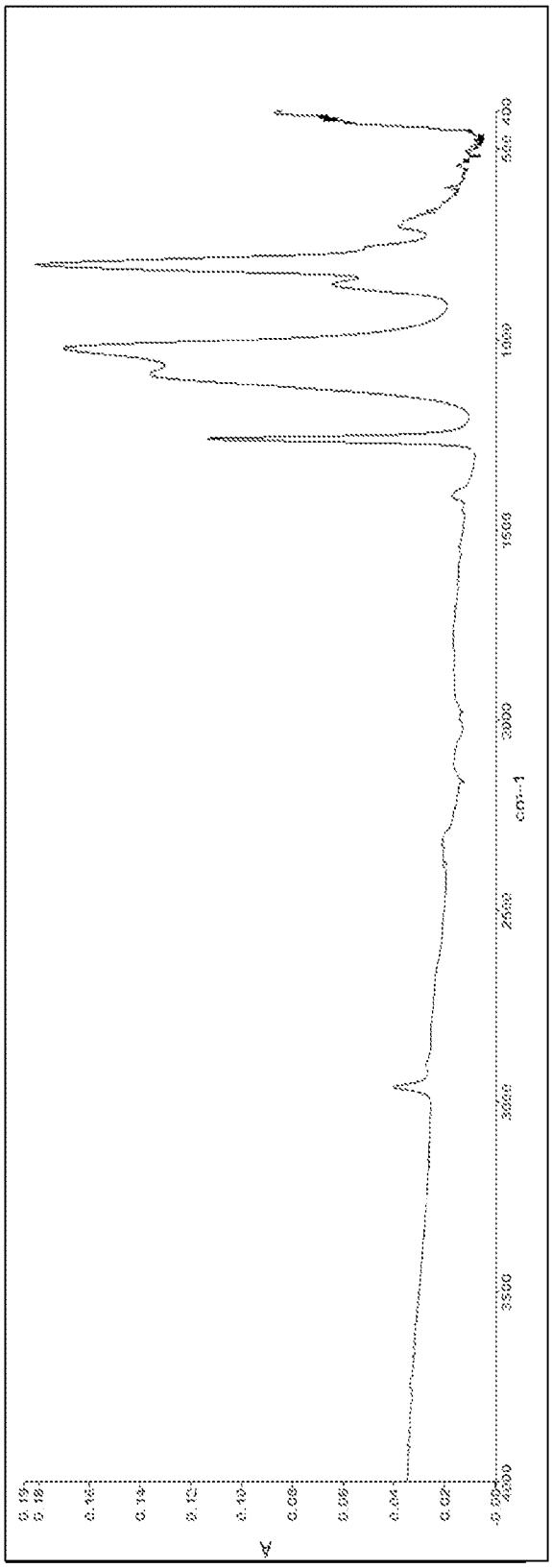
[図6C]



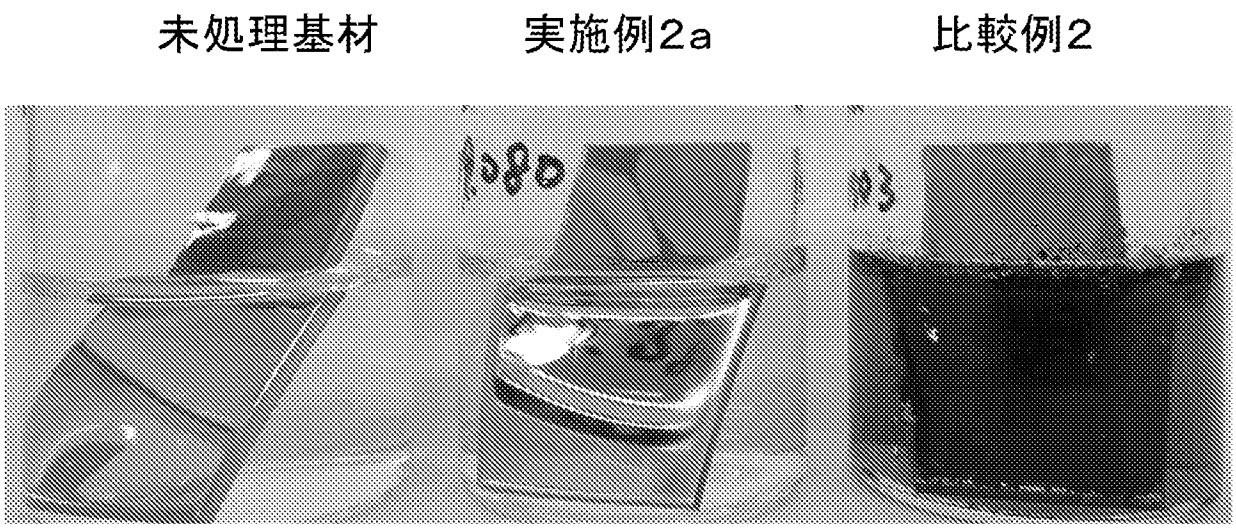
[図6D]



[図7]

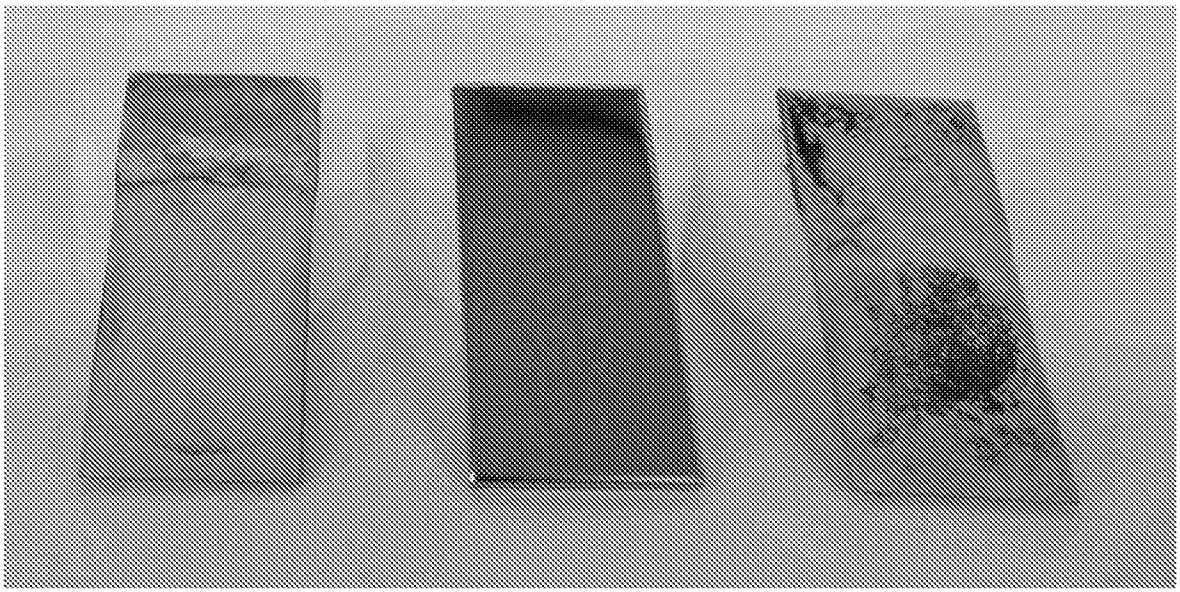


[図8A]

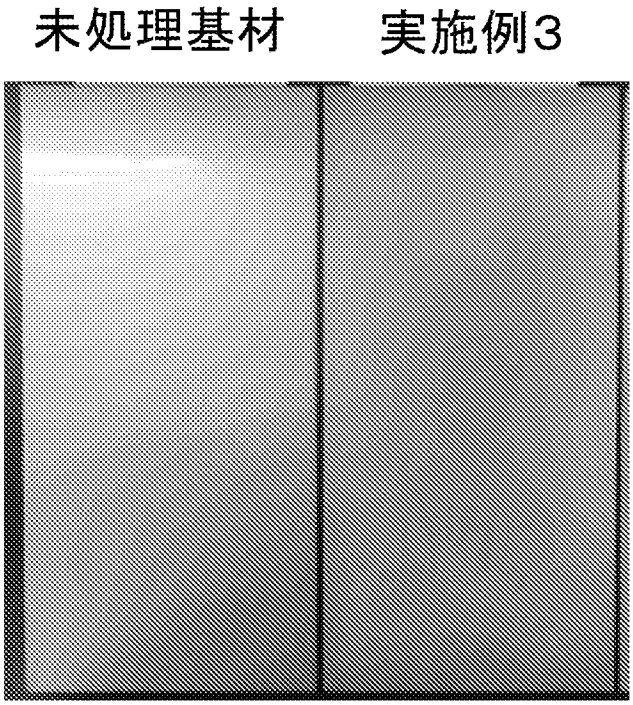


[図8B]

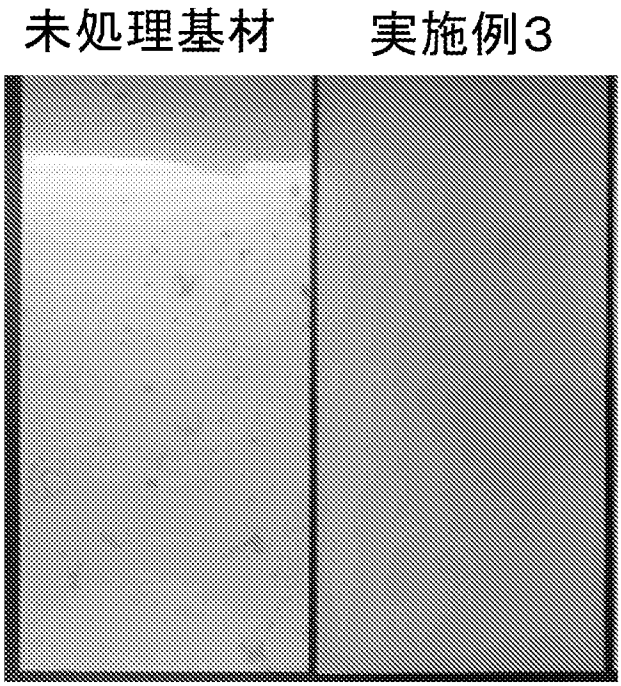
未処理基材　　実施例2a　　比較例2



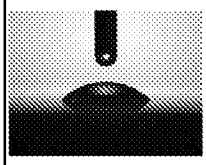
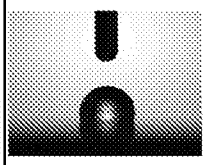
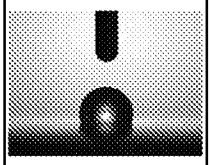
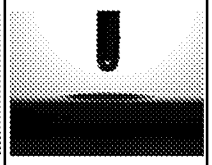
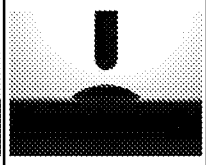
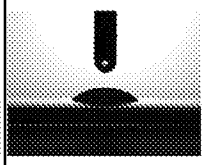
[図9A]



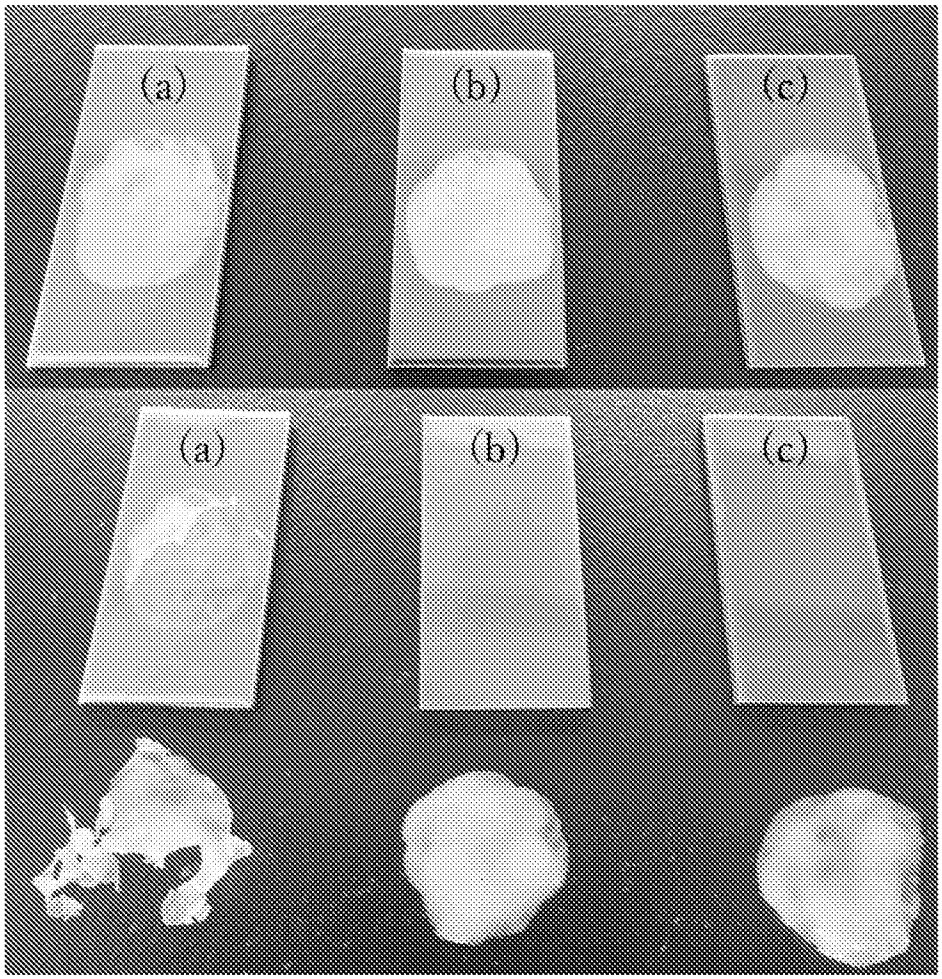
[図9B]



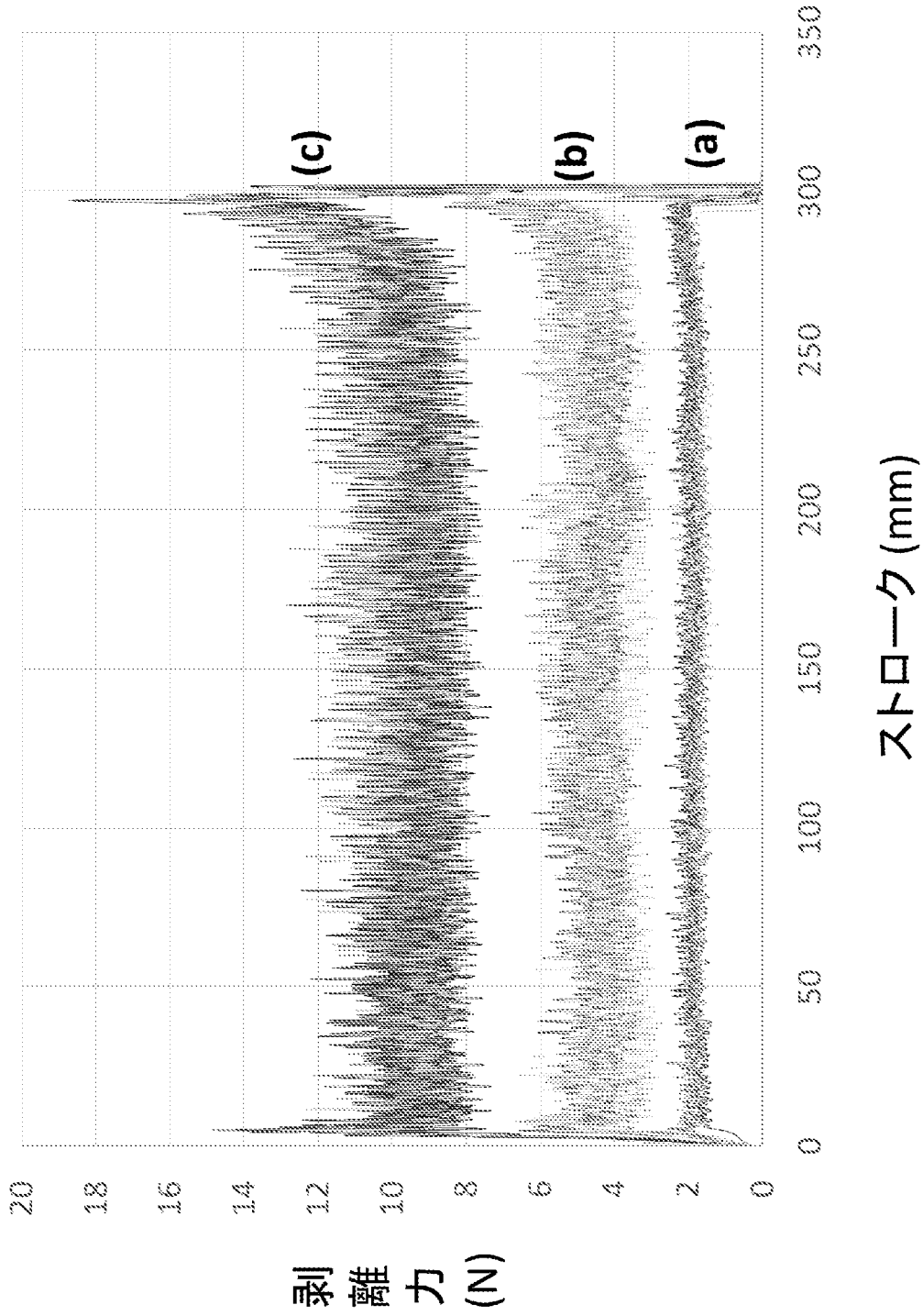
[図10]

超純水 (2 μL, n=3)			ヘキサデカン (5 μL, n=3)		
未処理基材	実施例3	PTFE	未処理基材	実施例3	PTFE
46°	105°	109°	9°	39°	40°
					

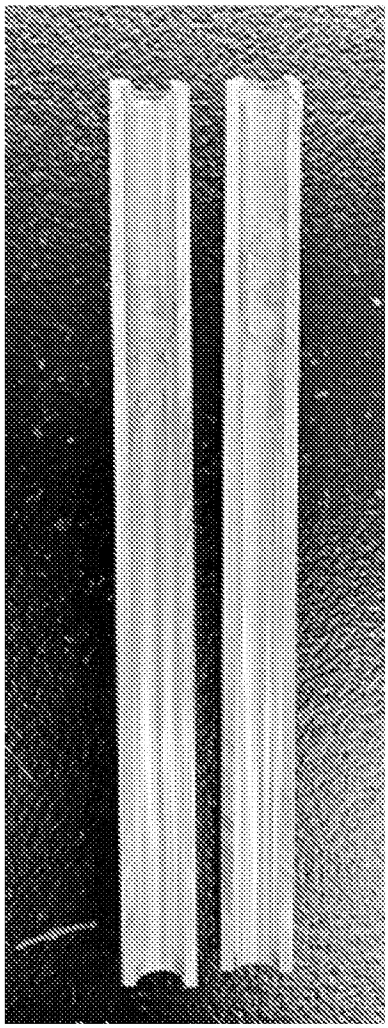
[図11]



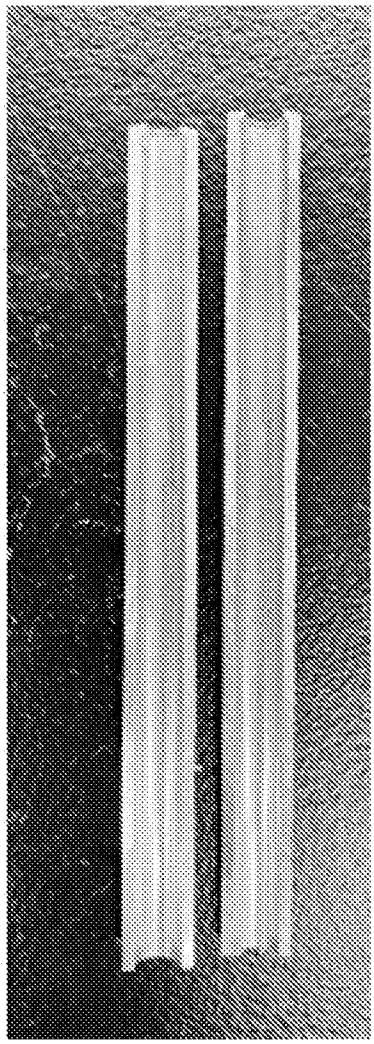
[図12]


剥離力 (N)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
ストローク (mm)
0
50
100
150
200
250
300
350
(a)
(b)
(c)

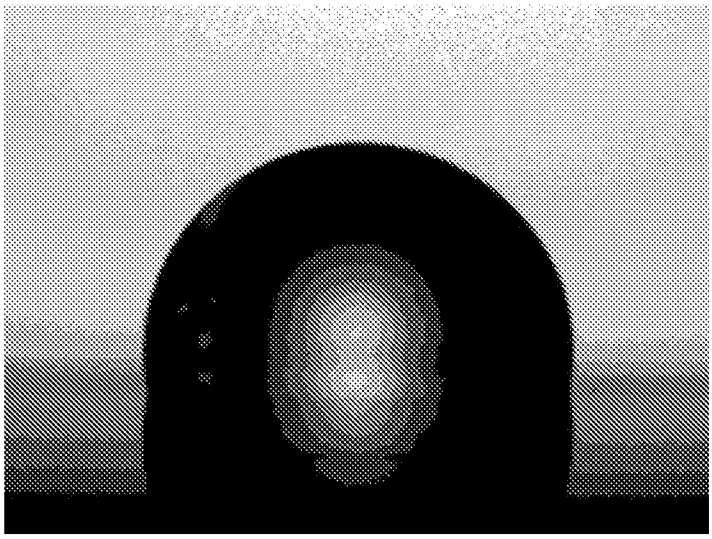
[図13A]



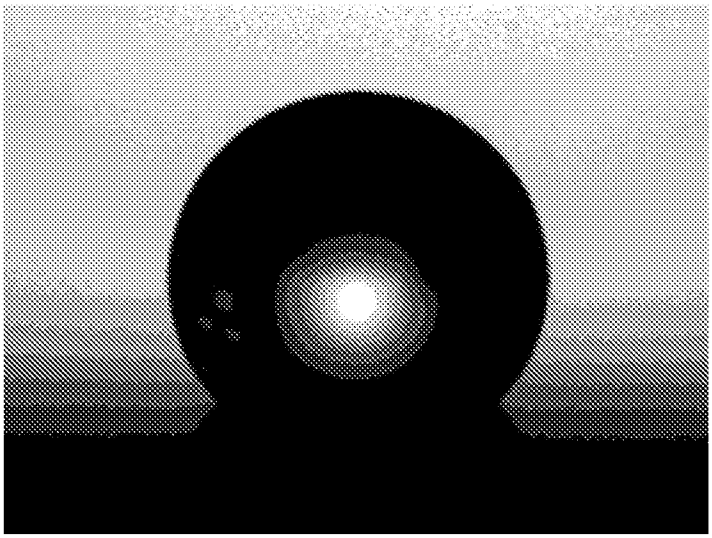
[図13B]



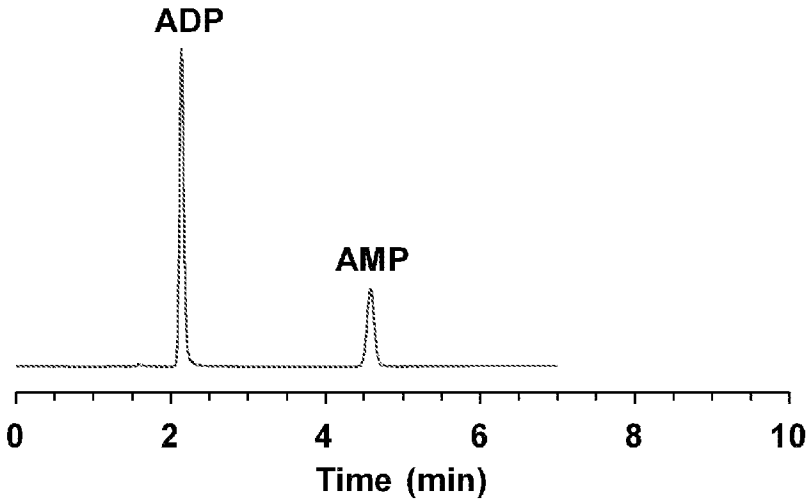
[図14A]



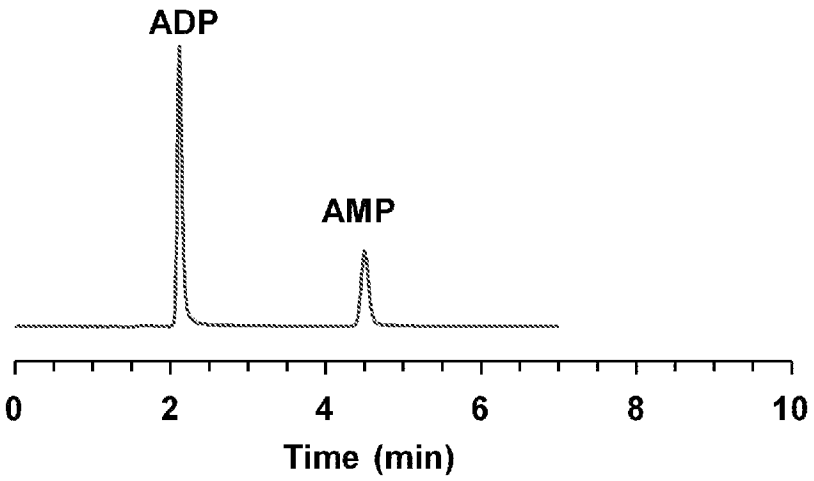
[図14B]



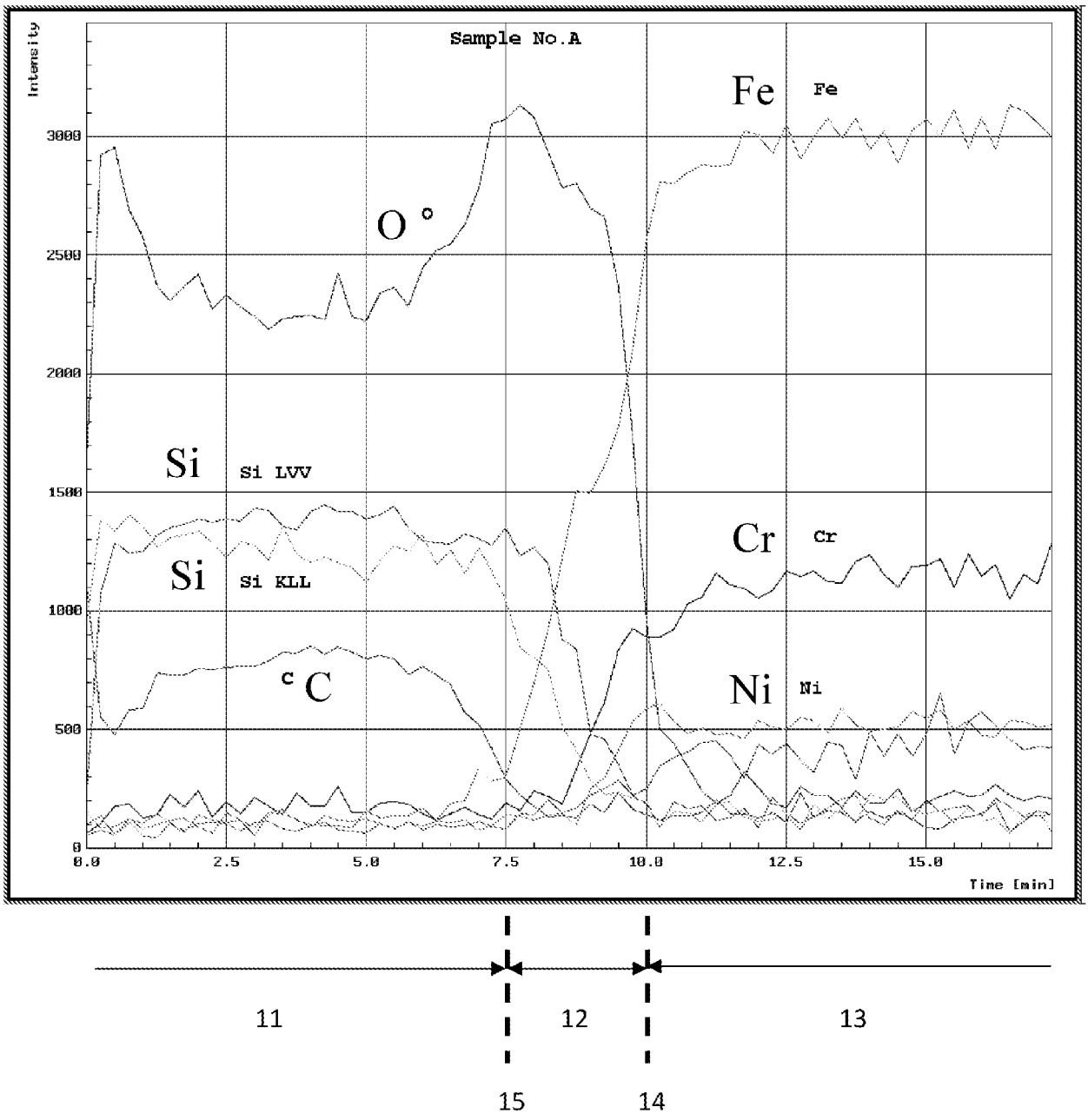
[図15A]



[図15B]



[図16]


Sample No.A
Intensity
Fe
Fe
O
Si
Si LVV
Si
Si KLL
Cr
Cr
C
Ni
Ni
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
Time [min]
11
12
13
15
14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/002949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/42(2006.01)i; ***C23C 28/04***(2006.01)i
FI: C23C16/42; C23C28/04

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)

C23C16/42; C23C28/04

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 2016-46533 A (SILCOTEK CORP.) 04 April 2016 (2016-04-04) paragraphs [0007]-[0010]	1-4, 6-17
Y		5, 20, 21, 24
A		18, 19, 22, 23, 25
Y	JP 2019-206740 A (DENSO CORPORATION) 05 December 2019 (2019-12-05) paragraphs [0017]-[0101]	5, 24
Y	JP 2010-507022 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04 March 2010 (2010-03-04) paragraphs [0023]-[0170]	20, 21

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 April 2024	**16 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/002949

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-46533 A	04 April 2016	US 2013/0244025 A1 paragraphs [0039]-[0098] WO 2011/056550 A1 CN 105390371 A KR 10-2016-0028358 A	
JP 2019-206740 A	05 December 2019	(Family: none)	
JP 2010-507022 A	04 March 2010	US 2010/0316868 A1 paragraphs [0037]-[0196] KR 10-2009-0081403 A CN 101528975 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/002949

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C 16/42(2006.01)i; C23C 28/04(2006.01)i
FI: C23C16/42; C23C28/04

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））

C23C16/42; C23C28/04

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 2016-46533 A (シルコテック コーポレーション) 04.04.2016 (2016-04-04) [0007]-[0010]	1-4,6-17
Y		5,20,21,24
A		18,19,22,23,25
Y	JP 2019-206740 A (株式会社デンソー) 05.12.2019 (2019-12-05) [0017]-[0101]	5,24
Y	JP 2010-507022 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 04.03.2010 (2010-03-04) [0023]-[0170]	20,21

☐ 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	国際調査報告の発送日
01.04.2024	16.04.2024

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）

今井　淳一 4G 9055

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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/JP2024/002949

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-46533 A	04.04.2016	US 2013/0244025 A1 [0039]-[0098] WO 2011/056550 A1 CN 105390371 A KR 10-2016-0028358 A	
JP 2019-206740 A	05.12.2019	（ファミリーなし）	
JP 2010-507022 A	04.03.2010	US 2010/0316868 A1 [0037]-[0196] KR 10-2009-0081403 A CN 101528975 A	