



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202503084 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：113124367 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C23C8/22 (2006.01) C23C8/26 (2006.01)
C23C8/32 (2006.01) C21D1/773 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/29 日本 2023-107244
2023/09/01 日本 2023-141902

(71)申請人：日商三井金屬鑛業股份有限公司 (日本) MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.
(JP)
日本
日商國友熱工股份有限公司 (日本) KUNITOMO NEKKOU CO. LTD. (JP)
日本

(72)發明人：原周平 HARA, SYUHEI (JP)；近藤晃弘 KONDO, AKIHIRO (JP)；荷方惣一朗
NIKATA, SOICHIRO (JP)；坪田輝一 TSUBOTA, TERUKAZU (JP)；上島泰嗣
UEJIMA, YASUTSUGU (JP)

(74)代理人：陳豫宛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：27 共 90 頁

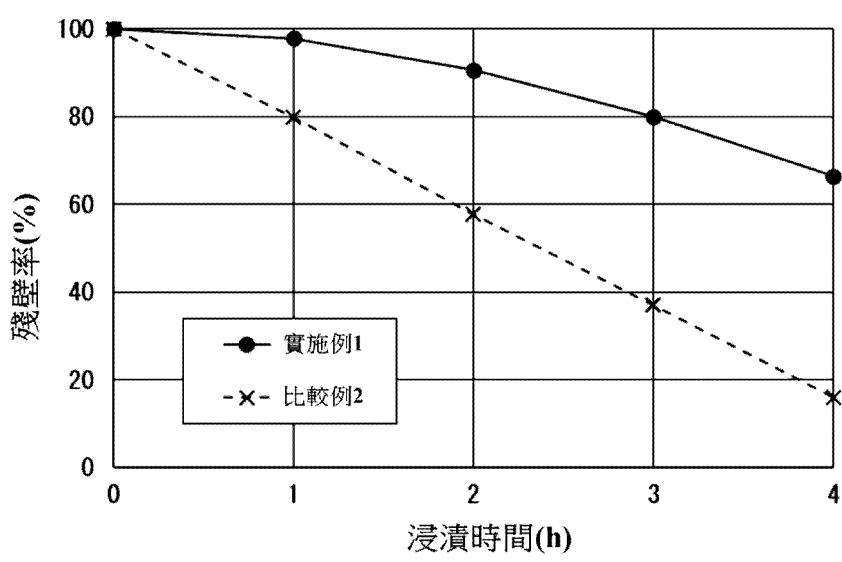
(54)名稱
被膜結構體之製造方法及被膜結構體

(57)摘要

本發明的被膜結構體之製造方法係一種在基材上具有金屬複合物被膜的被膜結構體的製造方法，其特徵在於，包含：在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟；及反應步驟，在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，而形成金屬複合物被膜。本發明之被膜結構體中，金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下。

The method for manufacturing the film structure of the present invention is a method for manufacturing a film structure having a metal composite film on a substrate, which is characterized in that it comprises: a step of coating or impregnating a substrate with a metal compound content; and a reaction step in which a metal composite film is formed by heating the substrate under a reduced pressure or under a vacuum in a state in which a carbon source and/or a nitrogen source is supplied to carry out at least one of a carbon-chemistry, carbon-nitrogenation, or nitrogenation reaction. In the film structure of the present invention, the D band/G band peak area ratio of the metal-carbon composite film in Raman spectroscopy is 0.5 or more than 2.0 or less.

指定代表圖：



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 被膜結構體之製造方法及被膜結構體

【英文發明名稱】 METHOD OF MANUFACTURING A FILM STRUCTURE

AND A FILM STRUCTURE

【中文】

本發明的被膜結構體之製造方法係一種在基材上具有金屬複合物被膜的被膜結構體的製造方法，其特徵在於，包含：在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟；及反應步驟，在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，而形成金屬複合物被膜。本發明之被膜結構體中，金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下。

【英文】

The method for manufacturing the film structure of the present invention is a method for manufacturing a film structure having a metal composite film on a substrate, which is characterized in that it comprises: a step of coating or impregnating a substrate with a metal compound content; and a reaction step in which a metal composite film is formed by heating the substrate under a reduced pressure or under a vacuum in a state in which a carbon source and/or a nitrogen source is supplied to carry out at least one of a carbon-chemistry, carbon-nitrogenation, or nitrogenation reaction. In the film structure of the present invention, the D band/G band peak area ratio of the metal-carbon composite film in Raman spectroscopy is 0.5 or more than 2.0 or less.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】無。

【特徵化學式】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 被膜結構體之製造方法及被膜結構體

【英文發明名稱】 METHOD OF MANUFACTURING A FILM STRUCTURE
AND A FILM STRUCTURE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種被膜結構體之製造方法及被膜結構體。

【先前技術】

【0002】

在金屬加工中，以表面層的硬化為目的，而進行滲碳法、滲碳氮化法及氮化法。

【0003】

例如，專利文獻 1 中揭示了一種方法，其係藉由使碳或氮與氫鍵結而成之硬化用氣體在真空環境下的處理爐內與鋼製工件接觸，而使該鋼製工件的表面硬化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 日本專利第 6058846 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

然而，專利文獻 1 所揭示之方法中，鋼製工件，亦即藉由滲碳法、滲碳氮化法及氮化法形成基材表面之表面層的物理及/或化學穩定性等物性，係與基材的種類、材質相依。

【0006】

本發明鑒於上述課題，而提供一種被膜結構體之製造方法，其可製造不與基材相依而可形成物理/化學上穩定的表面層，且在基材上具有均勻之金屬複合物被膜的被膜結構體；以及提供一種被膜結構體。

[解決課題之手段]**【0007】**

為了解決上述課題而完成的本發明的被膜結構體之製造方法，該被膜結構體係在基材上具有金屬複合物被膜，該被膜結構體之製造方法的特徵在於，包含：在該基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟；及反應步驟，在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將該基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，而形成金屬複合物被膜。

本發明的被膜結構體之製造方法可製造不與基材相依而可形成物理/化學上穩定的表面層，且在基材上具有均勻之金屬複合物被膜的被膜結構體。

【0008】

在本案說明書中，所謂「金屬複合物被膜」，亦可為在該被膜中，金屬元素以與其他金屬元素、半金屬元素、非金屬元素鍵結的狀態存在。又，亦可為在該被膜中，金屬元素不以與其他金屬元素、半金屬元素、非金屬元素鍵結的狀態，而以混合或分散的狀態存在。作為該金屬化合物，可列舉：金屬碳化物、金屬氮化物、金屬碳氮化物、金屬氧化物、金屬硫化物及金屬氫氧化物等，較佳為金屬碳化物、金屬氮化物、金屬碳氮化物，亦可為存在多種化合物的狀態。

【0009】

此處，藉由本發明的被膜結構體之製造方法所製造之被膜結構體，亦可為在基材上具有金屬複合物被膜者，例如，在該基材的至少一面(例如，表面)具有金屬複合物被膜者、在該基材的整個周面具有金屬複合物被膜者，再者，亦包含在該基材之一面中的一部分具有金屬複合物被膜者。

【0010】

首先，本發明的被膜結構體之製造方法中，在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟中，在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物。

【0011】

本發明的被膜結構體之製造方法中使用之基材，其特徵在於，包含選自於由碳、金屬碳化物、純金屬、合金、金屬氧化物、複合金屬氧化物所構成之群組的至少 1 種。

本發明的被膜結構體之製造方法中使用之基材只要為包含選自於由後述之碳、金屬碳化物、純金屬、合金、金屬氧化物、複合金屬氧化物所構成之群組的至少 1 種的基材即可。

【0012】

作為包含碳之基材，亦可為僅由碳所構成之基材；以碳為主成分且碳的含量為 50 質量%以上的基材；多層結構，其最外層為僅由碳所構成或以碳為主成分且碳的含量為 50 質量%以上的基材。包含碳之基材特佳為僅由碳所構成之基材。

【0013】

又，包含碳之基材的尺寸/形狀只要為能夠以後述之步驟中使用之靜置爐加熱的尺寸、形狀，則並無特別限定。具體而言，作為碳基材，可列舉：坩堝、

爐材、電極、纖維、過濾裝置、過濾器、保護管、加熱器管材、燃燒器噴嘴、耐火性工具等。

【0014】

作為包含碳之基材的碳材料，可列舉：富勒烯、奈米碳管、碳奈米纖維、石墨烯、氧化石墨烯、碳奈米角、金剛石、超金剛石(hyper diamond)、碳纖維等。

【0015】

又，該碳材料亦可僅由碳所構成，或由包含碳之其他材料所構成。再者，作為該碳材料的結構，亦可具有均勻的組織結構，或具有不均勻的組織結構。此外，作為均勻的組織結構，亦可為中空狀、多孔質。又，作為不均勻的組織結構，例如，亦可為海島狀、複層狀、中空狀、多孔質。

【0016】

再者，作為該碳材料的形狀，可為粉末狀、板狀、膜狀、纖維狀等形狀，亦可為該等之成形體，亦即混合體、複層體、壓粉體、燒結體、纖維束體、不織體、紡織品體(平紋織、斜紋織、緞紋織、方平組織)。

【0017】

該碳材料特佳為纖維狀材料，具體而言，可列舉：金屬纖維(鋼纖維等)、陶瓷纖維(金屬氧化物纖維、金屬碳化物纖維、金屬氮化物纖維、碳化矽纖維、玻璃纖維等)、高分子纖維(天然高分子纖維、多糖類纖維、纖維素纖維、人工高分子纖維、樹脂纖維、碳纖維等)。

【0018】

作為包含金屬碳化物之基材，亦可為僅由金屬碳化物所構成之基材；以金屬碳化物為主成分且金屬碳化物的含量為 50 質量%以上的基材；多層結構，其最外層為僅由金屬碳化物所構成或以金屬碳化物為主成分且金屬碳化物的含量為 50 質量%以上的基材。包含金屬碳化物之基材特佳為僅由金屬碳化物所構成

之基材。作為該基材中包含之金屬碳化物，可列舉：碳化鎢、碳化鉬、碳化鈮等金屬碳化物。

【0019】

作為包含純金屬之基材，亦可為僅由純金屬所構成之基材；以純金屬為主成分且純金屬的含量為 50 質量%以上的基材；多層結構，其最外層為僅由純金屬所構成或以純金屬為主成分且純金屬的含量為 50 質量%以上的基材。包含純金屬之基材特佳為僅由純金屬所構成之基材。作為該基材中包含之純金屬，可列舉：Ti、V、Fe、Y、Zr、Cr、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Pb 等純金屬。

【0020】

作為包含合金之基材，亦可為僅由合金所構成之基材；以合金為主成分且合金的含量為 50 質量%以上的基材；多層結構，其最外層為僅由合金所構成或以合金為主成分且合金的含量為 50 質量%以上的基材。包含合金之基材特佳為僅由合金所構成之基材。作為該基材中包含之合金，可列舉選自不鏽鋼(SUS)、鋼、黃銅、硬鋁、鈦合金、鎳合金、鋁合金、銅合金、鋅合金等包含至少 1 種金屬元素的合金。

【0021】

作為該基材的材料，具體而言，可列舉：SUS304(JIS G4305(2021))、SUS310S(JIS G4305(2005))、SUS316(JIS G4305(2015))、SUS316L(JIS G4305(2015))、Ti(JIS H 4600 TP340C)、英高鎳(SB-168UNSN06600(2019ED))等。

【0022】

作為包含金屬氧化物之基材，亦可為僅由金屬氧化物所構成之基材；以金屬氧化物為主成分且金屬氧化物的含量為 50 質量%以上的基材；多層結構，其最外層為僅由金屬氧化物所構成或以金屬氧化物為主成分且金屬氧化物的含量為 50 質量%以上的基材。包含金屬氧化物之基材特佳為僅由金屬氧化物所構成

之基材。作為該基材中包含之金屬氧化物，可列舉：氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈮、氧化鎳、二氧化矽等金屬氧化物。

【0023】

作為包含複合金屬氧化物之基材，亦可為僅由複合金屬氧化物所構成之基材；以複合金屬氧化物為主成分且複合金屬氧化物的含量為 50 質量%以上的基材；多層結構，其最外層為僅由複合金屬氧化物所構成或以複合金屬氧化物為主成分且複合金屬氧化物的含量為 50 質量%以上的基材。包含複合金屬氧化物之基材特佳為僅由複合金屬氧化物所構成之基材。作為該基材中包含之複合金屬氧化物，可列舉選自莫來石、二氧化矽-氧化鋁混合物、氧化鋁-氧化鋯混合物等包含至少 1 種金屬元素的複合金屬氧化物。

【0024】

又，基材的尺寸/形狀只要為可進行後述之碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應的尺寸、形狀，則並無特別限定，亦可為板狀、管狀、立方體狀。具體而言，作為基材，可列舉：坩堝、爐材、電極、纖維、過濾裝置、過濾器、保護管、加熱器管材、燃燒器噴嘴、耐火性工具等。

【0025】

又，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物較佳為包含選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之至少 1 種金屬元素的化合物。

作為該金屬化合物含有物，可列舉包含選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之至少 1 種金屬元素的化合物。具體而言，可列舉：包含選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之至少 1 種金屬元素的過氧錯合物金屬化合物(例如，過氧羧酸錯合物金屬化合物、過氧檸檬酸錯合物金屬化合物、過氧銨錯合物金屬化合物)、金屬氫氧化物、羧酸錯合物金屬化合物(例如，草酸銨錯合物金屬化合物)、多酸等，但並不限定於該等化合物。又，該金屬化合物含有物亦可含有選自 Ti、

Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之至少 1 種金屬元素以外的金屬元素、半金屬元素、非金屬元素。可舉例如 B、P 等。

【0026】

該金屬化合物含有物為過氧錯合物金屬化合物時，即使為不含碳之基材，亦可藉由將塗布有過氧錯合物金屬化合物之基材進行加熱，使過氧錯合物金屬化合物中包含之金屬元素與碳進行反應，而形成金屬碳化物。又，該金屬化合物含有物為羧酸錯合物金屬化合物時，同樣亦使羧酸錯合物金屬化合物中包含之金屬元素與碳進行反應，而形成金屬碳化物。

【0027】

該金屬化合物含有物的含量較佳為因應金屬元素、碳系基材的種類而進行調整，更佳為大於 0 質量%且為 40 質量%以下，再佳為 0.1 質量%以上 30 質量%以下，特佳為 0.2 質量%以上 30 質量%以下，又特佳為 0.3 質量%以上 15 質量%以下。此外，在該金屬化合物含有物中包含選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之多種金屬元素時，較佳係各質量分率的合計值在上述數值範圍內。

【0028】

此處，該金屬化合物含有物的含量亦可將該金屬化合物含有物視需求以稀鹽酸適度稀釋，使用 ICP 光譜分析(Agilent Technologies 公司製：AG-5110)，依據 JIS K0116：2014，測量並算出金屬換算之質量分率。

【0029】

該金屬化合物含有物的含量較佳為因應金屬元素、碳系基材的種類而進行調整，在金屬換算下，更佳為大於 0 質量%且為 35 質量%以下，再佳為 0.03 質量%以上 25 質量%以下，特佳為 0.06 質量%以上 25 質量%以下，又特佳為 0.1 質量%以上 15 質量%以下。此外，在該金屬化合物含有物中包含選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之多種金屬元素時，較佳係各金屬換算之質量分率的

合計值在上述數值範圍內。此外，在本說明書中，所謂金屬換算，Ti 則意為 Ti 換算，Nb 則意為 Nb 換算，Mo 則意為 Mo 換算，Hf 則意為 Hf 換算，Ta 則意為 Ta 換算，W 則意為 W 換算，Zr 則意為 Zr 換算，Si 則意為 Si 換算。

【0030】

再者，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物更佳為包含選自 Nb、Hf、Ta 之至少 1 種金屬元素的化合物。

作為該金屬化合物含有物，可列舉包含選自 Nb、Hf、Ta 之至少 1 種金屬元素的化合物。具體而言，可列舉包含選自 Nb、Hf、Ta 之至少 1 種金屬元素的過氧錯合物金屬化合物(例如，過氧羧酸錯合物金屬化合物、過氧檸檬酸錯合物金屬化合物、過氧鉍錯合物金屬化合物)、金屬氫氧化物、羧酸錯合物金屬化合物(例如，草酸鉍錯合物金屬化合物)、多酸等，但並不限定於該等化合物。

【0031】

又，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物亦可包含樹脂。

若該金屬化合物含有物包含樹脂，則樹脂與金屬化合物均勻地相溶，而發揮附著於基材的作用，藉此對於基材的成膜性、密合性提升，從此點來看為較佳。

【0032】

作為該金屬化合物含有物中包含之樹脂，可列舉：聚烯烴系化合物、聚乙炔系化合物等。

【0033】

又，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物亦可包含碳材料。

若該金屬化合物含有物包含碳材料，則碳材料成為碳化時的碳成分，而碳化提升，從此點來看為較佳。

【0034】

再者，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物亦可為溶液、溶膠或凝膠。所謂該金屬化合物含有物，只要含有金屬化合物即可，更具體而言，只要藉由施加剪應力而液化即可。亦即，該金屬化合物含有物只要包含在常態下為液狀、溶膠狀、凝膠狀、半固狀者，而可塗布於基材上即可。又，若本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物為溶液，則可輕易地塗布於基材上而更佳。再者，所謂凝膠，可視為利用 25℃中的旋轉圓筒法而得之黏度為 200mPa·s 以上。

【0035】

又，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物，其特徵在於，在波長 500nm～700nm 區域的透光率的最大值為 70%T 以上，且在動態光散射法中的該金屬化合物含有物中的粒子的粒徑(D50)為 3000nm 以下。

從分散度高，液中成分的均勻性優異，且經時穩定性的觀點來看，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物較佳係在波長 500nm～700nm 區域的透光率的最大值為 70%T 以上，且在動態光散射法中的該金屬化合物含有物中的粒子的粒徑(D50)為 3000nm 以下。

【0036】

從分散度高，液中成分的均勻性優異的觀點來看，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物在波長 500nm～700nm 區域的透光率的最大值較佳為 70%T 以上。在該波長 500nm～700nm 區域的透光率的最大值更佳為 72%T 以上，再佳為 74%T 以上，特佳為 76%T 以上，又特佳為 78%T 以上，更特佳為 80%T 以上。在該波長 500nm～700nm 區域的透光率亦可為 80%T。此外，

由於測量誤差等，透光率的測量值可能大於 100%T，但理論上限值為 100%T，因此該測量值大於 100%T 時，則視為 100%T。

【0037】

此處，在波長 500nm～700nm 區域的透光率係對於本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物，依照以下透光率測量條件，使用光譜儀進行測量。

【0038】

=透光率測量條件=

- 測量裝置：紫外/可見/近紅外光譜儀 UH4150 型(Hitachi High-Tech Science Corporation 製)

- 測量模式：波長掃描
- 資料模式：%T(穿透)
- 測量波長範圍：200nm～2000nm
- 掃描速度：600nm/min
- 取樣間隔：2nm

【0039】

另一方面，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物包含 Si 化合物時，在波長 500nm～700nm 區域的透光率係藉由將調整為室溫(25℃)的包含 Si 化合物之金屬化合物含有物 3g 置入測量槽(光徑長度 1cm)，依照以下透光率測量條件(包含 Si)，依據 JIS K 0115，2004「吸收光譜分析方法通則」，測量紫外-可見光吸收光譜(UV-Vis 吸收光譜)而求得。

【0040】

=透光率測量條件(包含 Si)=

- 測量裝置：U-2900 型光譜儀(Hitachi High-Tech Corporation 製)

- 測量模式：波長掃描
- 資料模式：%T(穿透)
- 測量波長範圍：200nm～1000nm
- 掃描速度：200nm/min
- 取樣間隔：1nm
- 槽長度：10mm
- 測量槽：粒徑用拋棄式方形槽(大塚電子股份有限公司製)

【0041】

又，從經時穩定性的觀點來看，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物中的粒子的粒徑(D50)較佳為 3000nm 以下，更佳為 2000nm 以下，亦可為 1000nm 以下、500nm 以下、400nm 以下、300nm 以下。另一方面，該粒徑(D50)較佳為 0.1nm 以上，更佳為 0.5nm 以上，再佳為 0.7nm 以上，特佳為 1nm 以上。典型上，該粒徑(D50)為 0.6nm 以上 200nm 以下。

【0042】

此處，動態光散射法係藉由對懸浮溶液等溶液照射雷射光等光，測量來自於進行布朗運動之粒子群的光散射強度，從其強度的時間變動求出粒徑與分布的方法。具體而言，粒度分布之評價方法係使用仄他電位/粒徑/分子量測量系統(大塚電子股份有限公司製：ELSZ-2000ZS)，依據 JIS Z 8828：2019「粒徑分析-動態光散射法」而實施。又，將視需求以純水稀釋成 1000 倍而成者作為測量試樣，在測量之前，為了將該測量試樣中的灰塵等去除，而以孔徑 11 μ m 之過濾器將該測量試樣進行過濾，並以超音波清洗機(AS ONE 公司製：VS-100III)實施 3 分鐘的超音波處理。再者，該測量試樣的液體溫度已調整為 25℃。此外，該粒徑(D50)係指中位直徑(D50)，其係表示累積分布曲線的 50%累積值的粒徑。

【0043】

又，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物的 pH 大於 7，且作為溶劑，可列舉：水、醇、酮、酯等，亦可將 2 種以上的溶劑混合，較佳為包含水。

從溶解性良好的觀點來看，該金屬化合物含有物的 pH 較佳為大於 7。又，該金屬化合物含有物的 pH 更佳為 7.5 以上，再佳為 8.0 以上。該金屬化合物含有物的 pH 可為 8.5 以上，亦可為 9.0 以上，亦可為 9.5 以上，亦可為 10.0 以上，亦可為 10.5 以上，亦可為 11.0 以上。另一方面，該金屬化合物含有物的 pH 較佳為 13.5 以下，更佳為 13.0 以下，再佳為 12.5 以下。再者，從減輕環境負擔的觀點來看，該金屬化合物含有物較佳為包含水作為溶劑。

【0044】

此處，本發明的被膜結構體之製造方法中使用之金屬化合物含有物的 pH 的測量，係將 pH 計(HORIBA 製：玻璃電極式氫離子濃度指示器 D-51)的電極(HORIBA 製：標準 ToupH 電極 9615S-10D)浸漬於該金屬化合物含有物，確認液體溫度穩定在 25°C 後實施。

【0045】

然後，本發明的被膜結構體之製造方法中，在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟中，在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物。

【0046】

在基材上塗布金屬化合物含有物的方法，具體而言，可列舉：噴塗、噴墨、定量塗布(dispenser)、噴嘴塗布、狹縫塗布、模塗、輥塗、旋塗、刮刀塗布、刀塗、線棒塗布、網版印刷、毛刷塗布等。

【0047】

在基材上浸漬金屬化合物含有物的方法，係藉由使基材浸漬於裝滿金屬化合物含有物之容器內，而使基材含浸金屬化合物含有物。又，該步驟中的浸漬

時間較佳為 6 分鐘以上 1 小時以下，更佳為 12 分鐘以上 54 分鐘以下。此外，在基材上浸漬金屬化合物含有物的步驟可在室溫下進行，又，亦可進行加熱，之後冷卻至室溫。

【0048】

又，本發明的被膜結構體之製造方法的浸漬之步驟，若在減壓下或真空下，使金屬化合物含有物浸漬於基材，則易於使基材含浸金屬化合物含有物，而可縮短該步驟中的浸漬時間，從此點來看為較佳。

【0049】

具體而言，將裝滿浸漬有基材之金屬化合物含有物的容器置入減壓裝置內，並設為減壓下或真空下，藉此更容易使基材含浸金屬化合物含有物。

【0050】

該減壓裝置內的真空度較佳為 0.05MPa 以下，更佳為 0.04MPa 以下，再佳為 0.03MPa 以下，特佳為 0.02MPa 以下。又，在減壓下或真空下的浸漬步驟中的浸漬時間較佳為 0.1 小時以上 0.5 小時以下，更佳為 0.2 小時以上 0.4 小時以下。

【0051】

再者，僅在基材的某一面例如表面形成金屬複合物被膜時，僅使基材的表面浸漬於金屬化合物含有物。另一方面，在基材的整個周面形成金屬複合物被膜時，使基材的整個周面浸漬於金屬化合物含有物。

【0052】

接著，本發明的被膜結構體之製造方法的反應步驟中，在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將該基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，而形成金屬複合物被膜。

【0053】

此處，碳化反應、碳氮化反應或氮化反應係包含以下多個處理的反應。

【0054】

首先，將塗布或浸漬有金屬化合物含有物之基材載置於真空滲碳氮化爐(例如，Oriental Engineering Co.,Ltd 製，型號：VCQ400)內，並設為減壓下或真空下。接著，在減壓下或真空下，以預熱溫度加熱預定的預熱時間。接著，再以均熱溫度加熱預定的均熱時間。之後，形成從外部供給碳源及/或氮源的狀態，藉由以滲碳溫度、滲碳氮溫度或滲氮溫度加熱預定的滲碳時間、滲碳氮時間或滲氮時間，而進行碳及/或氮從該金屬化合物含有物及該基材的表面侵入至內部，碳及/或氮固溶於該金屬化合物含有物及該基材中的滲碳處理、滲碳氮處理或滲氮處理。然後，在減壓下或真空下，以擴散溫度及預定的擴散時間進行使碳及/或氮擴散至該金屬化合物含有物及該基材中的擴散處理。以此方式在基材上形成金屬複合物被膜。

【0055】

又，本發明的被膜結構體之製造方法，其特徵在於，該反應步驟為碳化反應，且該碳源為包含不飽和烴與非活性成分者、或飽和烴的任一者。

本發明的被膜結構體之製造方法的反應步驟為碳化反應時，若供給至真空滲碳氮化爐內之碳源為包含不飽和烴與非活性成分者、或飽和烴的任一者，則藉由不飽和烴或飽和烴的分解所產生之氫會將所塗布之金屬化合物含有物中的氧去除，而促進金屬碳化物生成反應，從此點來看為較佳。

【0056】

作為不飽和烴，可列舉乙炔等。又，作為非活性成分，可列舉：氫、氮等。

【0057】

又，本發明的被膜結構體之製造方法，其特徵在於，該反應步驟為碳氮化反應或氮化反應，且該氮源為包含氮與非活性成分者。

本發明的被膜結構體之製造方法的反應步驟為碳氮化反應或氮化反應時，從促進金屬碳氮化物或金屬氮化物的生成反應的觀點來看，供給至真空滲碳氮化爐內之氮源較佳為包含氮與非活性成分者。此外，非活性成分如上所述。

【0058】

再者，本發明的被膜結構體之製造方法中，該反應步驟為碳氮化反應時，從容易控制碳化物生成反應或氮化物生成反應的觀點來看，供給至真空滲碳氮化爐內之碳源及氮源較佳為皆包含不飽和烴、氮化反應劑及非活性成分者、或皆包含飽和烴與氮化反應劑者的任一者。

【0059】

作為氮化反應劑，可列舉：氨、氮等。作為飽和烴，可列舉：甲烷、丙烷、丁烷等。此外，不飽和烴及非活性成分如上所述。

【0060】

從被膜的滲碳反應充分進行而被膜品質穩定的觀點來看，滲碳溫度較佳為 800°C 以上 1150°C 以下。滲碳溫度更佳為 850°C 以上 1100°C 以下，再佳為 900°C 以上 1050°C 以下。

【0061】

從可供給適合生成金屬碳化物之碳的觀點來看，滲碳時間較佳為 3 分鐘以上 2 小時以下。滲碳時間更佳為 6 分鐘以上 1 小時以下，再佳為 6 分鐘以上 15 分鐘以下。

【0062】

從被膜的滲碳氮反應充分進行而被膜品質穩定的觀點來看，滲碳氮溫度較佳為 700°C 以上 1050°C 以下。滲碳氮溫度更佳為 750°C 以上 1000°C 以下，再佳為 800°C 以上 900°C 以下。

【0063】

從可充分地供給生成金屬碳氮化物所需之碳與氮的觀點來看，滲碳氮時間較佳為 3 分鐘以上 2 小時以下。滲碳氮時間更佳為 18 分鐘以上 1 小時以下，再佳為 18 分鐘以上 30 分鐘以下。

【0064】

從被膜的滲氮反應充分進行而被膜品質穩定的觀點來看，滲氮溫度較佳為 500°C 以上 1000°C 以下。滲氮溫度更佳為 500°C 以上 900°C 以下，再佳為 750°C 以上 850°C 以下。

【0065】

從可充分地供給生成金屬氮化物所需之氮的觀點來看，滲氮時間較佳為 3 分鐘以上 2 小時以下。滲氮時間更佳為 6 分鐘以上 1 小時以下，再佳為 6 分鐘以上 15 分鐘以下。

【0066】

又，本發明的被膜結構體之製造方法，其特徵在於，該反應步驟中，加熱溫度為 500°C 以上 1150°C 以下。

從被膜的滲碳反應、滲碳氮反應或滲氮反應充分進行而被膜品質穩定的觀點來看，加熱溫度較佳為 500°C 以上 1150°C 以下。加熱溫度為上述滲碳溫度、滲碳氮溫度或滲氮溫度。

【0067】

又，本發明的被膜結構體之製造方法，其特徵在於，加熱時間為 0.05 小時以上 10 小時以下。

從可充分地供給生成金屬碳化物、生成金屬碳氮化物或生成金屬氮化物所需之碳及/或氮的觀點來看，加熱時間較佳為 0.05 小時以上 10 小時以下。加熱時間為滲碳時間、滲碳氮時間或滲氮時間。

【0068】

真空滲碳氮化爐內的真空度較佳為 1330Pa 以下，更佳為 133Pa 以下。

【0069】

藉由上述本發明的被膜結構體之製造方法，可製造具有形成於基材上之金屬複合物被膜的被膜結構體。

【0070】

又，本發明的被膜結構體之製造方法，亦可在上述本發明的被膜結構體之製造方法中，於在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟與反應步驟之間，進一步包含乾燥步驟。

【0071】

藉由將塗布或浸漬有金屬化合物含有物之基材載置於靜置爐內，並以乾燥溫度 100°C 乾燥 1 小時，可將水分等多餘的雜質去除，從此點來看為較佳。

【0072】

乾燥步驟中的乾燥溫度更佳為 110°C 以上 400°C 以下，再佳為 120°C 以上 300°C 以下，特佳為 130°C 以上 200°C 以下。

【0073】

乾燥步驟中的乾燥時間較佳為 0.2 小時以上 3 小時以下，更佳為 0.3 小時以上 2 小時以下，再佳為 0.4 小時以上 1 小時以下。

【0074】

又，本發明的被膜結構體之製造方法，亦可在上述本發明的被膜結構體之製造方法的乾燥步驟與反應步驟之間，進一步包含真空下的燒製步驟。

【0075】

藉由將經乾燥的塗布或浸漬有金屬化合物含有物之基材以燒製溫度 750°C 燒製 1 小時，可從金屬化合物去除氧，從此點來看為較佳。

【0076】

從有效率地去除氧的觀點來看，燒製溫度較佳為 750°C以上 1000°C以下。
燒製溫度更佳為 800°C以上 950°C以下，再佳為 850°C以上 900°C以下。

【0077】

從有效率地去除氧的觀點來看，燒製時間較佳為 1 小時以上 3 小時以下。燒製時間更佳為 0.5 小時以上 1.5 小時以下。

【0078】

又，本發明的被膜結構體之製造方法，其特徵在於，多次重複上述本發明的被膜結構體之製造方法中的在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟與該反應步驟。

藉由多次重複上述本發明的被膜結構體之製造方法中的在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟與該反應步驟，在基材上多次形成金屬複合物被膜，而可形成物理/化學上更穩定的金屬複合物被膜。

【0079】

又，從形成有被膜之基材的耐久性提升的觀點來看，藉由本發明的被膜結構體之製造方法所形成之金屬複合物被膜較佳為包含選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之至少 1 種金屬元素的化合物。

作為該金屬複合物被膜中包含之化合物，可列舉選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之至少 1 種金屬元素的金屬碳化物、金屬氮化物、金屬碳氮化物、金屬氧化物、金屬硫化物及金屬氫氧化物等，較佳為金屬碳化物、金屬氮化物、金屬碳氮化物，亦可為存在多種化合物的狀態。

【0080】

又，從形成有被膜之基材的耐久性進一步提升的觀點來看，藉由本發明的被膜結構體之製造方法所形成之金屬複合物被膜更佳為包含選自 Nb、Hf、Ta 之至少 1 種金屬元素的化合物。

【0081】

又，從在基材上形成有該金屬複合物被膜之被膜結構體在物理/化學上穩定的觀點來看，藉由本發明的被膜結構體之製造方法所形成之金屬複合物被膜特佳為包含選自 Ti 碳化物、Nb 碳化物、Mo 碳化物、Hf 碳化物、Ta 碳化物、W 碳化物、Zr 碳化物、Si 碳化物之至少 1 種金屬碳化物。

【0082】

此處，所謂本發明之被膜結構體在物理上穩定，意為例如對於耐熱性試驗的物理穩定性，呈現在更高溫下的熱穩定性。此外，有時亦可進一步提升對於硬度試驗、儀器化壓入試驗或刮痕試驗的物理穩定性。

【0083】

又，所謂本發明之被膜結構體在化學上穩定，意為例如對於鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、氟酸、氯化鈉、乙酸、草酸、氨水、氫氧化鈉、氫氧化鉀、水蒸氣、硫化氫氣體、氨氣、氫氣、氟氣、氯氣、氮氧化物氣體(NO_x)或硫氧化物氣體(SO_x)的化學穩定性。

【0084】

對於藉由上述本發明的被膜結構體之製造方法所製造的形成於基材上之金屬複合物被膜，可從依照下述 X 射線繞射測量條件、X 射線繞射分析條件進行 X 射線繞射測量而得之 X 射線繞射圖案的峰值確認該金屬複合物被膜中含有金屬化合物。

【0085】

=X 射線繞射測量條件=

- ・裝置：MiniFlexII(Rigaku Corporation 製)
- ・測量範圍(2 θ)：5～90°
- ・取樣寬度：0.02°

- 掃描速度：2.0°/min
- X 射線：CuK α 射線
- 電壓：30kV
- 電流：15mA
- 發散狹縫：1.25°
- 散射狹縫：1.25°
- 受光狹縫：0.3mm

【0086】

=X 射線繞射分析條件=

- 使用 Rigaku 公司製資料分析軟體 PDXL2。
- 為了使峰頂明確化，以 b-平滑曲線(b-spline)使峰值平滑化。

【0087】

再者，從不易發生膜中的裂縫、膜本身的剝離的觀點來看，藉由本發明的被膜結構體之製造方法所製造的形成於基材上之金屬複合物被膜的膜厚較佳為 500nm 以下。該金屬複合物被膜的膜厚可為 300nm 以下，亦可為 100nm 以下。因為若金屬複合物被膜中產生裂縫，則基材容易氧化而作為氧化物釋出，基材中的元素容易減少。另一方面，從可充分地保護基材的觀點來看，該金屬複合物被膜的膜厚較佳為 1nm 以上。該金屬複合物被膜的膜厚亦可為 10nm 以上。

【0088】

又，本發明之被膜結構體，該被膜結構體係在基材上具有金屬複合物被膜，其特徵在於，

該金屬複合物被膜係藉由下述方式而形成：在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將塗布或浸漬有金屬化合物含有物之基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行。

本發明之被膜結構體不與基材相依而形成物理/化學上穩定的表面層，且在基材上具有均勻的金屬複合物被膜。

【0089】

又，本發明之被膜結構體，該被膜結構體係在基材上具有金屬-碳複合物被膜，其特徵在於，該金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下。

從可形成物理/化學上穩定的表面層，且可形成均勻組成之被膜的觀點來看，本發明之被膜結構體較佳係在基材上具有金屬-碳複合物被膜，且金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下。

【0090】

本發明之被膜結構體中，該 D band/G band 峰值面積比更佳為 0.8 以上 2.0 以下，再佳為 0.8 以上 1.5 以下，特佳為 1.1 以上 1.3 以下。

【0091】

此處，拉曼光譜法係進行碳材料的化學結構、鍵結狀態之評價的光譜法。碳材料的拉曼光譜中，通常會在 $1300\text{cm}^{-1}\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 及 $1550\text{cm}^{-1}\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 觀測到峰值。結晶性高的石墨在 $1550\text{cm}^{-1}\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 觀測到單個峰值，該峰值被稱為「G band」。另一方面，隨著結晶性變低(結晶結構缺陷增加)，而在 $1300\text{cm}^{-1}\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 發現峰值，該峰值被稱為「D band」。然後，D band/G band 峰值面積比成為碳材料之結晶結構的缺陷量的指標。D band/G band 峰值面積比越小，表示碳材料之結晶結構的缺陷量越少。如此，結晶結構的缺陷量較少的碳材料在 $2400\text{cm}^{-1}\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 亦檢測出峰值，該峰值被稱為「2D band」。又，D band/G band 峰值強度比有時亦稱為 R 值。

【0092】

對於形成於基材上之金屬-碳複合物被膜，可從依照下述拉曼光譜法測量條件進行測量而得之拉曼光譜的峰值(半值寬)確認其為金屬碳化物。

【0093】

=拉曼光譜法測量條件=

- 裝置：Invia Qontor(RENISHAW K.K.製)
- 光源：532nm(RL532-08 150mW)
- 接物鏡：20 倍
- 光柵：1800mm/L
- 照射時間：5～10 秒
- 累積次數：1 次
- 狹縫寬度：65 μ m
- 雷射功率：1%
- 使用 Livetrac 功能
- 20 $\times$ 20 的四方形圖測量(X 方向、Y 方向皆為 10 μ m 間隔)

【0094】

=拉曼光譜法分析條件=

對於依照上述拉曼光譜法測量條件而得之拉曼光譜，實施 RENISHAW K.K. 製 WiRE5.5 內的基準線修正(智能多項式：次數 6)及平均光譜處理，以在所得之平均光譜中 1550 cm^{-1} ～1650 cm^{-1} 的最大值成為 1 的方式進行標準化處理。接著，使用 WaveMetrics 公司製 Igor Pro ver.8.04，對於經標準化處理之光譜，應用 multipeak Fitting 2，以拉曼光譜資料分析事例集(技術資訊協會股份有限公司)第 8 章第 4 節之表 1 的記載為參考，設定作為初始值的峰值。其峰值採用高斯分布或勞侖茲分布。然後，反復執行擬合以使表示峰值的實測值與擬合值之差量的

χ -square 盡可能變小， χ -square 大於 1.0 而收斂時，重新設定峰值而反復擬合，反復進行至 χ -square 小於 1.0 為止。

【0095】

對於藉由上述工序而得之各峰值，從峰值位置分類成 D band 與 G band，算出各頻帶之峰值面積的總和，將 D band 之峰值面積的總和除以 G band 之峰值面積的總和而得的值定義為 D band/G band 峰值面積比。

【0096】

又，本發明之被膜結構體，該被膜結構體係在基材上具有金屬-碳複合物被膜，其特徵在於，該金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下，且該 D band/G band 峰值面積比的標準偏差為 0.1 以上 0.35 以下。

從可形成物理/化學上穩定的表面層，且可形成均勻組成之被膜的觀點來看，本發明之被膜結構體較佳係在基材上具有金屬-碳複合物被膜，金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下，且該 D band/G band 峰值面積比的標準偏差為 0.1 以上 0.35 以下。

【0097】

本發明之被膜結構體中，該 D band/G band 峰值面積比更佳為 0.8 以上 2.0 以下，再佳為 0.8 以上 1.5 以下，特佳為 1.1 以上 1.3 以下。此外，該 D band/G band 峰值面積比如上所述，因此省略詳細說明。

【0098】

又，本發明之被膜結構體中，該 D band/G band 峰值面積比的標準偏差更佳為 0.2 以上 0.33 以下，再佳為 0.23 以上 0.30 以下。

【0099】

又，該 D band/G band 峰值面積比的標準偏差可根據上述 D band/G band 峰值面積比而算出。具體而言，可在由本發明之被膜結構體所構成之樣本中，從將在任意 400 處的測量處所測量之拉曼光譜依照上述拉曼光譜法分析條件所算出之 400 處的該 D band/G band 峰值面積比而算出。

【0100】

再者，從不易發生膜中的裂縫、膜本身的剝離的觀點來看，本發明之被膜結構體中，形成於基材上之金屬-碳複合物被膜的膜厚較佳為 300nm 以下。

【0101】

此外，在本說明書中，表達為「X~Y」(X、Y 為任意數字)時，若無特別說明，則包含「X 以上 Y 以下」的含義，並且亦包含「較佳為大於 X」或「較佳為小於 Y」的含義。又，表達為「X 以上」(X 為任意數字)或「Y 以下」(Y 為任意數字)時，亦包含「較佳為大於 X」或「較佳為小於 Y」的含義。

[發明之效果]

【0102】

本發明的被膜結構體之製造方法可製造不與基材相依而可形成物理/化學上穩定的表面層，且在基材上具有均勻之金屬複合物被膜的被膜結構體。

【圖式簡單說明】

【0103】

圖 1 係表示實施例 1 及比較例 2 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 2 係表示實施例 5 及比較例 5 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 3 係表示實施例 6 及比較例 6 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 4 係表示實施例 7 及比較例 7 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 5 係表示實施例 8 及比較例 8 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 6 係表示實施例 9 及比較例 5 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 7 係表示實施例 10 及比較例 5 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 8 係表示實施例 11 及比較例 5 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 9 係表示實施例 12 及比較例 5 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 10 係表示實施例 13 及比較例 5 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 11 係表示實施例 14 及比較例 5 之抗蝕性試驗 1 的測量結果的圖表。

圖 12 係表示實施例 15 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 13 係表示實施例 16 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 14 係表示實施例 17 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 15 係表示實施例 18 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 16 係表示實施例 19 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 17 係表示實施例 20 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 18 係表示實施例 21 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 19 係表示實施例 22 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 20 係表示實施例 23 及比較例 10 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 21 係表示實施例 24 及比較例 10 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 22 係表示實施例 25 及比較例 10 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 23 係表示實施例 26 及比較例 10 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 24 係表示實施例 27 及比較例 9 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 25 係表示實施例 28 及比較例 11 之抗蝕性試驗 2 的測量結果的圖表。

圖 26(a)係表示實施例 2 之被膜結構體之耐熱性試驗的測量結果的圖表，(b)

係表示比較例 3 之管狀金屬系基材之耐熱性試驗的測量結果的圖表。

圖 27(a)係表示實施例 3 之被膜結構體之耐熱性試驗的測量結果的圖表，(b)係表示實施例 4 之被膜結構體之耐熱性試驗的測量結果的圖表，(c)係表示比較例 4 之管狀金屬系基材之耐熱性試驗的測量結果的圖表。

【實施方式】

【0104】

以下針對本發明之實施形態的被膜結構體，藉由以下實施例進一步說明。但是，以下實施例並不限定本發明。此外，各實施例中使用之金屬系基材的材料之 JIS 規格如上所述。

【0105】

(實施例 1)

將鉬酸化合物含有液使用刷毛塗布於金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：30mm×35mm×1.5mm)的整個表面(塗布量為 0.015g)。接著，將塗布有鉬酸化合物含有液之金屬系基材進行自然乾燥。接著，將經自然乾燥的塗布有鉬酸化合物含有液之金屬系基材載置於電爐內，以 350℃燒製 30 分鐘。燒製後，空氣冷卻至室溫。此時，在金屬系基材上形成有鉬酸化合物分散塗膜。

【0106】

空氣冷卻後，將形成有該鉬酸化合物分散塗膜之金屬系基材載置於真空滲碳氮化爐(Oriental Engineering Co.,Ltd 製，型號：VCQ400)內，在真空下，以預熱溫度 850℃加熱 60 分鐘後，以均熱時間 1020℃加熱 60 分鐘。接著，在將作為碳源的乙炔氣體(C_2H_2)供給至該真空滲碳氮化爐內的狀態下，以滲碳溫度 1020℃進行使該鉬酸化合物分散塗膜及金屬系基材滲碳的滲碳處理 35 分鐘(以下稱為「滲碳時間」)。此時，乙炔氣體(C_2H_2)的氣體壓力為 1066.576Pa。然後，在真空下，以擴散溫度 1020℃進行使滲入至該鉬酸化合物分散塗膜及金屬系基

材之碳擴散的擴散處理 75 分鐘(以下稱為「擴散時間」)。此處，將「滲碳時間」與「擴散時間」合計的時間稱為表 1 中的「滲碳處理時間」。以此方式使該鉬酸化合物分散塗膜中的鉬進行碳化反應。

【0107】

然後，獲得實施例 1 之被膜結構體。

【0108】

實施例 1 中使用之鉬酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0109】

使三井金屬礦業公司製氫氧化鉬 137.9g(Ta_2O_5 濃度 66 質量%)溶解於 55 質量%氫氟酸水溶液 120g，並添加 849mL 的離子交換水，藉此獲得氟化鉬水溶液(Ta_2O_5 濃度 8.2 質量%)。

【0110】

於該氟化鉬水溶液 1,000g 中添加過氧化氫水 27.5g(H_2O_2 濃度 35 質量%)($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ta}$ 莫耳比=0.76)，並攪拌 5 分鐘，藉此獲得鉬化合物水溶液。

【0111】

將該鉬化合物水溶液 1,000g 以少於 10 分鐘的時間添加至氨水(NH_3 濃度 25 質量%)6.82L 中(NH_3/Ta 莫耳比=245， NH_3/HF 莫耳比=30.7)，獲得反應液(pH11)。該反應液為鉬酸化合物水合物之漿液，換言之為含鉬之沉澱物的漿液。

【0112】

接著，使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至游離之氟化物離子量成為 100mg/L 以下為止，獲得經去除該氟化物離子的含鉬之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0113】

再者，將經去除該氟化物離子的含鉬之沉澱物以純水稀釋而獲得含鉬之沉澱漿液。將該含鉬之沉澱漿液的一部分於 110°C 乾燥 24 小時後，於 1,000°C 燒製 4 小時，藉此生成 Ta_2O_5 ，從其重量算出含鉬之沉澱漿液中包含之 Ta_2O_5 濃度。

【0114】

然後，以使最終混合物的鉬濃度在 Ta_2O_5 換算下為 5 質量%且 Ta_2O_5 /有機氮化物的重量比為 1.0 的方式，將以純水稀釋後的含鉬之沉澱漿液、作為有機氮化物的 5 質量%之二甲胺及純水混合，藉此獲得實施例 1 中使用之鉬酸化合物含有液。實施例 1 中使用之鉬酸化合物含有液的 pH 為 12.0。

【0115】

(實施例 2)

實施例 2 中，將鉬酸化合物含有液使用刷毛塗布在對於熔化爐中的熱電偶溫度感測器[K 型]的 SUS 製保護管(SUS304)(管徑×長度尺寸×厚度尺寸： $\phi 25\text{mm} \times 300\text{mm} \times 1.0\text{mm}$)的表面(塗布量為 0.1439g)。接著，將塗布有鉬酸化合物含有液之 SUS 製保護管進行自然乾燥。接著，將經自然乾燥的塗布有鉬酸化合物含有液之 SUS 製保護管載置於電爐內，以 350°C 燒製 30 分鐘。燒製後，空氣冷卻至室溫。此時，在 SUS 製保護管的表面上形成有鉬酸化合物分散塗膜。

【0116】

空氣冷卻後，將形成有該鉬酸化合物分散塗膜之 SUS 製保護管載置於真空滲碳氮化爐(Oriental Engineering Co.,Ltd 製，型號：VCQ400)內，在真空下，以預熱溫度 850°C 加熱 60 分鐘後，以均熱時間 1020°C 加熱 60 分鐘。接著，在將作為碳源的乙炔氣體(C_2H_2)供給至該真空滲碳氮化爐內的狀態下，以滲碳溫度 1020°C 進行使該鉬酸化合物分散塗膜及 SUS 製保護管滲碳的滲碳處理 35 分

鐘。此時，乙炔氣體(C_2H_2)的氣體壓力為 1066.576Pa。然後，在真空下，以擴散溫度 1020°C 進行使滲入至該鉬酸化合物分散塗膜及 SUS 製保護管之碳擴散的擴散處理 75 分鐘。以此方式使該鉬酸化合物分散塗膜中的鉬進行碳化反應，藉此進行碳化反應。

【0117】

然後，獲得實施例 2 之被膜結構體。此外，實施例 2 中使用之鉬酸化合物含有液係以與實施例 1 中使用之鉬酸化合物含有液相同的方式獲得。

【0118】

(實施例 3)

實施例 3 中，基材為對於熔化爐中的熱電偶溫度感測器[K 型]的 SUS 製保護管(SUS316)(管徑×長度尺寸×厚度尺寸： $\phi 21.7\text{mm} \times 300\text{mm} \times 2.8\text{mm}$)，除此以外，實施與實施例 2 相同的製造方法，獲得實施例 3 之被膜結構體(塗布量為 0.125g)。

【0119】

(實施例 4)

實施例 4 中，(i)基材為對於熔化爐中的熱電偶溫度感測器[K 型]的 SUS 製保護管(SUS316)(管徑×長度尺寸×厚度尺寸： $\phi 21.7\text{mm} \times 300\text{mm} \times 2.8\text{mm}$)，(ii)進行 2 次滲碳處理，(iii)每次滲碳處理的滲碳處理時間為 110 分鐘，除此以外，實施與實施例 2 相同的製造方法，獲得實施例 4 之被膜結構體(塗布量為 0.125g)。

【0120】

具體而言，如上述般實施第 1 次碳化反應，對於所得的第 1 次碳化反應後之金屬系基材，與第 1 次碳化反應相同地實施第 2 次碳化反應，在第 1 次碳化

反應後之金屬系基材上形成有第 2 次鉬酸化合物分散塗膜。亦即，實施例 4 中，進行 2 次滲碳處理。

【0121】

(實施例 5)

實施例 5 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)滲碳溫度為 1070°C，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 5 之被膜結構體(塗布量為 0.016g)。

【0122】

(實施例 6)

實施例 6 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)滲碳溫度為 1070°C，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 6 之被膜結構體(塗布量為 0.016g)。

【0123】

(實施例 7)

實施例 7 中，(i)基材為金屬系基材(英高鎳：註冊商標)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)滲碳溫度為 1070°C，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 7 之被膜結構體(塗布量為 0.016g)。

【0124】

(實施例 8)

實施例 8 中，(i)基材為金屬系基材(鈦製)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)滲碳溫度為 1070°C，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 1 之被膜結構體(塗布量為 0.016g)。

【0125】

(實施例 9)

實施例 9 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鈮酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.0135g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，(iv)滲碳處理時間為 57 分鐘(滲碳時間為 18 分鐘，擴散時間為 39 分鐘)，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 9 之被膜結構體

【0126】

實施例 9 中使用之鈮酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0127】

使五氧化鈮 100g 溶解於 55 質量%氫氟酸水溶液 200g，並添加 830mL 的離子交換水，藉此獲得氟化鈮水溶液($\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 質量%)。

【0128】

將該氟化鈮水溶液 200mL 以少於 1 分鐘的時間添加至氨水(NH_3 濃度 25 質量%)1L 中($\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 莫耳比=177.9， NH_3/HF 莫耳比=12.2)，獲得反應液(pH11)。該反應液為鈮酸化合物水合物之漿液，換言之為含鈮之沉澱物的漿液。

【0129】

接著，使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至游離之氟化物離子量成為 100mg/L 以下為止，獲得經去除該氟化物離子的含鈮之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0130】

再者，將經去除該氟化物離子的含鈮之沉澱物以純水稀釋而獲得漿液。將該含鈮之沉澱漿液的一部分於 110℃乾燥 24 小時後，於 1000℃燒製 4 小時，藉此生成 Nb_2O_5 ，從其重量算出含鈮之沉澱漿液中包含之 Nb_2O_5 濃度。

【0131】

然後，對該以純水稀釋後的含鈮之沉澱漿液添加純水，添加至作為有機氮化物之 50 質量%二甲胺水溶液成為二甲胺濃度 7.2 質量%，製備成以 Nb_2O_5 固體成分濃度計成為 24.0 質量%。

將該漿液攪拌 48 小時，獲得實施例 9 中使用之鈮酸化合物含有液。實施例 9 中使用之鈮酸化合物含有液的 pH 為 11.0。

【0132】

(實施例 10)

實施例 10 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鈦酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.01g)，(iii)滲碳溫度為 1070°C，(iv)滲碳處理時間為 57 分鐘(滲碳時間為 18 分鐘，擴散時間為 39 分鐘)，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 10 之被膜結構體

【0133】

實施例 10 中使用之鈦酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0134】

將硫酸氧鈦 33.3g(TAYCA 公司製， TiO_2 濃度 33.3 質量%，硫酸濃度 51.1 質量%)加入離子交換水 66.7g，於 90°C 以上靜置 1 小時而使其溶解，獲得硫酸氧鈦水溶液(鈦濃度(TiO_2 換算)11 質量%，硫酸 17 質量%，pH1 以下)。

【0135】

花費少於 1 分鐘的時間將該硫酸氧鈦水溶液 100g 添加至 50 質量%二甲胺 100g(相對於硫酸氧鈦水溶液中的硫酸 1 莫耳為 6.4 莫耳的胺量)。之後，攪拌 15 分鐘，獲得中和反應液(pH12)。該中和反應液為鈦含有物之漿液，換言之為含鈦之沉澱物的漿液。

【0136】

接著，使用離心分離機將該中和反應液進行傾析，並清洗至上清液的硫酸成為 100mg/L 以下為止，獲得經去除硫酸的含鈦之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0137】

藉由將該含鈦之沉澱物的一部分於 1,000°C 燒製 4 小時而生成 TiO_2 ，從其質量算出含鈦之沉澱物中包含之 TiO_2 濃度。 TiO_2 濃度為 11.0 質量%。

【0138】

然後，將該含鈦之沉澱物 45g 及氫氧化四甲銨五水合物(TMAH 濃度 50 質量%)5g(相對於含鈦之沉澱物中的 Ti1 莫耳為 0.443 莫耳)混合，並以塗料振盪器進行振盪混合 24 小時，藉此獲得實施例 10 中使用之鈦酸化合物含有液。

【0139】

(實施例 11)

實施例 11 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鋇酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.02g)，(iii)滲碳溫度為 1070°C，及(iv)滲碳處理時間為 57 分鐘(滲碳時間為 18 分鐘，擴散時間為 39 分鐘)，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 11 之被膜結構體

【0140】

實施例 11 中使用之鋇酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0141】

使硫酸鋇單水合物 3.01g(0.01mol)溶解於 55 質量%硫酸水溶液 2.50g(0.014mol)，並添加離子交換水 25g 與 35 質量%過氧化氫水 2.5g(0.026mol)($\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ 莫耳比=2.6)，藉此獲得在 ZrO_2 換算下含有 4.3 質量%之鋇的硫酸鋇水溶液。

【0142】

接著，藉由將硫酸鋯水溶液總量以少於 1 分鐘的時間添加至氨水(NH_3 濃度 25 質量%)100g(1.47mol)中(NH_3/ZrO_2 莫耳比=147， $\text{NH}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 莫耳比=43)，即所謂的逆中和反應，而獲得反應液。該反應液為鋯酸化合物水合物之漿液，換言之為含鋯之沉澱物的漿液。

【0143】

使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至導電率成為 $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下為止，獲得經去除硫成分的含鋯之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0144】

再者，藉由將經去除硫成分的含鋯之沉澱物以純水稀釋，而獲得經去除硫成分的含鋯之沉澱漿液。將經去除硫成分的含鋯之沉澱漿液的一部分於 110°C 乾燥 24 小時後，於 $1,000^\circ\text{C}$ 燒製 4 小時，藉此生成 ZrO_2 ，從其重量算出經去除硫成分的含鋯之沉澱漿液中包含之 ZrO_2 濃度。

【0145】

然後，以使最終混合物的鋯濃度在 ZrO_2 換算下為 4.5 質量%且氫氧化四甲銨(TMAH)濃度為 7.2 質量%的方式，將以純水稀釋後的經去除硫成分的含鋯之沉澱漿液與 15 質量%氫氧化四甲銨(TMAH)13.7g(0.023mol)及離子交換水 28.5g 混合(TMAH/ ZrO_2 的莫耳比=2.2)，一邊將該混合物進行攪拌一邊將液體溫度維持在室溫下(25°C)並保持 1 小時，獲得實施例 11 中使用之鋯酸化合物含有液。實施例 11 中使用之鋯酸化合物含有液的 pH 為 13.7。

【0146】

(實施例 12)

實施例 12 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鋯酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表

面(塗布量為 0.014g)，(iii)滲碳溫度為 1070°C，(iv)滲碳處理時間為 57 分鐘(滲碳時間為 18 分鐘，擴散時間為 39 分鐘)，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 12 之被膜結構體

【0147】

實施例 12 中使用之鉛酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0148】

相對於氧化鉛(純度 98%，粉末，高純度科學研究所公司製)76.0g，加入 55 質量%氟酸 105.1g、純水 796.9g，使用水浴加熱至 80°C，並攪拌 24 小時，藉此使其溶解而獲得鉛化合物的氟酸溶解液。將在該鉛化合物的氟酸溶解液 60g 中加入 35 質量%過氧化氫水 2.2g 而成之鉛錯合物水溶液($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Hf}$ 莫耳比=1.0)攪拌 5 分鐘後，緩慢地添加至 25 質量%氨水 377.2g(NH_3/Hf 莫耳比=250)。之後，攪拌 5 分鐘，獲得包含氫氧化鉛之中和反應液作為析出物。

【0149】

接著，使用離心分離機將該中和反應液進行傾析，並回收析出物(包含氫氧化鉛)。將所回收之該析出物與 25 質量%氨水 200g 進行混合而使其漿液化後，再次進行傾析，並回收該析出物。將該傾析及析出物(包含氫氧化鉛)的回收步驟重複 3 次。

【0150】

然後，在所回收之析出物(包含氫氧化鉛)中加入 25 質量%TMAH31.1g 而獲得混合液。以使最終的鉛濃度在 HfO_2 換算下成為 6 質量%的方式，加入純水直至其混合液的總重量成為 77.7g 為止，將該混合液攪拌 6 小時，藉此獲得實施例 12 中使用之鉛酸化合物含有液。實施例 12 中使用之鉛酸化合物含有液的 pH 為 14.8。

【0151】

(實施例 13)

實施例 13 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鎢酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.0165g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，(iv)滲碳處理時間為 57 分鐘(滲碳時間為 18 分鐘，擴散時間為 39 分鐘)，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 13 之被膜結構體

【0152】

實施例 13 中使用之鎢酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0153】

使三氧化鎢 100g 溶解於 55 質量%硫酸水溶液 200g，並添加離子交換水，藉此獲得在 WO_3 換算下含有 100g/L 之鎢的硫酸鎢水溶液。將該硫酸鎢水溶液 200mL 以少於 1 分鐘的時間添加至氨水(NH_3 濃度 25 質量%)1L 中(NH_3/WO_3 莫耳比=170.47， $\text{NH}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 莫耳比=13.11)，獲得反應液(pH11)。該反應液為鎢酸化合物水合物之漿液，換言之為含鎢之沉澱物的漿液。

【0154】

接著，使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至導電率成為 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下為止，獲得經去除硫成分的含鎢之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0155】

再者，藉由將經去除硫成分的含鎢之沉澱物以純水稀釋，而獲得經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液。將經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液的一部分於 110℃ 乾燥 24 小時後，於 1,000℃ 燒製 4 小時，藉此生成 WO_3 ，從其重量算出經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液中包含之 WO_3 濃度。

【0156】

然後，以使最終混合物的鎢濃度在 WO_3 換算下為 10 質量%的方式，將以純水稀釋後的經去除硫成分的含鎢之沉澱漿液與 2 質量%甲胺及純水混合，一邊將該混合物進行攪拌一邊將液體溫度維持在室溫下(25°C)並保持 1 小時，獲得實施例 13 中使用之鎢酸化合物含有液。實施例 13 中使用之鎢酸化合物含有液的 pH 為 8.2。

【0157】

(實施例 14)

實施例 14 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鉬酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.017g)，(iii)滲碳溫度為 1070°C，(iv)滲碳處理時間為 57 分鐘(滲碳時間為 18 分鐘，擴散時間為 39 分鐘)，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 14 之被膜結構體

【0158】

實施例 14 中使用之鉬酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0159】

使三氧化鉬 100g 溶解於 55 質量%硫酸水溶液 200g，並添加離子交換水，藉此獲得在 MoO_3 換算下含有 100g/L 之鉬的硫酸鉬水溶液。將該硫酸鉬水溶液 200mL 以少於 1 分鐘的時間添加至氨水(NH_3 濃度 25 質量%)1L 中(NH_3/MoO_3 莫耳比=105.66， $\text{NH}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 莫耳比=65.56)，獲得反應液(pH11)。該反應液為鉬酸化合物水合物之漿液，換言之為含鉬之沉澱物的漿液。

【0160】

接著，使用離心分離機將該反應液進行傾析，並清洗至導電率成為 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下為止，獲得經去除硫成分的含鉬之沉澱物。此時，清洗液係使用氨水。

【0161】

再者，藉由將經去除硫成分的含鉬之沉澱物以純水稀釋，而獲得經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液。將經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液的一部分於 110°C 乾燥 24 小時後，於 1,000°C 燒製 4 小時，藉此生成 MoO_3 ，從其重量算出經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液中包含之 MoO_3 濃度。

【0162】

然後，以使最終混合物的鉬濃度在 MoO_3 換算下為 10 質量%的方式，將以純水稀釋後的經去除硫成分的含鉬之沉澱漿液與 2 質量%甲胺及純水混合，一邊將該混合物進行攪拌一邊將液體溫度維持在室溫下(25°C)並保持 1 小時，獲得實施例 14 中使用之鉬酸化合物含有液。實施例 14 中使用之鉬酸化合物含有液的 pH 為 9.7。

【0163】

(實施例 15)

實施例 15 之被膜結構體係藉由實施與實施例 6 相同製造方法而得。

【0164】

(實施例 16)

實施例 16 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鉬酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.0135g)，(iii)滲碳溫度為 1070°C，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 16 之被膜結構體

【0165】

實施例 16 中使用之鉬酸化合物含有液係以與實施例 9 中使用之鉬酸化合物含有液相同的方式獲得。

【0166】

(實施例 17)

實施例 17 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鈦酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.01g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 17 之被膜結構體

【0167】

實施例 17 中使用之鈦酸化合物含有液係以與實施例 10 中使用之鈦酸化合物含有液相同的方式獲得。

【0168】

(實施例 18)

實施例 18 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鉬酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.02g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 18 之被膜結構體

【0169】

實施例 18 中使用之鉬酸化合物含有液係以與實施例 11 中使用之鉬酸化合物含有液相同的方式獲得。

【0170】

(實施例 19)

實施例 19 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鉛酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.0139g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 19 之被膜結構體

【0171】

實施例 19 中使用之鉛酸化合物含有液係以與實施例 12 中使用之鉛酸化合物含有液相同的方式獲得。

【0172】

(實施例 20)

實施例 20 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鎢酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.0165g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 20 之被膜結構體

【0173】

實施例 20 中使用之鎢酸化合物含有液係以與實施例 13 中使用之鎢酸化合物相同的方式獲得。

【0174】

(實施例 21)

實施例 21 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鉬酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.0173g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 21 之被膜結構體

【0175】

實施例 21 中使用之鉬酸化合物含有液係以與實施例 14 中使用之鉬酸化合物含有液相同的方式獲得。

【0176】

(實施例 22)

實施例 22 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將矽酸化合物含有液使用刷毛塗布於該基材的整個表

面(塗布量為 0.0169g)，(iii)滲碳溫度為 1070°C，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 22 之被膜結構體

【0177】

實施例 22 中使用之矽酸化合物含有液係按以下方式獲得。

【0178】

於 100mL 燒杯中，相對於包含矽之原料物質的四乙氧基矽烷(TEOS，東京應化工業股份有限公司製)11.0g，加入酸性水溶液的乙酸(林純藥工業股份有限公司製)0.1g、工業用乙醇(SOLMIX AP-7(包含乙醇 85.5 質量%、1-丙醇 9.6 質量%、2-丙醇 4.9 質量%及水 0.2 質量%以下的混合醇溶劑)，東洋石油化學股份有限公司製)15g、純水 8g，一邊藉由攪拌子(stirrer tip)進行攪拌一邊在室溫(25°C)下混合 20 小時，藉此獲得透明析出物的乾燥之矽化合物 6g。

【0179】

接著，於所得的乾燥之矽化合物 6g 中加入 40 質量%甲胺(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.製)2.6g 及純水 8.9g，一邊藉由攪拌子進行攪拌一邊在室溫(25°C)下混合 10 小時，藉此獲得實施例 22 中使用之矽酸化合物含有液。

【0180】

(實施例 23)

實施例 23 之被膜結構體係藉由實施與實施例 5 相同的製造方法而得。

【0181】

(實施例 24)

實施例 24 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鉬酸化合物含有液與鈦酸化合物含有液的混合液使

用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.013g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 24 之被膜結構體

【0182】

實施例 24 中使用之鉬酸化合物含有液與鈦酸化合物含有液的混合液，係將以與實施例 1 中使用之鉬酸化合物含有液相同的方式而得之鉬酸化合物含有液，以及以與實施例 10 中使用之鈦酸化合物含有液相同的方式而得之鈦酸化合物含有液以質量%計成為各 50 質量%的方式調整並混合而成者。

【0183】

(實施例 25)

實施例 25 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)將鉬酸化合物含有液與錳氧化物含有液的混合液使用刷毛塗布於該基材的整個表面(塗布量為 0.016g)，(iii)滲碳溫度為 1070℃，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 25 之被膜結構體

【0184】

實施例 25 中使用之鉬酸化合物含有液與錳酸化合物含有液的混合液，係將以與實施例 1 中使用之鉬酸化合物含有液相同的方式而得之鉬酸化合物含有液，以及以與實施例 13 中使用之錳酸化合物含有液相同的方式而得之錳酸化合物含有液以質量%計成為各 50 質量%的方式調整並混合而成者。

【0185】

(實施例 26)

實施例 26 中，(i)基材為金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)滲碳溫度為 1070℃，(iii)進行 2 次滲碳處理，(iv)每次滲碳處理的滲碳處理時間為 110 分鐘，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 26 之被膜結構體(塗布量為 0.016g)。

【0186】

(實施例 27)

實施例 27 中，(i)基材為金屬系基材(SUS310S)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)滲碳溫度為 1070°C，(iii)進行 2 次滲碳處理，(iv)每次滲碳處理的滲碳處理時間為 110 分鐘，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 27 之被膜結構體(塗布量為 0.016g)。

【0187】

(實施例 28)

實施例 28 中，(i)基材為金屬系基材(英高鎳：註冊商標)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)，(ii)滲碳溫度為 1070°C，(iii)進行 2 次滲碳處理，(iv)每次滲碳處理的滲碳處理時間為 110 分鐘，除此以外，實施與實施例 1 相同的製造方法，獲得實施例 28 之被膜結構體(塗布量為 0.016g)。

【0188】

(實施例 29)

實施例 29 之被膜結構體係藉由實施與實施例 5 相同的製造方法而得。

【0189】

(比較例 1)

比較例 1 為碳系基材，具體而言為石墨擠製材料(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：50mm×50mm×3mm)。此外，比較例 1 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0190】

(比較例 2)

比較例 2 為金屬系基材，具體而言為實施例 1 中使用之金屬系基材 (SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：30mm×35mm×1.5mm)。此外，比較例 2 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0191】

(比較例 3)

比較例 3 為管狀金屬系基材，具體而言為實施例 2 中使用之對於熔化爐內中的熱電偶感測器[K 型]的 SUS 製保護管(管徑×長度尺寸×厚度尺寸：φ25mm×300mm×1.0mm)。此外，比較例 3 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0192】

(比較例 4)

比較例 4 為管狀金屬系基材，具體而言為實施例 3、4 中使用之對於熔化爐中的熱電偶溫度感測器[K 型]的 SUS 製保護管(SUS316)(管徑×長度尺寸×厚度尺寸：φ21.7mm×300mm×2.8mm)。此外，比較例 4 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0193】

(比較例 5)

比較例 5 為金屬系基材，具體而言為實施例 5、9～14、22、23 中使用之金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)。此外，比較例 5 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0194】

(比較例 6)

比較例 6 為金屬系基材，具體而言為實施例 6、15～21 中使用之金屬系基材(SUS304)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)。此外，比較例 6 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0195】

(比較例 7)

比較例 7 為金屬系基材，具體而言為實施例 7 中使用之金屬系基材(英高鎳：註冊商標)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)。此外，比較例 7 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0196】

(比較例 8)

比較例 8 為金屬系基材，具體而言為實施例 8 中使用之金屬系基材(鈦製)(縱尺寸×橫尺寸×厚度尺寸：20mm×20mm×1.0mm)。此外，比較例 8 之基材上未形成任何鉬酸化合物分散塗膜等塗膜。

【0197】

(比較例 9)

比較例 9 係以與比較例 6 相同的方式獲得。

【0198】

(比較例 10)

比較例 10 係以與比較例 5 相同的方式獲得。

【0199】

(比較例 11)

比較例 11 係以與比較例 7 相同的方式獲得。

【0200】

(比較例 12)

比較例 12 係以與比較例 5 相同的方式獲得。

【0201】

(參考例 1)

參考例 1 係按以下方式所製造之碳化鈮粉末。

【0202】

以台秤秤量三井金屬礦業公司製氧化鈮 120kg 及碳黑 22kg，並以立式混合機攪拌混合 5 分鐘，獲得混合粉末。

【0203】

將該混合粉末填充於碳製容器(2kg/支)，以每 3 小時 2 支的比例供給至電阻加熱式氫爐內，並以 1,700°C 的溫度使其燒製 14 小時，藉此進行一次碳化，獲得一次碳化物。

【0204】

將該一次碳化物填充於碳製坩堝(100kg/支)，並裝入高頻感應加熱式真空爐內，以 1,800°C 的溫度使其燒製 5 小時，藉此獲得二次碳化物。

【0205】

將在高頻感應加熱式真空爐內冷卻至室溫之二次碳化物從碳製坩堝取出，使用顎式軋碎機(jaw crusher)，粗粉碎至成為直徑 2cm 以下的塊體。

【0206】

粗粉碎後，使用氣流式粉碎機的噴射磨機，將經粗粉碎之二次碳化物進行微粉碎。用於微粉碎之噴射磨機係設定為供給速度：10kg/hr，風速：2.5m/min。

【0207】

然後，藉由採集將經微粉碎之二次碳化物藉由振動篩分級而得之篩下部分(微粒側)，而獲得參考例 1 之碳化鈮粉末。

【0208】

然後，針對實施例 1～29 之被膜結構體、比較例 1 之碳系基材、比較例 2、5～12 之金屬系基材、比較例 3、4 之管狀金屬系基材及參考例 1 之碳化鈹粉末，測量如下物性值，並實施評價試驗。以下顯示其物性值的測量方法及評價試驗的試驗方法。將實施例 1～29 之被膜結構體、比較例 1 之碳系基材、比較例 2、5～12 之金屬系基材、比較例 3、4 之管狀金屬系基材及參考例 1 之碳化鈹粉末的物性值顯示於表 1～3，將其評價試驗結果顯示於表 4～6。

【0209】

〈元素分析〉

視需求將試樣以稀鹽酸適度稀釋，使用 ICP 光譜分析(Agilent Technologies 公司製：AG-5110)，依據 JIS K0116：2014，測量金屬換算之質量分率。

【0210】

〈動態光散射法〉

實施例 1～29 中使用之金屬化合物含有物的粒度分布的評價係使用灰他電位/粒徑/分子量測量系統(大塚電子股份有限公司製：ELSZ-2000)，依據 JIS Z 8828：2019「粒徑分析-動態光散射法」而實施。又，在測量之前，為了將作為測量對象之溶液中的灰塵等去除，而以孔徑 2 μ m 之過濾器將該含有物進行過濾，並以超音波清洗機(AS ONE 公司製：VS-100III)實施 28kHz、3 分鐘的超音波處理。此外，粒徑(D50)係指中位直徑(D50)，其係表示累積分布曲線的 50% 累積值的粒徑。

【0211】

〈透光率測量〉

將實施例 1～29 中使用之金屬化合物含有物 4ml 置入光徑長度 5.0mm 之石英槽，實施例 1～29 中使用之金屬化合物含有物在波長 500nm～700nm 區域中

的透光率係使用光譜儀，依照上述透光率測量條件或透光率測量條件(包含 Si)進行測量。

【0212】

〈抗蝕性試驗〉

將實施例 1~29 之被膜結構體、比較例 1 之碳系基材、比較例 2、5~12 之金屬系基材、比較例 3、4 之管狀金屬系基材及參考例 1 之碳化鈮粉末分成以下所示之 3 個試驗條件實施抗蝕性試驗。此外，表 4~6 所示之「殘壁率」係將抗蝕性試驗前的重量設為 100%，測量抗蝕性試驗後的重量亦即經過浸漬時間後的重量，由算式「(抗蝕性試驗後的重量)÷(抗蝕性試驗前的重量)×100」所算出。又，圖 1~圖 25 所示之「殘壁率」係將抗蝕性試驗前的重量設為 100%，測量浸漬時間每經過 1 小時的重量，由算式「(每經過 1 小時的重量)÷(抗蝕性試驗前的重量)×100」所算出。

【0213】

〈抗蝕性試驗 1〉

針對實施例 1、5~14 之被膜結構體及比較例 2、5~8 之金屬系基材，分別測量抗蝕性試驗 1 前的重量(以下稱為試驗 1 前重量)。將實施例 1、5~14 之被膜結構體及比較例 2、5~8 之金屬系基材分別浸於 35 質量%鹽酸 15mL，使用熱攪拌器，加熱至該鹽酸的溫度成為 60℃，以多孔板等覆蓋，並加熱 1 小時。之後，每 1 小時將浸於該鹽酸的實施例 1、5~14 之被膜結構體及比較例 2、5~8 之金屬系基材取出，以純水清洗後，將用於清洗之純水擦去，測量各抗蝕性試驗 1 後的重量(以下稱為試驗 1 後重量)。然後，已測量重量的實施例 1、5~14 之被膜結構體及比較例 2、5~8 之金屬系基材，反復進行浸於新的該鹽酸，加熱 1 小時，並測量重量的行為最多 11 次。

【0214】

〈抗蝕性試驗 2〉

針對實施例 15~28 之被膜結構體及比較例 9~11 之金屬系基材，分別測量抗蝕性試驗 2 前的重量(以下稱為試驗 2 前重量)。對於將實施例 15~28 之被膜結構體及比較例 9~11 之金屬系基材分別浸於 35 質量%鹽酸 15mL 的附蓋之培養皿，將其載置於裝有固定量之水的玻璃製密封容器內，將微量的氮流入該玻璃製密封容器內，一邊排氣一邊使用熱攪拌器，以該玻璃製密封容器內的水作為熱介質，加熱 1 小時至該鹽酸的溫度成為 60°C。之後，每 1 小時將浸於該鹽酸的實施例 15~28 之被膜結構體及比較例 9~11 之金屬系基材取出，以純水清洗後，將用於清洗之純水擦去，測量各抗蝕性試驗 2 後的重量(以下稱為試驗 2 後重量)。然後，已測量重量的實施例 15~28 之被膜結構體及比較例 9~11 之金屬系基材，反復進行浸於新的該鹽酸，加熱 1 小時，並測量重量的行為最多 24 次。此外，抗蝕性試驗 2 中，對於將實施例 15~28 之被膜結構體及比較例 9~11 之金屬系基材浸於 35 質量%鹽酸 15mL 的附蓋之培養皿，以該玻璃製密封容器內的水作為熱介質進行加熱，藉此可將該附蓋之培養皿整體均勻地加熱。

【0215】

〈抗蝕性試驗 3〉

針對實施例 29 之被膜結構體及比較例 12 之金屬系基材，分別測量抗蝕性試驗 3 前的重量(以下稱為試驗 3 前重量)。抗蝕性試驗 3 中，除了 35 質量%鹽酸以外，還測量對於 50 質量%硫酸、35 質量%氫氧化鈉及 25 質量%氨水的抗蝕性。

【0216】

首先，使用 35 質量%鹽酸之抗蝕性試驗 3 與抗蝕性試驗 1 相同，因此省略詳細說明。

【0217】

接著，使用 50 質量%硫酸之抗蝕性試驗 3 係將實施例 29 之被膜結構體及比較例 12 之金屬系基材分別置入 100mL 燒杯，並加入 50 質量%硫酸 30g 左右。使該硫酸成為 25°C，浸於該硫酸 5 小時後，將實施例 29 之被膜結構體及比較例 12 之金屬系基材取出，以純水清洗後，將用於清洗之純水擦去，測量各抗蝕性試驗 3 後的重量(以下稱為試驗 3 後重量)。

【0218】

再者，使用 35 質量%氫氧化鈉或 25 質量%氨水(以下稱為鹼性溶液)之抗蝕性試驗 3 係將實施例 29 之被膜結構體分別置入 100mL 燒杯，並加入鹼性溶液 30g 左右。使鹼性溶液成為 25°C，浸於鹼性溶液 72 小時後，將實施例 29 之被膜結構體取出，以純水清洗後，將用於清洗之純水擦去，測量各抗蝕性試驗 3 後的重量(以下稱為試驗 3 後重量)。

【0219】**〈耐熱性試驗〉**

針對實施例 2~4 之被膜結構體及比較例 3、4 之管狀金屬系基材，實施下述耐熱性試驗，並評價其耐熱性。耐熱性試驗用樣本如下。實施例 2 之被膜結構體的基材係設為對於熔化爐中的熱電偶溫度感測器[K 型]的 SUS 製保護管(SUS304)(管徑×長度尺寸×厚度尺寸：φ25mm×300mm×1mm)。又，實施例 3、4 之被膜結構體的基材係設為對於熔化爐中的熱電偶溫度感測器[K 型]的 SUS 製保護管(SUS316)(管徑×長度尺寸×厚度尺寸：φ21.7mm×300mm×2.8mm)。然後，將在該等基材上形成有鈹-碳複合物被膜者作為耐熱性試驗(SUS)用樣本使用。另一方面，比較例 3 之管狀金屬系基材為未形成鈹-碳複合物被膜等的實施例 2 之 SUS 製保護管，比較例 4 之管狀金屬系基材為未形成鈹-碳複合物被膜等的實施例 3、4 之 SUS 製保護管。

【0220】

測量以此方式而得之耐熱性試驗用樣本的耐熱性試驗前的重量(以下稱為試驗前重量)。接著，將耐熱性試驗用樣本浸漬於維持在 1200℃之熔融液內，將感測器顯示溫度連續 5 分鐘(1 點/mm，5 點)顯示超過±200℃之異常溫度的最初時間作為耐久時間。

【0221】

〈拉曼光譜法〉

針對實施例 1、8 之被膜結構體、比較例 1 之碳系基材及參考例 1 之碳化鈹粉末，依照上述拉曼光譜法測量條件，在所測量之拉曼光譜中，觀測位於 1300cm⁻¹~1400cm⁻¹ 及 1550cm⁻¹~1650cm⁻¹的峰值。此處，在 1550cm⁻¹~1650cm⁻¹所觀測到的單個峰值被稱為「G band」，其源自結晶性高的石墨結構(sp²結構)。另一方面，在 1300cm⁻¹~1400cm⁻¹所觀測到的峰值被稱為「D band」，其源自金剛石結構(sp³結構)。然後，依照上述拉曼光譜法分析條件，所算出之 D band/G band 峰值面積比成為表示碳材料中的 sp²結構與 sp³結構之存在比率的指標。D band/G band 峰值面積比越大，表示在碳材料中 sp³結構的存在比率越高。又，D band/G band 峰值面積比的標準偏差成為被膜組成之均勻性的指標。D band/G band 峰值面積比的標準偏差越小，表示越能形成被膜組成均勻的膜形成。

【0222】

[表 1]

	基材		金屬化合物含有物		滲碳處理工程		
	基材種類	形狀	金屬元素種類	溶液種類	滲碳溫度	滲碳處理時間	滲碳次數
實施例 1	SUS304	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1020℃	110min	1 次
實施例 2	SUS304	管狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1020℃	110min	1 次
實施例 3	SUS316	管狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1020℃	110min	1 次
實施例 4	SUS316	管狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1020℃	110min	2 次
實施例 5	SUS304	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070℃	110min	1 次
實施例 6	SUS310S	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070℃	110min	1 次

實施例 7	英高鎳	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 8	Ti	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 9	SUS304	板狀	Nb	鉬酸化合物含有液	1070°C	57min	1 次
實施例 10	SUS304	板狀	Ti	鈦酸化合物含有液	1070°C	57min	1 次
實施例 11	SUS304	板狀	Zr	鋇酸化合物含有液	1070°C	57min	1 次
實施例 12	SUS304	板狀	Hf	鈮酸化合物含有液	1070°C	57min	1 次
實施例 13	SUS304	板狀	W	鎢酸化合物含有液	1070°C	57min	1 次
實施例 14	SUS304	板狀	Mo	鉬酸化合物含有液	1070°C	57min	1 次
比較例 1	碳	板狀	-	-	-	-	-
比較例 2	SUS304	板狀	-	-	-	-	-
比較例 3	SUS304	管狀	-	-	-	-	-
比較例 4	SUS316	管狀	-	-	-	-	-
比較例 5	SUS304	板狀	-	-	-	-	-
比較例 6	SUS310S	板狀	-	-	-	-	-
比較例 7	英高鎳	板狀	-	-	-	-	-
比較例 8	Ti	板狀	-	-	-	-	-
參考例 1	碳化鉬	粉末	-	-	-	-	-

【0223】

[表 2]

	基材		金屬化合物含有物		滲碳處理工程		
	基材種類	形狀	金屬元素種類	溶液種類	滲碳溫度	滲碳處理時間	滲碳次數
實施例 15	SUS310S	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 16	SUS310S	板狀	Nb	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 17	SUS310S	板狀	Ti	鈦酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 18	SUS310S	板狀	Zr	鋇酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 19	SUS310S	板狀	Hf	鈮酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 20	SUS310S	板狀	W	鎢酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 21	SUS310S	板狀	Mo	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 22	SUS310S	板狀	Si	矽酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 23	SUS304	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 24	SUS304	板狀	Ta+Ti	鉬酸化合物含有液+鈦酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 25	SUS304	板狀	Ta+W	鉬酸化合物含有液+鎢酸化合物含有液	1070°C	110min	1 次
實施例 26	SUS304	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	2 次
實施例 27	SUS310S	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	2 次
實施例 28	英高鎳	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070°C	110min	2 次
比較例 9	SUS310S	板狀	-	-	-	-	-
比較例 10	SUS304	板狀	-	-	-	-	-
比較例 11	英高鎳	板狀	-	-	-	-	-

【0224】

[表 3]

	基材		金屬化合物含有物		滲碳處理工程		
	基材種類	形狀	金屬元素種類	溶液種類	滲碳溫度	滲碳處理時間	滲碳次數
實施例 29	SUS304	板狀	Ta	鉬酸化合物含有液	1070℃	110min	1 次
比較例 12	SUS304	板狀	-	-	-	-	-

【0225】

[表 4]

	耐蝕性試驗 1		耐熱性試驗		拉曼分析		
	浸漬時間	殘壁率	加熱溫度	耐久時間	峰值強度比 D band/G band	峰值面積比 D band/G band	峰值面積比的標準偏差 D band/G band
實施例 1	3h	80%	-	-	0.62	1.19	0.26
實施例 2	-	-	1200℃	154min	-	-	-
實施例 3	-	-	1200℃	1729min	-	-	-
實施例 4	-	-	1200℃	2650min	-	-	-
實施例 5	2h	65%	-	-	-	-	-
實施例 6	2h	81%	-	-	-	-	-
實施例 7	7h	78%	-	-	-	-	-
實施例 8	7h	100%	-	-	1.08	1.7	0.28
實施例 9	2h	54%	-	-	-	-	-
實施例 10	2h	39%	-	-	-	-	-
實施例 11	2h	47%	-	-	-	-	-
實施例 12	2h	51%	-	-	-	-	-
實施例 13	2h	72%	-	-	-	-	-

實施例 14	2h	70%	-	-	-	-	-
比較例 1	-	-	-	-	0.26	0.45	-
比較例 2	3h	37%	-	-	-	-	-
比較例 3	-	-	1200°C	102min	-	-	-
比較例 4	-	-	1200°C	232min	-	-	-
比較例 5	2h	22%	-	-	-	-	-
比較例 6	2h	16%	-	-	-	-	-
比較例 7	7h	40%	-	-	-	-	-
比較例 8	7h	67%	-	-	-	-	-
參考例 1	-		-	-	0.64	3.68	-

【0226】

[表 5]

	耐蝕性試驗 2	
	浸漬時間	殘壁率
實施例 15	4h	85%
實施例 16	4h	89%
實施例 17	4h	80%
實施例 18	4h	89%
實施例 19	4h	90%
實施例 20	4h	73%
實施例 21	4h	79%
實施例 22	4h	92%
實施例 23	4h	63%

實施例 24	4h	63%
實施例 25	4h	63%
實施例 26	4h	71%
實施例 27	4h	92%
實施例 28	7h	97%
比較例 9	4h	16%
比較例 10	4h	6%
比較例 11	7h	40%

【0227】

[表 6]

	耐蝕性試驗 3			
	液體種類	溫度	浸漬時間	殘壁率
實施例 29	35 質量%鹽酸	60°C	4h	66%
實施例 29	50 質量%鹽酸	25°C	5h	99%
實施例 29	35 質量%氫氧化鈉	25°C	72h	100%
實施例 29	25 質量%氨水	25°C	72h	100%
比較例 12	35 質量%鹽酸	60°C	4h	16%
比較例 12	50 質量%鹽酸	25°C	5h	89%

【0228】

實施例 1～29 之被膜結構體係在基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物，在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將該基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，藉此可在基材上形成均勻的金屬複合物被膜。

【0229】

如圖 1 所示，實施例 1 之被膜結構體即使在 35 質量%鹽酸中煮沸，亦不會腐蝕，且重量損耗少，具有抗蝕性。另一方面，比較例 2 之金屬系基材被 35 質量%鹽酸所腐蝕，重量損耗大。

【0230】

如圖 2~5 所示，實施例 5~8 之被膜結構體不受限於基材的種類，皆可維持殘壁率，具有抗蝕性。特別是實施例 7、8 之被膜結構體維持高殘壁率，具有顯著的抗蝕性。另一方面，比較例 5~8 之金屬系基材則發現殘壁率降低。

【0231】

如圖 6~11 所示，實施例 9~14 之被膜結構體不受限於形成於基材上之金屬複合物被膜中包含之金屬化合物的種類，皆可維持殘壁率，具有抗蝕性。

【0232】

如圖 12~25 所示，實施例 15~28 之被膜結構體，即使變更 35 質量%鹽酸的加熱方法，亦可維持殘壁率，具有抗蝕性。

【0233】

實施例 29 之被膜結構體，除了 35 質量%鹽酸以外，對於 50 質量%硫酸、鹼性溶液的 35 質量%氫氧化鈉、25 質量%氨水亦可維持殘壁率，具有抗蝕性。

【0234】

如圖 26(a)所示，實施例 2 之被膜結構體，其耐熱性試驗的耐久時間為 154 分鐘，由此可知，藉由形成於基材上之金屬複合物被膜，可提升基材的耐熱性。另一方面，如圖 26(b)所示，比較例 3 之管狀金屬系基材，其耐熱性試驗的耐久時間為 102 分鐘。

【0235】

如圖 27(a)所示，實施例 3 之被膜結構體，其耐熱性試驗的耐久時間為 1729 分鐘，由此可知，藉由形成於基材上之金屬複合物被膜，可飛躍性地提升基材的耐熱性。又，如圖 27(b)所示，實施例 4 之被膜結構體，其耐熱性試驗的耐久時間為 2650 分鐘，由此可知，藉由形成於基材上之金屬複合物被膜，可飛躍性地提升基材的耐熱性。另一方面，如圖 27(c)所示，比較例 4 之管狀金屬系基材，其耐熱性試驗的耐久時間為 232 分鐘。

【0236】

再者，圖 26(a)所示之實施例 2 之被膜結構體中的耐熱性試驗的耐久時間，低於圖 27(c)所示之比較例 4 之管狀金屬系基材中的耐熱性試驗的耐久時間，這是由實施例 2 及比較例 4 中使用之基材的材料差異所引起。

【0237】

實施例 1、8 之被膜結構體，其形成於基材上之金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下，由此可知，其可形成物理/化學上穩定的表面層，且可形成均勻組成的被膜，因此基材的耐腐蝕性優異。再者，實施例 1、6~9 之被膜結構體，其形成於基材上之金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比的標準偏差為 0.1 以上 0.35 以下，由此可知，其可形成物理/化學上穩定的表面層，且可形成均勻組成的被膜，因此基材的耐腐蝕性優異。

【0238】

本說明書揭示之發明除了各發明或實施形態之構成以外，在可應用之範圍內亦包含：將該等之部分構成變更為本說明書揭示之其他構成並加以特定而成者；或將本說明書揭示之其他構成附加於該等構成並加以特定而成者；或在可獲得部分作用效果之限度內將該等之部分構成刪除並加以特定而成的上位概念化者。

[產業上的可利用性]

【0239】

本發明之被膜結構體之製造方法，不與基材相依而可形成物理/化學上穩定的表面層，且可在基材上形成均勻的金屬複合物被膜，因此適合作為被膜結構體之製造方法。具體而言，本發明之被膜結構體之製造方法係在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將該基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，藉此可在低溫下形成金屬複合物被膜，因此可降低能源成本。又，本發明之被膜結構體之製造方法藉由提升耐熱性及耐反應性、延長基材的壽命，可減少廢棄物，且處理廢棄物時的能源成本亦可減少。又，本發明之被膜結構體係在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將該基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，藉此可在低溫下形成金屬複合物被膜，因此適合作為被膜結構體。具體而言，本發明之被膜結構體在基材上具有均勻的金屬複合物被膜，因此藉由提升耐熱性及耐反應性、延長基材的壽命，可減少廢棄物，且處理廢棄物時的能源成本亦可減少。由於該等觀點，而可達成天然資源的可持續管理及有效率的優點、以及脫碳(碳中和)化。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種被膜結構體之製造方法，該被膜結構體係在基材上具有金屬複合物被膜，該被膜結構體之製造方法的特徵在於，包含：

在該基材上塗布或浸漬金屬化合物含有物的步驟；及

反應步驟，在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將該基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行，而形成金屬複合物被膜。

【請求項 2】如請求項 1 所述之被膜結構體之製造方法，其包含乾燥步驟，將塗布或浸漬有該金屬化合物含有物之該基材進行乾燥。

【請求項 3】如請求項 1 所述之被膜結構體之製造方法，其中，多次重複在該基材上塗布或浸漬該金屬化合物含有物的步驟與該反應步驟。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該基材包含選自於由碳、金屬碳化物、純金屬、合金、金屬氧化物、複合金屬氧化物所構成之群組的至少 1 種。

【請求項 5】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該金屬複合物被膜包含選自 Ti、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr、Si 之至少 1 種金屬元素的化合物。

【請求項 6】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該金屬複合物被膜包含選自 Nb、Hf、Ta 之至少 1 種金屬元素的化合物。

【請求項 7】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該金屬複合物被膜包含選自 Ti 碳化物、Nb 碳化物、Mo 碳化物、Hf 碳化物、Ta 碳化物、W 碳化物、Zr 碳化物、Si 碳化物之至少 1 種金屬碳化物。

【請求項 8】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該金屬化合物含有物在波長 500nm~700nm 區域的透光率的最大值為 70%T 以上，且在動態光散射法中的該金屬化合物含有物中的粒子的粒徑(D50)為 3000nm 以下。

【請求項 9】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該反應步驟為碳化反應，且該碳源為包含不飽和烴與非活性成分者、或飽和烴的任一者。

【請求項 10】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該反應步驟為碳氮化反應或氮化反應，且該氮源為包含氮與非活性成分者。

【請求項 11】如請求項 1 至 3 中任一項所述之被膜結構體之製造方法，其中，該反應步驟中，加熱溫度為 500°C 以上 1150°C 以下。

【請求項 12】如請求項 11 所述之被膜結構體之製造方法，其中，該反應步驟中，加熱時間為 0.05 小時以上 10 小時以下。

【請求項 13】一種被膜結構體，該被膜結構體係在基材上具有金屬複合物被膜，其特徵在於，

該金屬複合物被膜係藉由下述方式而形成：在減壓下或真空下，在供給碳源及/或氮源的狀態下，藉由將塗布或浸漬有金屬化合物含有物之基材進行加熱，使碳化反應、碳氮化反應或氮化反應中的至少 1 種反應進行。

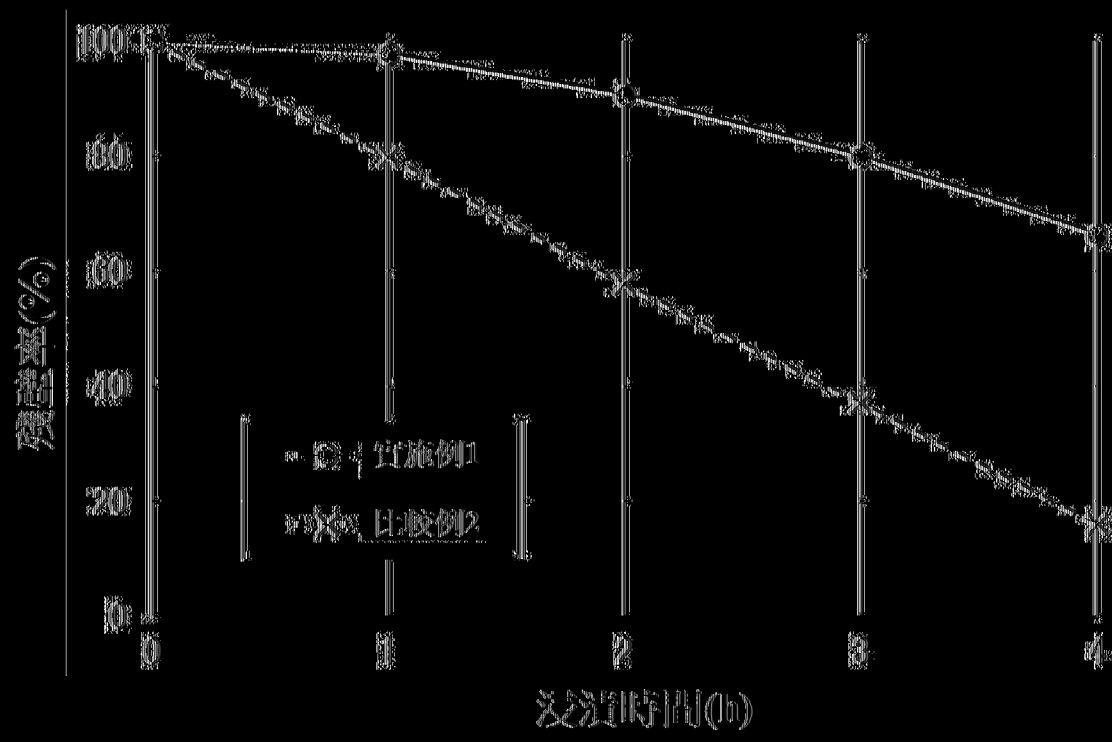
【請求項 14】一種被膜結構體，該被膜結構體係在基材上具有金屬-碳複合物被膜，其特徵在於，

該金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下。

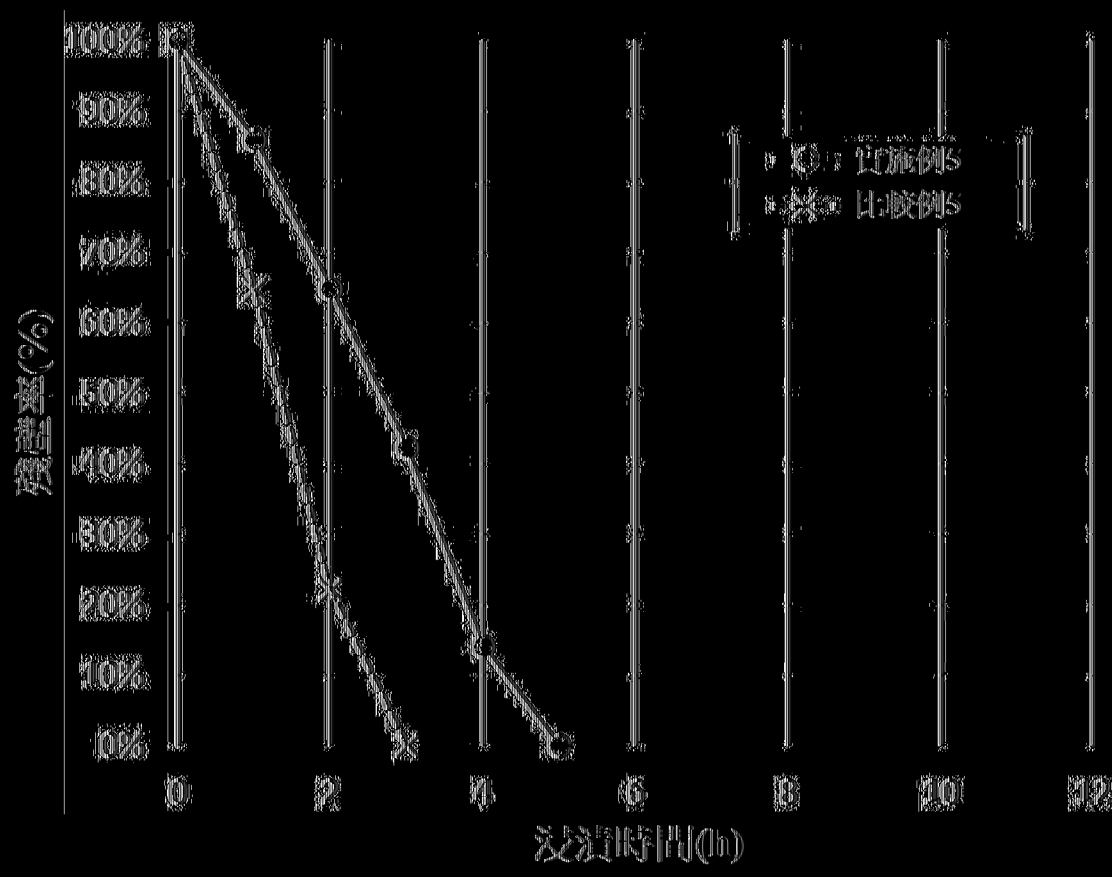
【請求項 15】一種被膜結構體，該被膜結構體係在基材上具有金屬-碳複合物被膜，其特徵在於，

該金屬-碳複合物被膜在拉曼光譜法中的 D band/G band 峰值面積比為 0.5 以上 2.0 以下，且該 D band/G band 峰值面積比的標準偏差為 0.1 以上 0.35 以下。

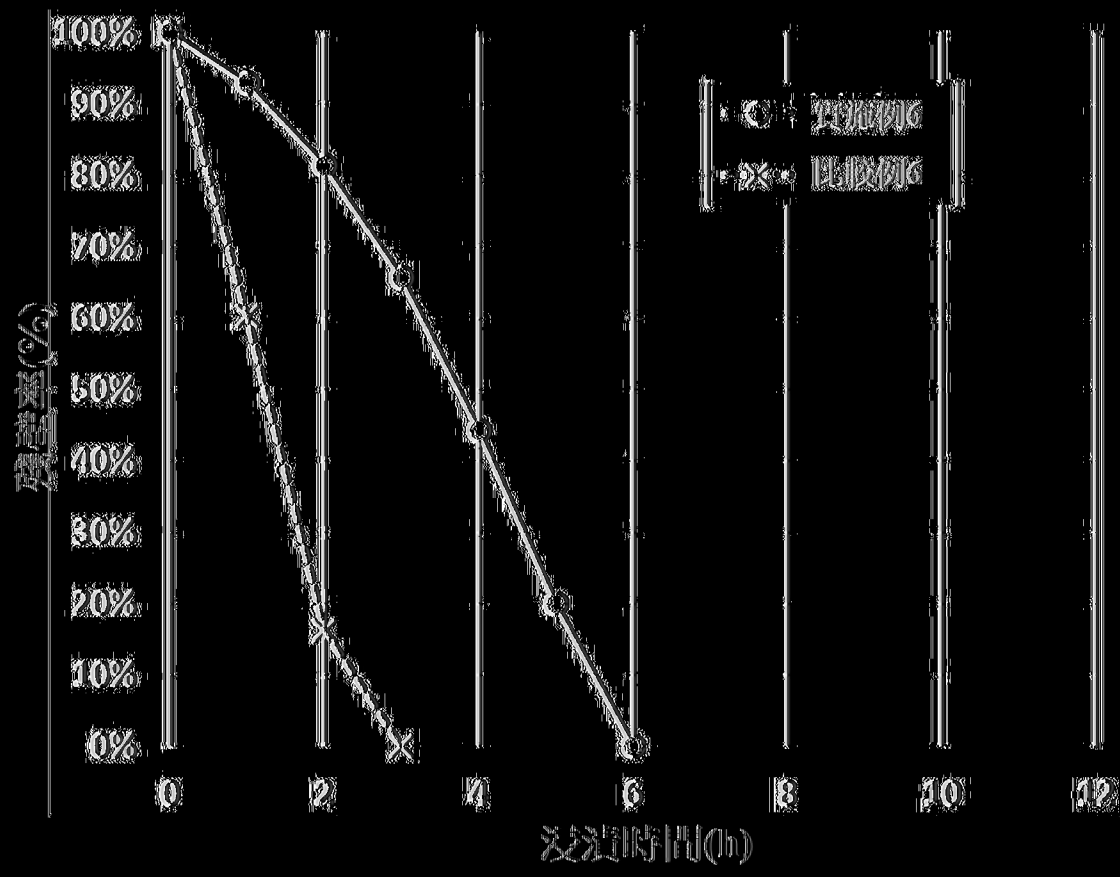
|(發明圖式)|



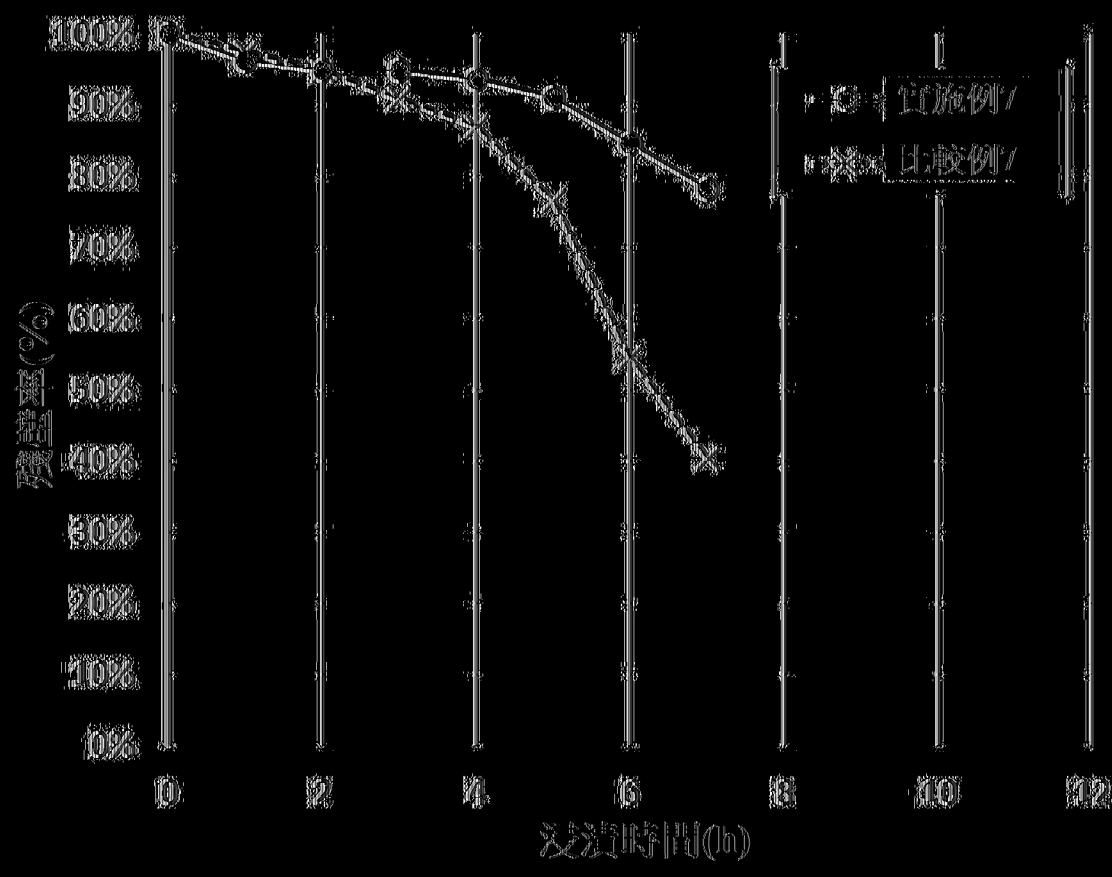
|(圖 1)|



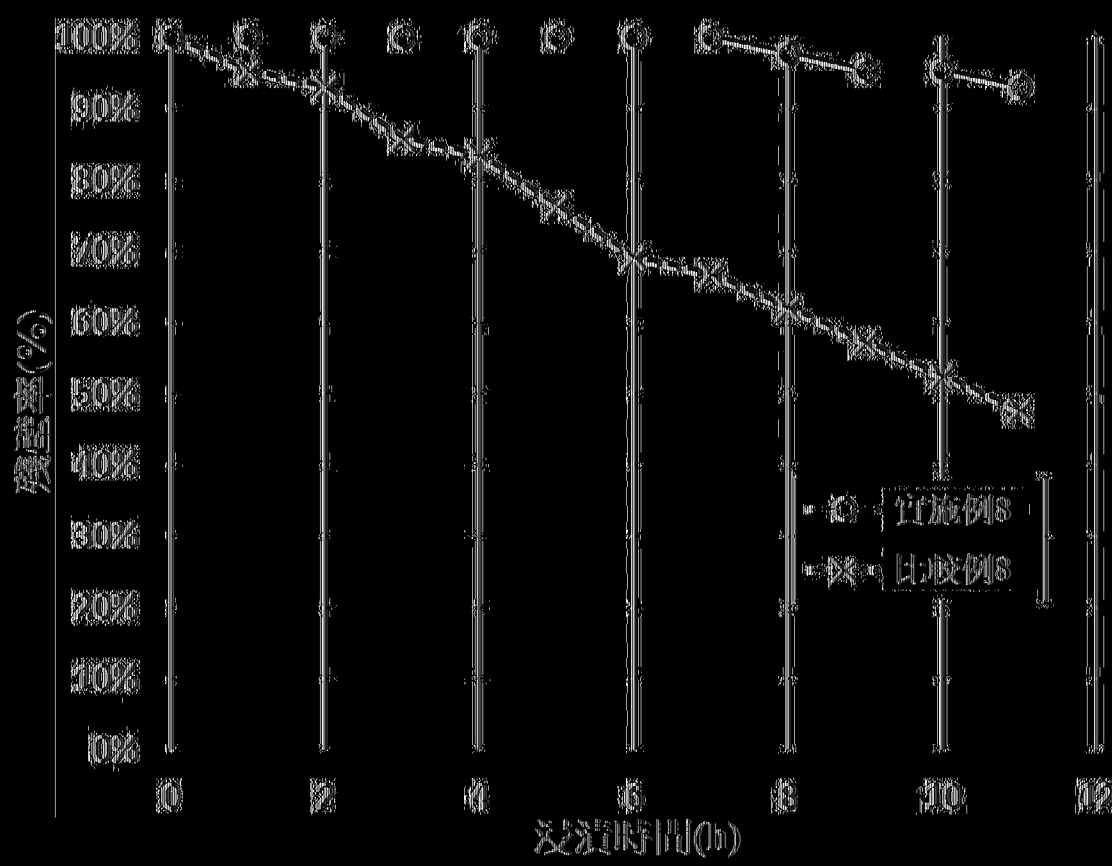
[(圖) 2.]



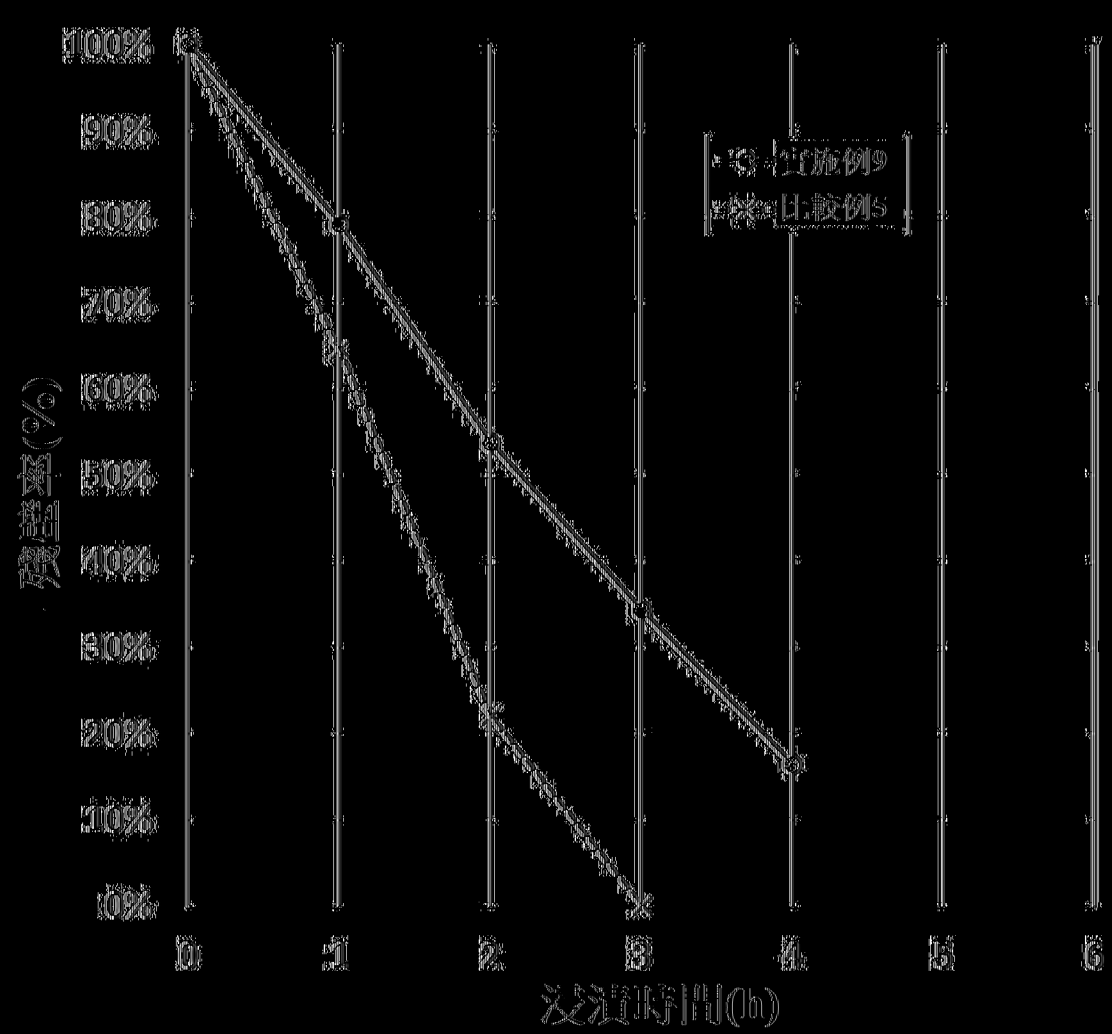
[(圖 3)]



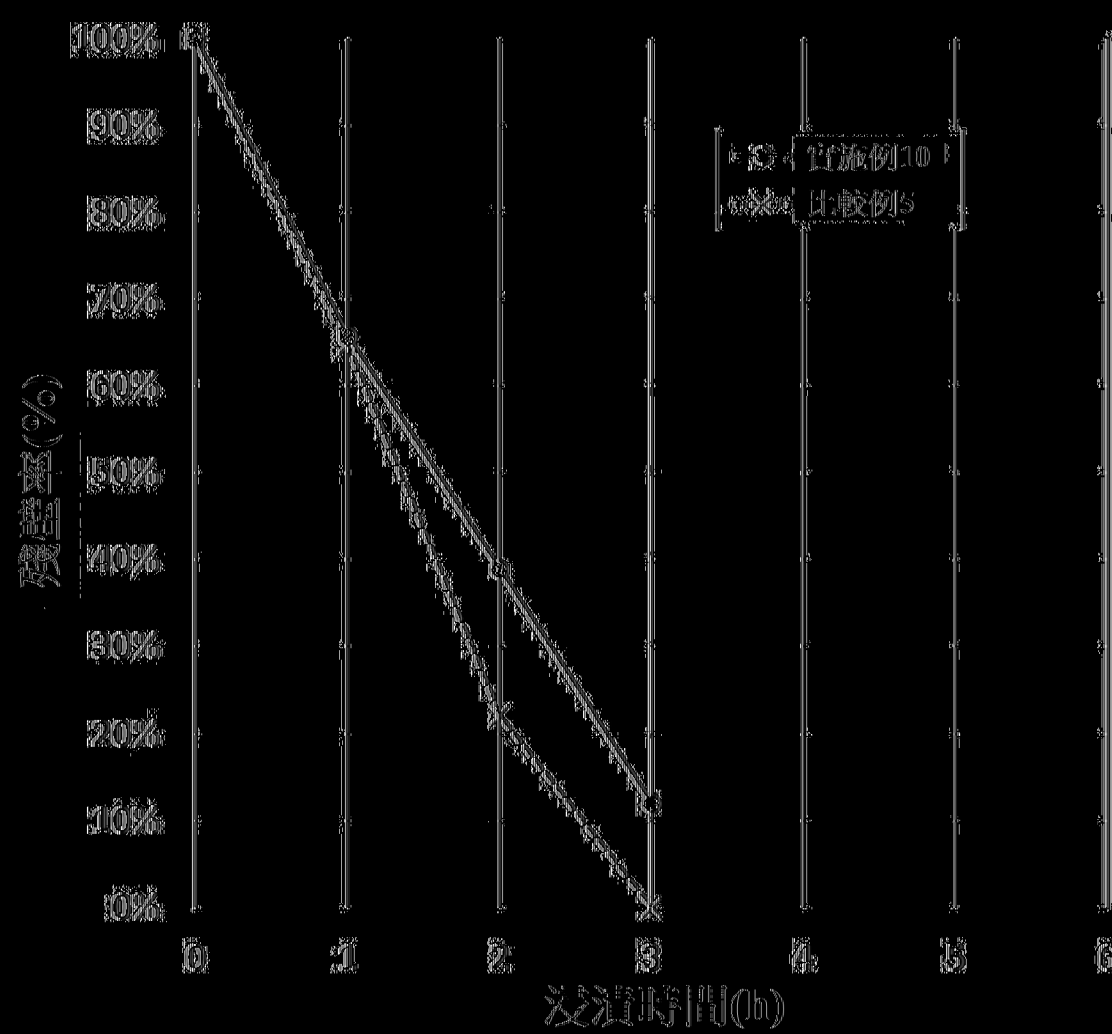
[(圖] 4)]



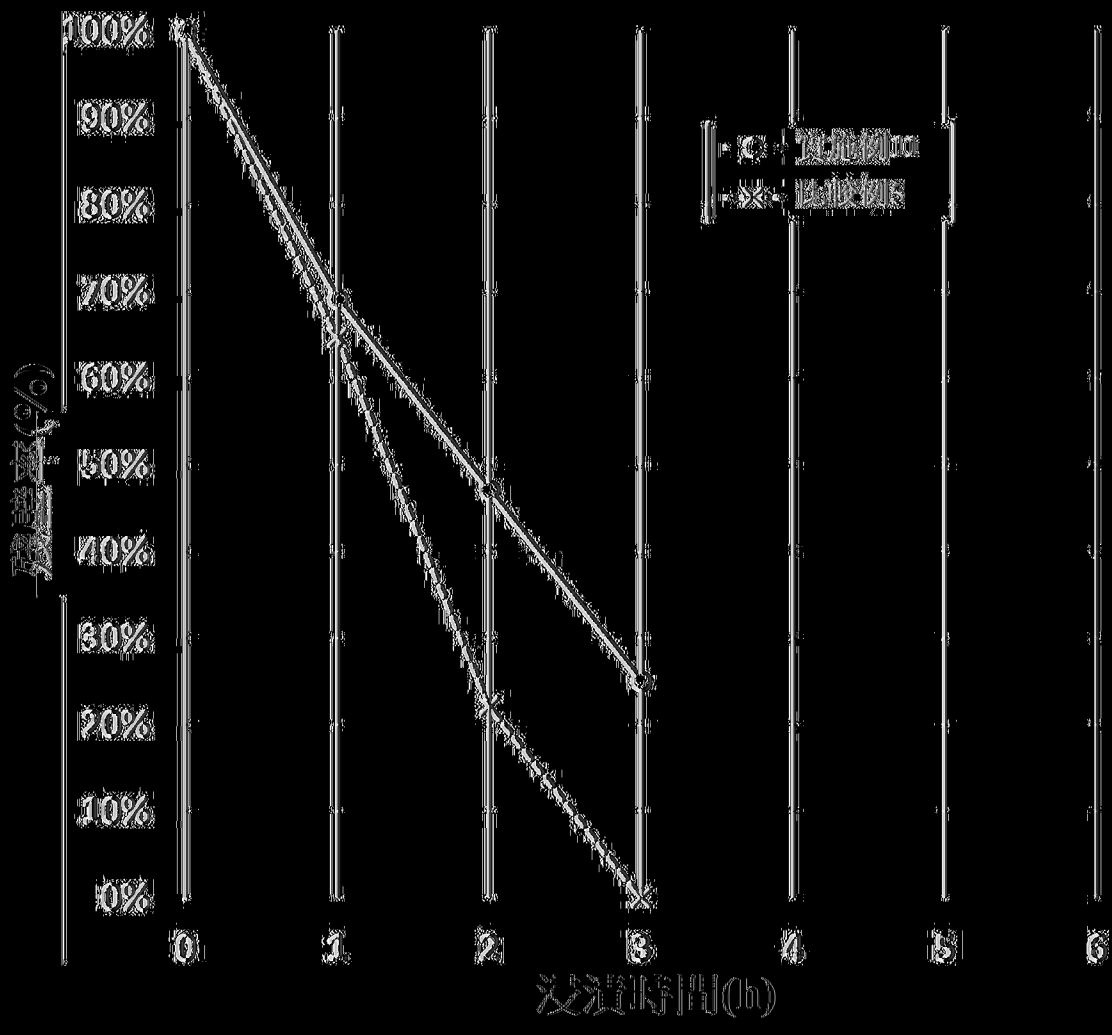
[(圖 5)]



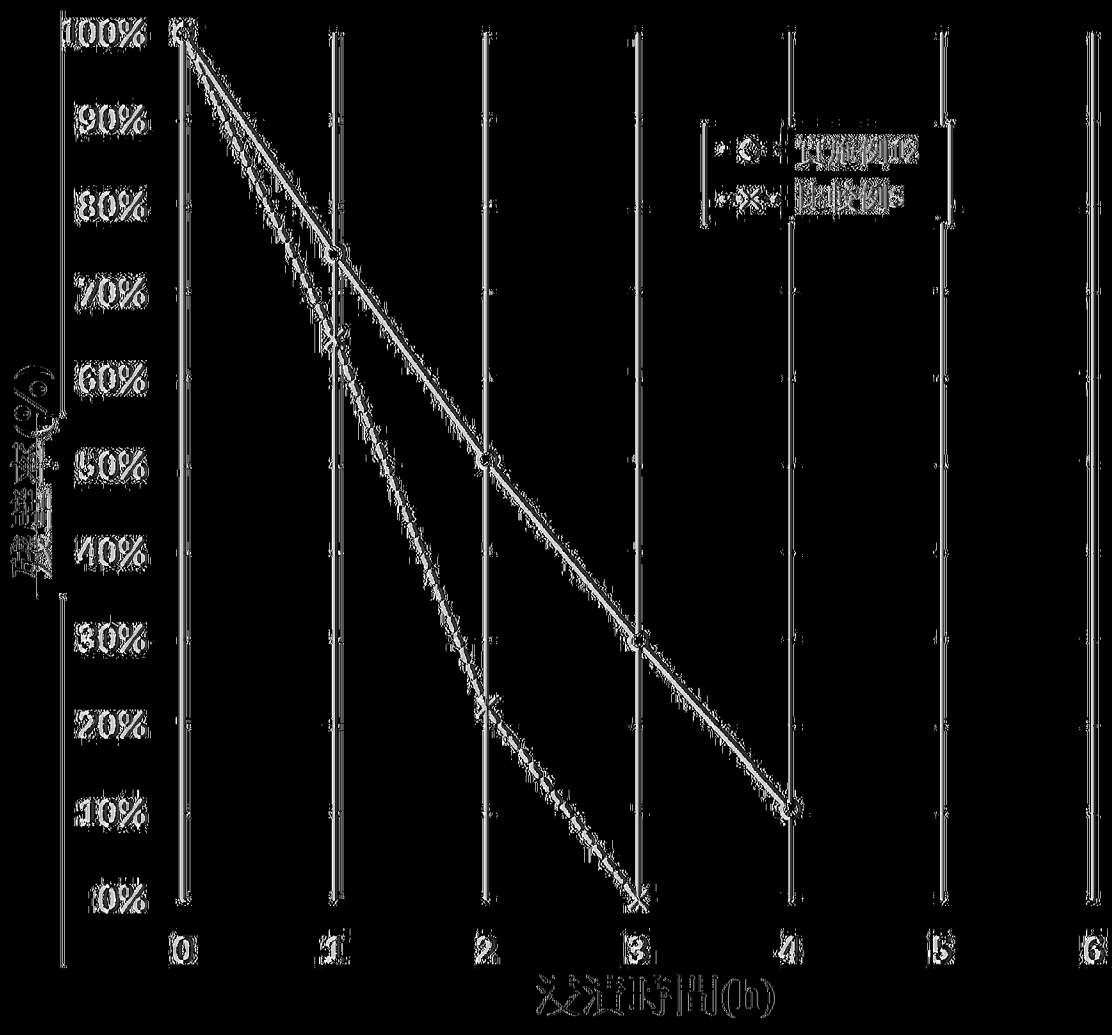
|(圖 6)|



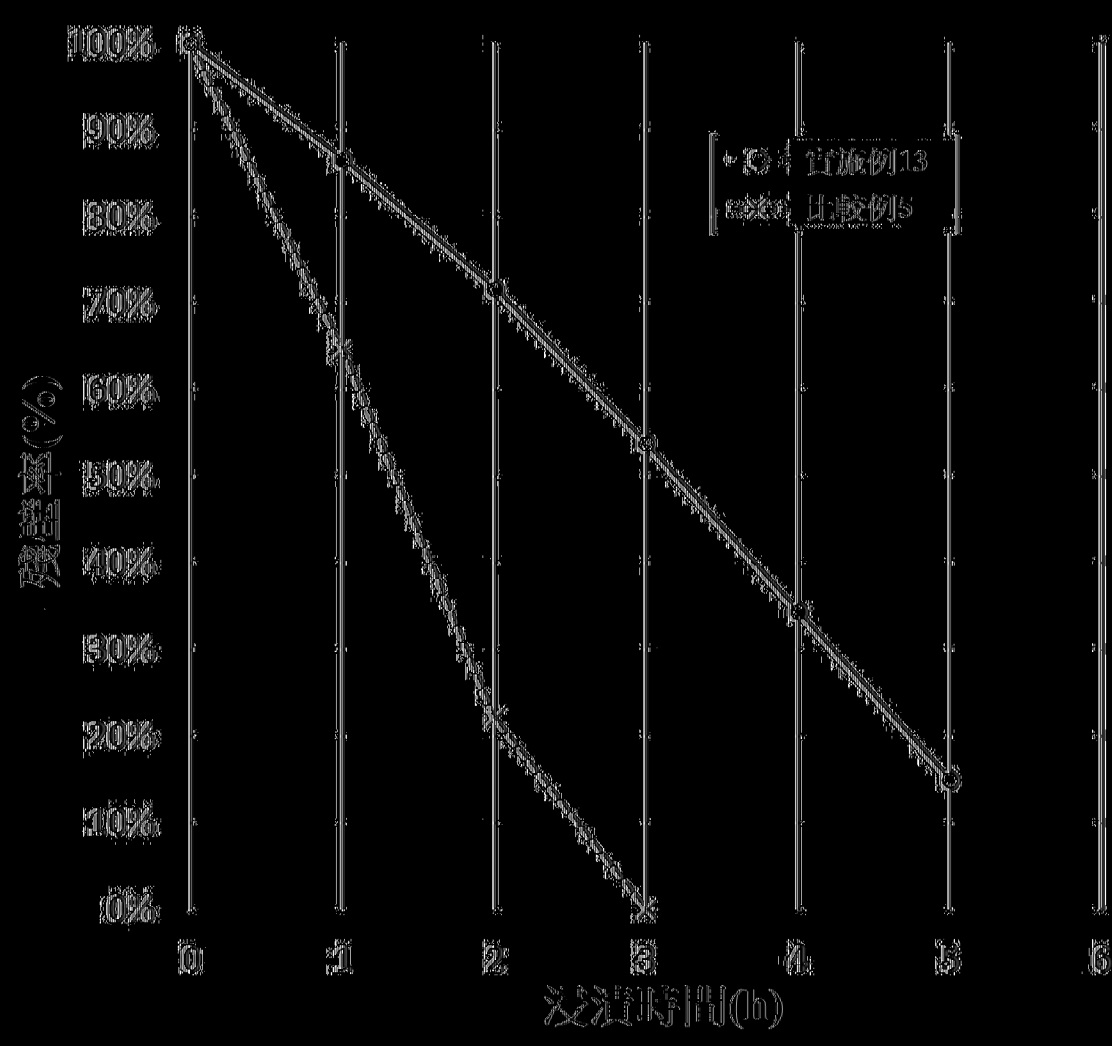
[(Fig. 7)]



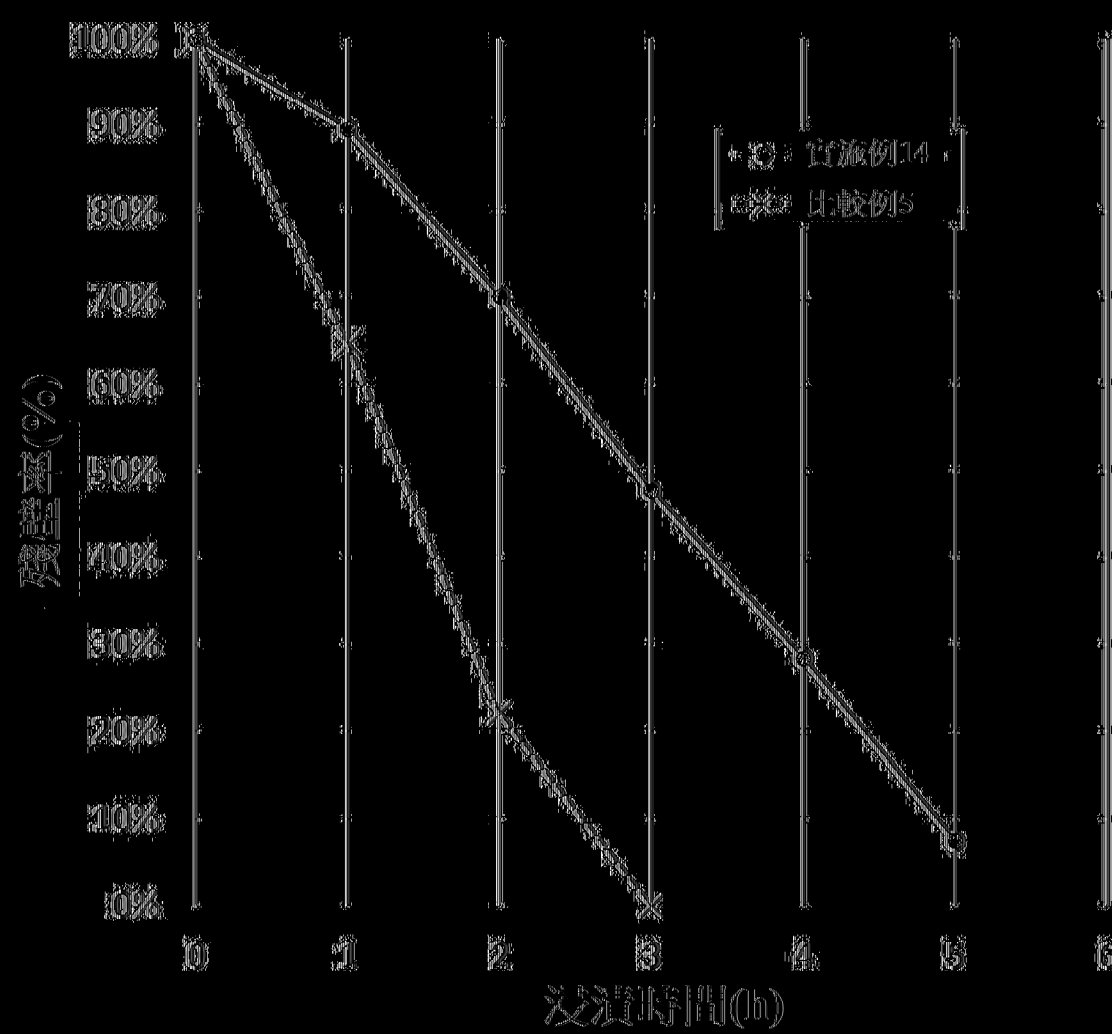
[(Fig) 8]



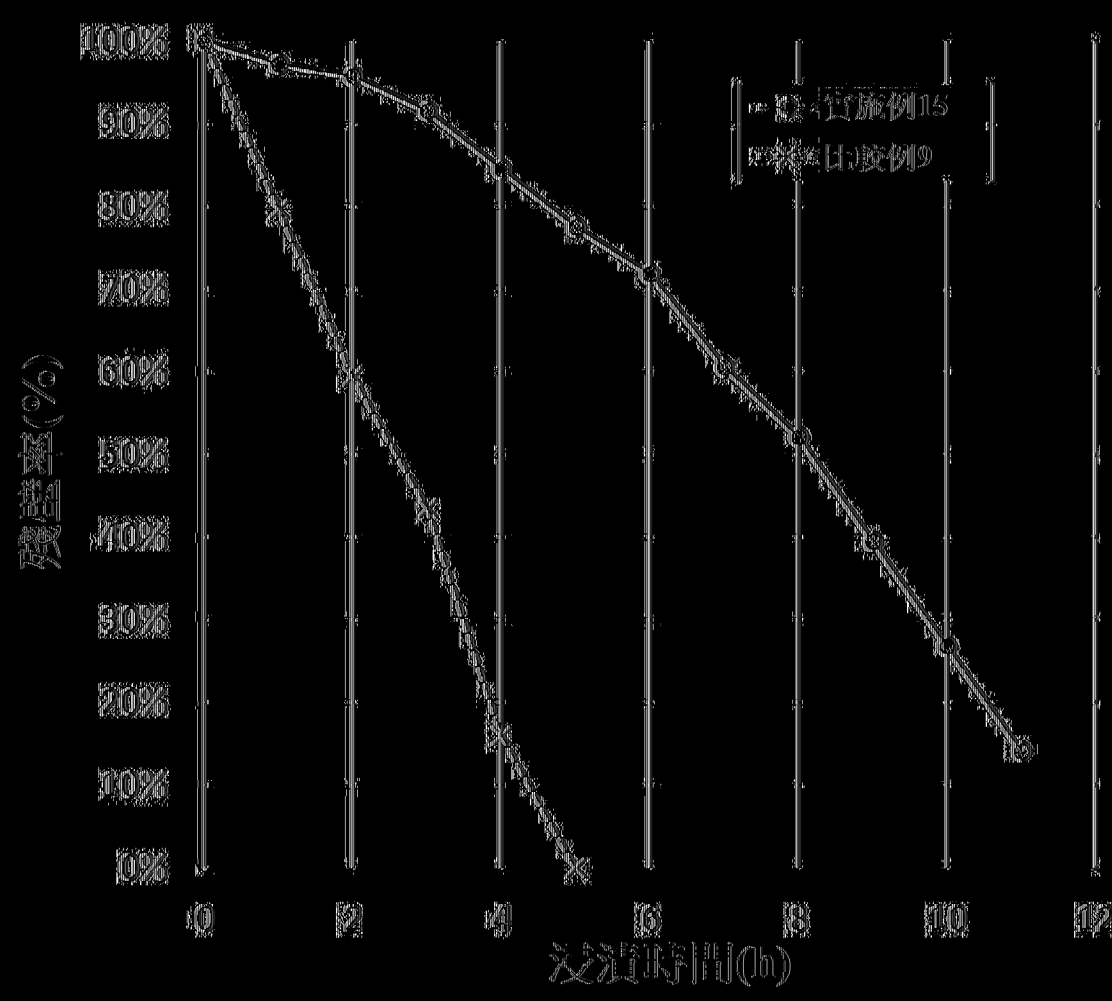
[(図) 9]



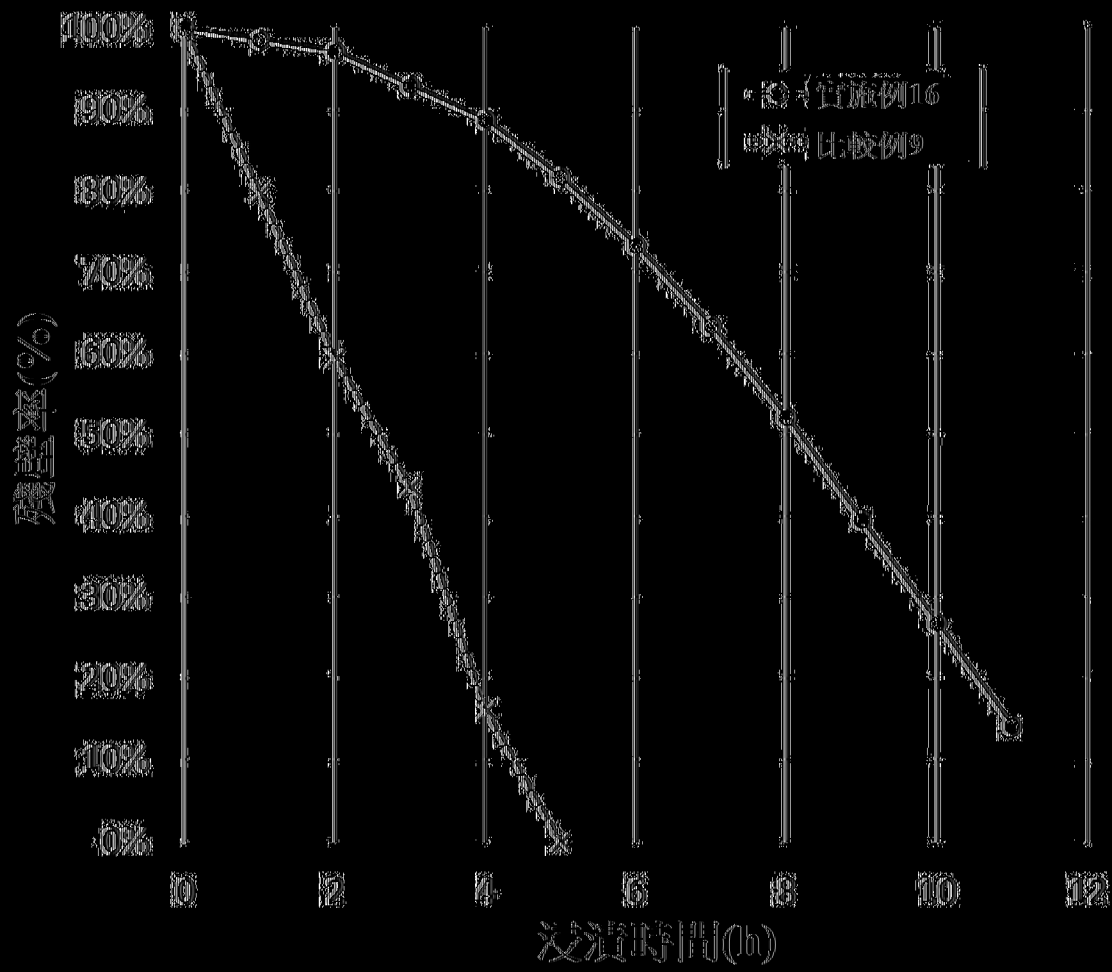
$$|(\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} 10)|$$



$$\left| \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|$$



[(圖] 12)]



[(圖] 13)]

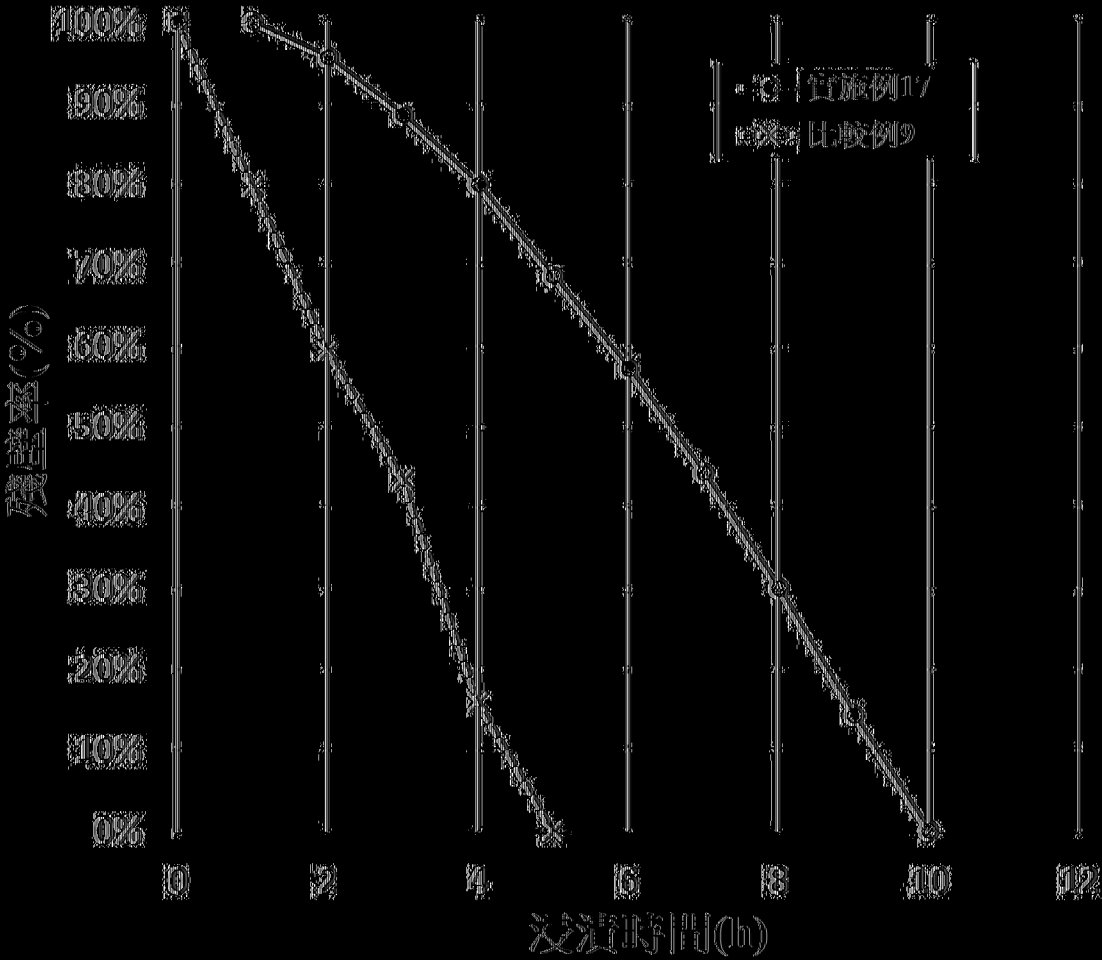
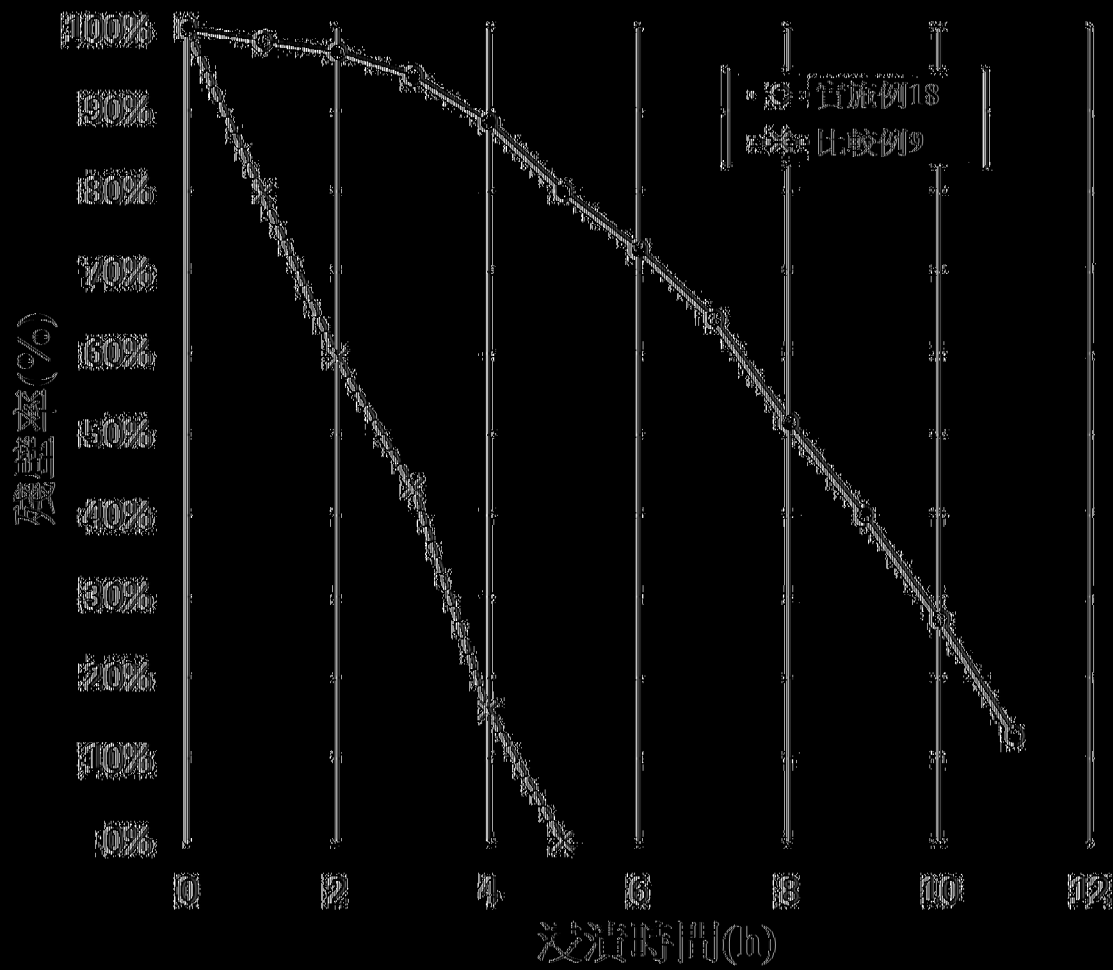
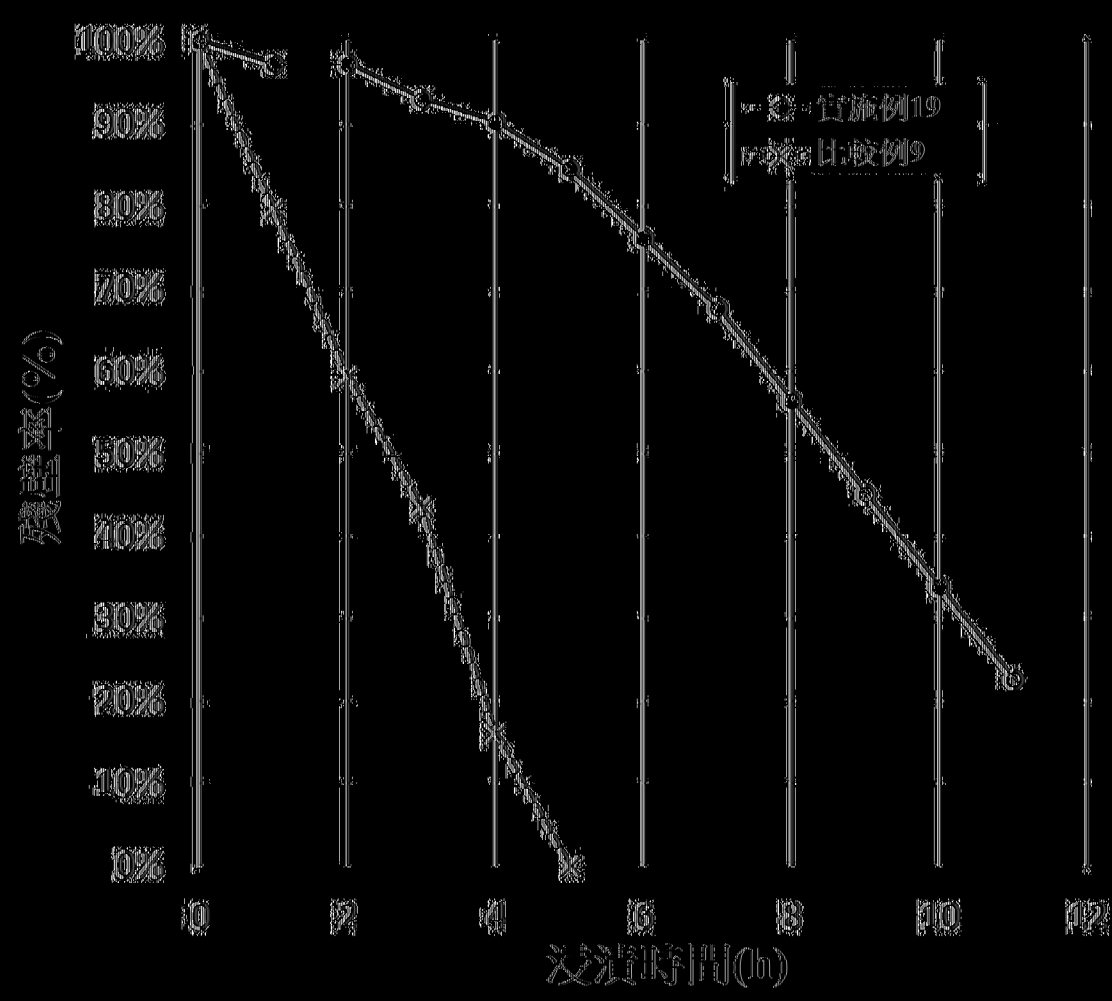


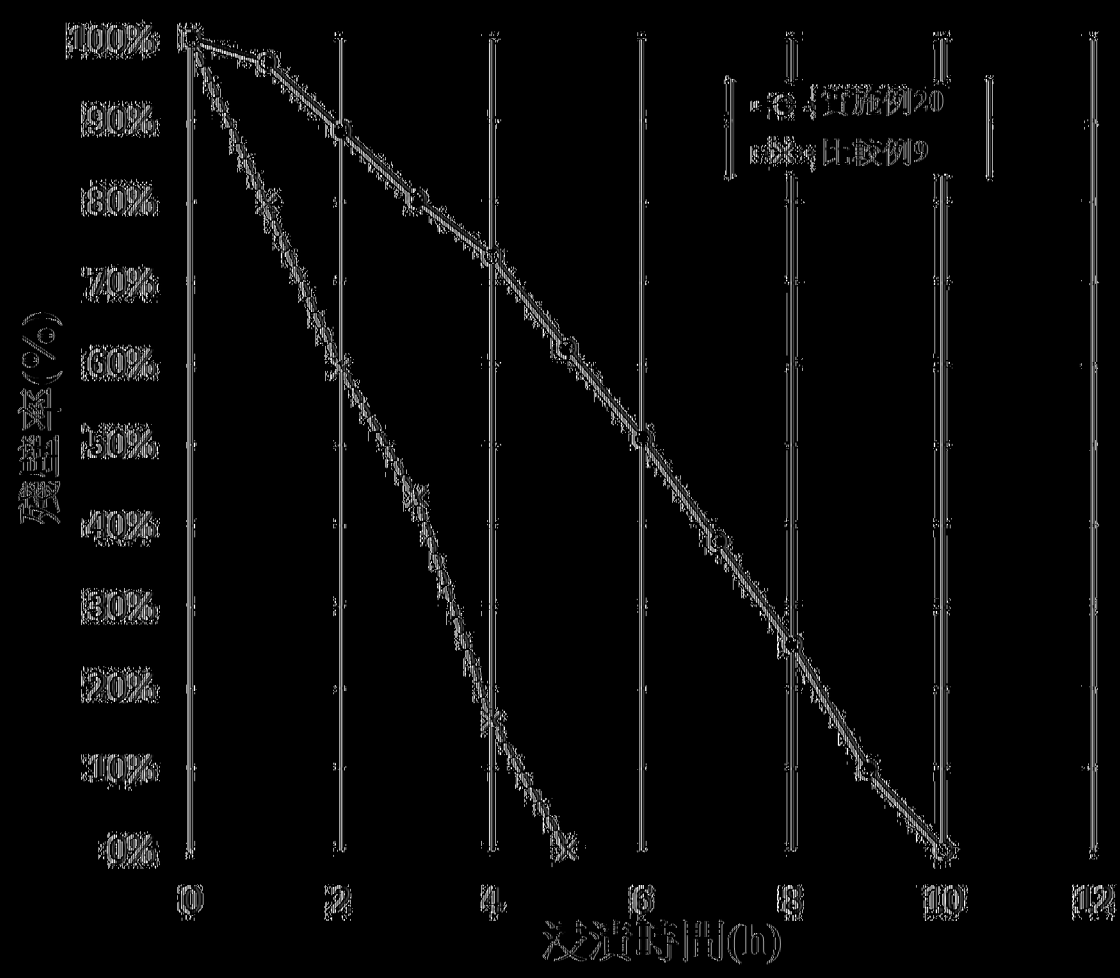
Figure 14



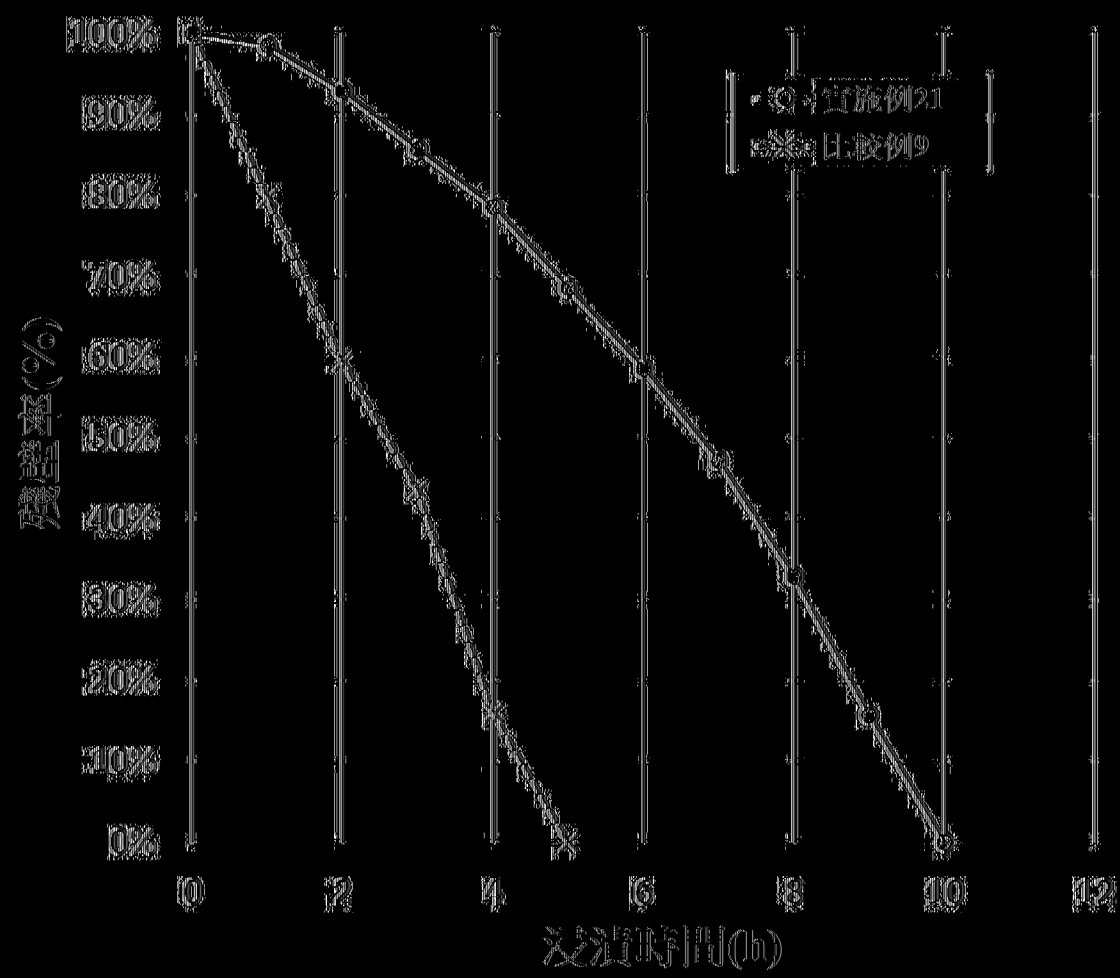
[(1.6) 15)



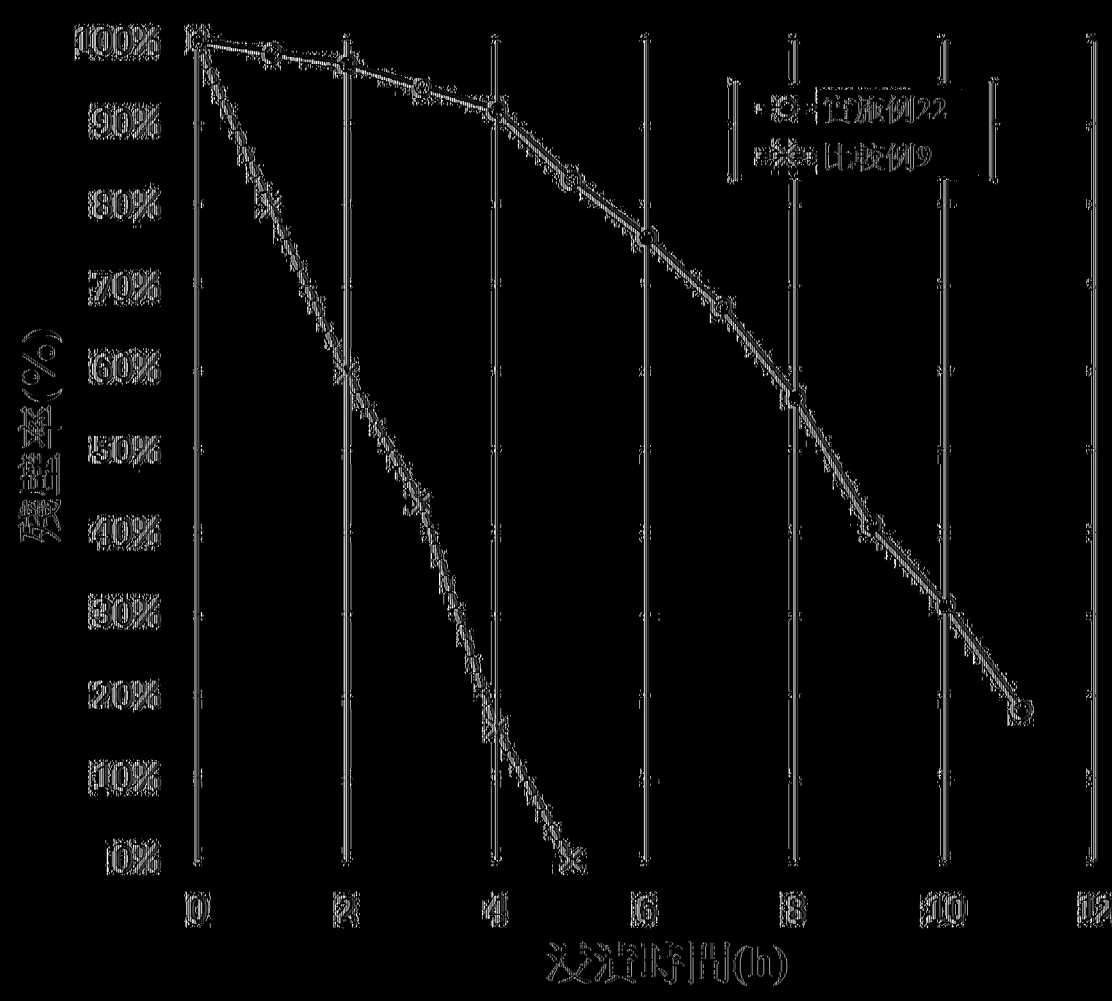
(圖 16)



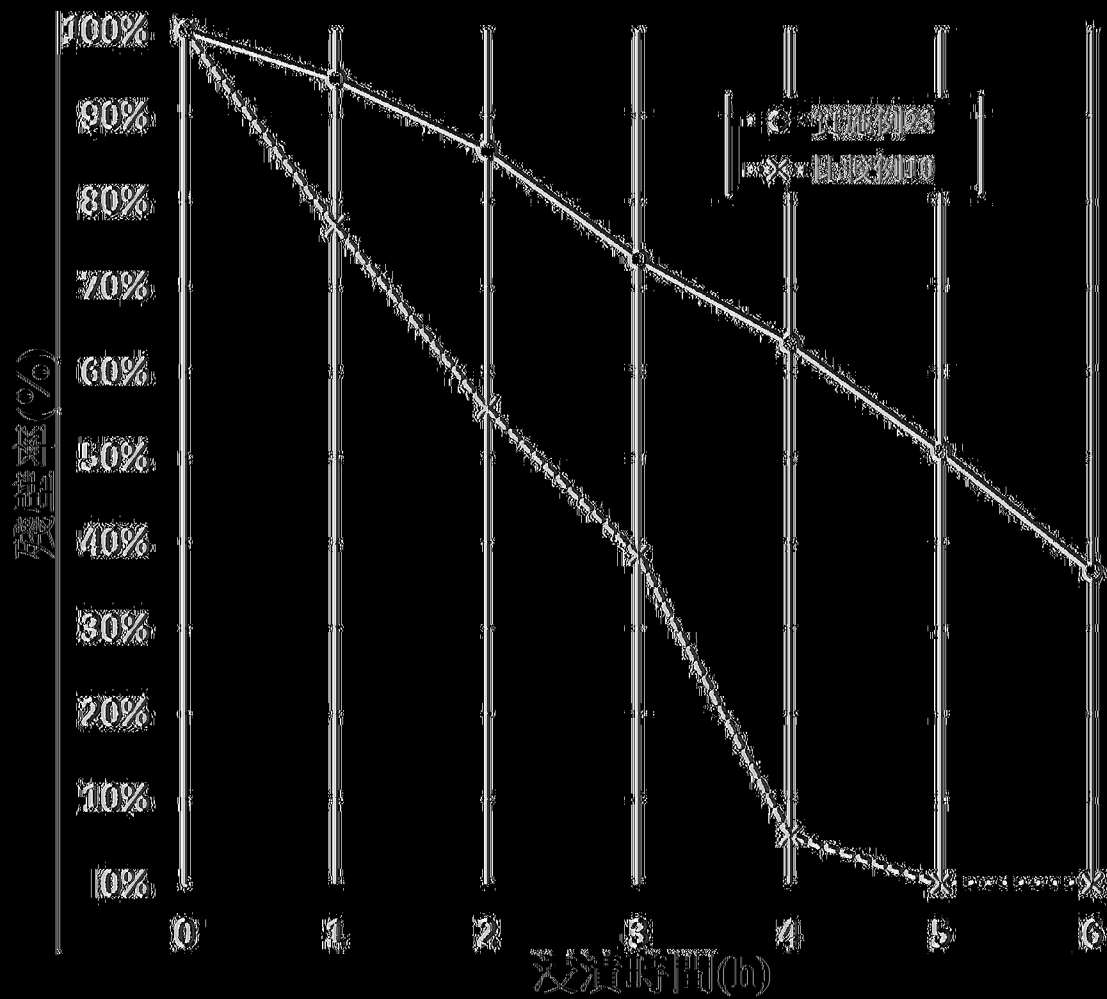
(Figure 1')



[(圖] 18)



[(Fig. 19)]



$$\left| \begin{pmatrix} 1.6 \\ 1.4 \end{pmatrix} 2.0 \right|$$

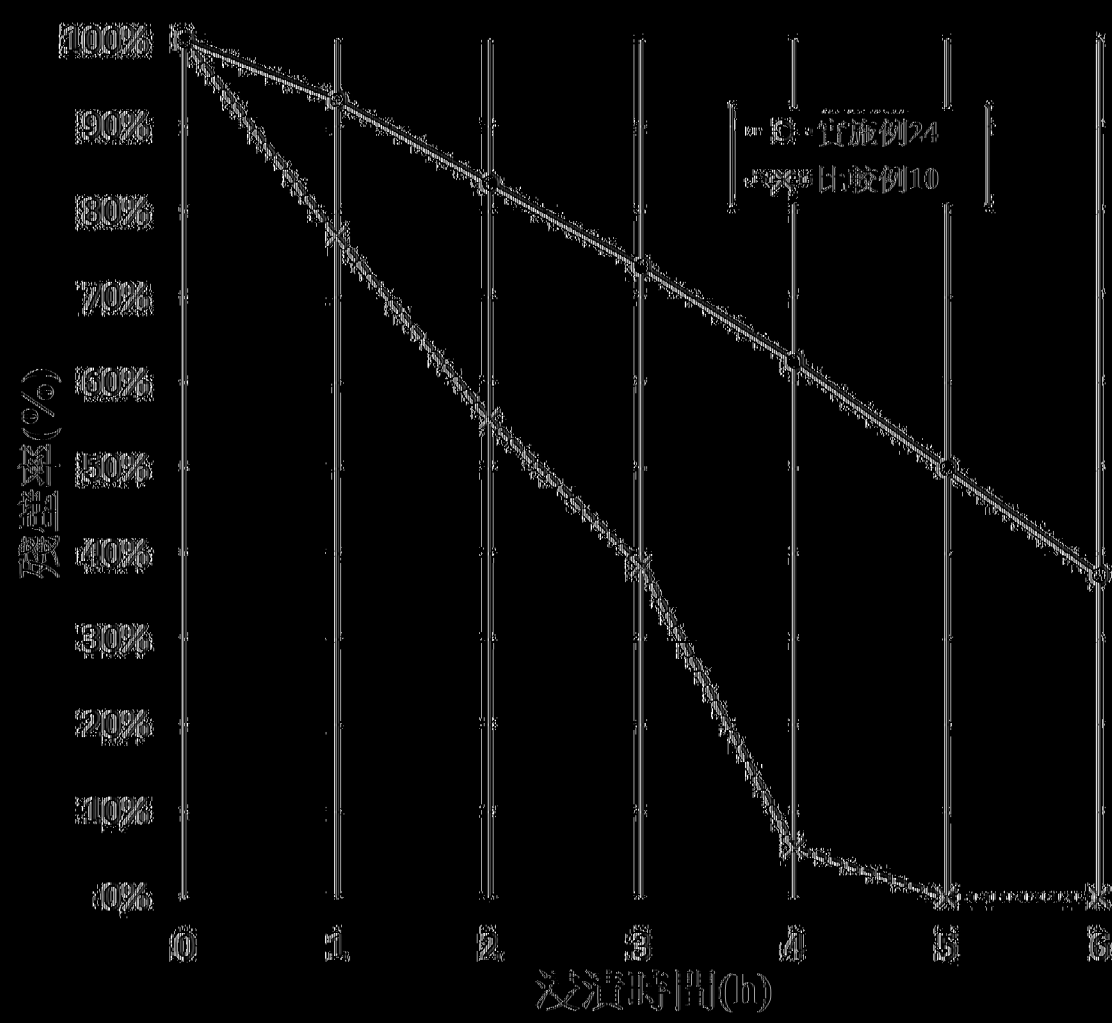
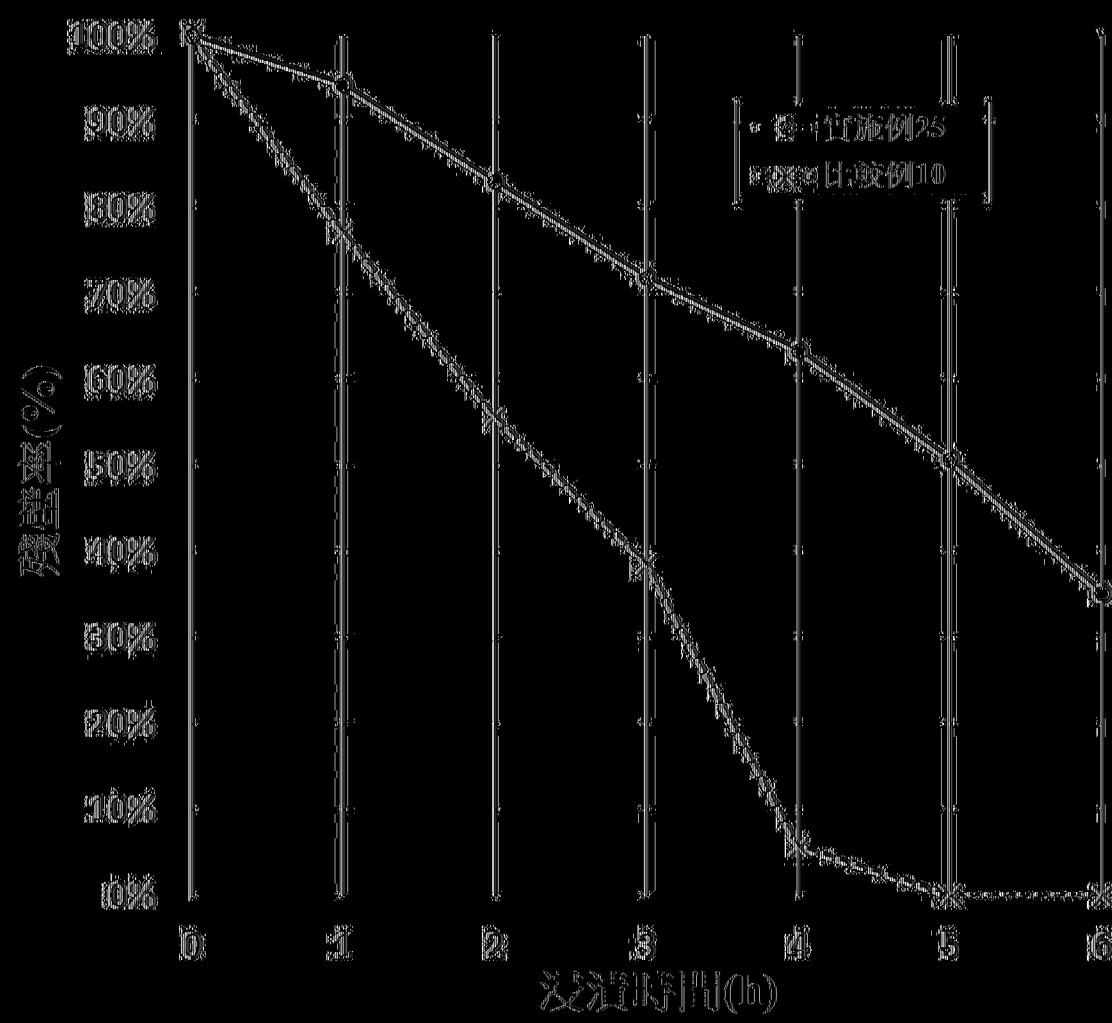
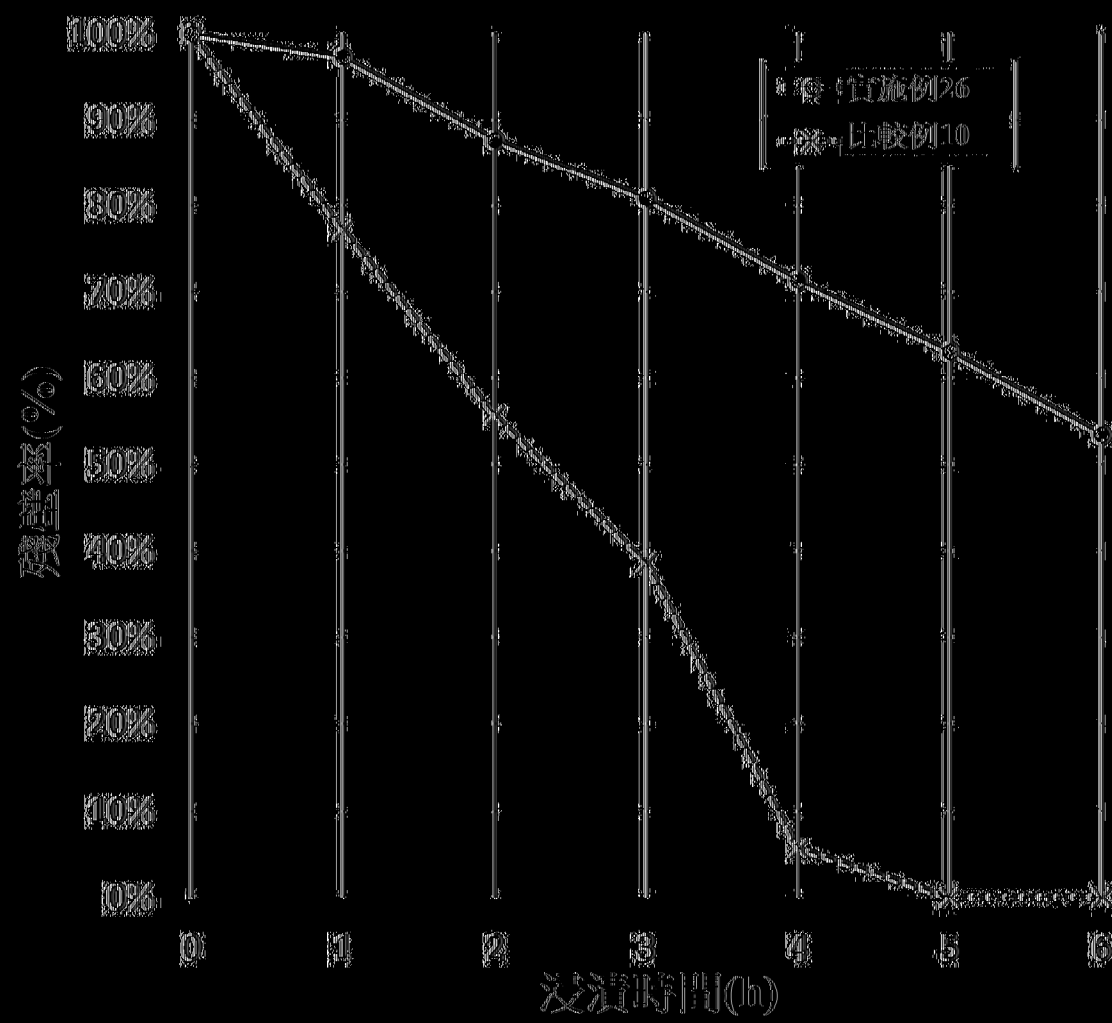


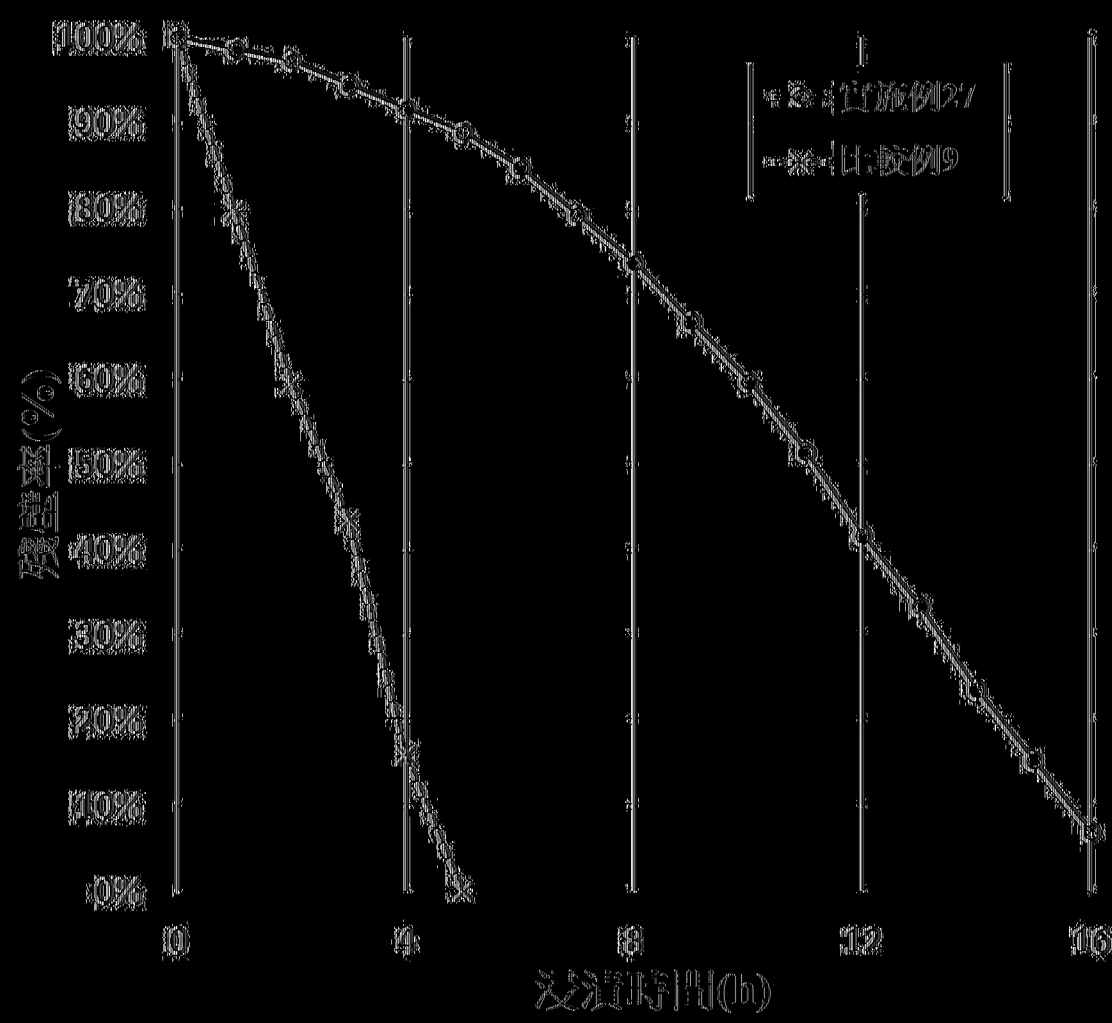
Figure 21



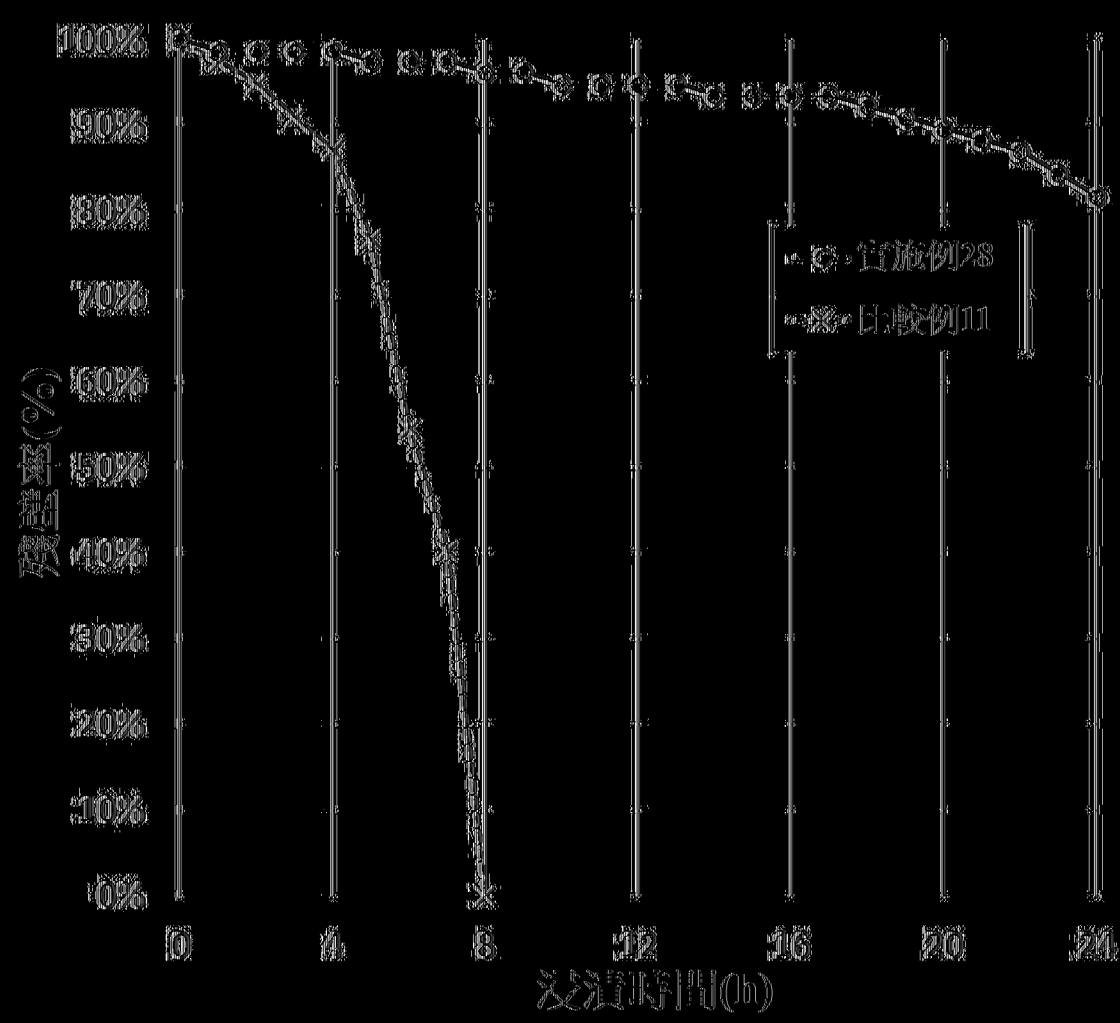
[(14) 22)]



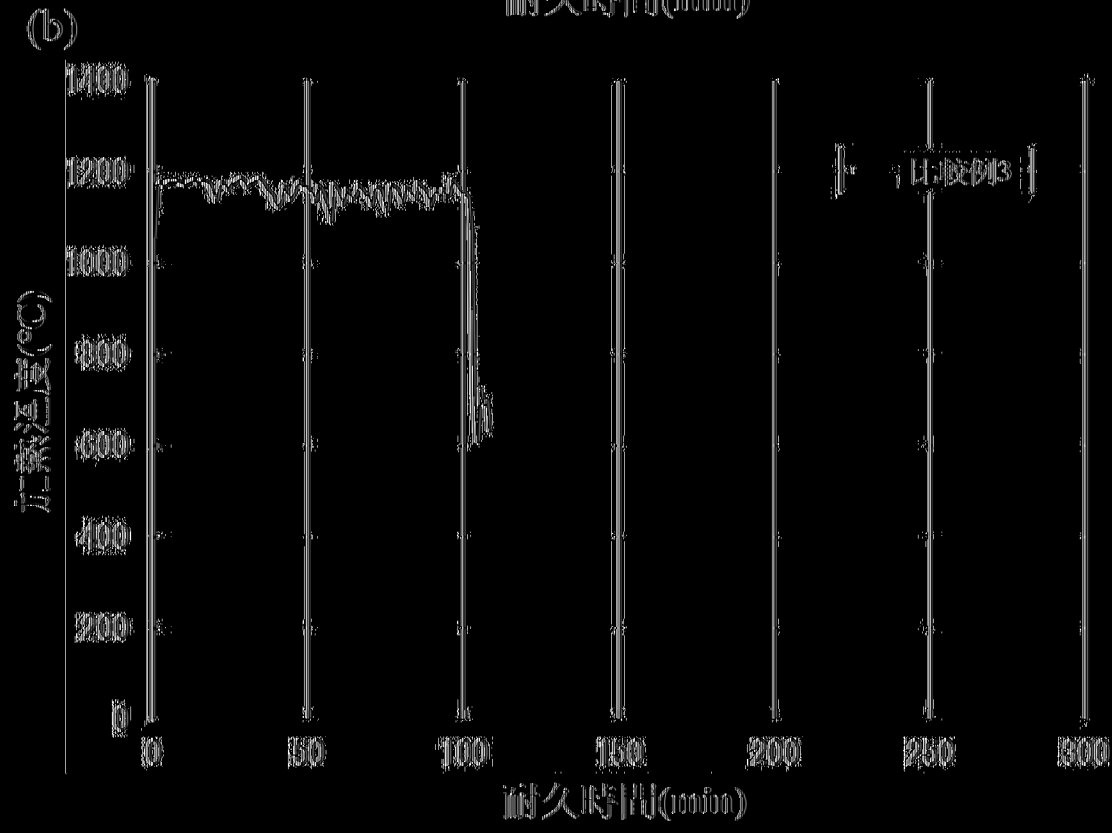
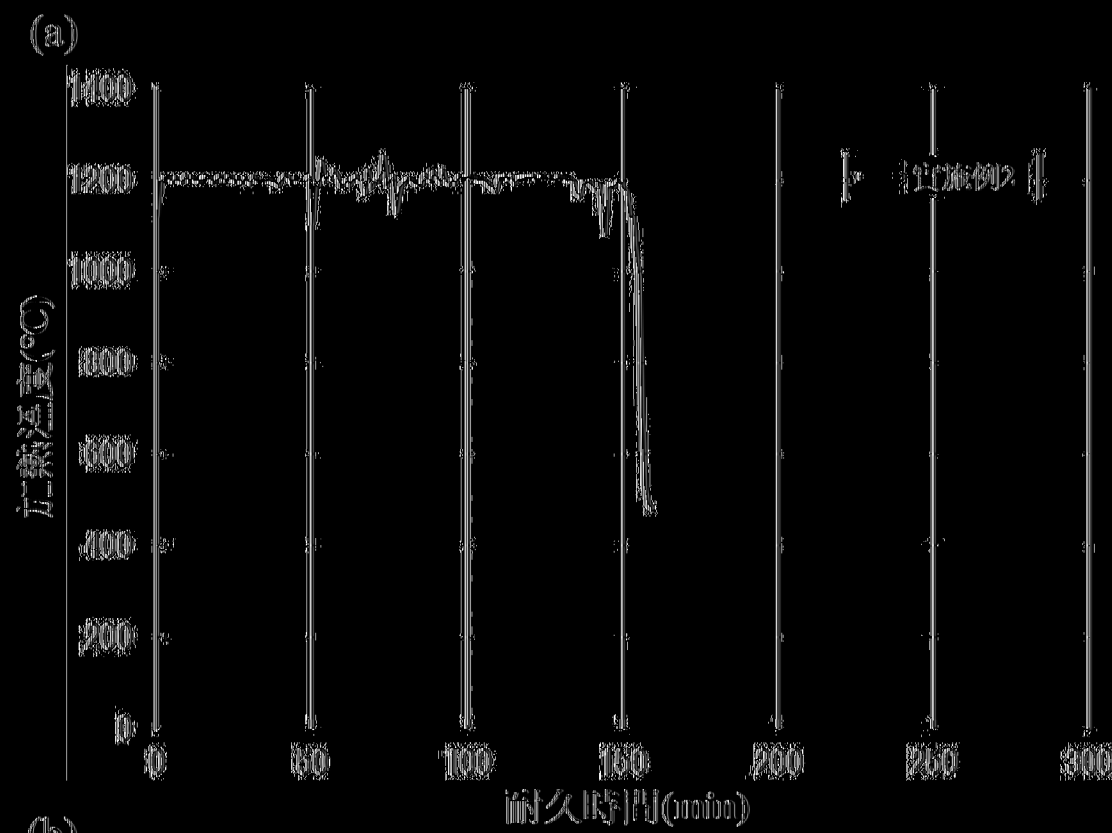
[(Fig. 23)]



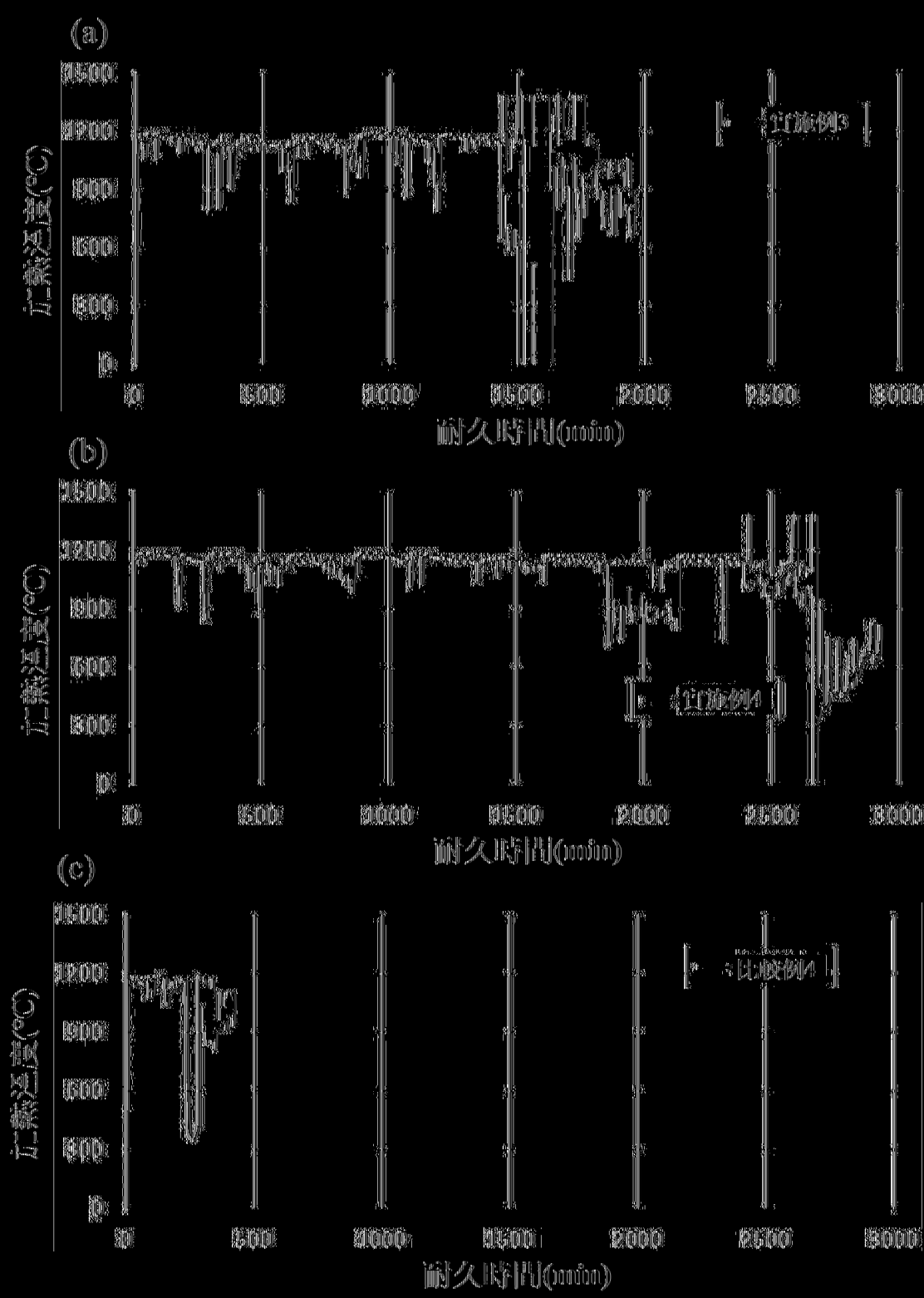
[(圖) 24]



[(圖) 25]



[圖 26]



〔圖 2〕