

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3049315号  
(P3049315)

(45)発行日 平成12年6月5日(2000.6.5)

(24)登録日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 2 5 D 5/00	1 0 1	C 2 5 D 5/00 1 0 1
C 2 3 C 18/52		C 2 3 C 18/52

請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平11-40804	(73)特許権者	391012224 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)
(22)出願日	平成11年2月19日(1999.2.19)	(72)発明者	浅井 滋生 愛知県名古屋市緑区鳴海町薬師山112番地
審査請求日	平成11年2月19日(1999.2.19)	(72)発明者	佐々 健介 愛知県愛知郡長久手町長湫字丁子田15-43番地
		(72)発明者	谷口 貴久 愛知県一宮市大和町南高井2711番地
		(74)代理人	100059258 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)
		審査官	鈴木 正紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解状態の物質を基板上に電析または無電解析出させるに際し、析出膜における所望結晶方位に応じて、基板の設置姿勢および電析または無電解析出環境に対する磁場の印加方向を選択することを特徴とする、磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法。

【請求項2】 電解状態の物質を基板上に電析または無電解析出させるに際し、基板直上に流動抑制多孔質板を設置した上で、析出膜における所望結晶方位に応じて、基板の設置姿勢および電析または無電解析出環境に対する磁場の印加方向を選択することを特徴とする、磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法。

【請求項3】 請求項1または2において、物質が、弱磁性体または反磁性体であることを特徴とする、磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法。

による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解状態にある物質、例えば金属イオンを基板上に電析または無電解析出させるに際し、磁場を活用することによって、析出膜の結晶方位を効果的に制御することができる磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法に関するものである。これまで、磁場印加による電析または無電解析出膜の結晶方位の制御は、主に磁性材料に用いられるコバルト系合金などの強磁性体に限られてきたが、本発明によれば、その適用範囲を非磁性体にまで広げることが可能となる。

【0002】

【従来の技術】従来、基板上に薄膜を成長させる方法と

して、湿式法である電析法や無電解析出法、および乾式法であるスパッタリング法やPVD, CVD等が知られている。前者の方法は、例えば金属を電解して、電解液中でイオン状態とし、基板上に電析または無電解析出させる方法である。この際、析出膜の結晶方位を制御する方法としては、例えば

- (1) 基板を介して電析・無電解析出膜に応力を作用させる方法
  - (2) 基板材料の結晶方位に電析・無電解析出する金属の結晶方位を揃える方法
  - (3) 過電圧の変化により、電析する金属の結晶方位を制御する方法
- 等が知られている。

【0003】(1)の方法は、基板と電析・無電解析出膜との熱膨張率に差がある場合に、成膜過程において基板に応力が生じる場合等である。(2)の方法は、一般にエピタキシャル法として知られている。(3)の方法は、電析容易軸が過電圧によって異なることを利用するもので、例えばZn電析では、過電圧が低い程c軸配向し、過電圧の増加に伴いa、b軸配向する。その他、電析・無電解析出膜の結晶方位を制御する方法としては、基板の温度、液相の温度および液相の流動を制御する方法等も知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した各方法は、その適用が特定の物質に限られるという問題があった。また、一般に、上述した電析・無電解析出膜の成長方法では、通常、熱力学的に安定な結晶方位を有する電析・無電解析出膜を成長させることはできるけれども、それ以外の特定の結晶方位に配列した電析・無電解析出膜を成長させることができないところにも問題を残していた。

【0005】本発明は、上記の問題を有利に解決するもので、適用物質のみならず、析出膜の結晶方位が特に制限されることのない、電析または無電解析出膜の結晶方位の有利な制御方法を提案することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】一般に、物質は磁性を有し、磁性材料と非磁性材料とに分類できる。ここに、磁性材料とは強磁性体をいい、非磁性材料とは弱磁性体と反磁性体をいう。また、物質の結晶は結晶方位により磁化率が異なっている。そして、このような結晶方位により磁化率が異なる物質を、磁場を印加しつつ電析または無電解析出させると、析出した物質の結晶は磁化率の大きい結晶方位の方向が印加磁場の方向と平行に配列して基板上に電析または無電解析出する。

【0007】本発明は、上記の現象を利用したもので、電析または無電解析出する物質を公知の方法でイオン状態とし、かかる物質を基板上に凝集、電析または無電解析出させる場合において、電析または無電解析出環境す

なわち基板と電解状態にある物質を含む環境に磁場を印加しながら電析または無電解析出させる方法である。

【0008】本発明の第1の態様は、電解状態(イオン状態)の物質を基板上に電析または無電解析出させるに際し、析出膜における所望結晶方位に応じて、基板の設置姿勢および電析または無電解析出環境に対する磁場の印加方向を選択することを特徴とする、磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法である。上述したとおり、物質の結晶は磁気異方性を備えているので、磁場を印加しながら電析または無電解析出させると、電析または無電解析出した物質の結晶は磁化率の大きい結晶方位の方向が印加磁場の方向と平行に配列して基板上に電析または無電解析出する。従って、基板上で電析または無電解析出する物質が望ましい結晶方向に配向するように磁場を印加すると、所望方位の析出膜が得られるのである。

【0009】本発明の第2の態様は、電解状態の物質を基板上に電析または無電解析出させるに際し、基板直上に流動抑制多孔質板を設置した上で、析出膜における所望結晶方位に応じて、基板の設置姿勢および電析または無電解析出環境に対する磁場の印加方向を選択することを特徴とする、磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法である。流動抑制多孔質板の設置により、液相の流動を抑制した上で、上記したような電析または無電解析処理を行うと、結晶方位の配向性を一層向上させることができる。

【0010】本発明の第3の態様は、物質が、弱磁性体または反磁性体であることを特徴とする、磁場による電析または無電解析出膜の結晶方位制御方法である。強磁性体だけでなく、弱磁性体や反磁性体であっても、磁気異方性を有するので、磁場の印加方向を制御することによって、所望の結晶方位を備えた薄膜を成長させることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に従い具体的に説明する。図1に、本発明の実施に用いて好適な電析処理装置を示し、図中番号1は基板、2は電析金属、3は電析用容器、4は電析用金属電解液、5は電析用電源、6は磁石、7は磁石保護用冷却水、そして8が流動抑制多孔質板である。図1に示したように、基板1に対して、電析金属2の物質をイオン状態にしたのち、電析させる。通常、この操作は所定の過電圧と電解液の下で行われる。磁場の代表的な印加方法としては、図1(a)に示すように基板1と電析金属2の板面に対して磁場を垂直に印加する場合と、同図(b)に示すように平行に印加する場合の2とおりがある。

【0012】上記のような磁場印加の下に電析処理を行った場合、印加磁場によって結晶の方向が制御されるため、結晶方位が揃った薄膜を基板上に成長させることができ、その結果、例えば熱電変換効率、耐食性および耐

磨耗性等に優れた機能性材料を製造することができるのである。

【0013】本発明において、印加すべき磁場の強さは、イオン物質の磁気特性に応じて異なり、通常の場合には5 T以上程度で十分であるが、磁気特性が特に弱い物質について良好な結晶方位制御を行うためには、7 T以上とすることが望ましい。

【0014】

【作用】次に、本発明の原理を図2により説明する。イオン状態の物質が基板上で凝集結晶化するに当たり、基板に対する磁場の印加方向によって電析または無電解析出膜の結晶方位を制御できるのは、同図に示すように、結晶軸における磁化率の異方性に起因する磁化エネルギーの異方性によって、結晶が回転して電析または無電解析出することによる。

【0015】図2(a)の(II)および図2(b)の(II)に示すように、基板1に対する印加磁場の方向を変えることによって、望みの結晶方位を有する膜を成長させることができる。

【0016】例えば、金属である亜鉛(Zn)の場合、比磁化率はそれぞれa、b軸方向の値  $a, b = -1.81 \times 10^{-5}$ 、c軸方向の値  $c = -1.33 \times 10^{-5}$ である。ここで、比磁化率(真空の透磁率に対する磁化率の比)がマイナスであることは亜鉛が反磁性体であることを示す。なお、以下において、 $\chi$ は比磁化率、添字a、b、cはそれぞれ結晶軸方向を表すものとする。

【0017】磁場の方向が下から上向きでかつ基板面と平行である場合、Znは、上述したとおり、 $\chi_c$ に対して  $\chi_a$ 、 $\chi_b$  がより小さいため、c軸が磁場の方向と平行従って基板面に平行に配向する。つまり、磁化エネルギーが最小となるように、図2(a)の(II)に示すような位置に結晶が回転・付着する。すなわち、単位結晶の磁化率が大きい方位が印加磁場の方向と平行となるように結晶配向する。従って、Znはこの原理によって結晶方位を制御することができる。

【0018】また、図1(b)に示したような場合、ローレンツ力によって液相内に流動が生じ、過電圧が変化して所望の結晶方位を有する膜が得られない場合がある。しかしながら、このような場合には、基板直上にイオン透過性の流動抑制多孔質板を設置することによってかような流動を抑制することができ、その結果、所望方位の薄膜が安定して得られる。

【0019】

【実施例】本発明者らは、磁場印加の下で、金属をイオン化させ、銅の基板上に電析させる実験を行い、得られた電析膜の試料のX線回折を行い、電析金属の結晶方位の制御が可能であることを確認した。以下、実施例により本発明の特徴を具体的に説明する。

【0020】実施例1

装置としては、図1(a)に示すものを用いた。超電導磁

石6のポア内に設置された容器3の中に基板(Cu製)1と電析金属(Zn板)2を設置し、Znをイオン化させた。ついで、磁場の印加方向が基板1の板面と垂直になるように磁場(7 T)を印加しつつ、基板1上にZnを電析させた(厚み:約20  $\mu\text{m}$ )。かくして得られた電析Zn膜をX線回折し、その結晶方位について調べた結果を図3に示す。なお、同図には、比較のため、磁場を印加せずに同様の電析を行った場合の結果も併せて示す。

【0021】同図から明らかなように、磁場を印加せずに電析を行った場合(同図(a))には、電析膜の結晶方位に特に強い配向性は見られなかったのに対し、本発明に従い磁場を印加しつつ電析を行った場合(同図(b))には、c面を示す(002)面が大きく増大する一方、a、b面を示す(100)面が大幅に減少しており、a、b面が磁場の方向と平行、すなわちc面が基板面と平行な配向状態に結晶方位を制御できていることが分かる。

【0022】実施例2

次に、図1(b)に示す装置を用い、実施例1と同様にして、Znをイオン化させた。ついで、磁場の印加方向が基板1の板面と平行になるように磁場(7 T)を印加しつつ、基板直上に流動抑制多孔質板を設置した状態と、設置しない状態の2つの場合について、それぞれ基板1上にZnを電析させた(厚み:約20  $\mu\text{m}$ )。かくして得られた電析Zn膜をX線回折し、その結晶方位について調べた結果を図4に示す。なお、同図には、比較のため、磁場を印加せずに同様の電析を行った場合の結果も併せて示す。

【0023】同図に示したとおり、多孔質板を設置しなかった場合には、磁場の印加によってc面が磁場の方向と平行、すなわちc面配向を表わす(002)面の配向指数が増大していたのに対し、多孔質板を設置した場合には、磁場の印加によってa、b面が磁場の方向と平行、すなわちa、b面配向を表わす(110)面の配向指数が増大していた。このように、特に図1(b)に示したような装置を用いた場合には、基板の直上に多孔質板を設置して液相の流動を抑制することにより、結晶方位が磁化エネルギーが最小となるような方位に効果的に制御することができる。

【0024】上記した実施例は本発明の限られた実施例であり、発明の範囲を限定するものでない。例えば、結晶方位により耐食性、耐磨耗性が異なる金属の場合においては、必要に応じて、金属膜の表面に平行に耐食性あるいは耐磨耗性の高い結晶面を選択して配向させることもできる。また、熱電材料では、結晶配向により、熱エネルギーと電気エネルギーの変換効率を高めるような結晶方位を有する材料を提供することができる。

【0025】

【発明の効果】以上、述べたように、本発明によれば、電解状態にある物質、例えば金属等の各種物質のイオン

に、磁場を作用させることにより、電析または無電解析出させた膜の結晶方位を所望の方位に効果的に制御することができる。かくして、本発明によれば、例えば耐食性や耐摩耗性の優れた金属表面を選択的に成長させることが可能だけでなく、熱電変換効率の高い熱電材料を生成させることもでき、その応用範囲は極めて多面的といえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に用いて好適な電析処理装置の模式図である。

【図2】磁場印加方向によって金属結晶の方位が制御できる原理の説明図である。

【図3】磁場を印加した場合としない場合における、電析Zn膜の結晶配向性の違いを比較して示した図である。

【図4】磁場を印加した場合としない場合および流動抑制多孔質板を設置した場合としない場合それぞれにおける、電析Zn膜の結晶配向性の違いを比較して示した図である。

【符号の説明】

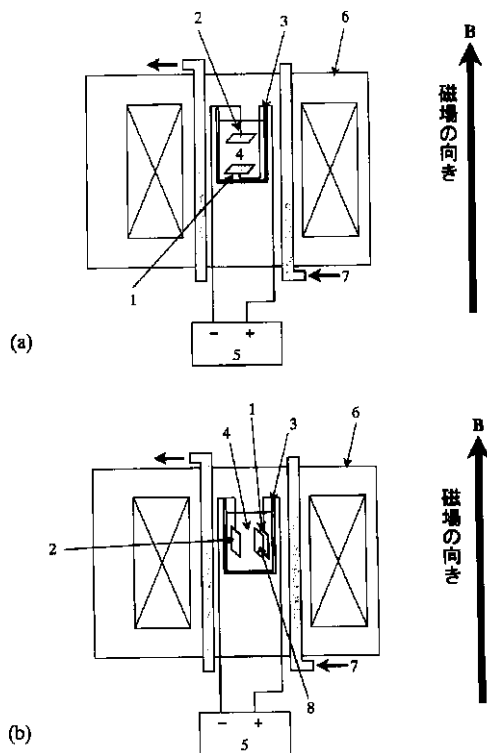
- 1 基板
- 2 電析金属
- 3 電析用容器
- 4 電析用金属電解液
- 5 電析用電源
- 6 磁石
- 7 磁石保護用冷却水
- 8 流動抑制多孔質板

【要約】

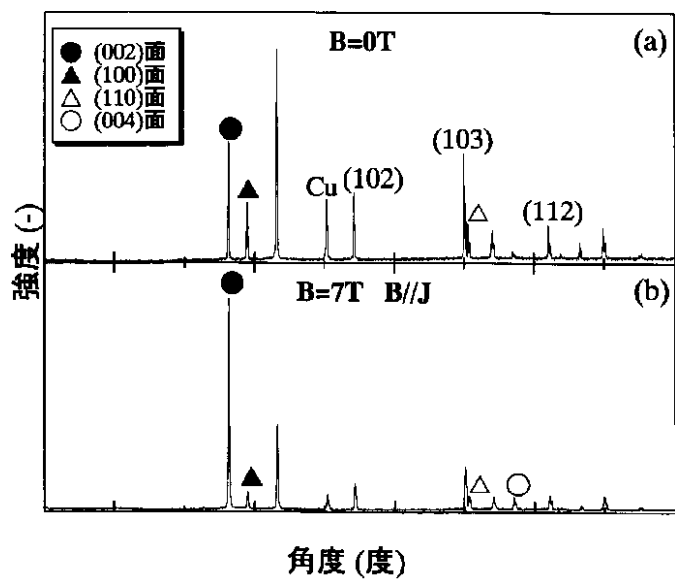
【課題】 電析または無電解析出による薄膜の製造に際し、析出膜の結晶方位を効果的に制御して、例えば熱電変換効率、耐食性および耐摩耗性等に優れた機能性材料を提供する。

【解決手段】 電解状態の物質を基板上に電析または無電解析出させるに際し、電析または無電解析出環境に対して所定の方向の磁場を印加する。

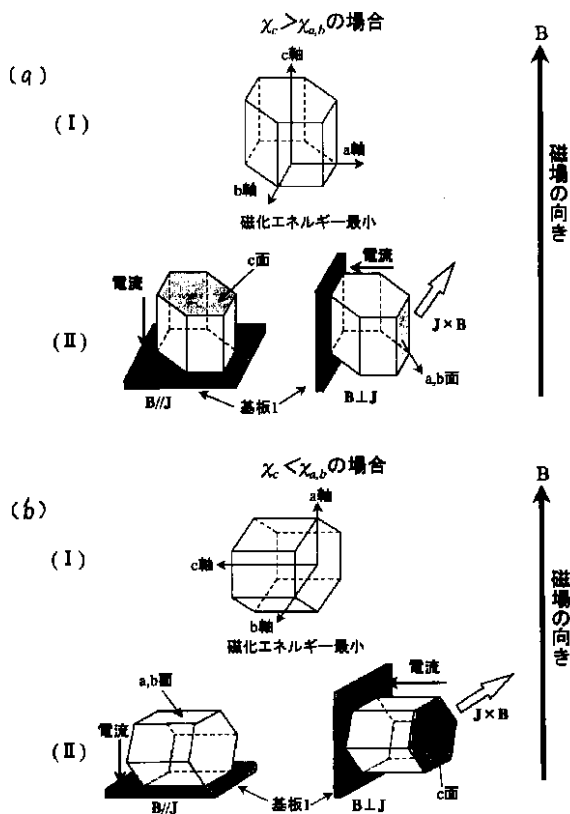
【図1】



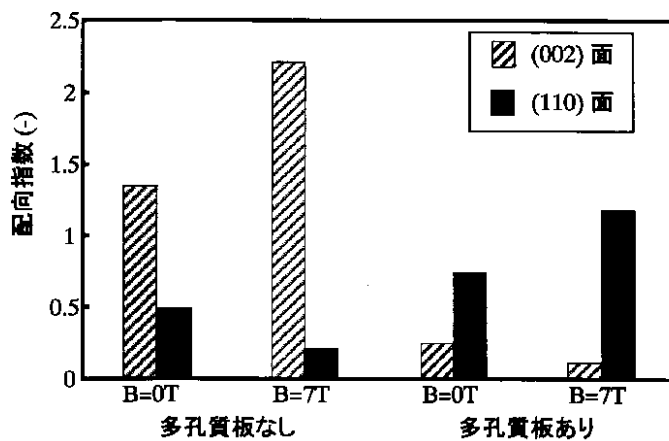
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平7 - 41996 ( J P , A )  
 特開 昭59 - 104495 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl.7, D B 名)  
 C25D 5/00  
 C23C 18/52