(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-17111
(P2017-17111A)
(43)公開日　平成29年1月19日(2017.1.19)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 21/288	(2006.01)	H01L	21/288	E	4K022
H01L 21/28	(2006.01)	H01L	21/28	301B	4M104
H01L 21/3205	(2006.01)	H01L	21/88	B	5F033
H01L 21/768	(2006.01)	H01L	21/88	M	
H01L 23/532	(2006.01)	H01L	21/28	301R	

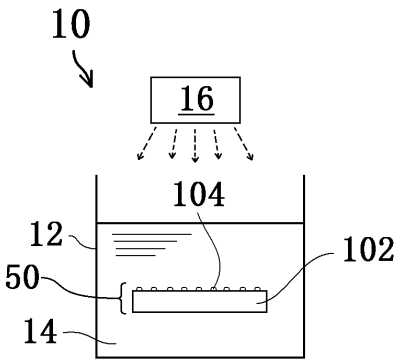
審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 21 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-130292 (P2015-130292)
(22)出願日　平成27年6月29日 (2015.6.29)

(71)出願人　513099603
公立大学法人兵庫県立大学
兵庫県神戸市西区学園西町８－２－１
(71)出願人　513023136
日本オイコス株式会社
福岡県北九州市八幡西区光貞台３丁目６番１６号
(74)代理人　100125450
弁理士　河野　広明
(72)発明者　八重　真治
兵庫県姫路市書写２１６７番地　兵庫県立大学大学院工学研究科内
(72)発明者　阪本　進
福岡県北九州市八幡西区光貞台３丁目６番１６号　日本オイコス株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置

(57)【要約】
【課題】少なくとも表面がＳｉＣである母材の該表面の触媒活性化を実現する複合材料、及び該ＳｉＣ表面とめっき材との密着性を有する複合材料、それらの製造方法、並びにそれらの製造装置を提供する。
【解決手段】本発明の１つの複合材料の製造方法は、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、その母材の表面上に前述のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置工程を含む。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、前記母材の表面上に前記シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置工程を含む、
複合材料の製造方法。
【請求項２】
少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、前記母材の表面上に前記シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置工程と、
前記第１金属が触媒活性を示す還元剤及び前記還元剤により還元され得る第２金属の第２イオンを含有する第２溶液に接触することにより、前記第１金属を起点として、前記母材の表面の少なくとも一部が、自己触媒型無電解めっき法により形成された前記第２金属又は前記第２金属の合金によって覆われるめっき工程とを含む、
複合材料の製造方法。
【請求項３】
前記第１溶液が、塩基性の溶液又はフッ化水素酸を含む溶液である、
請求項１又は請求項２に記載の複合材料の製造方法。
【請求項４】
前記分散配置工程において、少なくとも前記第１溶液及び前記母材の前記表面に光が照射される、
請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の複合材料の製造方法。
【請求項５】
少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面上に、前記シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられて配置された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属を備える、
複合材料。
【請求項６】
少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面上に、前記シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられて配置された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属が起点となって、前記母材の表面の少なくとも一部が、自己触媒型無電解めっき法により形成された、前記第１金属が触媒活性を示す第２金属又は前記第２金属の合金によって覆われている、
複合材料。
【請求項７】
前記母材の少なくとも一部の前記表面と、前記第２金属又は前記第２金属の合金との密着力が、ＪＩＳ　Ｈ８５０４めっきの密着性試験方法に準拠した方法により測定したときに、４００Ｊ／ｍ^{2}以上である、
請求項６に記載の複合材料。
【請求項８】

少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、前記母材の表面上に前記シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置装置を備える、
複合材料の製造装置。
【請求項９】
少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、前記母材の表面上に前記シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置装置と、
前記第１金属が触媒活性を示す還元剤及び前記還元剤により還元され得る第２金属の第２イオンを含有する第２溶液に接触させることにより、前記第１金属を起点として、前記母材の表面の少なくとも一部を、自己触媒型無電解めっき法により形成された前記第２金属又は前記第２金属の合金によって覆うめっき装置とを備える、
複合材料の製造装置。
【請求項１０】
前記分散配置装置は、少なくとも前記第１溶液及び前記母材の前記表面に光を照射する光照射部をさらに備える、
請求項８又は請求項９に記載の複合材料の製造装置。
【請求項１１】
前記第１溶液が、塩基性の溶液又はフッ化水素酸を含む溶液である、
請求項８乃至請求項１０のいずれか１項に記載の複合材料の製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来から、金属皮膜処理法、非金属皮膜処理法、化成処理法等の表面処理方法が研究されている。これまでに、ある金属母材の表面に別の種類の金属層を形成することにより、様々な機能を備えた複合材料が創出されてきた。代表的には、該金属母材の表面に対して、真空蒸着やスパッタリングなどの真空機器を用いる物理的方法を採用することによって、該金属層を備える複合材料が製造されている。
【０００３】
幾つかの表面処理方法の中でも代表的なものの一つが、めっき法である。このめっき法は、様々な産業分野で広く利用されている。しかし、このめっき法によって形成される金属等の層は、適切な母材が選定されなければ、その母材との十分な密着力が得られない、又はそもそも該母材に全く密着しない。
【０００４】
例えば、パワーデバイス等において広範に利用されるシリコンカーバイド（以下、「ＳｉＣ」ともいう）は、めっき法を極めて適用しづらい材料である。そのため、従来の触媒活性化処理と無電解自己触媒めっき法とを適用するだけでは、表面がＳｉＣによって形成されている母材において、該表面上に金属薄層を形成することが非常に困難であった。
【０００５】
また、これまでに本願発明者は、無電解自己触媒めっき法を用いてある金属層をシリコン表面上に形成する技術を開示している（例えば、特許文献１）。しかしながら、該特許

文献１は、ＳｉＣを少なくとも表面に備える母材に関する知見は何ら示唆していない。また、ＳｉＣの中には、３Ｃ又はβ－ＳｉＣとして知られる立方晶ポリタイプ、六方晶構造（六方晶４Ｈ－ＳｉＣ、六方晶６Ｈ－ＳｉＣ）又は菱面体構造のいずれかを有するα－ＳｉＣとして知られるポリタイプが存在する。これらのポリタイプの違いがめっき法（特に、無電解自己触媒めっき法）を用いた複合材料の形成に与える影響についても、有益な知見は何も得られていないのが実情といえる。

【０００６】

ところで、非特許文献１に見られるように、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）の電子デバイスへの応用が進められている。一般的に、ＣＮＴを生成させるのは高温が必須であったため、電子デバイスの中核を占める半導体へのダメージが克服すべき技術的課題であったが、一部の触媒材料を使うことで低温生成（４５０℃）が可能であることが発見されている。しかしながら、真空装置等の高額な設備を用いることなく、ＣＮＴを必要とする面（例えば、基板の側面やホール底部）に対してｎｍオーダーの微粒子を分散配置させるための製造方法は見出されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】国際公開第ＷＯ２０１０／０２１１６６号パンフレット

【非特許文献】

【０００８】

【非特許文献１】「カーボンナノチューブの電子デバイス応用」，ＦＵＪＩＴＳＵ．５５，３，ｐ．２６２－２６６（０５，２００４）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

従来から採用されている、スパッタリング法に代表される、いわゆる物理的な成膜法を採用する場合、真空チャンバー等を要するため、高コストかつ大がかりな設備が必要となる。また、真空チャンバーの内壁、あるいは選択的に金属の層又は膜（本出願では、総称して「層」と呼ぶ）を形成する際に用いる場合はマスク部材という、不必要な場所又は部品にまで金属層が形成されることになる。従って、物理的な成膜法を採用することは、高コスト化のみならず、資源の無駄にもつながることになる。

【００１０】

一方で、無電解自己触媒めっき法は、めっき液に接触又は浸漬する簡単なウェット処理を採用するだけで、必要な部分にのみ金属層を形成できる方法である。そのため、無電解自己触媒めっき法は、上述の物理的な成膜法と比較してコスト及び資源保護の観点から有望な方法であるといえる。しかしながら、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）によって形成されている母材を採用する場合、該母材に対する適切な触媒活性化処理法が無いため、無電解自己触媒めっき法を用いた金属層の形成が極めて困難であった。また、仮に金属層とシリコンカーバイド（ＳｉＣ）との密着性が得られたとしても、それだけでは不十分である。シリコンカーバイド（ＳｉＣ）を用いた各種デバイスにおいて要求される高温条件下における高い導電性と低いコンタクト抵抗などの良好な電気的特性を高い安定性ないし信頼性をもって実現することも、産業界において要望されている。

【００１１】

さらに、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）によって構成されている母材の表面に対して、適切な活性化（例えば、触媒活性化）の実現を図ることができれば、従来、本願発明者らが知る限り実現されていなかった新たな技術分野（例えば、カーボンナノチューブの高い電気伝導性を活用した電子デバイス、又はカーボンナノチューブを用いた放熱デバイス等）の用途に、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の活性化技術を展開することが可能となる。

【課題を解決するための手段】

【００１２】
本発明は、上述の技術的課題の少なくとも１つを解決することにより、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）によって形成されている母材（ＳｉＣ基板又はＳｉＣ基材を含む）の表面上に粒子状又はアイランド状の金属を有する複合材料を利用して、電極触媒、微粒子援用エッチング、各種センサー、あるいは上述のＳｉＣを用いた新たな分野の各種デバイスの実現又は性能向上に大きく貢献するものである。加えて、本発明のもう１つの側面は、前述の、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）によって形成されている母材に対して密着力の高い金属層を備え得る複合材料、及びそのような金属層を備えた複合材料の実現に大きく貢献するものである。
【００１３】
本願発明者らが知る限り、無電解自己触媒めっき法によりシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の表面上に金属層を形成する技術の開示は皆無である。さらに、上述のとおり、これまでに、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）によって形成されている母材に対して該表面の触媒活性化を施すための処理法がそもそも見出されていない。そのため、まず最初に、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現すべく、鋭意研究と分析が行われた。加えて、その触媒活性化を実現した後の、各種のデバイスへの適用性、あるいは産業上利用し得る各種機能の有無について鋭意研究が重ねられた。さらに、その触媒活性化を実現した後の該表面上の金属層の形成に際し、母材に対して高い密着性を示す金属層を備える複合材料を得ることは、産業上の適用分野の拡大を実現する観点から技術的意義は大きいといえる。
【００１４】
研究と分析を重ねた結果、本願発明者らは、代表的には、塩基性の又はフッ化水素酸を含む、ある特定の金属塩水溶液に接触（代表的には浸漬）することによって、その金属の粒子（代表的には、ナノ粒子）をシリコンカーバイド（ＳｉＣ）表面上に、無電解置換析出、又は酸化生成物が形成されたことによって配置ないし析出させることが可能になることを見出した。また、さらに研究を進めた結果、本願発明者らは、前述の金属の粒子によって修飾されたシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の表面に対して、適切な無電解自己触媒めっき法を採用することにより、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の表面上に一定以上の密着性を有する金属層を備えた複合材料を製造することが可能となるとの知見も得た。本発明は、上述の知見に基づいて創出された。
【００１５】
本発明の１つの複合材料の製造方法は、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、その母材の表面上に前述のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置工程を含む。
【００１６】
この複合材料の製造方法によれば、母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）（代表的には、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された第１金属が、粒子状又はアイランド状に分散配置されることになる。その結果、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。そして、その触媒活性化されたシリコンカーバイド（ＳｉＣ）を活用することにより、様々な種類ないし用途のデバイスを実現し得る。
【００１７】
また、本発明のもう１つの複合材料の製造方法は、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の

第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、その母材の表面上に前述のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前述の第１金属を分散配置する分散配置工程と、その第１金属が触媒活性を示す還元剤及び前記還元剤により還元され得る第２金属の第２イオンを含有する第２溶液に接触することにより、その第１金属を起点として、前述の母材の表面の少なくとも一部が、自己触媒型無電解めっき法により形成された前述の第２金属又は該第２金属の合金によって覆われるめっき工程とを含む。

【００１８】

この複合材料の製造方法によれば、まず、母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）（代表的には、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された第１金属が粒子状又はアイランド状に分散配置されることになる。その結果、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。次に、その母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）上に、その分散配置された第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属又はその第２金属の合金（以下、本段落において、「第２金属等」ともいう）が、自己触媒型無電解めっき法によって形成される。そのため、第１金属を第２金属等が覆った後も、その第２金属等が触媒となって継続的に第２金属等のイオンの還元に寄与することになる。その結果、その第２金属等は、そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置き換えられた第１金属を起点としてその母材の表面の少なくとも一部を覆うように形成されることになる。また、現段階では未だ原因が特定されていないが、その第２金属等の層は、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）との密着性が一定以上であることが確認されている。

【００１９】

本発明の１つの複合材料は、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面上に、そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられて配置された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属を備える。

【００２０】

この複合材料は、母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）（代表的には、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属を配置している。その結果、少なくとも表面がＳｉＣである母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。そして、その触媒活性化されたシリコンカーバイド（ＳｉＣ）を活用することにより、様々な種類ないし用途のデバイスを実現し得る。

【００２１】

また、本発明のもう１つの複合材料は、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面上に、そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられて配置された粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属が起点となって、前述の母材の表面の少なくとも一部が、自己触媒型無電解めっき法により形成された、前述の第１金属が触媒活性を示す第２金属又は前記第２金属の合金によって覆われている。

【００２２】

この複合材料は、母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）（代表的には、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属を配置している。その結果、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。さらに、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状

の第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属又はその第２金属の合金（以下、本段落において、第２金属等という）が、その母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の少なくとも一部を覆うことになる。また、現段階では未だ原因が特定されていないが、その第２金属等の層は、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）との密着性が一定以上であることが確認されている。

【００２３】

また、本発明の１つの複合材料の製造装置は、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、その母材の表面上に前述のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置装置を備える。

【００２４】

この複合材料の製造装置によれば、分散配置装置により、母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）（代表的には、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層）上に、そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された第１金属が粒子状又はアイランド状に分散配置される。その結果、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。そして、その触媒活性化されたシリコンカーバイド（ＳｉＣ）を活用することにより、様々な種類ないし用途のデバイスを実現し得る。

【００２５】

また、本発明のもう１つの複合材料の製造装置は、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材の表面を、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属の第１イオンを含有する第１溶液に接触させることにより、その母材の表面上に前述のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた粒子状又はアイランド状の前記第１金属を分散配置する分散配置装置と、前述の第１金属が触媒活性を示す還元剤及び該還元剤により還元され得る第２金属の第２イオンを含有する第２溶液に接触させることにより、その第１金属を起点として、前述の母材の表面の少なくとも一部を、自己触媒型無電解めっき法により形成された前述の第２金属又は該第２金属の合金によって覆うめっき装置とを備える。

【００２６】

この複合材料の製造装置によれば、分散配置装置により、母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）（代表的には、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層）上に、そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された第１金属が粒子状又はアイランド状に分散配置される。その結果、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。さらに、めっき装置により、その母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）上に、その分散配置された第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属又はその第２金属の合金（以下、本段落において、第２金属等という）が、自己触媒型無電解めっき法によって形成される。そのため、第１金属を特定金属等が覆った後も、その第２金属等が触媒となって継続的に第２金属等のイオンの還元に寄与することになる。その結果、その第２金属等は、そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置き換えられた第１金属を起点としてその母材の表面の少なくとも一部を覆うように形成されることになる。なお、現段階では未だ原因が特定されていないが、その第２金属等の層は、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）との密着性が一定以上であることが確認されている。

【００２７】

ところで、本発明において、「そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換え

られた」との表現は、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層のある領域が、粒子状又はアイランド状の第１金属と置き換えられて配置されたこと、又はシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層のある領域（代表的には、その層の表面上）に酸化生成物が形成されることによって、粒子状又はアイランド状の第１金属が配置されることを意味する。但し、その表現は、その置き換えられたシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の領域と完全に同一の領域に、粒子状又はアイランド状の第１金属が置き換えられて配置されること、あるいはその同一の領域に酸化生成物が形成されることによって粒子状又はアイランド状の第１金属が配置されることを意味するものではない。むしろ、「そのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられた」とは、その置き換えられたシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の領域の近傍に、粒子状又はアイランド状の第１金属が置き換えられて配置されたこと、又は酸化生成物が形成されたこと、の意味を含む。また、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材には、当然に、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）のみからなる基板又は基材が含まれる。

【発明の効果】

【００２８】

本発明の１つの複合材料の製造方法によれば、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。

【００２９】

また、本発明のもう１つの複合材料の製造方法によれば、母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層上に分散配置された第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属又はその第２金属の合金によって、その母材の表面の少なくとも一部を覆うことができる。

【００３０】

本発明の１つの複合材料によれば、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。

【００３１】

本発明のもう１つの複合材料によれば、少なくとも表面がＳｉＣである母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。さらに、該母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属又はその第２金属の合金によって、その母材の表面の少なくとも一部が覆われた複合材料を得ることができる。

【００３２】

本発明の１つの複合材料の製造装置によれば、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。

【００３３】

本発明のもう１つの複合材料の製造装置によれば、少なくとも表面がシリコンカーバイド（ＳｉＣ）である母材の該表面の触媒活性化を実現することができる。さらに、該母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置き換えられた第１金属を起点としてその母材の表面の少なくとも一部が覆われた複合材料を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００３４】

【図１】本発明の第１の実施形態における粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置する分散配置装置の説明図である。

【図２】本発明の第１の実施形態における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つである金（Ａｕ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。

【図３】本発明の第１の実施形態における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板上に第２金属又は第２金属の合金の層を形成するめっき装置の説明図である。

【図４】本発明の第１の実施形態における複合材料を示す断面ＳＥＭ写真である。

【図５Ａ】本発明の第１の実施形態における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面

上に第１金属の１つである銀（Ａｇ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図５Ｂ】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つである白金（Ｐｔ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図５Ｃ】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つであるパラジウム（Ｐｄ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図５Ｄ】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つであるルテニウム（Ｒｕ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図５Ｅ】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つであるオスミウム（Ｏｓ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図５Ｆ】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つであるイリジウム（Ｉｒ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図５Ｇ】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つであるロジウム（Ｒｈ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図５Ｈ】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板の表面上に第１金属の１つである銅（Ｃｕ）が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。
【図６】本発明の第１の実施形態の変形例（１）における、図４に示すＳＥＭ写真に対応する、複合材料の断面ＳＥＭ写真である。
【図７】本発明の第１の実施形態の変形例（２）における、図２に示すＳＥＭ写真に対応する、平面視によるＳＥＭ写真である。
【図８】本発明の第２の実施形態における粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置する分散配置装置の説明図である。
【図９】本発明の第２の実施形態の変形例（２）において、第１金属である金（Ａｕ）が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示す、平面視におけるＳＥＭ写真である。
【図１０】本発明の第２の実施形態の変形例（３）における、母材としてシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の焼結体が採用されたときの、第１金属である金（Ａｕ）が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示す、平面視におけるＳＥＭ写真である。
【発明を実施するための形態】
【００３５】
本発明の実施形態を、添付する図面に基づいて詳細に述べる。尚、この説明に際し、全図にわたり、特に言及がない限り、共通する部分には共通する参照符号が付されている。また、図中、本実施形態の要素は必ずしもスケール通りに示されていない。また、各図面を見やすくするために、一部の符号が省略され得る。
【００３６】
＜第１の実施形態＞
本実施形態では、１つの複合材料５０及びもう１つの複合材料１００、並びにそれらの製造方法及びそれらの製造装置を示す。本実施形態の複合材料５０の製造装置は、分散配置装置１０を含む。また、もう１つの複合材料１００の製造装置は、分散配置装置１０及びめっき装置２０を含む。
【００３７】
図１は、本実施形態における母材上に粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置する分散配置装置１０の説明図である。また、図２は、分散配置された第１金属の一例を示

す母材の平面視による走査電子顕微鏡（以下、ＳＥＭという）写真である。また、図３は、その母材表面上に第２金属又は第２金属の合金（以下、総称して「第２金属等」ともいう）の層を形成するめっき装置２０の説明図である。また、図３は、その母材表面上に第２金属等の層を形成するめっき装置２０の説明図である。なお、本実施形態の母材は、４Ｈ－ＳｉＣのシリコンカーバイド基板１０２である。

【００３８】

また、本実施形態の第１金属は、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属であり、その第２金属等は、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）である。

【００３９】

（第１金属の分散配置工程）

図１に示すように、母材としてのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２が、予め約７０℃に調整された、モル濃度が１ｍｍｏｌ（ミリモル）／Ｌ（リットル）のテトラクロロ金酸（$HAuCl_4$）と、モル濃度が１５０ｍｍｏｌ／Ｌのフッ化水素酸（ＨＦ）とを含有する水溶液（以下、「第１溶液」ともいう。）１４を収めた液槽１２の中に６０分間浸漬される。なお、本実施形態の分散配置装置１０においては、液槽１２は暗室中に配置され、第１溶液及びシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２は、光照射部１６である水銀キセノン（Ｈｇ－Ｘｅ）ランプ（株式会社三永電機製作所社製、型式ＵＶＦ－２０３Ｓ）によって光が照射された。なお、この光照射によって、主として、波長２８０～４４０ｎｍ）の紫外および可視光線が照射されている。その結果、図２に示すように、粒径が約１０ｎｍ～約２０００ｎｍの第１金属１０４である金（Ａｕ）が、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に、粒子状又はアイランド状に分散配置されている、又は粒子状又はアイランド状に析出していることが確認された。従って、本実施形態の分散配置工程によって、複合材料５０が製造される。なお、本実施形態においては、無電解下において、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられる、置換めっき法によって第１金属が分散配置されたと考えられる。

【００４０】

従って、母材としてのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２を、第１金属である金（Ａｕ）のイオン（第１イオン）を含有する第１溶液に接触させることにより、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に粒子状又はアイランド状に第１金属１０４を分散配置させた複合材料５０を製造することが可能であることが明らかとなった。この結果、これまで表面を触媒活性化することが困難であった、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）という材料の触媒活性化を、真空装置等の高額な設備を用いることなく簡便に実現したことは、特筆に値する。

【００４１】

加えて、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）という材料の触媒活性化を実現することにより、後述するように、第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属等が、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の少なくとも一部を覆うことが可能となる。従って、本実施形態の結果は、各種のデバイス（例えば、各種の電子デバイス、医療用途の各種デバイス、又は放熱デバイス）に適用し得る複合材料への道筋を切り開くことになる。

【００４２】

なお、本実施形態のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２は、その浸漬中、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の一部を覆う公知のフルオロカーボン系樹脂製保持具によって保持されているが、図を見やすくするために省略されている。シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の保持具の省略は、後述する図３及び図８においても同様である。なお、この保持具の代わりに、公知の各種の保持具が採用され得る。また、本実施形態の分散配置装置１０は、暗室中に配置されない場合であっても、本実施形態と同様の効果が奏され得る。

【００４３】

（第２金属等のめっき工程）
本実施形態においては、第１溶液を用いて第１金属をシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２上に分散配置した後、めっき工程が行われた。
【００４４】
具体的には、図３に示すように、粒子状又はアイランド状に第１金属である金（Ａｕ）が分散配置された上述のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２が、約７０℃に温められためっき溶液（以下、第２溶液ともいう。）２４を収めた液槽２２内に、無電解の環境下で数分間～数十分間浸漬される。本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸ニッケル（$NiSO_4$）と、還元剤であるホスフィン酸ナトリウム（NaH_2PO_2）とを含有する水溶液である。従って、本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸ニッケル（$NiSO_4$）が溶解したときに形成される、第２金属であるニッケル（Ｎｉ）のイオン（第２イオン）を含有する。なお、第２溶液２４は、ニッケル（Ｎｉ）のイオンを安定させる錯化剤の役割として、コハク酸ナトリウム、及びＤＬ－リンゴ酸を含有している。
【００４５】
図４は、第２溶液２４中に５分間浸漬した後のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面近傍の断面ＳＥＭ写真である。図４に示すように、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２上に、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の少なくとも一部を覆う第２金属等１０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層が形成されている。なお、第２溶液２４中の十分な浸漬時間を確保すれば、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面の全てを覆うことも可能である。
【００４６】
本実施形態では、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に形成された粒子状又はアイランド状に分散配置された第１金属１０４である金（Ａｕ）が起点となって、自己触媒型無電解めっき法によって、第２金属等１０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）がそのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面を覆うように形成されている。すなわち、当初の触媒である粒子状又はアイランド状の第１金属１０４である金（Ａｕ）がめっき材であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）によって覆われてしまったとしても、そのニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）自身が触媒の機能を発揮するために、その後も継続的にニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）を析出させることが可能となる。その結果、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面の一部又は全部は、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）によって覆われる。
【００４７】
上述の通り、自己触媒型の無電解めっき法が採用されることにより、第１金属１０４が起点となって第２金属等１０８によるめっき工程が進行する。そのため、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の表面が凹凸を有していた場合であっても、空隙が生じにくい第２金属等１０８の層が形成された複合材料１００が得られる。
【００４８】
次に、本実施形態の製造方法によって形成された複合材料１００の、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面と第２金属等１０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層との密着力が測定された。なお、この測定された複合材料１００のニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の厚さは約１μｍ～約１０μｍであった。また、この層の厚みは、主にＳＥＭ観察によって求められた。なお、各実施形態に記載されている第２金属等の層の厚みも同様な方法によって求められた。
【００４９】
この測定の手順は、まず、複合材料１００上に粘着テープ（ニチバン株式会社製，型式ＣＴ－１８）４２の一部を貼り付ける。次に、第２金属等１０８の層の表面に対して垂直に当該テープ４２が略一定速度で、手で引き上げられる。なお、この測定は、日本工業規格（Japanese Industrial Standards，ＪＩＳ）における「Ｈ８５０４めっきの密着性試験方法」に準拠した方法による測定である。加えて、この測定は、国際規格ＩＳＯにおける２８１９に対応する。

【００５０】
その測定の結果、本実施形態の複合材料１００の、密着力は、４００Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。つまり、上述の粘着テープによっても、ニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層はシリコンカーバイド（ＳｉＣ）表面から剥離しなかった。従って、本実施形態の複合材料１００の密着力が十分に高いことが確認された。
【００５１】
加えて、本実施形態では、上述の図１及び図３に示す工程の全てが無電解工程で行われている。より具体的には、第１金属の分散配置工程及び第２金属等のめっき工程のいずれもが、電解を要さずに実施される処理によって行われている。従って、現在及び将来的に汎用性の高い、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材を用いた上で量産性の高いめっき法を適用していることに加えて、電解めっき法で要求される電極や電源等の設備も不要となるため、本実施形態の処理はコスト面においても非常に有利である。また、本実施形態の複合材料を活用すれば、例えば、良導体である金属（本実施形態の第２金属）を、直接かつ高い密着力を以ってシリコンカーバイド（ＳｉＣ）に接する電極として低温の条件下で形成し得る。これは、前述の低コスト化の実現に加えて、パワーデバイスとして重要なオーミック電極としての機能性を実現し得る観点から、非常に有利である。
【００５２】
＜第１の実施形態の比較例＞
特開２００５－２４８２８７号公報に記載されている「二液法」によりニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層をめっき材として製造した複合材料の密着性と、第１の実施形態により製造された複合材料１００の密着性が比較された。
【００５３】
なお、比較例としての二液法では、室温に調整されたセンシダイジング液中の１２０秒間の浸漬と、室温に調整されたアクチベーティング液中の６０秒間の浸漬がめっきを行うための前処理として施された。めっき浴は、第１の実施形態の第２溶液２４と同じである。また、センシダイジング液は、０．８９ｍＭの塩化第１錫（$SnCl_2$）と２．４ｍＭの塩酸（ＨＣｌ）から構成されている。また、アクチベーティング液は、塩化パラジウム（$PdCl_2$）と塩酸（ＨＣｌ）から構成されている。
【００５４】
その結果、一部の面においては、母材の浸漬中において剥離が観察された。また、剥離しなかった面を備えた複合材料におけるニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の厚みは、約６００ｎｍであった。また、第１の実施形態で用いたテープ（ニチバン株式会社製，型式ＣＴ－１８）を用いて密着性を調べた結果、めっき層のうち約半分（５０％）が剥がれた。従って、二液法によるニッケルーリン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層をめっき材として製造した複合材料の密着力は、４００Ｊ／ｍ^{2}以下の領域が存在することが確認された。
【００５５】
＜第１の実施形態の変形例（１）＞
ところで、第１の実施形態の複合材料の第１金属は金であったが、第１金属の例は、金（Ａｕ）に限定されない。具体的には、第１金属が、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種であれば、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に分散配置することが可能である。
【００５６】
図５Ａ～図５Ｈは、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に各種の第１金属が分散配置された状態の平面視によるＳＥＭ写真である。図５Ａ～図５Ｈに示すように、分散配置されている金属の数にはバラつきが見られるが、いずれの場合であっても、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に各種の第１金属を分散配置することができることが分かった。
【００５７】

また、第１金属が、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種であれば、本実施形態に示す自己触媒型の無電解めっき法を採用することにより、第１金属１０４が起点となって第２金属等１０８によるめっき工程が進行する。従って、自己触媒型の無電解めっき法の条件を満たせば、第２金属等１０８の層は、合金の層に限定されず、純金属の層も含まれ得る。従って、第１の実施形態と同様に、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の表面上に第２金属等１０８の層が形成された複合材料１００を得ることができる。

【００５８】

この結果、これまで表面を触媒活性化することが困難であった、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）という材料の触媒活性化を、上述の各種の第１金属を用いて、真空装置等の高額な設備を用いることなく実現したことは、特筆に値する。

【００５９】

なお、上述の各金属を分散配置させるために採用する金（Ａｕ）以外の第１金属の金属塩の例は、それぞれ、次のとおりである。

（ａ）銀（Ａｇ）について、硝酸銀（$AgNO_3$）

（ｂ）パラジウム（Ｐｄ）について、塩化パラジウム（$PdCl_2$）

（ｃ）ロジウム（Ｒｈ）について、塩化ロジウム（$RhCl_3$）

（ｄ）オスミウム（Ｏｓ）について、塩化オスミウム（$OsCl_3$）

（ｅ）イリジウム（Ｉｒ）について、ヘキサクロロイリジウム（ＩＶ）酸カリウム（K_2IrCl_6）

（ｆ）ルテニウム（Ｒｕ）について、塩化ルテニウム（$RuCl_3$）

（ｇ）白金（Ｐｔ）について、テトラクロロ白金（ＩＩ）酸カリウム（K_2PtCl_4）

（ｈ）銅（Ｃｕ）について、塩化銅（$CuCl_2$）

【００６０】

加えて、この変形例（１）を採用した場合であっても、第１の実施形態の複合材料１００と同様に、母材と第２金属等との密着性を得ることができる。なお、第２金属等は、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）に限定されない。それぞれの金属が触媒活性を示す、自己触媒型の無電解めっきに適用され得る第２金属等が適宜選定されることによって、母材と第２金属等との密着力が十分に高い複合材料を実現し得る。代表的には、第１金属として金（Ａｕ）又はパラジウム（Ｐｄ）が採用された場合は、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）が第２金属等の例となる。図６は、本変形例（１）における、図４に示すＳＥＭ写真に対応する、複合材料の断面ＳＥＭ写真である。

【００６１】

また、第１金属として銀（Ａｇ）が採用された場合は、ニッケル－ボロン合金（Ｎｉ－Ｂ）が第２金属等の例となる。また、第１金属が上述の金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種であればよいため、２種類以上の前述の金属の金属塩を第１溶液１４中に溶解させることも採用し得る他の一態様である。

【００６２】

＜第１の実施形態の変形例（２）＞

また、第１の実施形態の複合材料の第１溶液は、フッ化水素酸を含む金属塩水溶液であるが、第１溶液はこの態様に限定されない。例えば、第１溶液がフッ化水素酸を含まない塩基性の金属塩水溶液であっても、第１の実施形態の効果の少なくとも一部が奏され得る。

【００６３】

具体的には、第１溶液として、例えば水酸化カリウム（ＫＯＨ）によって塩基性となった金属塩水溶液を採用した。なお、第１の実施形態の第１溶液におけるフッ化水素酸（Ｈ

Ｆ）の代わりに、１５０ｍｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウム（ＫＯＨ）を含有する水溶液（第１溶液）を採用した点以外は、第１の実施形態と同様に第１金属の分散配置工程を行った。なお、本変形例の第１溶液のｐＨは、約１３であった。

【００６４】

この変形例（２）に示す条件を採用した場合であっても、第１の実施形態の同様の処理を行うことにより、次の（１）及び（２）の知見が得られた。

（１）母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置することが可能であること。

（２）母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属等が、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の少なくとも一部を覆うことが可能であること。

【００６５】

なお、第１溶液として塩基性の金属塩水溶液を採用した方が、第１の実施形態の第１溶液１４を採用した場合よりも多くの、かつより均等に分布した金属が分散配置される傾向が確認されたことは大変興味深い。例えば、図７は、図２に示すＳＥＭ写真に対応する、平面視によるＳＥＭ写真である。

【００６６】

図７に示すように、第１の実施形態の第１溶液１４を採用した場合よりも多くの、かつより均等に分布した金（Ａｕ）が分散配置されていることが分かる。

【００６７】

なお、本変形例においては、金属塩水溶液を塩基性にするために水酸化カリウム（ＫＯＨ）が採用されたが、金属塩水溶液を塩基性にするための溶質は、水酸化カリウム（ＫＯＨ）に限定されない。例えば、水酸化カリウム（ＫＯＨ）の代わりに、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）が採用された場合であっても、本変形例と同様の効果が奏され得る。

【００６８】

＜第１の実施形態の変形例（３）＞

また、第１の実施形態の複合材料の母材は４Ｈ－ＳｉＣのシリコンカーバイドであったが、この母材の少なくとも最表面層が、様々な結晶（４Ｈ－ＳｉＣに限らない）の粉末の焼結体であるシリコンカーバイドである母材が採用された場合であっても、第１の実施形態の同様の処理を行うことにより、次の（１）及び（２）の知見が得られた。

（１）母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置することが可能であること。

（２）母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属等が、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の少なくとも一部を覆うことが可能であること。

【００６９】

なお、本変形例及び後述する他の実施形態においては、上述の３Ｃ－ＳｉＣ及び６Ｈ－ＳｉＣは主として基板として採用されるが、上述の焼結体は基板としてではなく、基材又は基材の一部として採用される場合がある。

【００７０】

従って、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の結晶性又は状態によって、第１の実施形態の効果が実質的に変わることはないといえる。加えて、粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属が分散配置される対象は、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板に限定されない。最上層としてシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されていれば、母材の素地は特に限定されない。

【００７１】

＜第２の実施形態＞
本実施形態の１つの複合材料２５０及びもう１つの複合材料２００は、暗室中の水銀キセノン（Ｈｇ－Ｘｅ）ランプによる照射処理が行われない点を除き、第１の実施形態の第１金属の分散配置工程と同じ分散配置工程を有する。また、本実施形態の第２金属等のめっき工程は、第１の実施形態のめっき工程と同様である。従って、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。
【００７２】
本実施形態では、１つの複合材料２５０及びもう１つの複合材料２００、並びにそれらの製造方法及びそれらの製造装置を示す。本実施形態の複合材料２５０の製造装置は、分散配置装置２１０を含む。また、もう１つの複合材料２００の製造装置は、分散配置装置２１０及びめっき装置２０を含む。
【００７３】
（第１金属の分散配置工程）
本実施形態においては、図８に示すように、第１の実施形態の分散配置装置１０の代わりに、暗室中での水銀キセノン（Ｈｇ－Ｘｅ）ランプの照射処理が行われない分散配置装置２１０が採用される。従って、母材としてのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２が、予め約７０℃に調整された、モル濃度が１ｍｍｏｌ（ミリモル）／Ｌ（リットル）のテトラクロロ金酸（$HAuCl_4$）と、モル濃度が１５０ｍｍｏｌ／Ｌのフッ化水素酸（ＨＦ）とを含有する水溶液（以下、「第１溶液」ともいう。）１４を収めた液槽１２の中に６０分間浸漬される。なお、本実施形態の分散配置装置は、暗室中に配置されることに限られない。
【００７４】
その結果、第１金属１０４である金（Ａｕ）が、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に、粒子状又はアイランド状に分散配置されている、又は粒子状又はアイランド状に析出していることが確認された。従って、本実施形態の分散配置工程によって、複合材料２５０が製造される。なお、本実施形態においても、第１の実施形態と同様に、無電解下において、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の一部と置き換えられる、置換めっき法によって第１金属が分散配置されたと考えられる。
【００７５】
従って、母材としてのシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２を、第１金属である金（Ａｕ）のイオン（第１イオン）を含有する第１溶液に接触させることにより、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に粒子状又はアイランド状に第１金属１０４を分散配置させた複合材料２５０を製造することが可能であることが明らかとなった。この結果、これまで表面を触媒活性化することが困難であった、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）という材料の触媒活性化を、真空装置等の高額な設備を用いることなく、かつ水銀キセノン（Ｈｇ－Ｘｅ）ランプによる光の照射を要せずに実現したことは、特筆に値する。
【００７６】
（第２金属等のめっき工程）
本実施形態においては、第１溶液を用いて第１金属をシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２上に分散配置した後、めっき工程が行われた。
【００７７】
具体的には、粒子状又はアイランド状に第１金属である金（Ａｕ）が分散配置された上述のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２が、約７０℃に温められためっき溶液（以下、第２溶液ともいう。）２４を収めた液槽２２内に、無電解の環境下で数分間～数十分間浸漬される。本実施形態の第２溶液２４は、金属塩である硫酸ニッケル（$NiSO_4$）と、還元剤であるホスフィン酸ナトリウム（NaH_2PO_2）、及び錯化剤の役割としてのコハク酸ナトリウム及びＤＬ－リンゴ酸とを含有する水溶液である。
【００７８】
その結果、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２上に、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の少なくとも一部を覆う第２金属等１０８であるニッケル－リン合金（Ｎ

ｉ－Ｐ）の層が形成される。なお、第２溶液２４中の十分な浸漬時間を確保すれば、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面の全てを覆うことも可能である。

【００７９】

上述の通り、自己触媒型の無電解めっき法が採用されることにより、第１金属１０４が起点となって第２金属等１０８によるめっき工程が進行する。そのため、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の表面が凹凸を有していた場合であっても、空隙が生じにくい第２金属等１０８の層が形成された複合材料２００が得られる。

【００８０】

次に、本実施形態の製造方法によって形成された複合材料２００の、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面と第２金属等１０８であるニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層との密着力が、第１の実施形態と同様に測定された。なお、この測定された複合材料２００のニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層の厚さは約１μｍ～約１０μｍであった。

【００８１】

その測定の結果、本実施形態の複合材料２００の、密着力は、４００Ｊ／ｍ^{2}よりも高いことが分かった。つまり、上述の粘着テープによっても、ニッケル－リン合金（Ｎｉ－Ｐ）の層はシリコンカーバイド（ＳｉＣ）表面から剥離しなかった。従って、本実施形態の複合材料２００の密着力が十分に高いことが確認された。

【００８２】

加えて、本実施形態においても、第１の実施形態と同様に、全ての工程が無電解の条件下で行われている。より具体的には、第１金属の分散配置工程及び第２金属等のめっき工程のいずれもが、電解を要さずに実施される処理によって行われている。従って、現在及び将来的に汎用性の高い、少なくとも最上層にシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されている母材を用いた上で量産性の高いめっき法を適用していることに加えて、電解めっき法で要求される電極や電源等の設備も不要となるため、本実施形態の処理はコスト面においても非常に有利である。

【００８３】

＜第２の実施形態の変形例（１）＞

ところで、第２の実施形態の複合材料の第１金属は金であったが、第１金属の例は、金（Ａｕ）に限定されない。具体的には、第１金属が、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、及び白金（Ｐｔ）の群から選択される少なくとも一種であれば、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に分散配置することが可能である。

【００８４】

具体的には、分散配置されている金属の数にはバラつきが見られるが、いずれの場合であっても、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板１０２の表面上に各種の第１金属を分散配置することができることが確認された。この結果、これまで表面を触媒活性化することが困難であった、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）という材料の触媒活性化を、上述の各種の第１金属を用いて、真空装置等の高額な設備を用いることなく、かつ水銀キセノン（Ｈｇ－Ｘｅ）ランプによる光の照射を要せずに実現したことは、特筆に値する。

【００８５】

また、第１金属が、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、及び白金（Ｐｔ）の群から選択される少なくとも一種であれば、本実施形態に示す自己触媒型の無電解めっき法を採用することにより、第１金属１０４が起点となって第２金属等１０８によるめっき工程が進行する。従って、第２の実施形態と同様に、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）層の表面上に第２金属等１０８の層が形成された複合材料２００を得ることができる。

【００８６】

＜第２の実施形態の変形例（２）＞

また、第２の実施形態の複合材料の第１溶液は、フッ化水素酸を含む金属塩水溶液であ

るが、第１溶液はこの態様に限定されない。例えば、第１溶液がフッ化水素酸を含まない塩基性の金属塩水溶液であっても、第２の実施形態の効果の少なくとも一部が奏され得る。

【００８７】

具体的には、第１溶液として、例えば水酸化カリウム（ＫＯＨ）によって塩基性となった金属塩水溶液を採用した。なお、第２の実施形態の第１溶液におけるフッ化水素酸（ＨＦ）の代わりに、１５０ｍｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウム（ＫＯＨ）を含有する水溶液（第１溶液）を採用した点以外は、第２の実施形態と同様に第１金属の分散配置工程を行った。なお、本変形例の第１溶液のｐＨは、約１３であった。

【００８８】

この変形例（２）に示す条件を採用した場合であっても、第２の実施形態の同様の処理を行うことにより、次の（１）及び（２）の知見が得られた。

（１）母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置することが可能であること。

（２）母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属等が、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の少なくとも一部を覆うことが可能であること。

但し、本変形例において現時点で確認できている第１金属の例は、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、イリジウム（Ｉｒ）、及びルテニウム（Ｒｕ）の群から選択される少なくとも一種である。

【００８９】

なお、図９は、本変形例において、第１金属である金（Ａｕ）が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示す、平面視におけるＳＥＭ写真である。図９に示すように、粒子状又はアイランド状に第１金属である金（Ａｕ）を分散配置することができた。興味深いことに、水銀キセノン（Ｈｇ－Ｘｅ）ランプの照射処理が行われない場合であっても、第１の実施形態の第１溶液１４を採用した場合よりも多くの、かつより均等に分布した金属が分散配置される傾向が確認された。

【００９０】

＜第２の実施形態の変形例（３）＞

また、第２の実施形態の複合材料の母材は４Ｈ－ＳｉＣのシリコンカーバイドであったが、この母材の少なくとも最表面層が、３Ｃ－ＳｉＣ、６Ｈ－ＳｉＣ、又は焼結体であるシリコンカーバイドである母材が採用された場合であっても、第２の実施形態の同様の処理を行うことにより、次の（１）及び（２）の知見が得られた。

（１）母材の表面を構成するシリコンカーバイド（ＳｉＣ）上に、該シリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属を分散配置することが可能であること。

（２）母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の一部と置換された粒子状又はアイランド状の第１金属が触媒活性を示す還元剤により還元され得る第２金属等が、母材のシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の少なくとも一部を覆うことが可能であること。

【００９１】

なお、図１０は、本変形例において、母材としてシリコンカーバイド（ＳｉＣ）の焼結体が採用されたときの、第１金属である金（Ａｕ）が粒子状又はアイランド状に分散配置された状態を示す、平面視におけるＳＥＭ写真である。図９に示すように、該焼結体の表面上に、粒子状又はアイランド状に第１金属である金（Ａｕ）を分散配置することができた。

【００９２】

従って、シリコンカーバイドの結晶性又は状態によって、第１の実施形態の効果が実質的に変わることはないといえる。加えて、粒子状又はアイランド状の金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ

）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、及び銅（Ｃｕ）の群から選択される少なくとも一種の第１金属が分散配置される対象は、シリコンカーバイド（ＳｉＣ）基板に限定されない。最上層としてシリコンカーバイド（ＳｉＣ）層が形成されていれば、母材の素地は特に限定されない。

【００９３】

＜その他の実施形態＞

ところで、上述の各実施形態の説明の中では述べていないが、第２金属等の層中には、第２金属等の他に、ごく微量ではあるが、炭素（Ｃ）、酸素（Ｏ）、水素（Ｈ）、若しくは、例えば、めっき浴に含有されるホルマリンやサッカリン等の添加物、又は前述の各物質の分解生成物が不純物として含まれ得る。

【００９４】

以上、述べたとおり、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、請求の範囲に含まれるものである。

【産業上の利用可能性】

【００９５】

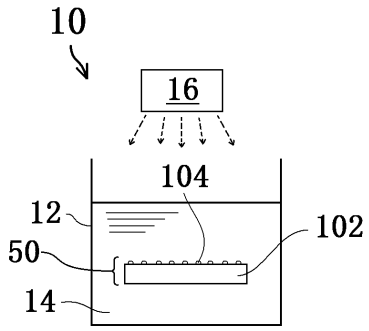
本発明は、機能性複合材料の要素技術として広範に利用され得る。

【符号の説明】

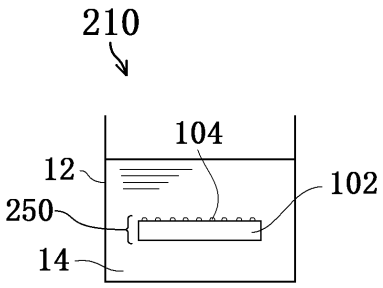
【００９６】

１０　分散配置装置
１２，２２　液槽
１４　第１溶液
１６　光照射部
２０　めっき装置
２４　第２溶液
５０，１００，２００，２５０　複合材料
１０２　シリコンカーバイド基板
１０４　第１金属
１０８　第２金属等

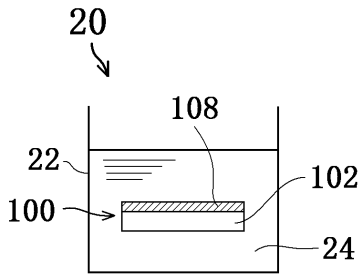
【図１】



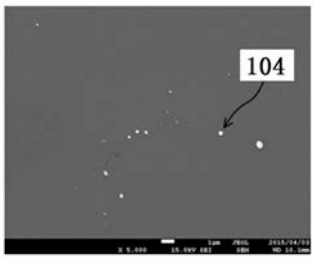
【図８】



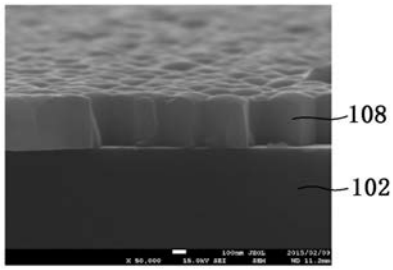
【図３】



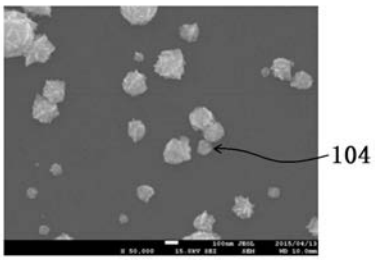
【図２】



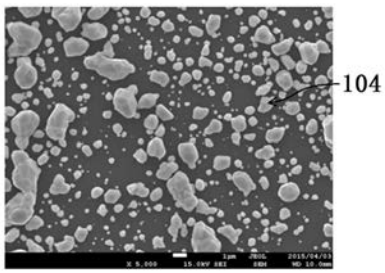
【図４】



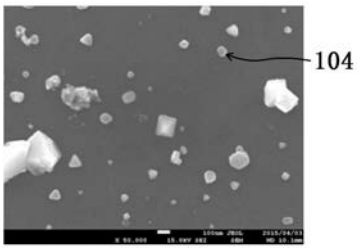
【図５Ｂ】



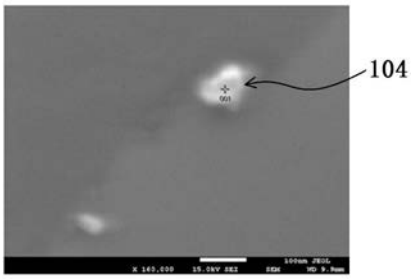
【図５Ａ】



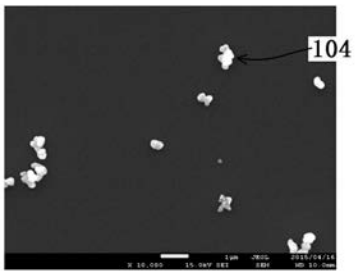
【図５Ｃ】



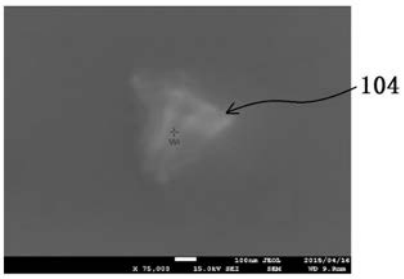
【図５Ｄ】



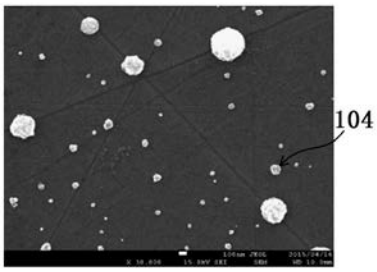
【図５Ｅ】



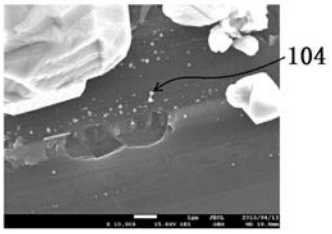
【図５Ｆ】



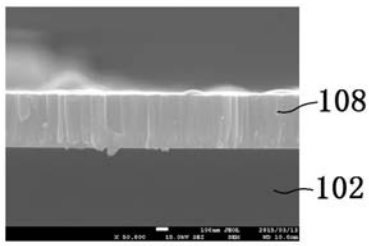
【図５Ｇ】



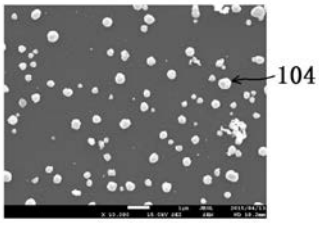
【図５Ｈ】



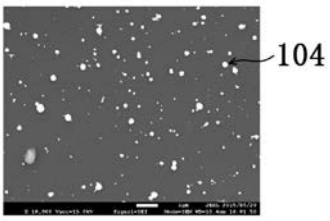
【図６】



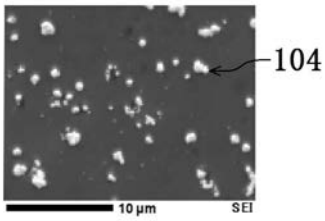
【図７】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C23C 18/18	*(2006.01)*	C23C	18/18		
C23C 18/16	*(2006.01)*	C23C	18/16	B	

(72)発明者　福田　健二
兵庫県姫路市書写２１６７番地　兵庫県立大学大学院工学研究科内

Ｆターム(参考) 4K022 AA05 BA14 BA16 CA06 CA12 CA15 CA16 CA20 CA21 DA01
4M104 AA03 BB04 BB06 BB07 BB08 BB09 DD53 HH08
5F033 GG00 HH07 HH11 HH13 HH14 KK13 PP28 WW00 XX13