

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6056987号
(P6056987)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int.Cl.

C 2 5 D 17/00 (2006.01)

F I

C 2 5 D 17/00

H

請求項の数 16 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-547772 (P2015-547772)	(73) 特許権者	000003207
(86) (22) 出願日	平成26年11月12日(2014.11.12)		トヨタ自動車株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/079953		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(87) 国際公開番号	W02015/072481	(74) 代理人	100091096
(87) 国際公開日	平成27年5月21日(2015.5.21)		弁理士 平木 祐輔
審査請求日	平成28年1月12日(2016.1.12)	(74) 代理人	100105463
(31) 優先権主張番号	特願2013-235552 (P2013-235552)		弁理士 関谷 三男
(32) 優先日	平成25年11月14日(2013.11.14)	(74) 代理人	100129861
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 石川 滝治
		(74) 代理人	100160668
			弁理士 美馬 保彦
		(72) 発明者	平岡 基記
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属皮膜の成膜装置およびその成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、前記陽極と陰極となる基材との間に配置された固体電解質膜と、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加する電源部と、を備えており、前記固体電解質膜を前記基材の表面に接触させると共に、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加して、該固体電解質膜の内部に含有された金属イオンから金属を前記基材の表面に析出させることにより、前記金属からなる金属皮膜を成膜する金属皮膜の成膜装置であって、

前記成膜装置は、前記基材を載置する載置台と、前記金属皮膜を成膜する際に、前記載置台に載置された前記基材の表面に前記固体電解質膜が密着するように前記基材側から該固体電解質膜を吸引する吸引部と、を備えることを特徴とする金属皮膜の成膜装置。

10

【請求項 2】

前記陽極と前記固体電解質膜との間には、前記金属イオンを含む溶液が前記陽極と前記固体電解質膜とに接触するように前記金属イオンを含む溶液を収容する溶液収容部が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の金属皮膜の成膜装置。

【請求項 3】

前記成膜装置は、前記溶液収容部内に前記金属イオンを含む溶液を循環させるための循環機構をさらに備えることを特徴とする請求項 2 に記載の金属皮膜の成膜装置。

【請求項 4】

前記吸引部は、前記固体電解質膜を吸引するための複数の膜吸引口を前記載置台の表面に有しており、該複数の膜吸引口は、前記載置台に載置された前記基材の周縁部に沿って

20

形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の金属皮膜の成膜装置。

【請求項 5】

前記載置台に前記基材を載置した状態で前記基材の周縁部が前記各膜吸引口の一部を覆うように、前記膜吸引口が形成されていることを特徴とする請求項 4 に記載の金属皮膜の成膜装置。

【請求項 6】

前記吸引部は、前記載置台に載置された前記基材を前記載置台に吸引するための基材吸引口を前記載置台の表面に有しており、

前記基材吸引口は、前記基材を載置台に載置した状態で、前記載置台に対向した前記基材の表面の中央部に向かって形成されており、

前記吸引部は、前記膜吸引口に接続された膜吸引口開閉弁と、前記基材吸引口に接続された基材吸引口開閉弁とをさらに備え、前記膜吸引口開閉弁による前記膜吸引口の吸引と、前記基材吸引口開閉弁による前記基材吸引口の吸引とを、個別に行えることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の金属皮膜の成膜装置。

【請求項 7】

前記複数の膜吸引口が異なるタイミングで前記固体電解質膜を吸引可能なように、前記膜吸引口開閉弁が複数設けられていることを特徴する請求項 6 に記載の金属皮膜の成膜装置。

【請求項 8】

前記載置台には、前記基材の表面に前記金属皮膜を成膜する際に、前記基材を收容するための收容凹部が形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の金属皮膜の成膜装置。

【請求項 9】

陽極と、陰極となる基材との間に固体電解質膜を配置し、前記固体電解質膜を基材に接触させると共に、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加し、該固体電解質膜の内部に含有された金属イオンから金属を前記基材の表面に析出することにより、前記金属からなる金属皮膜を前記基材の表面に成膜する金属皮膜の成膜方法であって、

前記金属皮膜を成膜する際に、前記基材の表面に前記固体電解質膜が密着するように前記基材側から前記固体電解質膜を吸引することを特徴とする金属皮膜の成膜方法。

【請求項 10】

前記陽極と前記固体電解質膜との間において、前記金属イオンを含む溶液を前記陽極と前記固体電解質膜とに接触するように金属イオンを含む溶液を收容しながら、前記金属皮膜の成膜を行うことを特徴とする請求項 9 に記載の金属皮膜の成膜方法。

【請求項 11】

前記陽極と前記固体電解質膜との間に收容された金属イオンを含む溶液を循環させながら、前記金属皮膜の成膜を行うことを特徴とする請求項 9 に記載の金属皮膜の成膜方法。

【請求項 12】

前記固体電解質膜の吸引を前記基材の周縁部に沿った位置から行うことを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の金属皮膜の成膜方法。

【請求項 13】

前記成膜方法は、前記基材を載置台に載置した状態で、前記金属皮膜を成膜するものであり、前記固体電解質膜の吸引と共に、前記基材の周縁部を前記載置台側に吸引することを特徴とする請求項 12 に記載の金属皮膜の成膜方法。

【請求項 14】

前記成膜方法は、前記基材を載置台に載置した状態で、前記載置台に対向した前記基材の表面の中央部から、前記基材を前記載置台に吸引し、

該載置台に吸引された基材に対して、前記固体電解質膜の吸引を行うことを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の金属皮膜の成膜方法。

【請求項 15】

前記基材の周縁部に沿った異なる位置で、前記固体電解質膜を吸引するタイミングを変

10

20

30

40

50

えて、前記固体電解質膜の吸引を行うことを特徴とする請求項 1 4 に記載の金属皮膜の成膜方法。

【請求項 1 6】

前記載置台には、前記基材を収容するための収容凹部が形成されており、
前記基材を前記収容凹部に収容した状態で、前記基材の表面に前記金属皮膜を成膜することを特徴とする請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれかに記載の金属皮膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、陽極と基材との間に電圧を印加して、固体電解質膜の内部に含有された金属イオンから金属を基材の表面に析出させることにより、好適に金属皮膜を成膜することができる金属皮膜の成膜装置およびその成膜方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来から、電子回路基材などを製造する際には、ニッケル回路パターンを形成すべく、基材の表面にニッケル皮膜が成膜される。たとえば、このような金属皮膜の成膜技術として、Si などの半導体基材の表面に、無電解めっき処理などのめっき処理により金属皮膜を成膜したり、スパッタリングなどの PVD 法により金属皮膜を成膜したりする成膜技術が提案されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、無電解めっき処理などのめっき処理を行なった場合には、めっき処理後の水洗が必要であり、水洗された廃液を処理する必要があった。また、スパッタリングなどの PVD 法により基材表面に成膜を行った場合には、被覆された金属皮膜に内部応力が生じるため、膜厚を厚膜化するには制限があり、特に、スパッタリングの場合には、高真空化でしか、成膜できない場合があった。

【0 0 0 4】

このような点を鑑みて、例えば、図 6 (a) に示すように、陽極 9 1 と、陰極となる基材 B と、陽極 9 1 と基材 (陰極) B との間に配置される固体電解質膜 9 3 と、陽極 9 1 と基材 B との間に電圧を印加する電源部 9 4 とを備えた金属皮膜の成膜装置 9 が提案されている (例えば特許文献 1 参照) 。

【0 0 0 5】

ここで、上述した成膜装置 9 の陽極 9 1 は、金属イオンが透過可能な多孔質体からなる。陽極 9 1 に多孔質体を用いることにより、成膜時において金属イオンを含む溶液 L を陽極 9 1 に透過させ、固体電解質膜 9 3 に常時供給することができる。さらに、成膜装置 9 の加圧部 9 6 を設けることにより、陽極 9 1 を介して固体電解質膜 9 3 を基材 B に加圧することができる。このようにして、載置台 9 2 に載置された基材 B の表面に、固体電解質膜 9 3 を介して析出した金属からなる金属皮膜を成膜することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 6】

【特許文献 1】国際公開第 2 0 1 3 - 1 2 5 6 4 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

しかしながら、特許文献 1 に示す如き成膜装置を用いた場合、図 6 (b) に示すように、固体電解質膜 9 3 が多孔質体である陽極 9 1 で加圧された状態で、陽極 9 1 と基材 (陰極) B との間に電圧を印加して、基材 B の表面に金属皮膜 F を成膜すると、金属皮膜 F にピンホールが形成されたり、その膜厚にバラつき (成膜ムラ) (図 7 (a) 参照) が生じたりすることがあった。

【0 0 0 8】

これは、成膜時に陽極 9 1 に固体電解質膜 9 3 が加圧されるので、多孔質体からなる陽極 9 1 の骨格部分 9 1 a と孔 9 1 b の部分との間に圧力ムラが生じる。このため、陽極 9 1 である多孔質体の表面状態に依存して金属が析出してしまい、陽極 9 1 の表面形状が金属皮膜 F に転写されてしまう。

【 0 0 0 9 】

また、加圧状態の陽極 9 1 の孔 9 1 b の位置に応じて金属が初期析出するため、析出した金属が核として作用し、金属皮膜 F の厚さ方向に金属結晶が成長する。これにより、金属結晶は金属皮膜 F の面内方向には広がらず、図 7 (b) に示すように厚さ方向に成長した柱状結晶となるため、これが成膜ムラの原因となる。このような現象は、多孔質体を用いた場合には、顕著なものとなるが、例えば、陽極の表面に微細な凹凸がある場合にも起こりうる。

10

【 0 0 1 0 】

本発明は、このような点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、陽極の表面状態によらず、均一な膜厚の均質な金属皮膜を安定して成膜することができる金属皮膜の成膜装置およびその成膜方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

発明者らは鋭意検討を重ねた結果、成膜時に、固体電解質膜を基材の表面に倣わせようとしたときに陽極が固体電解質膜に過度に加圧されると、陽極の表面状態が、成膜される金属皮膜に依存すると考えた。そこで、固体電解質膜を基材側から吸引して、固体電解質膜を基材の表面に倣わせれば、上述した陽極の固体電解質膜への加圧を無くすまたは低減することができると考えた。

20

【 0 0 1 2 】

本発明は、このような考えに基づいてなされたものであり、本発明に係る金属皮膜の成膜装置は、陽極と、前記陽極と陰極となる基材との間に配置された固体電解質膜と、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加する電源部と、を備えており、前記固体電解質膜を前記基材の表面に接触させると共に、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加して、該固体電解質膜の内部に含有された金属イオンから金属を前記基材の表面に析出させることにより、前記金属からなる金属皮膜を成膜する金属皮膜の成膜装置であって、前記成膜装置は、前記基材を載置する載置台と、前記金属皮膜を成膜する際に、前記載置台に載置された前記基材の表面に前記固体電解質膜が密着するように該固体電解質膜を前記基材側から吸引する吸引部と、を備えることを特徴とする。

30

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、金属皮膜を成膜する際に、基材の表面に固体電解質膜が密着するように基材側から固体電解質膜を吸引することができる。これにより、陽極で固体電解質膜を直接的に加圧しなくても（またはこれまでよりも加圧を低減して）、吸引部で吸引された固体電解質膜を基材の表面に均一に加圧することができる。このような結果、固体電解質膜と陽極との間に生じる陽極の表面状態に起因した圧力ムラを無くすまたはこれを低減し、陽極の表面状態に依存し難い均一な膜厚の均質な金属皮膜を安定して成膜することができる。

40

【 0 0 1 4 】

さらに、成膜時に基材側から固体電解質膜を吸引するので、基材が凹凸を有した表面形状、曲面形状などの形状であっても、固体電解質膜を基材表面に倣わせて加圧することができる。このようにして、基材の表面が上述した形状であっても、その表面に均一な膜厚の均質な金属皮膜を成膜することができる。

【 0 0 1 5 】

ここで、固体電解質膜を吸引することにより、陽極と固体電解質膜と間の加圧力による圧力ムラをこれまでよりも低減することができるのであれば、固体電解質膜と陽極とは接触状態、非接触状態のいずれの状態であってもよい。しかしながら、より好ましい態様としては、前記陽極と前記固体電解質膜との間には、前記金属イオンを含む溶液が前記陽極

50

と前記固体電解質膜とに接触しつつ前記金属イオンを含む溶液を収容する溶液収容部が形成されている。

【0016】

この態様によれば、溶液収容部には、金属イオンを含む溶液が収容されているので、金属イオンを常時固体電解質膜に供給することができる。また、溶液収容部を設けることにより、陽極と固体電解質膜とを離間して配置する（非接触状態にする）ことが可能となる。固体電解質膜と陽極とが非接触状態となるため、成膜時には陽極により固体電解質膜は加圧されることなく、吸引部の吸引により固体電解質膜で基材の表面は加圧される。このような結果、成膜される金属皮膜は陽極の表面状態の影響をより受け難くなる。また、多孔質体からなる電極を用いた場合であっても、陽極と固体電解質膜とは十分に離間している

10

【0017】

さらに好ましい態様としては、前記成膜装置は、該溶液収容部内に前記金属イオンを含む溶液を循環させるための循環機構をさらに備える。この態様によれば、陽極と固体電解質膜との間に収容された金属イオンを含む溶液を循環機構により循環させながら、金属皮膜の成膜を行うことができる。これにより、溶液中の金属イオンの濃度を管理しながら金属皮膜を安定して成膜することができる。また、溶液収容部内の金属イオンを含む溶液に液圧を作用させて、固体電解質膜を基材に加圧するような構造では、一定の液圧を作用させるため、上述した循環機構を採用することは難しい。しかしながら、本発明では、固体電解質膜の基材への加圧を、固体電解質膜の吸引により行うので、上述した循環機構を成膜

20

【0018】

また、上述した吸引部は、固体電解質膜を基材の表面に均一に加圧することができるのであれば、その吸引部の構造は特に限定されるものではない。しかしながら、より好ましい態様としては、前記吸引部は、前記固体電解質膜を吸引するための複数の膜吸引口を前記載置台の表面に有しており、該複数の膜吸引口は、前記載置台に載置された前記基材の周縁部に沿って形成されている。この態様によれば、基材の周縁部に沿って吸引しその周りの空間に負圧を発生させることができる。これにより、より効率的に基材の周縁部に接触する固体電解質膜を吸引し、これを基材の表面に均一に加圧することができる。

【0019】

30

さらに好ましい態様としては、前記載置台に前記基材を載置した状態で前記基材の周縁部が前記各膜吸引口の一部を覆うように、前記膜吸引口が形成されている。この態様によれば、基材の周縁部により覆われなかった各膜吸引口の一部が基材の周縁部に隣接することになるので、基材の周縁部近傍に接触する固体電解質膜に、より強い吸引力を作用させることができる。これにより、基材の成膜領域全体をより均一に加圧することができる。

【0020】

前記吸引部は、前記載置台に載置された前記基材を前記載置台に吸引するための基材吸引口を前記載置台の表面に有しており、前記基材吸引口は、前記基材を載置台に載置した状態で、前記載置台に対向した前記基材の表面の中央部に向かって形成されており、前記吸引部は、前記膜吸引口に接続された膜吸引口開閉弁と、前記基材吸引口に接続された基材吸引口開閉弁とをさらに備え、前記膜吸引口開閉弁による前記膜吸引口の吸引と、前記
基材吸引口開閉弁による前記基材吸引口の吸引とを、個別に行える。

40

【0021】

この態様によれば、基材を載置台に載置した状態で、基材吸引口開閉弁を開弁し基材吸引口による吸引を選択し、載置台に対向した基材の表面の中央部から、基材吸引口で基材を前記載置台に吸引することができる。続いて、膜吸引口開閉弁を開弁し膜吸引口による吸引を選択し、載置台に吸引された基材に対して、基材の周縁部に沿った位置から膜吸引口で固体電解質膜を吸引することができる。このようにして、載置台に対向した基材の表面の中央部からその周縁部に向かって、載置台と基材との間の空気を排出することができる。これにより、成膜時に載置台と基材との間に空気溜りが形成されることを抑え、載置

50

台に基材を均一に吸着させることができる。この結果、基材に金属皮膜が成膜される表面は、載置台の表面に倣うため、基材に固体電解質膜をより均一に接触させることができる。

【 0 0 2 2 】

さらに好ましい態様としては、前記複数の膜吸引口が異なるタイミングで前記固体電解質膜を吸引可能なように、前記膜吸引口開閉弁が複数設けられている。この態様によれば、基材の周縁部に沿った異なる位置で、固体電解質膜を吸引するタイミングを変えて、固体電解質膜の吸引を行うことができる。これにより、基材の周縁部で同時に固体電解質膜を吸引することが無いので、固体電解質膜と基材との間の空気の残存を抑え、基材の表面の空気を好適に排出することができる。

10

【 0 0 2 3 】

さらに、成膜時において、吸引部により固体電解質膜を基材の表面に密着させることができるのであれば、載置台の形状は特に限定されるものではないが、より好ましい態様としては、前記載置台には、前記基材の表面に前記金属皮膜を成膜する際に、前記基材を収容するための収容凹部が形成されている。

【 0 0 2 4 】

この態様によれば、載置台に基材を収容する収容凹部を設けることにより、載置台の表面と基材の表面とを高さ方向においてより近づけることができる（好ましくは面一にすることができる）。このような結果、吸引部により、固体電解質膜と基材との間に効率的に負圧を発生させ、これらを密着させることができる。

20

【 0 0 2 5 】

本願では、金属皮膜を好適に成膜することができる成膜方法をさらに開示する。本発明に係る金属皮膜の成膜方法は、陽極と、陰極となる基材との間に固体電解質膜を配置し、前記固体電解質膜を基材に接触させると共に、前記陽極と前記基材との間に電圧を印加し、該固体電解質膜の内部に含有された金属イオンから金属を前記基材の表面に析出することにより、前記金属からなる金属皮膜を前記基材の表面に成膜する金属皮膜の成膜方法であって、前記金属皮膜を成膜する際に、前記基材の表面に前記固体電解質膜が密着するように前記基材側から前記固体電解質膜を吸引することを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、固体電解質膜と陽極とを非接触状態にし、金属皮膜を成膜する際に、基材の表面に固体電解質膜が密着するように基材側から固体電解質膜を吸引するので、陽極で固体電解質膜を直接的に加圧しなくても（またはこれまでよりも加圧を低減して）、固体電解質膜を基材の表面に均一に加圧することができる。これにより、陽極の表面状態に依存し難い均一な膜厚の均質な金属皮膜を安定して成膜することができる。

30

【 0 0 2 7 】

さらに、成膜時に基材側から固体電解質膜を吸引するので、基材の表面が平面以外の形状であっても、固体電解質膜を基材表面に倣わせて加圧することができる。このようにして、基材の表面に均一な膜厚の均質な金属皮膜を成膜することができる。

【 0 0 2 8 】

ここで、固体電解質膜を吸引することにより、陽極と固体電解質膜と間の加圧力による圧力ムラをこれまでよりも低減することができるのであれば、固体電解質膜と陽極とは接触状態、非接触状態のいずれの状態であってもよい。しかしながら、さらに好ましい態様としては、前記陽極と前記固体電解質膜との間において、前記金属イオンを含む溶液を前記陽極と前記固体電解質膜とに接触するように金属イオンを含む溶液を収容しながら、前記金属皮膜の成膜を行う。

40

【 0 0 2 9 】

この態様によれば、陽極と固体電解質膜との間に、金属イオンを含む溶液が収容されているので、金属イオンを常時固体電解質膜に供給することができる。また、金属イオンを含む溶液を収容するため、陽極と固体電解質膜とを離間して配置する（非接触状態にする）ことが可能となる。固体電解質膜と陽極とが非接触状態であるので、成膜時には陽極に

50

より固体電解質膜は加圧されることなく、吸引部の吸引により固体電解質膜で基材の表面は加圧される。このような結果、成膜される金属皮膜は、陽極の表面状態の影響をより一層受け難くなる。

【0030】

さらに好ましい態様としては、前記陽極と前記固体電解質膜との間に收容された金属イオンを含む溶液を循環させながら、前記金属皮膜の成膜を行う。この態様によれば、陽極と固体電解質膜との間に收容された金属イオンを含む溶液を循環させながら、金属皮膜の成膜を行うので、溶液中の金属イオンの濃度を管理しながら金属皮膜を安定して成膜することができる。

【0031】

さらに好ましい態様としては、前記固体電解質膜の吸引を前記基材の周縁部に沿った位置から行う。これにより、基材の周縁部に沿って負圧を発生させるので、より効率的に基材の周縁部に接触する固体電解質膜を吸引し、これを基材の表面に均一に加圧することができる。

【0032】

より好ましい態様としては、前記成膜方法は、前記基材を載置台に載置した状態で、前記金属皮膜を成膜するものであり、前記固体電解質膜の吸引と共に、前記基材の周縁部を前記載置台側に吸引する。基材の周縁部近傍に接触する固体電解質膜に、より強い吸引力を作用させることができる。これにより、基材の成膜領域全体をより均一に加圧することができる。

【0033】

より好ましい態様としては、前記成膜方法は、前記基材を載置台に載置した状態で、前記載置台に対向した前記基材の表面の中央部から、前記基材を前記載置台に吸引し、該載置台に吸引された基材に対して、前記固体電解質膜の吸引を行う。この態様によれば、上述した吸引を順次行うことにより、載置台に対向した基材の中央部からその周縁部に向かって、載置台と基材との間の空気を排出することができる。これにより、成膜時に載置台と基材との間に空気溜りが形成されることを抑え、載置台に基材を均一に吸着させることができる。この結果、基材に金属皮膜が成膜される表面は、載置台の表面に倣うので、基材に固体電解質膜をより均一に接触させることができる。

【0034】

さらに好ましい態様としては、前記基材の周縁部に沿った異なる位置で、前記固体電解質膜を吸引するタイミングを変えて、前記固体電解質膜の吸引を行う。この態様によれば、基材の周縁部で同時に固体電解質膜を吸引することが無いので、固体電解質膜と基材との間の空気の残存を抑え、基材の表面の空気を好適に排出することができる。

【0035】

より好ましい態様としては、前記載置台には、前記基材を收容するための收容凹部が形成されており、前記基材を前記收容凹部に收容した状態で、前記基材の表面に前記金属皮膜を成膜するこのような結果、吸引部により、固体電解質膜と基材との間に効率的に負圧を発生させ、これらを密着させることができる。

【発明の効果】

【0036】

本発明によれば、陽極の表面状態によらず、均一な膜厚の均質な金属皮膜を安定して成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の第1実施形態に係る金属皮膜の成膜装置の模式的概念図であり、(a)は、成膜装置の成膜前状態を説明するための模式的断面図であり、(b)は、成膜装置の成膜時の状態を説明するための模式的断面図である。

【図2】図1に示す成膜装置の固体電解質膜、吸引部の膜吸引口、および基材の位置関係を示した平面図である。

10

20

30

40

50

【図 3】成膜時において、図 2 に示す成膜装置の膜吸引口周りの状態を説明するための模式的斜視断面図である。

【図 4】本発明の第 2 実施形態に係る金属皮膜の成膜装置の模式的概念図であり、(a) は、成膜装置の成膜前状態を説明するための模式的断面図であり、(b) は、図 1 に示す成膜装置の固体電解質膜、吸引部の膜吸引口、基材吸引口、および基材の位置関係を示した平面図である。

【図 5】本発明の第 2 実施形態に係る金属皮膜の成膜装置を用いた成膜方法を説明するための図であり、(a) は、成膜前に基材を吸引した状態を説明するための模式的断面図であり、(b) は、成膜装置の成膜時の状態を説明するための模式的断面図である。

【図 6】従来の成膜装置を説明するための模式図であり、(a) は、成膜装置の模式的概念図、(b) は、成膜装置による成膜を説明するための模式的概念図である。

10

【図 7】(a) は、図 6 に示す成膜装置で成膜した金属皮膜の写真図であり、(b) は、(a) に示す金属皮膜の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

以下に本発明の実施形態に係る金属皮膜の成膜方法を好適に実施することができる成膜装置について説明する。

【0039】

〔第 1 実施形態〕

図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る金属皮膜の成膜装置の模式的概念図であり、(a) は、成膜装置の成膜前状態を説明するための模式的断面図であり、(b) は、成膜装置の成膜時の状態を説明するための模式的断面図である。

20

【0040】

図 2 は、図 1 に示す成膜装置の固体電解質膜、吸引部の膜吸引口、および基材の位置関係を示した平面図である。図 3 は、成膜時において、図 2 に示す成膜装置の膜吸引口周りの状態を説明するための模式的斜視断面図である。

【0041】

図 1 に示すように、本発明に係る成膜装置 1 A は、金属イオンから金属を析出させて、析出した金属からなる金属皮膜を基材 B の表面に成膜する装置である。ここで、基材 B は、アルミニウムなどの金属材料からなる基材、または樹脂またはシリコン基材の処理表面に金属下地層が形成されている基材を用いる。

30

【0042】

成膜装置 1 A は、金属製の陽極 1 1 と、陽極 1 1 と陰極となる基材 B との間に配置された固体電解質膜 1 3 と、陽極 1 1 と基材 B との間に電圧を印加する電源部 1 4 と、を少なくとも備えている。図 1 では詳細に示していないが、陽極 1 1 と陰極となる基材 B とは、電源部 1 4 に電氣的に接続されている。

【0043】

固体電解質膜 1 3 と陽極 1 1 とは離間してケーシング 1 5 に配置されており、固体電解質膜 1 3 と陽極 1 1 とは非接触状態にある。固体電解質膜 1 3 と陽極 1 1 との間には、金属イオンを含む溶液（以下、金属溶液という）L を収容する溶液収容部 1 5 a が形成されている。ここで、溶液収容部 1 5 a は、収容された金属溶液 L が陽極 1 1 および固体電解質膜 1 3 に直接的に接触するような構造となっている。また、ケーシング 1 5 は、金属溶液 L に対して不溶性の金属材料からなり、ケーシング 1 5 を介して陽極 1 1 は、電源部 1 4 の正極に導通している。なお、陽極 1 1 が直接電源部 1 1 の正極に導通していてもよい。

40

【0044】

陽極 1 1 は、基材 B の成膜領域に応じた形状となっている。ここで、成膜時に金属イオンから金属をより効率的に析出させるためには、陽極 1 1 において水の分解反応（ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ - 2\text{e}^-$ ）を円滑に発生させることが好ましい。すなわち、陽極におけるこの反応をより一層進行させることが、陰極である基材 B の表面の金属皮膜の成膜速度

50

に大きく寄与することになる。

【0045】

したがってこのような反応が円滑に進みかつ陽極として作用可能な導電率を有している陽極11の材料として、例えば、金属溶液に対して不溶性を有した酸化ルテニウムまたは白金、チタンまたは、金属溶液の金属からなる可溶性の陽極などを挙げることができる。また、陽極11は、多孔質体でもよいが、無孔質体であることがより好ましい。無孔質体の陽極11を用いることにより、基材Bに成膜される金属皮膜Fは、陽極11の表面の状態を受け難くなる。

【0046】

金属溶液Lは、たとえば、銅、ニッケル、銀などのイオンを含む水溶液などを挙げることができる。たとえば、ニッケルイオンの場合には、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、スルファミン酸ニッケルなどを含む溶液を挙げることができる。そして、固体電解質膜13は、固体電解質からなる膜、フィルム等を挙げることができる。

10

【0047】

固体電解質膜13は、上述した金属溶液Lに接触させることにより、金属イオンを内部に含浸することができ、電圧を印加したときに基材Bの表面において金属イオン由来の金属が析出することができるのであれば、特に限定されるものではない。固体電解質膜の材質としては、たとえばデュポン社製のナフィオン（登録商標）などのフッ素系樹脂、炭化水素系樹脂、ポリアミック酸樹脂、旭硝子社製のセレミオン（CMV、CMD、CMFシリーズ）などのイオン交換機能を有した樹脂を挙げることができる。

20

【0048】

本実施形態では、成膜装置1Aは、溶液収容部15a内に金属溶液Lを循環させるための循環機構（図示せず）をさらに備えている。このような循環機構により、金属イオンの濃度が所定の濃度に調整された金属溶液Lを、供給口15bから溶液収容部15aに供給するとともに、溶液収容部15aで成膜時に使用された金属溶液Lを排出口15cから排出することができる。なお、本実施形態に係る成膜装置1Aは、また、溶液収容部15a内の金属イオンを含む溶液に液圧を作用させて、固体電解質膜を基材に加圧するような構造では、一定の液圧を作用させるため、上述した循環機構を採用することは難しい。しかしながら、本実施形態では、以下に示すように、固体電解質膜13の基材Bへの加圧を、吸引部22による固体電解質膜13の吸引により行うので、上述した循環機構を成膜装置に簡単に設けることができる。

30

【0049】

さらに、成膜装置1Aは、基材Bを載置する載置台21と、金属皮膜Fを成膜する際に、載置台21に載置された基材Bの表面に固体電解質膜13が密着するように基材B（載置台21）側から固体電解質膜13を吸引する吸引部22と、をさらに備えている。

【0050】

吸引部22は、膜吸引通路23と、膜吸引通路23の一端に接続された吸引ポンプ24とを有している。なお、吸引ポンプ24は、載置台21とは別に設置されているが、この吸引ポンプを載置台に設け、吸引ポンプと膜吸引通路とを合わせて吸引部を構成してもよい。また、膜吸引通路23を介して固体電解質膜13を基材B側から吸引することができれば、吸引ポンプ以外の他の機器を用いてもよい。

40

【0051】

さらに、本実施形態では、図3に示すように、載置台21に基材Bを収容するための収容凹部26が形成されており、収容凹部26の底面（載置台21の表面）には複数の膜吸引口23a、23a...が形成されている。複数の膜吸引口23a、23a...は、固体電解質膜13を吸引するための吸引口であり、膜吸引通路23の他端に形成され、その一部を構成している。膜吸引口23aは後述する。

【0052】

ここで、収容凹部26の深さは、基材Bの厚さに一致している。これにより、基材Bを収容凹部26に収容した際に、基材Bの表面と載置台21の表面とが同一平面状に配置さ

50

れることになる。このようにして、固体電解質膜 13 が収容凹部 26 の開口を塞いだ状態で、吸引部 22 により固体電解質膜 13 を吸引することができるため、固体電解質膜 13 により基材 B をより強い吸引力で押圧することができる。

【0053】

さらに、本実施形態では、図 2 および図 3 に示すように、複数の膜吸引口 23a, 23a, ... が、載置台 21 に載置された基材 B の周縁部 b1 に沿って等間隔に形成されている。各膜吸引口 23a は、載置台 21 の収容凹部 26 に基材 B を配置（載置）した状態で、基材 B の周縁部が各膜吸引口 23a の一部を覆うように、形成されている。さらに、基材 B を収容凹部 26 に収容することにより、収容凹部 26 と基材 B との間には、基材 B を周回するように環状の溝部 R が形成される。

10

【0054】

収容凹部 26 に基材 B を収容した際には、図 3 に示すように、収容凹部 26 と基材 B との間に、基材 B を周回するように環状の溝部 R が形成され、環状の溝部 R の空間のエアは、各膜吸引口 23a からの吸引により負圧となる。これにより、より効率的に基材 B の周縁部 b1 に接触する固体電解質膜 13 を吸引し、これを基材 B の表面に均一に加圧することができる。特に、基材 B の周縁部 b1 が、各膜吸引口 23a の一部を覆いながら固体電解質膜 13 を吸引するので、基材 B の周縁部 b1 に接触する固体電解質膜により強い吸引力を作用させることができる。

【0055】

さらに、本実施形態では、ケーシング 15 には、固体電解質膜 13 を囲うようにリング 19 が配置されている。これにより、成膜時にリング 19 が固体電解質膜 13 と基材 B を含む載置台 21 との間に密閉空間を形成するための封止部材として作用する。このような結果、密閉空間内のエアを吸引部が吸引するので、効率的に固体電解質膜 13 を基材 B の表面に加圧（密着）させることができる。

20

【0056】

以下に本実施形態にかかる成膜方法について説明する。まず、載置台 21 の収容凹部 26 に基材 B を載置する。具体的には、図 2 に示すように、載置台 21 に載置された基材 B の周縁部 b1 に沿って、複数の膜吸引口 23a, 23a ... が配置されるとともに、各膜吸引口 23a の一部が基材 B の周縁部 b1 によって塞がれる。このように配置すると、基材 B と載置台 21 との間には、基材 B の周縁部 b1 を囲うように環状の溝部 R が形成される。

30

【0057】

このような配置状態で、ケーシング 15 を基材 B の上方に配置し、固体電解質膜 13 を基材 B に接触させる。後述する吸引部 22 で固体電解質膜 13 を吸引させて、固体電解質膜 13 を基材 B の表面に密着させることができるのであれば、この段階で固体電解質膜 13 と基材 B とを必ずしも接触させなくてもよい。このような状態で、陽極 11 と陰極である基材 B とを、電源部 14 に電氣的に接続する。

【0058】

そして、金属皮膜 F を成膜する際に（具体的には成膜前から）、基材 B の表面に固体電解質膜 13 が密着するように、吸引ポンプ 24 を駆動させることにより、複数の膜吸引口 23a, 23a ... で基材側から固体電解質膜 13 を吸引すると共に、基材 B の周縁部を載置台側に吸引する。図 3 に示すように、固体電解質膜 13 で覆われた（封止された）環状の溝部 R 内のエアが破線矢印に示すように膜吸引口 23a から脱気され、基材の表面に固体電解質膜 13 が押圧される（密着する）。

40

【0059】

上述したように、基材 B の周縁部 b1 に沿って複数の膜吸引口 23a が配置され、さらには周縁部 b1 により覆われなかった各膜吸引口 23a の一部が基材 B の周縁部 b1 に隣接することになるので、基材 B の周縁部近傍に接触する固体電解質膜 13 に、より強い吸引力を作用させることができる。これにより、基材 B の成膜領域全体をより均一に加圧することができ、固体電解質膜 13 を基材 B の表面（成膜領域）に均一に倣わせることがで

50

きる。さらに、溝部 R を設けることにより、吸引時に膜吸引口 2 3 a が閉塞されることを回避することができ、成膜時に副生成物として生成されるガス（水素ガス）も膜吸引口 2 3 a から排気しながら、基材 B の表面に金属皮膜を成膜することができる。

【 0 0 6 0 】

次に、固体電解質膜 1 3 を基材 B の表面に接触させた状態で、電源部 1 4 を用いて、陽極 1 1 と陰極となる基材 B との間に電圧を印加し、固体電解質膜 1 3 の内部に含有された金属イオンから金属を基材 B の表面に析出させ、基材 B の表面に金属皮膜 F を成膜する。この際、溶液収容部 1 5 a には、金属溶液 L が収容されているので、金属イオンを常時固体電解質膜 1 3 に供給することができる。

【 0 0 6 1 】

また、溶液収容部 1 5 a を設けることにより、陽極 1 1 と固体電解質膜 1 3 とを離間して配置することが可能となる。固体電解質膜と陽極とが非接触状態となるため、成膜時には陽極 1 1 により固体電解質膜 1 3 は加圧されることなく、吸引部 2 2 の吸引により固体電解質膜 1 3 で基材 B の表面は加圧される。このような結果、成膜される金属皮膜は陽極の表面状態の影響をより受け難くなる。また、多孔質体からなる陽極を用いた場合であっても、陽極 1 1 と固体電解質膜 1 3 とは十分に離間しているので、多孔質体の孔の形状に依存した金属皮膜は成膜され難い。

【 0 0 6 2 】

金属皮膜 F を連続して成膜する際には、陽極 1 1 と固体電解質膜 1 3 との間に収容された金属溶液 L を循環機構により循環させる。これにより、溶液中の金属イオンの濃度を管理しながら金属皮膜を安定して成膜することができる。また、金属溶液 L を随時供給することができるので、析出させることができる金属量に制限を受けることがなく、所望の膜厚の金属皮膜 F を、複数の基材 B の表面に成膜することができる。

【 0 0 6 3 】

このように、本実施形態では、金属皮膜 F を成膜する際に、基材 B の表面に固体電解質膜 1 3 が密着するように基材側から固体電解質膜 1 3 を吸引することができる。これにより、陽極 1 1 で固体電解質膜 1 3 を直接的に加圧しなくても（またはこれまでよりも加圧を低減して）、吸引部 2 2 で吸引された固体電解質膜 1 3 を基材 B の表面に均一に加圧することができる。このような結果、固体電解質膜 1 3 と陽極 1 1 との間に生じる陽極 1 1 の表面状態に起因した圧力ムラを無くす、またはこれを低減し、陽極 1 1 の表面状態に依存し難い均一な膜厚の均質な金属皮膜 F を安定して成膜することができる。

【 0 0 6 4 】

〔 第 2 実施形態 〕

図 4 は、本発明の第 2 実施形態に係る金属皮膜の成膜装置の模式的概念図であり、（ a ）は、成膜装置の成膜前状態を説明するための模式的断面図であり、（ b ）は、図 1 に示す成膜装置の固体電解質膜、吸引部の膜吸引口、基材吸引口、および基材の位置関係を示した平面図である。

【 0 0 6 5 】

図 4 （ a ）に示すように、第 2 実施形態に係る金属皮膜の成膜装置 1 B が、第 1 実施形態と異なる点は、吸引部 2 2 の構造である。したがって、これ以外の部分に関しては、第 1 実施形態に係る成膜装置 1 A の部分と同じ符号を付して、その詳細な説明を省略する。

【 0 0 6 6 】

本実施形態に係る成膜装置 1 B の吸引部 2 2 は、金属皮膜 F を成膜する際に、載置台 2 1 に載置された基材 B の表面に固体電解質膜 1 3 が密着するように固体電解質膜 1 3 を吸引する膜吸引通路 2 3 と、載置台 2 1 に載置された基材 B を載置台 2 1 に吸引する基材吸引通路 2 7 と、を備えている。

【 0 0 6 7 】

膜吸引通路 2 3 の一端は、膜吸引口開閉弁（開閉スイッチ）2 8 - 1、2 8 - 2 を介して、吸引ポンプ 2 4 に接続されている。膜吸引通路 2 3 の他端には、複数の膜吸引口 2 3 a、2 3 a ... が形成されている。膜吸引口開閉弁 2 8 - 1、2 8 - 2 が開弁した状態で、吸

10

20

30

40

50

引ポンプ 24 による膜吸引通路 23 の膜吸引口 23 a からの吸引が可能となり、膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2 を閉弁状態に切り替えることで、吸引ポンプ 24 による膜吸引通路 23 の膜吸引口 23 a からの吸引を停止することができる。このようにして、膜吸引口 23 a による吸引および非吸引を、膜吸引口 23 a、23 a ... に接続された膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2 の開閉により選択して行うことができる。

【0068】

さらに、本実施形態では、複数の膜吸引口 23 a、23 a ... が異なるタイミングで固体電解質膜 13 を吸引可能なように、膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2 が複数設けられている。具体的には、本実施形態では、複数の膜吸引口 23 a、23 a ... を 2 つの群に分け、該群毎に、膜吸引口 23 a、23 a ... による吸引および非吸引を選択して行うように、2 つの群に応じて、2 つの膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2 が設けられている。複数の膜吸引口 23 a、23 a ... のうち、一方側に位置する（具体的には図 4 (b) の中心線 C よりも右側に位置する）膜吸引口 23 a、23 a ... の群は、これらに接続する通路が集約され、膜吸引口開閉弁 28 - 1 に接続されている。一方、複数の膜吸引口 23 a、23 a ... のうち、他方側に位置する（具体的には図 4 (b) の中心線 C よりも左側に位置する）膜吸引口 23 a、23 a ... の群は、これらに接続する通路が集約され、膜吸引口開閉弁 28 - 2 に接続されている。

【0069】

本実施形態では、複数の膜吸引口 23 a、23 a ... を 2 つの群に分けて、これらの各群の複数の膜吸引口 23 a、23 a、... をそれぞれ膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2 に接続した。しかしながら、複数の膜吸引口 23 a、23 a、... で個別に吸引することができるのであれば、膜吸引口開閉弁の個数は、3 個以上であってもよい。また、本実施形態では、その好ましい例として、膜吸引口開閉弁を 2 つ設けたが、成膜に影響しない範囲であれば、すべての膜吸引口 23 a、23 a ... に連結する 1 つの膜吸引口開閉弁のみであってもよい。

【0070】

複数の膜吸引口 23 a、23 a ... は、第 1 実施形態と同様に、図 4 (b) に示すように、載置台 21 の收容凹部 26 の底面において、載置された基材 B の周縁部に沿って等間隔に形成されている。各膜吸引口 23 a は、載置台 21 の收容凹部 26 に基材 B を載置した状態で、基材 B の周縁部が各膜吸引口 23 a の一部を覆うように、形成されている。

【0071】

一方、基材吸引通路 27 の一端は、基材吸引口開閉弁（開閉スイッチ）29 を介して、吸引ポンプ 24 に接続されている。基材吸引通路 27 の他端には、基材吸引口 27 a が形成されている（図 4 (a) 参照）。基材吸引口開閉弁 29 が開弁した状態で、吸引ポンプ 24 による基材吸引通路 27 の基材吸引口 27 a からの吸引が可能となり、開閉弁 29 を閉弁状態に切り替えることで、吸引ポンプ 24 による基材吸引通路 27 の基材吸引口 27 a からの吸引を停止することができる。このようにして、基材吸引口 27 a による吸引および非吸引を、基材吸引口 27 a に接続された基材吸引口開閉弁 29 の開閉により選択して行うことができる。

【0072】

基材吸引口 27 a は、載置台 21 に載置された基材 B を載置台 21 に吸引するための吸引口であり、図 4 (b) に示すように、載置台 21 の收容凹部 26 の底面（載置台 21 の表面）の中央に形成されている。より具体的には、基材吸引口 27 a は、收容凹部 26 に收容するように基材 B を載置台 21 に載置した状態で、載置台 21 に対向した基材 B の表面（すなわち基材の裏面）の中央部に向かって形成されている。すなわち、載置台 21 に基材 B を載置した状態では、基材吸引口 27 a は、基材 B の表面に覆われ、塞がれた状態となる。

【0073】

このように、本実施形態では、膜吸引通路 23 と基材吸引通路 27 とに個別に膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2、基材吸引口開閉弁 29 を設けたことにより、膜吸引口開閉弁

10

20

30

40

50

28 - 1、28 - 2による複数の膜吸引口23a, 23a...の吸引を群毎に個別に行うとともに、さらに、基材吸引口開閉弁29による基材吸引口27aの吸引をも個別に行うことができる。

【0074】

以下に、第2実施形態に係る成膜装置1Bを用いた成膜方法を図5(a), (b)を参照しながら説明する。図5は、本発明の第2実施形態に係る金属皮膜の成膜装置を用いた成膜方法を説明するための図であり、(a)は、成膜前に基材を吸引した状態を説明するための模式的断面図であり、(b)は、成膜装置の成膜時の状態を説明するための模式的断面図である。

【0075】

まず、第1実施形態と同様に、載置台21の收容凹部26に基材Bを載置する。この状態では、図4(b)に示すように、載置台21に載置された基材Bの周縁部b1に沿って、複数の膜吸引口23a, 23a...が配置されるとともに、各膜吸引口23aの一部が基材Bの周縁部b1によって塞がれる。さらに、基材吸引口27aは、基材Bの表面の中央部において、その表面に覆われ塞がれる。このように配置すると、第1実施形態と同様に、基材Bと載置台21との間には、基材Bの周縁部を囲うように環状の溝部Rが形成される。

【0076】

次にケーシング15を基材Bの上方に配置し、固体電解質膜13を基材Bに接触させる。後述する吸引部22の基材吸引口27aで基材Bを載置台21に吸引させて、基材Bを載置台21に密着させることができるのであれば、この段階で固体電解質膜13と基材Bとを必ずしも接触させなくてもよい。

【0077】

次に、基材Bを載置台21に載置した状態で、膜吸引口開閉弁28 - 1、28 - 2を開弁し、基材吸引口開閉弁29を開弁し、吸引ポンプ24を駆動させる。これにより、基材吸引口27aによる吸引を選択し、載置台21に対向した基材Bの表面の中央部から、基材吸引口27aで基材Bを載置台21に吸引することができる。

【0078】

続いて、膜吸引口開閉弁28 - 1、膜吸引口開閉弁28 - 2の順に連続してこれらを開弁し、開閉弁29は開弁状態のまま、吸引ポンプ24の駆動を継続する。これにより、膜吸引口23aによる吸引を選択し、載置台21に吸引された基材Bに対して、基材Bの周縁部に沿った位置から膜吸引口23aで固体電解質膜13を吸引することができる。また膜吸引口開閉弁28 - 1、28 - 2を別々に開弁することにより、基材Bの周縁部に沿った異なる位置で、固体電解質膜13を吸引するタイミングを変えて、固体電解質膜13の吸引を行うことができる。

【0079】

すなわち、本実施形態では、一方側から固体電解質膜13を吸引した後に、他方側から固体電解質膜13を吸引することができる。これにより、基材Bの周縁部で同時に固体電解質膜13を吸引することが無いので、固体電解質膜13と基材Bとの間の空気の残存を抑え、基材Bの表面の空気を好適に排出することができる。このようにして、載置台21に対向した基材Bの表面の中央部からその周縁部に向かって、載置台21と基材Bとの間の空気を排出することができる。

【0080】

これにより、成膜時に載置台21と基材Bとの間に空気溜りが形成されることを抑え、載置台21に基材Bを均一に吸着させることができる。この結果、基材Bに金属皮膜が成膜される表面は、載置台21の表面に倣うので、この成膜される表面に固体電解質膜13をより均一に接触させることができる。

【0081】

本実施形態も第1実施形態と同様に、基材Bの周縁部に沿って複数の膜吸引口23aが配置され、基材Bの周縁部で覆われなかった各膜吸引口23aの一部が基材Bの周縁部b

10

20

30

40

50

1に隣接することになるので、基材Bの成膜領域全体をより均一に加圧することができる。これにより、固体電解質膜13を基材Bの表面（成膜領域）に均一に倣わせることができる。この結果、基材Bに金属皮膜Fが成膜される表面は、載置台21の表面に倣ってより平坦化され、この表面に固体電解質膜13をより均一に接触させることができる。

【0082】

なお、本実施形態では、基材吸引口27aによる吸引を維持しつつ、膜吸引口23aによる吸引を行ったが、載置台21と基材Bとの間の空気を排出することができるのであれば、基材吸引口27aによる吸引を停止し、その後、膜吸引口23aによる吸引を行ってもよい。

【0083】

上述した吸引状態を維持しつつ、第1実施形態と同様に、電源部14を用いて、陽極11と陰極となる基材Bとの間に電圧を印加し、固体電解質膜13の内部に含有された金属イオンから金属を基材Bの表面に析出させ、基材Bの表面に金属皮膜Fを成膜する。

【0084】

このようにして、載置台21と基材Bとの間の空気を排出するので、固体電解質膜13をより均一に基材Bに倣わせるとともに、陽極11との間に生じる陽極11の表面状態に起因した圧カムラを無くすまたはこれを低減することが可能となる。これにより、陽極11の表面状態に依存し難い均一な膜厚の均質な金属皮膜Fを安定して成膜することができる。

【実施例】

【0085】

本発明を以下の実施例により説明する。

[実施例1]

表面に成膜する基材として、純アルミニウム基材（50mm×50mm×厚さ1mm）を準備し、この表面にニッケルめっき皮膜を形成し、さらにニッケルめっき皮膜の表面に、金めっき皮膜を形成し、これを純水で流水洗浄した。

【0086】

次に、図1(a)に示す成膜装置を用いて、この基材の表面に金属皮膜としてニッケル皮膜を成膜した。金属溶液に、1.0mol/Lの硫酸ニッケル水溶液と、0.5mol/Lの酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用い、陽極にはPt板（株）ニラコ社製）、固体電解質膜には、膜厚50μmのナフィオンN212（デュポン（株）社製）を使用した。また、試験条件としては、吸引ポンプを駆動させて吸引部で固体電解質膜を基材側に吸引し、固体電解質膜を基材に密着させた状態で、電流密度5mA/cm²、金属溶液の流量を10ml/分、成膜時間10分間で、ニッケル皮膜を成膜した。

【0087】

[比較例1]

実施例1と同じ基材を準備して、図6(a)に示す成膜装置を用いて、実施例1と同じ成膜条件で、基材の表面にニッケル皮膜を成膜した。実施例1と相違する点は、陽極に、白金が被覆された発泡チタンからなる多孔質体（三菱マテリアル製）を用い、成膜時には、陽極により固体電解質膜を0.3MPaの圧力で基材に押圧しながらニッケル皮膜を成膜した点である。

【0088】

<評価方法>

実施例1および比較例1に係るニッケル皮膜の表面の被覆率とピンホールを評価した。この結果を表1に示す。

【0089】

10

20

30

40

【表 1】

	ニッケル皮膜の被覆率	ピンホール
実施例 1	100%	なし
比較例 1	90%	あり

【0090】

(結果 1 および考察 1)

表 1 から、実施例 1 では、比較例 1 に比べてニッケル皮膜の被覆率が高く、ピンホールもなかった。また、比較例に係るニッケル皮膜は、上述した図 7 (a) で示した如きムラがニッケル皮膜に発生していた。

10

【0091】

このような結果から、実施例 1 の場合には、吸引部で固体電解質膜を吸引し、この吸引された固体電解質膜で基材の表面を押圧したので、成膜されるニッケル皮膜は陽極の表面状態の影響を受け難い。

【0092】

一方、比較例 1 の場合には、陽極を多孔質体にし、この多孔質体で固体電解質膜を基材の表面に加圧しながら、ニッケル皮膜を成膜したので、陽極の表面状態がニッケル皮膜に影響を与えたものと考えられる。なお、比較例 1 の場合でも、吸引部を設け、吸引部で固体電解質膜を吸引し、陽極による固体電解質膜への押圧を低減すれば、実施例 1 の如く、ニッケル皮膜の被覆率を高めて、ピンホールの発生を抑えることができると考えられる。

20

【0093】

[実施例 2]

実施例 2 と同じ基材を準備して、図 4 (a) に示す成膜装置を用いて、基材の表面に金属皮膜 (銅皮膜) を成膜した。実施例 1 と相違する点は、金属溶液 (電解液) に、 1.0 mol/L の硫酸銅水溶液を用い、まず、図 5 (a) に示すように、基材吸引口で基材を吸引後、この吸引状態を維持し、図 5 (b) に示すように、膜吸引口で固体電解質膜を吸引し、この吸引状態で基材に銅皮膜を成膜した点である。なお、電流密度 5 mA/cm^2 、金属溶液の流量を 15 ml/分 、成膜時間 10 分間で、銅皮膜の成膜を行った。

【0094】

[実施例 3]

実施例 2 と同じ基材を準備して、図 4 (a) に示す成膜装置を用いて、実施例と同じ成膜条件で、基材の表面に金属皮膜 (ニッケル皮膜) を成膜した。実施例と相違する点は、金属溶液 (電解液) に、 1.0 mol/L の硫酸ニッケル水溶液と 0.5 mol/L の酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液を用いて、ニッケル皮膜の成膜を行った。

30

【0095】

[比較例 2]

実施例 2 と同じ基材を準備して、図 6 (a) に示す成膜装置を用いて、基材の表面に銅皮膜を成膜した。実施例 2 と相違する点は、陽極に、白金が被覆された発泡チタンからなる多孔質体 (三菱マテリアル製) を用い、成膜時には、陽極により固体電解質膜を 0.3 MPa の圧力で基材に押圧しながら銅皮膜を成膜した点である。

40

【0096】

<評価方法>

実施例 2、3 および比較例 2 に係る金属皮膜の表面の被覆率とピンホールを評価した。この結果を表 2 に示す。

【0097】

【表 2】

	金属皮膜	金属皮膜の被覆率	ピンホール
実施例 2	銅皮膜	100%	なし
実施例 3	ニッケル皮膜	100%	なし
比較例 2	銅皮膜	95%	あり

【0098】

(結果 2 および考察 2)

表 2 から、実施例 2、3 では、比較例 2 に比べて金属皮膜の被覆率が高く、ピンホールもなかった。また、比較例 2 に係る金属皮膜は、比較例 1 と同様に上述した図 7 (a) で示した如きムラが金属皮膜に発生していた。

10

【0099】

このような結果から、実施例 2、3 の場合には、吸引部で基材を吸引後、固体電解質膜を吸引し、この吸引された固体電解質膜で基材の表面を押圧したので、成膜される金属皮膜は陽極の表面状態の影響を受け難い。しかしながら、比較例 2 の場合には、陽極を多孔質体にし、この多孔質体で固体電解質膜を基材の表面に加圧しながら、金属皮膜を成膜したので、陽極の表面状態が金属皮膜に影響を与えたものと考えられる。

【0100】

以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は、前記の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の設計変更を行うことができるものである。

20

【0101】

本実施形態では、金属皮膜を成膜する基材として基材表面が平面の基材を用いたが、この形状に限定されるものではなく、たとえば、基材の表面に複数の凸部が形成されたものであってもよく、この凸部の表面に成膜を行う場合であっても、成膜時に基材側から固体電解質膜を吸引するので、固体電解質膜を基材表面に倣わせて加圧することができる。

【0102】

第 2 実施形態では、膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2、基材吸引口開閉弁 29 の開閉を制御装置を用いて行っていないが、たとえば、膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2、基材吸引口開閉弁 29 に電磁弁を用いて、その開閉を制御装置で制御してもよい。すなわち、制御装置を用いて、基材吸引口による吸引をすべく開閉弁 29 を開弁した後、膜吸引口による吸引をすべく膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2 の開弁を順次行うように、膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2、基材吸引口開閉弁 29 を制御装置で制御しながら、金属皮膜の成膜を行ってもよい。

30

【0103】

また、第 2 実施形態に係る成膜装置 1 B では、基材吸引口開閉弁 29 を設けたが、基材吸引口開閉弁 29 を省略し、膜吸引口開閉弁 28 - 1、28 - 2 を用いて、基材 B の周縁部に沿った異なる位置で、個別に固体電解質膜 13 を吸引してもよい。

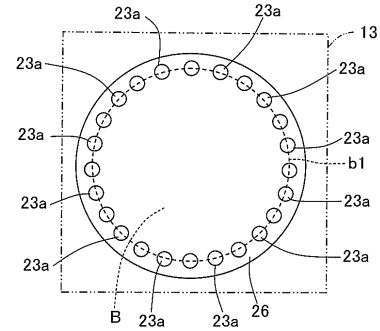
【符号の説明】

【0104】

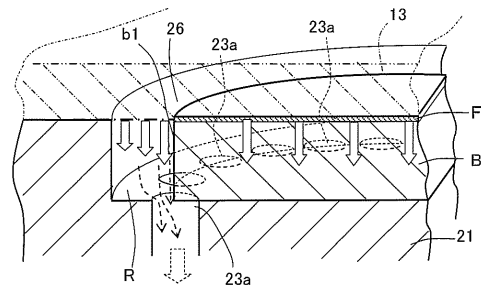
1 A、1 B：成膜装置、11：陽極、13：固体電解質膜、14：電源部、15：ケーシング、15 a：溶液収容部、15 b：供給口、15 c：排出口、19：Oリング、21：載置台、22：吸引部、23：膜吸引通路、23 a：膜吸引口、24：吸引ポンプ、27：基材吸引通路、27 a：基材吸引口、28 - 1、28 - 2：膜吸引口開閉弁、29：基材吸引口開閉弁、26：収容凹部、B：基材（陰極）、b1：周縁部、F：金属皮膜、L：金属溶液、R：溝部

40

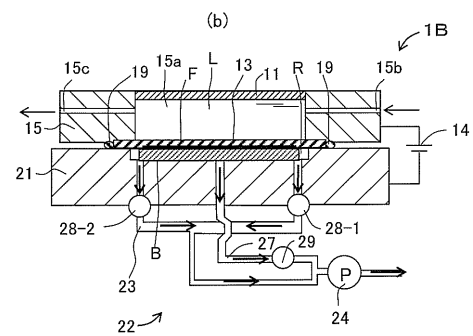
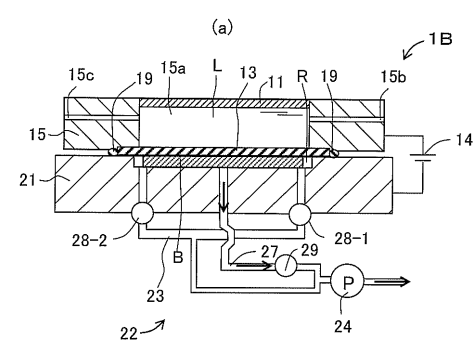
【 図 2 】



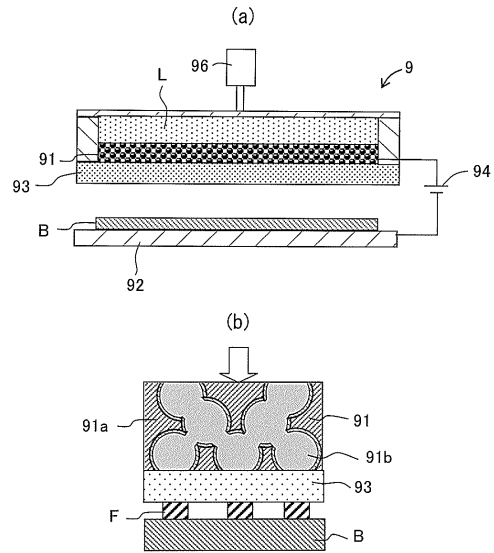
(b) is a cross-sectional view of the second embodiment of the liquid crystal cell. It shows a similar structure to (a), but with a different internal configuration. The liquid crystal layer 11 is sandwiched between the substrate 15 and the transparent electrode 13. The transparent electrode 13 is connected to a power source 14. The liquid crystal layer 11 is shown with a different internal structure, possibly indicating a different liquid crystal material or a different alignment. The overall structure is similar to (a), but the internal components and their arrangement are different.



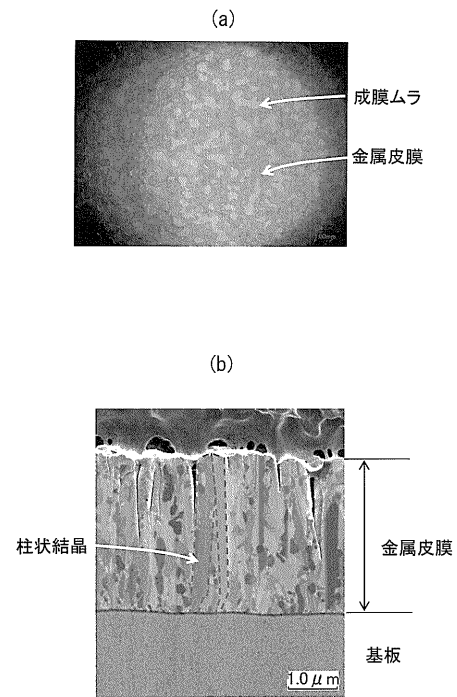
【 図 5 】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 柳本 博
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 佐藤 祐規
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 坂本 薫昭

- (56)参考文献 特開平07-216585(JP,A)
特開平11-191550(JP,A)
特開2000-064087(JP,A)
国際公開第2013/125643(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 13/00, 17/00