



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114059118 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 18

(21) 申请号 202111562919.6

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路  
21号

(72) 发明人 吴敏娴 李珺 王世颖 王文昌  
陈智栋

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事  
务所(普通合伙) 32258

代理人 李楠

(51) Int. Cl.

G25D 5/02 (2006.01)

G25D 5/00 (2006.01)

G25D 21/12 (2006.01)

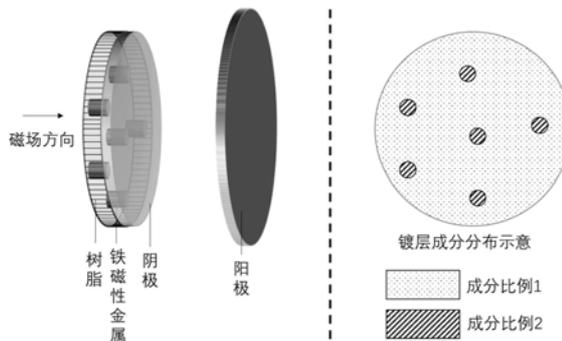
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种在电极表面不同区域同时电沉积不同  
成分比例薄膜的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种在电极表面不同区域同  
时电沉积不同成分比例薄膜的方法,属于材料制  
备技术领域。本发明利用外加磁场阵列,调控沉  
积基底表面附近局部区域的液相传质行为,从  
而使梯度磁场阵列作用区域沉积薄膜组分与无  
梯度磁场区域不同,实现组分不同的材料在基  
底不同区域的同步电沉积。本发明提出工艺可  
应用于低维材料制备及电子器件制备。



1. 一种在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法,其特征在于:所述方法适用于合金电沉积,包括如下步骤:

(1) 根据电极基底表面的薄膜成分分布,将电极基底表面划分为梯度磁场施加区域和非梯度磁场施加区域;

(2) 制备梯度磁场模板,所述梯度磁场模板上分布有铁磁性金属或合金,且铁磁性金属或合金构建成所需图形;

(3) 磁场电沉积,将梯度磁场模板置于主磁体中,梯度磁场模板上分布的铁磁性金属或合金磁化,产生垂直于电极基底且平行于电流方向的梯度磁场,梯度磁场在电沉积过程中持续或间歇发生。

2. 根据权利要求1所述的在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法,其特征在于:步骤(2)中梯度磁场模板还包括树脂基板,所述铁磁性金属或合金按所需图形嵌装在树脂基板内。

3. 根据权利要求1所述的在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法,其特征在于:步骤(3)中以电极基底作为阴极,并将梯度磁场模板贴装在电极基底上,然后整体放入电解槽内,控制梯度磁场模板与电解槽的内壁贴合,同时电极基底背离梯度磁场模板的一侧与阳极相对且相互平行,梯度磁场模板一侧的电解槽外壁上放置有铁钕硼永磁体,电解槽内装有电解液,电解液中含有至少一种具有顺磁性的元素,然后在阴极和阳极间施加恒电压,进行所述磁场电沉积过程。

## 一种在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电沉积技术领域,具体涉及一种在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法。

### 背景技术

[0002] 为满足功能材料各异的性能需求,电沉积技术除了可以制备均匀的二维薄膜材料,还可以制备多种复杂结构。通过电位调控等手段可以在垂直于基底方向有效构筑各种沉积薄膜的结构与组成,但很难在基底电极的不同区域(横向)对沉积薄膜组成及结构进行精准调控(见图1),这种结构材料在各类电子器件中都有着重要的应用及前景,如横向巨磁阻、横向同/异质结、热电器件等。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是解决现有电沉积领域无法实现电极表面不同区域不同成分比例薄膜的可控制备的技术空白,提供一种简单易行的在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法,能精准控制镀层在基底表面成分分布。

[0004] 为了实现本发明目的,所采用的技术方案如下:

[0005] 一种在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 根据需要确定电极基底的梯度磁场施加区域和非梯度磁场施加区域,具体的,根据电极基底表面的薄膜成分分布,将电极基底表面划分为梯度磁场施加区域和非梯度磁场施加区域;

[0007] (2) 制备梯度磁场模板,在梯度磁场模板上分布铁磁性金属或合金,且铁磁性金属或合金构建成所需图形;

[0008] 进一步的,在树脂基板内间隔嵌装铁磁性金属或合金,所述铁磁性金属或合金与梯度磁场施加区域对应;

[0009] (3) 磁场电沉积,将梯度磁场模板置于主磁体中,铁磁性金属或合金磁化,产生垂直于电极基底且平行于电流方向的梯度磁场,通过梯度磁场模板选择梯度磁场作用区域,梯度磁场在电沉积过程中持续或间歇发生。

[0010] 进一步的,以电极基底作为阴极,并将梯度磁场模板贴装在电极基底上,然后整体放入电解槽内,控制梯度磁场模板与电解槽的内壁贴合,同时电极基底背离梯度磁场模板的一侧与阳极相对且相互平行,梯度磁场模板一侧的电解槽外壁上放置有铁钕硼永磁体,电解槽内装有电解液,电解液中含有至少一种具有顺磁性的元素,然后在阴极和阳极间施加恒电压,进行所述磁场电沉积过程,该过程中基于铁磁性金属或合金形成的梯度磁场对应垂直加载在目标梯度磁场施加区域,从而实现在电极基底表面不同区域同时电沉积不同组分薄膜。

[0011] 进一步的,步骤(3)中具有顺磁性的元素可以为钴、铁、镍、锰离子等。

[0012] 本发明适用于合金电沉积,合金成分中至少一种元素在溶液中具有顺磁性,该元素可以为薄膜的组成之一,也可不是,当用于电沉积形成薄膜组分的元素均为非顺磁性时,则需添加不参与形成薄膜的顺磁性元素,例如顺磁性锰离子,由于锰离子还原的平衡电位较负( $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\ominus} = -1.185 \text{ V}$ )在水溶液中一般不会被还原,即不会参与形成薄膜。

[0013] 研究发现梯度磁场会产生开尔文力,当溶液中存在铁磁性或顺磁性离子时,在 $B=1\text{T}$ , $\nabla B=1\text{T/m}$ 的磁场作用下,开尔文力比自然对流的驱动力要大一个数量级,当梯度磁场垂直加载于基底局部区域时,开尔文力作用使该区域产生对流,提高区域内离子传输速率,从而使局部区域镀层成分比例与无梯度磁场区域不同。因此通过选择梯度磁场施加区域,就可以在基底制定区域构建特殊成分比例的合金。

[0014] 与现有技术相比,本发明取得了如下技术优势:本发明协同铁磁性金属或合金的布置,形成外加磁场阵列,并对应垂直加载在目标区域,调控沉积基底表面附近局部区域的液相传质行为,从而使梯度磁场阵列作用区域沉积薄膜组分与无梯度磁场区域不同,实现组分不同的材料在基底不同区域的同步电沉积。本发明提出工艺可应用与低维材料制备及电子器件制备。同时,本发明方法在阴极基底不同区域构建异组分结构时可以根据梯度磁场模板尺寸、距离(最小间隔可达微米级)、样式(平行阵列、点阵、或自由图形等)来控制比较灵活。最后,本发明方法配合光刻掩膜的话可以制备不连续结构比如热电器件中可以同时制备n型和p型两种热电材料然后连接起来这样就简化了工艺流程。

## 附图说明

[0015] 图1为基底不同区域组分差异薄膜示意图。

[0016] 图2为梯度磁场模板、电极装置以及沉积结果示意图。

[0017] 图3为本发明实施例1中梯度磁场模板示意图。

[0018] 图4为本发明实施例1中电解槽体系结构示意图。

[0019] 图5为本发明实施例1中表面镀层成分分布示意图。

[0020] 图6为本发明方法与传统方法制备热电器件流程对比图,(a)为热电器件结构示意图,(b)为传统电沉积法制备微型热电器件流程示意图,(c)为本发明提出的热电器件制备流程示意图。

[0021] 图7梯度磁场阵列模板及电解槽示意图。

## 具体实施方式

[0022] 本发明下面结合实施例作进一步详述:一种在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜的方法,包括如下步骤:

[0023] (1) 根据需要确定电极基底的梯度磁场施加区域和非梯度磁场施加区域,具体的,根据电极基底表面的薄膜成分分布,将电极基底表面划分为梯度磁场施加区域和非梯度磁场施加区域;

[0024] (2) 制备梯度磁场模板,在梯度磁场模板上分布铁磁性金属或合金,且铁磁性金属或合金构建成所需图形;

[0025] 进一步的,在树脂基板内间隔嵌装铁磁性金属或合金,所述铁磁性金属或合金与

梯度磁场施加区域对应(见图2)；

[0026] (3) 磁场电沉积,将梯度磁场模板置于主磁体中,铁磁性金属或合金磁化,产生垂直于电极基底且平行于电流方向的梯度磁场,通过梯度磁场模板选择梯度磁场作用区域,梯度磁场在电沉积过程中持续或间歇发生。

[0027] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案,但是本发明不局限于下列具体实施方式,本领域一般技术人员根据本发明公开的内容,可以采用其他多种具体实施方式实施本发明的,或者凡是采用本发明的设计结构和思路,做简单变化或更改的,都落入本发明的保护范围。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0028] 实施例1本实施例中铁磁性金属具体选用铁片

[0029] 一种同时电沉积两种成分比例CoBi合金的方法,其步骤如下:

[0030] (1) 见图3,制备磁场模板:将宽5mm、长10mm、厚1mm铁片镶嵌于至宽15mm、长15mm、厚1.5mm的树脂中,铁片位于树脂正中间。

[0031] (2) 采用长宽均为15mm的不锈钢作为阴极,将磁场模板放置于不锈钢阴极背面并对齐,用夹具固定磁场模板与不锈钢阴极,使梯度磁场模板与阴极贴紧;

[0032] (3) 将梯度磁场模板与不锈钢阴极放入方形电解槽内,磁场模板背面紧贴电解槽内壁,将铁钨硼永磁体(N40)放置于电解槽外壁,永磁体长宽为50mm,厚25mm。

[0033] (4) 将长宽均为20mm的铂网阳极与不锈钢阴极平行放置,且磁场方向垂直于阴极,间距为15mm(图4)。将电解液加入电解槽内,电解液组成为5.0g/L  $\text{Bi}^{3+}$ 、25g/L  $\text{Co}^{2+}$ 、96.0g/L柠檬酸。

[0034] (5) 在阴极和阳极间施加恒电压2.1V 10分钟,沉积完毕后取出不锈钢阴极用水清洗后吹干,获得灰色镀层。梯度磁场模板铁片对应区域镀层中铋含量为33at%,其余区域为47at%(图5)。

[0035] 当需要在不锈钢阴极表面不同区域同时电沉积两种成分比例CoBi合金时,则根据不锈钢阴极表面的薄膜成分分布,将不锈钢阴极表面划分为梯度磁场施加区域和非梯度磁场施加区域,磁场模板上的铁片与梯度磁场施加区域一一对应,最后参照本实施例的步骤(3)至(5)进行电沉积,从而实现在不锈钢阴极表面不同区域同时电沉积两种成分比例CoBi合金。

[0036] 实施例2:热电器件的制备

[0037] 典型的热电器件结构,由多对p型半导体和n型半导体组成的电偶用导流片连接起来再经过封装制成的,见图6中(a)。现有的电沉积手段无法同时制备n型和p型半导体,一般采用分步沉积法。如图6中(b)所示,电沉积前在导电基底上用光阻剂覆盖,刻蚀出沉积n型(或p型)半导体的位置,并在该位置制备相应的半导体薄膜。然后用光阻剂将基底表面再次全部覆盖,再移除需要沉积另一支电极处的绝缘涂层并进行沉积。沉积完毕后去除所有绝缘涂层,再将n型半导体和p型半导体相连。采用本发明梯度磁场法,可在基底同时沉积n型和p型半导体,大幅简化制备工艺,提高制备效率和精度,见图6中(c)。具体操作如图7所示,梯度磁场模板为铁微米线阵列,使用光刻掩膜作为铁微米线阵列的模板,并用电沉积法制备铁微米线。再将磁场模板与待沉积热电薄膜的模板基底对应,即可实现梯度磁场区域的精准控制(除磁场模板与待沉积热电薄膜的模板基底外,电沉积装置参考图4),具体的,电

解液为含有0.10mol/L  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、0.05mol/L  $\text{TeCl}_4$ 、0.05mol/L  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和0.3mol/L  $\text{LiNO}_3$ 的乙二醇溶液,温度为70℃,沉积电位为-0.10V(vs.SHE)。无梯度磁场区域薄膜中含有52at%Te,为p型半导体;有梯度磁场区域薄膜中含有65at%Te,为n型半导体,通过本实施例进一步证实了本发明技术方案可以在电极表面不同区域同时电沉积不同成分比例薄膜,具有较高的实用价值。

[0038] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

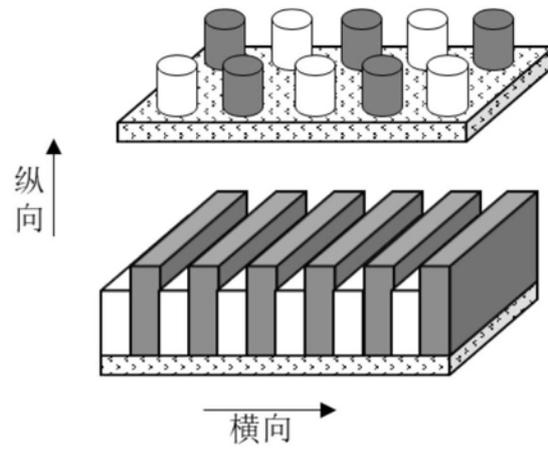


图1

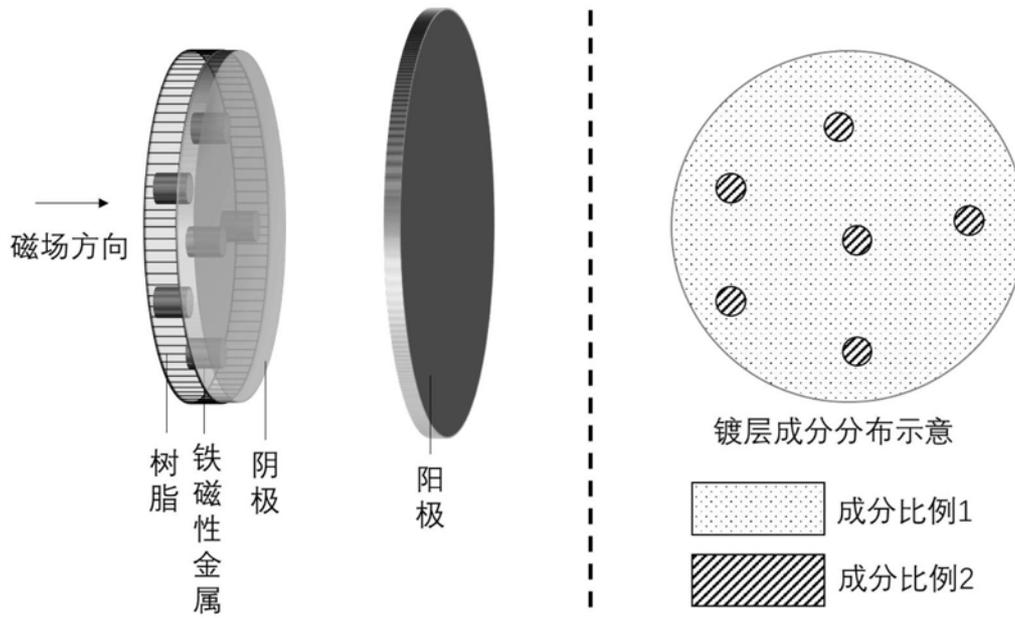


图2

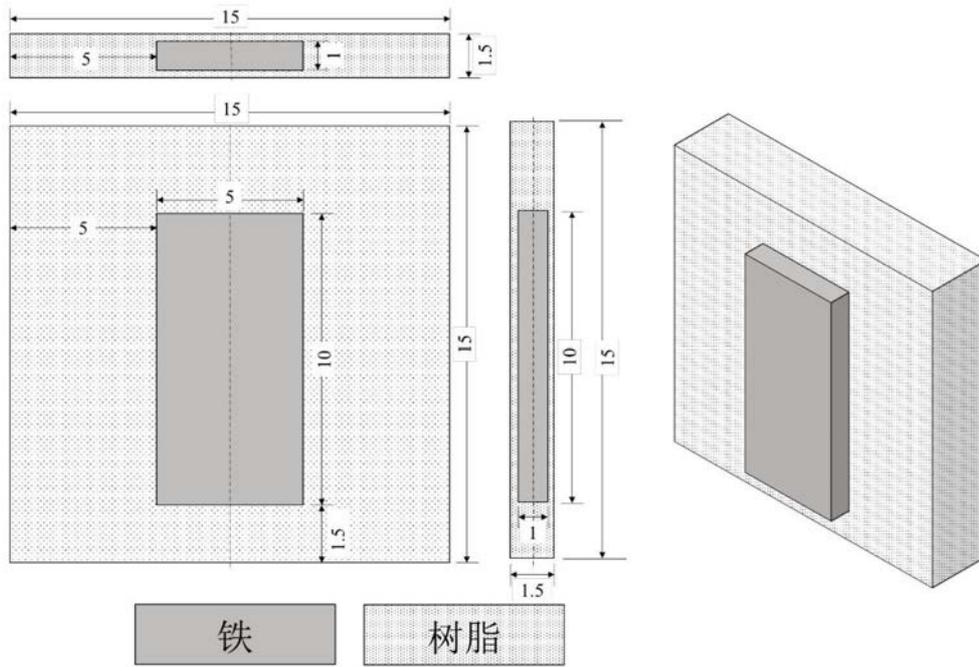


图3

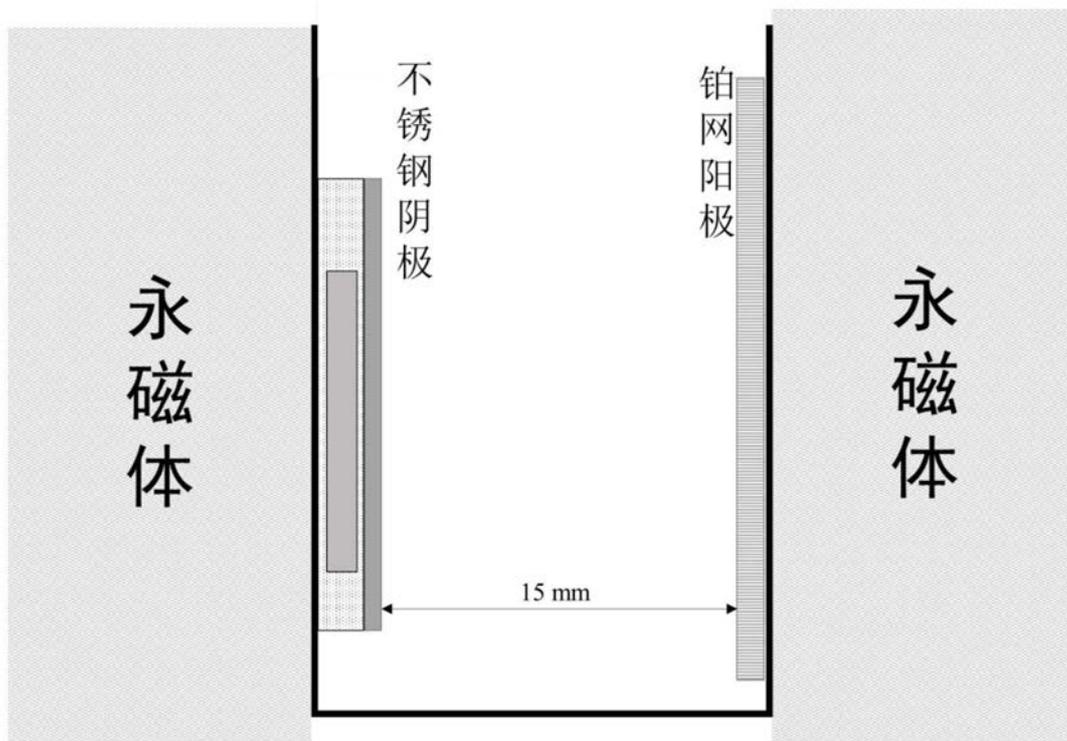


图4

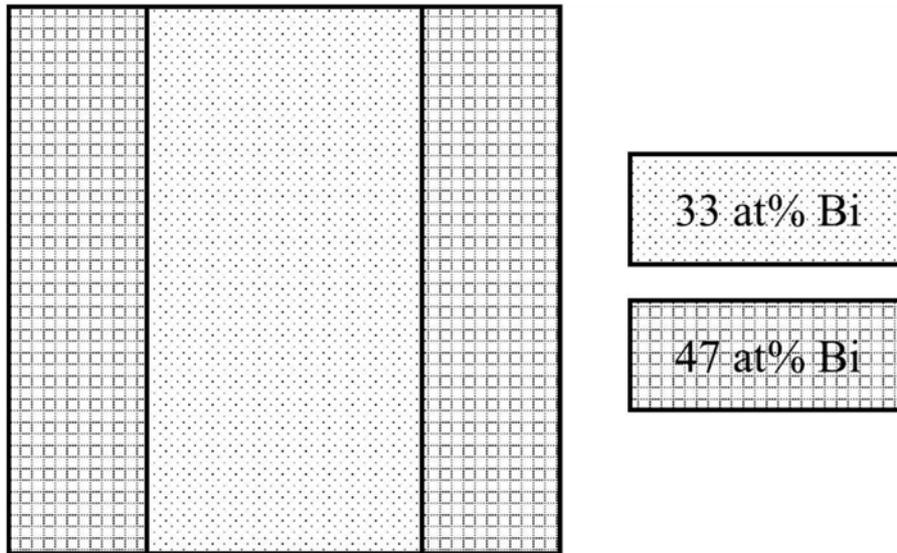


图5

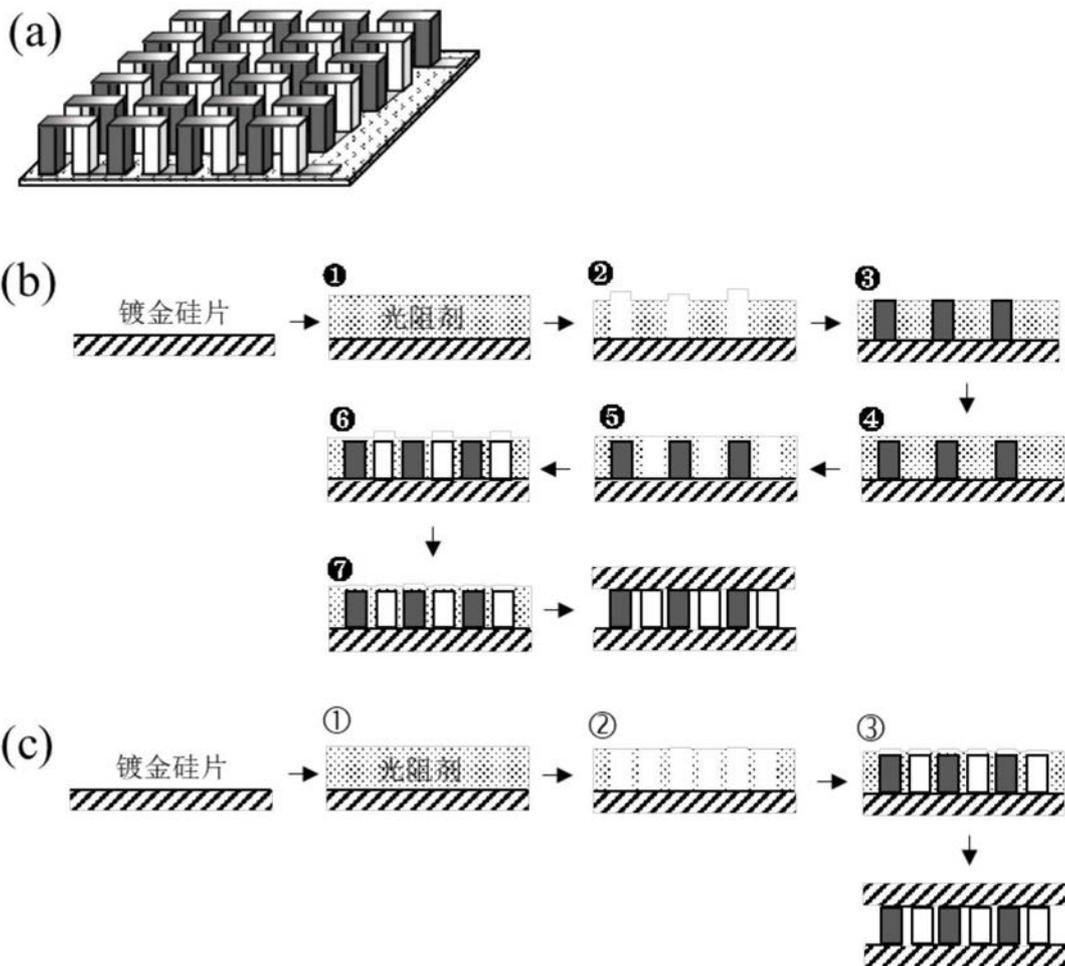


图6

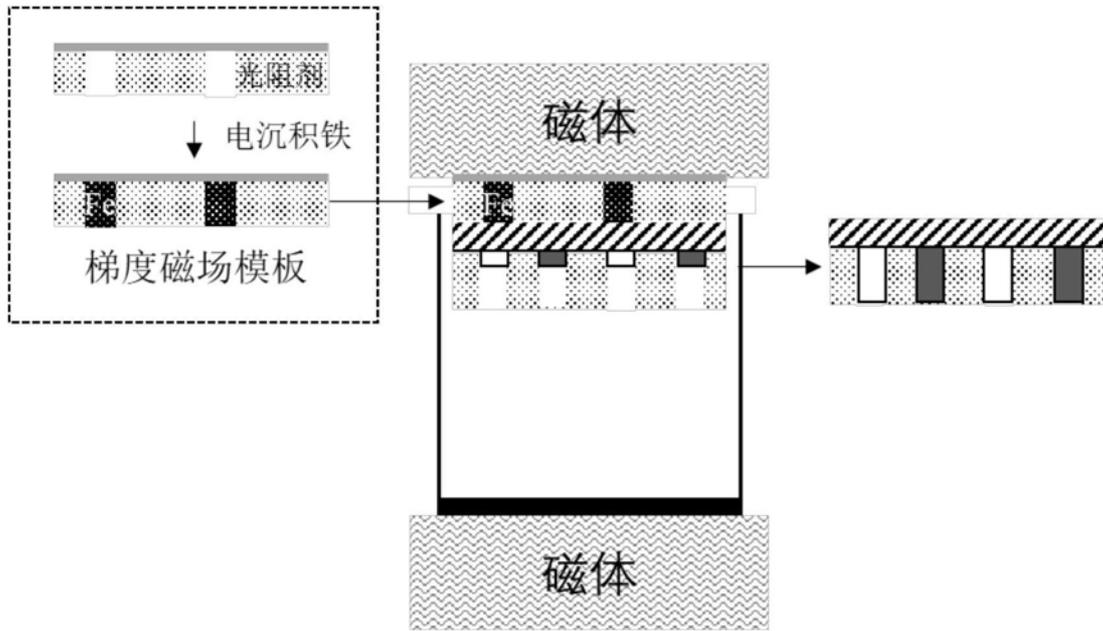


图7