

課題番号 : F-14-WS-0018  
利用形態 : 技術代行  
利用課題名 (日本語) : Bi-Te 電析膜の微細構造制御およびマイクロ熱電変換素子への応用  
Program Title (English) : Control of electrodeposited Bi-Te microstructure and application for thermoelectric micro-device  
利用者名(日本語) : 宇田和布<sup>1)</sup>, 古山大貴<sup>1)</sup>  
Username (English) : K. Uda<sup>1)</sup>, D. Furuyama<sup>1)</sup>  
所属名(日本語) : 1) 早稲田大学大学院先進理工学研究科  
Affiliation (English) : 1) School of Advanced Science and Engineering, Waseda University.

## 1. 概要 (Summary)

熱電変換は熱を直接電気に変換可能であることから、特に低温域の熱を有効活用する手法として注目されている。熱電変換素子は小型化や低コスト化によってさらに様々な機器に搭載が可能になると考えられており、この手法として電気化学的な素子の作製が提案されている。我々は過去にマイクロサイズの素子作製に成功し、最大で約  $1 \mu\text{W}$  の出力を得ている。そこで更なる出力向上に向けて、特性の向上に取り組んでいる。本研究では、低温で高い性能を示す熱電材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を電析させ、配向制御による特性向上を試みた。

## 2. 実験 (Experimental)

薄膜作製方法: 電析浴は  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  4.0 mmol/L,  $\text{TeO}_2$  6.0 mmol/L, また、添加による配向制御が報告されているリグノスルホン酸ナトリウム (SL) を  $\text{HNO}_3$  1.0 mol/L に加えて調整し、 $\text{N}_2$  で 10 min 脱気したのちに、パドル攪拌型電解槽を用いて析出を行った。この際、SL の濃度や印加電位、パドル攪拌速度を調整することで (1 1 0) 面に強く配向する n 型  $\text{Bi-Te}$  薄膜を得た。基板には Au 100 nm/ Cr 10 nm を蒸着したガラス基板を用い、対向電極には Pt メッシュ、参照電極には Ag/AgCl を用いた。作製した薄膜は X 線回折 (XRD)、電解放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、ICP-MS、ゼーベック係数測定装置により評価した。パターン電析: ポジ型レジスト LA900 を用いてリソグラフィにより基板表面に直径  $50 \mu\text{m}$ 、高さ  $20 \mu\text{m}$  のパターンを形成した。このパターン内部に薄膜作製時と同様の条件で電析を行った。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

SL 濃度を変化させ LSV 測定を行った。このとき、SL を加えることで還元ピークは卑にシフトしたことから、SL は抑制剤として作用することが示唆された。

さらに、SL 添加濃度 50 mg/L において印加電位を変化させたところ、貴な電位ほど緻密な膜が得られた一方で、膜組成に大きな変化は認められなかった。素子の作製にあたっては直径  $50 \mu\text{m}$  のパターン内部への平滑かつ緻密な充填が必要となるため、より貴な電位での電析が望ましい。そこで 0 mV において SL 濃度を変化させ、配向性および熱電特性を調べたところ、いずれの濃度においても従来に比べ強い (1 1 0) 配向を示した (Fig 1)。この薄膜電析の結果から、0 mV において SL を添加してパターンへの電析を試みたところ、均一かつ平滑な電析が達成された (Fig 2)。

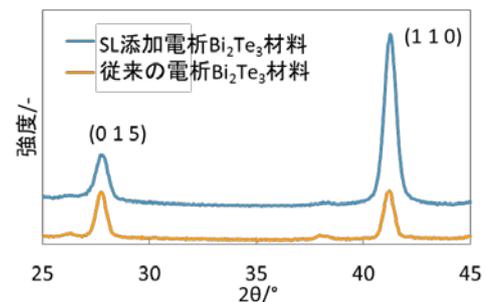


Fig. 1. XRD patterns of the films; using SL (blue), conventional material (orange).

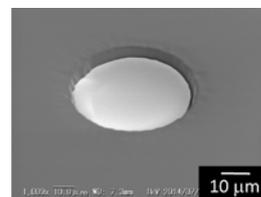


Fig. 2. A SEM image of pattern deposited with SL.

## 4. その他・特記事項 (Others)

なし。

## 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

(1) 宇田和布, 古山大貴, 齋藤美紀子, 園部義明, 寺崎一郎, 本間敬之, 表面技術協会第 130 回講演大会, 平成 26 年 9 月 22 日。

(2) K. Uda, Y. Seki, M. Saito, Y. Sonobe, H. Takahashi, I. Terasaki, T. Homma, *Electrochimica Acta*, **153**, 515-522 (2015) .

6. 関連特許 (Patent)

なし。