

マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

ARIM User's Report

[Release : 2025.03.04] [Update : 2025.03.04]

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22WS0028
利用課題名 Title	電気化学成膜プロセス技術の研究
利用した実施機関 Support Institute	早稲田大学 / Waseda Univ.
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
横断技術領域 Cross-Technology Area	加工・デバイスプロセス/Nanofabrication 計測・分析/Advanced Characterization
重要技術領域 Important Technology Area	高度なデバイス機能の発現を可能とするマテリアル/Materials allowing high-level device functions to be performed 革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル/Materials enabling innovative energy conversion
キーワード Keywords	精密めっき, 形状・形態観察, 分析, 電気計測, 電子顕微鏡/Electron microscopy, 蒸着・成膜/Evaporation and Deposition, 高品質プロセス材料/ High quality process materials, 熱電材料/ Thermoelectric material

利用者と利用形態 / User and Support Type


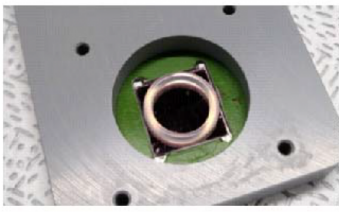
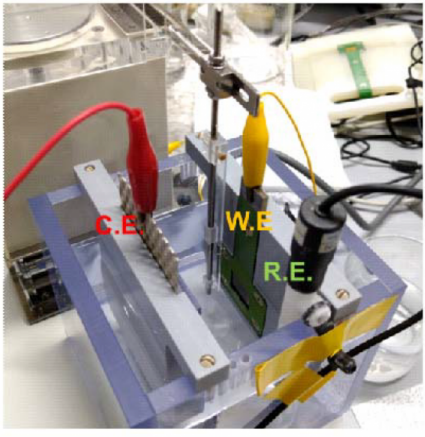
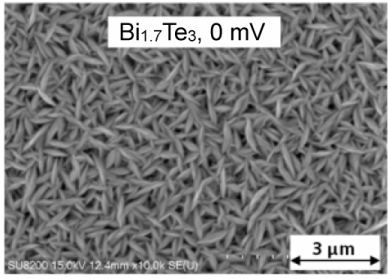
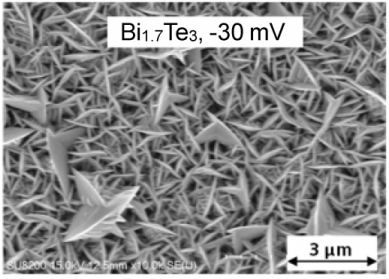
利用者名 (課題申請者) User Name (Project Applicant)	阿野 大史
所属名 Affiliation	ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社
共同利用者氏名 Names of Collaborators in Other Institutes Than Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Collaborators in The Hub and Spoke Institutes	齋藤 美紀子
利用形態 Support Type	共同研究/Joint Research

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	WS-002 : 電子ビーム蒸着装置 WS-005 : 精密めっき装置群+ドラフト群 WS-012 : 電界放出型 走査電子顕微鏡 WS-021 : 触針式段差計 WS-027 : ダイシングソー
---------------------------------	--

報告書データ / Report

<p>概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</p>	<p>持続可能な社会の実現に向けて、未利用熱を電気エネルギーとして利用可能とする熱電材料に大きな期待が寄せられている。本報告書では、熱電変換材料として高い性能を有するBi_2Te_3について、印加電位を変えて電気めっきを行った膜のジオメトリと熱電特性を述べる。</p>
<p style="text-align: center;">実験 Experimental</p>	<p>BiTeの電気めっきは、市販のガラス基板 (Tempax ϕ 4 inch\times0.7 mm厚, Schott社) を出発物質とし、蒸着によって作製した平坦なAu膜を電極として行った。蒸着は電子ビーム蒸着装置 (WS-002) を用いて行い、10 nm厚のCrを接着層として載せ、その後でAu 100 nm厚を載せた。このとき4 inchの基板を最大6枚同時に蒸着することが可能である。蒸着後の基板はレジスト保護を施した後でダイシングソー (WS-027) によって20 mm角にカットし、アセトンと2-プロパノールの各溶媒中にて超音波洗浄を行った。洗浄後はスピンドライによって溶液を飛ばし、20 mm角のAu/Cr/ガラス基板を得た。</p> <p>電気めっき浴の作製のために、市販の$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$、$\text{TeO}_2$、$\text{Sb}_2\text{O}_5$、60 wt%濃硝酸を用いた。浴組成はBiとTeのモル濃度をそれぞれ4 mMと6 mMに調製した。1 Lのビーカーに対して濃硝酸45 mLと攪拌子を入れ、スターラーで攪拌しながら$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$と$\text{TeO}_2$を順に添加した。$\text{TeO}_2$が比較的溶けにくいので、攪拌を10 min以上行った。このBiとTeを含む硝酸浴を純水で600 mLに定容することでめっき浴を調製した。めっきを行う前に10 minのN_2バブリングを行い、溶液中のO_2濃度を低減させてから電気めっきに用いた。</p> <p>電気めっきに用いるAu/Cr/ガラス基板は、O_2プラズマのアッシング処理 (1 min) による基板表面の有機物除去、電気めっき器具への取付け、テスターでの導通確認、純水浸漬、14 wt%塩酸浸漬 (室温, 20 sec) による表面酸化物除去、純水洗浄を行い、めっき浴の所定位置にセットした後で3電極系の定電位めっきをパドル攪拌下で行った (図1)。3電極はAu/Cr/ガラス基板の作用極 (W.E., working electrode)、Ptメッシュの対極 (C.E., counter electrode)、Ag/AgCl/3.3M-KClの参照極 (R.E., reference electrode) で構成される。Au/ガラス基板は予め14 wt%の塩酸に20 sec浸漬させ純水でリンスする。Ag/AgClの参照極は標準水素電極に対して+200 mVの電極電位を持ち、これを基準とした印加電位を用いる。電位制御は精密めっき装置群+ドラフト群 (WS-005) のポテンショスタット (HZ-7000, Hokuto Denko社) を使用し行った。電気めっき時には120 rpmのパドル攪拌を電極近傍にて行い、電気めっきによって濃度勾配が発生しやすい電極近傍の物質拡散を促した。電気めっき後は純水で洗浄し、大気中でのスピンドライにより基板サンプルを乾燥させた。</p> <p>めっき膜のジオメトリ評価は超高分解能電界放出型走査電子顕微鏡 (WS-012) のFE-SEM (SU8240, Hitachi社) による表面形状観察とEDX元素分析、触針式段差計 (WS-021, Tencor社) による膜厚と表面粗さの計測をもって行った。触針式段差計は、プローブをサンプル表面のAu露出領域とめっき膜領域の境界近傍1.5 mmを走査させ、得られたプロファイルから厚みの平均値と算術平均粗さR_aを得た。ここでR_aはプロファイルにおける凹凸曲線の厚みの平均値を基準線としたときの基準線と凹凸曲線との差分の平均値である。熱電変換物性の1つであるゼーベック係数Sの評価は、電気めっき成膜後のサンプルを窒素雰囲気にて250 $^{\circ}\text{C}$の加熱を行った後で実施した。めっき面を温点/冷点の2電極に接触させ、測定した熱起電力Vを温度差ΔTで割り付けることでS値を算出した。</p>

<p style="text-align: center;">結果と考察 Results and Discussion</p>	<p>Bi 4 mM, Te 6 mMのめっき浴を使用し0 mVもしくは-30 mVの定電位印加にて30 minの電気めっきを行った。電流値は-11-12 mAであった。負の電流は作用極での還元反応が進んでいることを示し、テルル酸が還元してビスマステルルが析出する式(1)、テルルが析出する(2)の反応などが進んだと考えられる。</p> $3\text{HTeO}_2^+ + 2\text{Bi}^{3+} + 9\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (2)$ <p>得られためっき膜のFE-SEM像を図2に示す。0 mV印加については1.5 μm×0.3 μm程度の1次粒子が密に充填されている様子が見られた。金の露出領域とめっき膜領域の境界近傍1.5 mmを触針式段差計で走査したところ、厚み5.3 μm, 算術平均粗さRa 0.03 μmの値が得られた。EDXにて基板表面3箇所の元素分析を行い、その平均値をもとにめっき膜の組成をBi_{1.7}Te₃と算出した。ゼーベック係数Sの測定結果は-115 μV/Kであり、S<0のn型の熱電変換特性が示された。一方で、-30 mV印加については~3 μmの粗大粒子など不均一な粒子発生の様相が見られた。卑な印加電位によってめっき成膜速度が速くなり、物質拡散が相対的に遅くめっき成膜箇所近傍のBi/Teのイオン濃度が不均一となったことが原因として考えられる。めっき膜の厚みは7.1 μm, 算術平均粗さはRa 0.12 μm, 組成はBi_{1.7}Te₃であった。Sの測定結果は-52 μV/Kであり、n型の熱電変換特性を示した。以上より、印加電位を0 mVとしたBiTeの電気めっき成膜により、平坦かつ S の大きいn型の熱電変換材料が得られることが分かった。</p>
<p style="text-align: center;">図・表・数式 1 Figures, Tables and Equations 1</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(b)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(c)</p> </div> </div> <p>図1 電気めっきのセットアップ (a) 基板取付け治具 (b) 基板取付け途中 (c) めっき時の様子</p>
<p style="text-align: center;">図・表・数式 2 Figures, Tables and Equations 2</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a) Bi_{1.7}Te₃, 0 mV</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(b) Bi_{1.7}Te₃, -30 mV</p> </div> </div> <p>図2 電気めっきで成膜したBi_{1.7}Te₃のSEM像 印加電位条件: (a) 0 mV, (b) -30 mV</p>
<p>その他・特記事項 (参考文献・謝辞等) Remarks(References and Acknowledgements)</p>	

DOI (論文・プロシーディング) DOI (Publication and Proceedings)	
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文 Oral Presentations etc.	
特許出願件数 Number of Patent Applications	0件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件