

無電解めっきプロセスを経由した ハーフホイスラー合金の合成

Synthesis of Half Heusler Alloy Via Electroless Plating Process

安齋 彩香¹⁾
指導教員 桑折 仁¹⁾

1) 工学院大学 先進工学部 環境化学科 機能材料工学研究室

熱電変換に使われる材料にハーフホイスラー合金があるが、その合成にはアーク溶解をはじめ多くの工程を必要とし、投入エネルギーが大きいことが問題となっている。投入エネルギーを減らす試みとして、各金属が密着した状態で加熱処理を行うことでアーク溶解を必要としないことを期待した、無電解めっきを用いたハーフホイスラー合金の合成プロセスを目指す。本発表では、無電解めっき条件の検討結果について報告する。

キーワード：熱電材料、ハーフホイスラー合金、無電解めっき、燃焼合成

1. 緒言

熱電変換は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換することができる技術である。その熱電材料の多くの使用元素が毒性や価格が高いことから、元素の選択性が高いハーフホイスラー合金が注目されており、環境負荷の少ない元素を用いることで廃熱回収など大規模利用が期待されている。しかし、ハーフホイスラー合金は製造過程にアーク溶解、焼結、熱処理と多くの工程を経由し、その投入エネルギーが多くなっている。そこで本研究では、各金属が密着した状態で熱処理を行うことでアーク溶解を経由せずにハーフホイスラー合金が合成すると期待し、無電解めっきと熱処理での合成プロセスを目指す。

2. 実験

2. 1 Ti 箔に対する Ni および Sn の成膜

本研究においてハーフホイスラー合金 $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{NiSn}$ を合成するにあたり、Ti 箔または Zr 箔に無電解 Ni めっき、無電解 Sn めっきの製膜を施し、熱処理を行う。そこで、予備実験として Ti 箔に対する Ni および Sn の成膜条件を検討した。

成膜には無電解めっきプロセスを用いた。

Ti 箔はドラフトチャンバー内で、トルエンで洗浄し、脱脂の前処理を行った。Ti 箔の一部にテープを貼り、オイルバスで $60^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ に制御した無電解 Ni めっき液トップケミアロイ（奥野製薬製）で 1h 製膜をした。製膜作業後取り出した Ti 箔に貼られていたテープを剥がすことで、製膜箇所と製膜されていない箇所の観察や膜厚の測定を行った。表面の観察は目視を行い、膜厚測定には触針式膜厚計 (Veeco 社製 Dektak3) を用いた。得られた膜の化学状態は X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析した。

3. 結果と考察

製膜後テープを剥がすと、製膜箇所が製膜していない箇所に比べて黒色となっており、目視で Ti 箔に製膜がされた事が確認できた。また、製膜箇所と製膜していない箇所との境を触針式膜厚計での測定を行った結果、 $2.33 \mu\text{m}$ から $4.53 \mu\text{m}$ とマイクロメートルオーダーでの成膜に成功した。しかし膜厚に大きなばらつきが生じた。これはベースの Ti 箔が平坦でなく、石英ガラス板に貼り付け

た状態で測定したため、測定上の誤差が生じている可能性がある。また、今回の脱脂の前処理ではトルエンを用いて行ったが、それでは十分な処理が出来ていなかったことも考えられるため、X線光電子分光などで、Arスパッタを行いながら測定する深さ方向分析など別の測定方法も用いて膜厚を再度確認する。

図1にXPSによる化学状態分析の結果を示す。

4.まとめ

無電解めっき法によりTi箔に対してNi薄膜を成膜することができた。膜厚はカタログ値の $5\mu\text{m}$ より若干小さな値であったが、膜厚測定結果に誤差を含んでいる可能性があり、今後別の方で再測定する。

5.今後の予定

各元素の融点はZrは 1855°C 、Niは 1455°C 、Snは 232°C であり、Snのみ融点が 1200°C 以上低い。そのため、Snが先に溶融した時に凝集してしまう恐れがあるため、ZrやNiに対するSnのねれ性の測定を行う。ねれ角は高温用接触角測定機を用いて測定する。Zr箔またはNi箔の上にSn粒を設置し、真空雰囲気で加熱し、溶融している状態を観察する。観察結果を画像解析し、ねれ角を求める。

Ti箔およびNi箔に対してSnがぬれることを確認したのちに熱処理を行い、ハーフホイスラー合金を合成する。各合成プロセスにおいて試料の断面をSEMで観察し、EDX、XPSを用いて元素分布状態を分析し、各膜厚や合成の過程を確認する。最終的に得られた試料に対して、相同定と格子定数はXRDを用いて行い、表面はSEMで観察し、化学状態はXPSで分析する。性能評価について、電気抵抗率はDC四端子法で、熱伝導率はレーザーフラッシュで、ゼーベック係数は小温度差法で測定する。得られた各物性値を用いて、下記に示す性能指数

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa}$$

を算出し、作製した合金の性能を評価する。

謝辞

本研究は公益財団法人 精密測定技術振興財団、JSPS科研費 JP18K04732の助成を受けたものである。

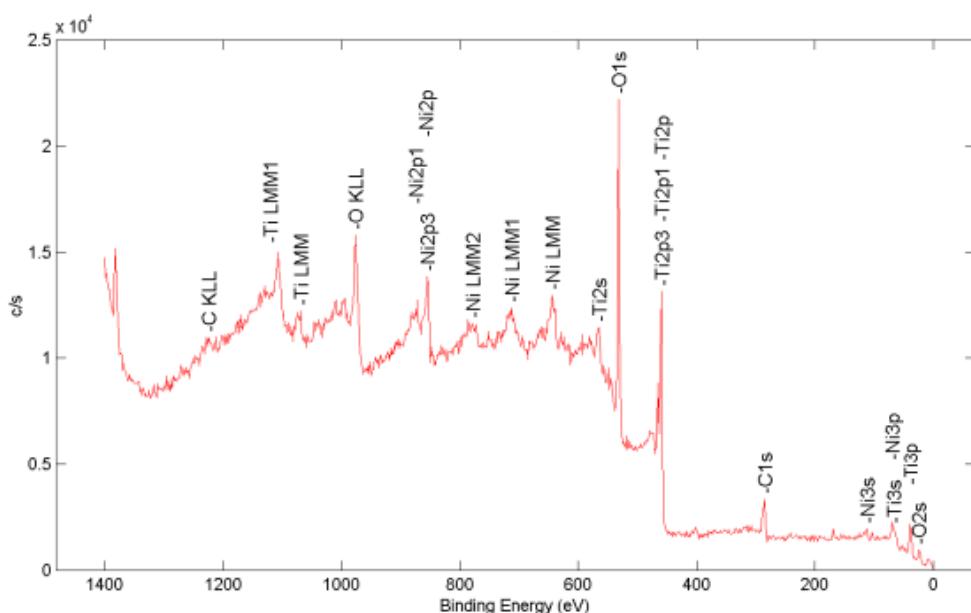


Fig1. 無電解Niめっきプロセス後のTi箔表面のXPS分析結果