

# 超積層材料の圧延による高機能性材料の創製

## Creating a high functional material by rolling super-Laminated metals

(財) 応用科学研究所 第1研究室

室長 桑原秀行, 研究員 間崎直子

滋賀県立大学 工学部 材料科学科

助教授 宮村 弘, 教授 菊池潮美

(平成7年度研究開発助成 AF-95012)

### 1. 緒言

二種類以上の金属をナノメートルオーダーの周期で層状に積層した材料は、従来の材料と異なる優れた力学的、電氣的、及び磁氣的な性質を示すことが知られている。例えば、力学的性質ではある層間隔で異常に大きな弾性率を示したり、大きな降伏強度を示すことが報告されている<sup>(1)</sup>。また、磁氣的性質ではよく知られているように巨大磁気抵抗等のナノ層状構造特有の現象を示す。例えば、磁気抵抗異方性を示す材料の一つとしてCo-Cu二元系の積層材料が知られている<sup>(2)</sup>。

これら磁氣的性質を示す層状構造材料の作製法は、従来の真空蒸着法<sup>(3)</sup>、スパッタリング法<sup>(4)</sup>、分子線エピタキシー法<sup>(5)</sup>、あるいは電析法<sup>(6)</sup>などの結晶成長技術を用いて、多層膜の形で製作されてきた。しかし、機能性に富むこれらのナノ層状材料のバルク材を創製することは、従来の結晶成長技術を用いる限り、成長速度が遅いことや大面積を製作することが困難であることなどの点から相当の困難を伴う。これに対して、我々は、二種類の金属箔を交互に積層し、繰り返し圧延を行うことによって、数ナノメートルの層間隔を有する積層材料を作製することを示した<sup>(3,4,5)</sup>。更に、電気メッキプロセスと繰り返し圧延法の組み合わせによって作製することを検討し、その結果、Co-Cu二元系積層材料を作製できることも報告した<sup>(6,7)</sup>。しかし、圧延過程においてCoメッキ層の厚さが厚くなると割れを生じたり、薄い場合にはCo相とCu相とが層状にならないなどの問題が生じる。更に、室温でのコバルトの安定相は稠密六方晶であり、このような結晶構造の金属は圧延などの塑性加工が容易ではないとされているにもかかわらず、これまでの研究ではよく圧延されることが判っている。

本研究では、電気メッキによるCo層の厚さを0~50 μmまで変化させて、Co層の厚さが圧延に及ぼす影響について組織学的立場から検討することにした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料の作成方法

厚さ9 μmのCu箔の両面にCoを約1 μmから50 μmの厚さになるように電気メッキ(電流密度: 1 A/dm<sup>2</sup>, 浴組成: 500 g/l CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 15 g/l NaCl, 45 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 陽極: Pb, 陰極: Cu)した。これを15 X 15 mm<sup>2</sup>の大きさに切断し、同じ大きさの銅箔と交互に13~200層を重ねて真空中で800 °Cに加熱して30~60分間2 MPaの圧縮応力を加えて予備接合した。この接合後の試料の厚さは1~5 mmである。このようにして準備した試料を途中で焼鈍することなく圧延を繰り返して約0.1 mmの厚さにした。

Coメッキ層の厚さが1 μmの場合には、積層後に両端がCoとCuとなる積層法の二通りの試料を準備し、圧延後再び、15 X 15 mm<sup>2</sup>の大きさに切断し、それぞれを

交互に積層して本研究では最大1600000(以下、1.6 Mと略記する)枚まで積層した。

更、Coメッキ層が0 μmの場合、純銅を繰り返し圧延して圧延率と硬さの関係を調べるために、純度99.99%以上のCuを5% HNO<sub>3</sub>水溶液で洗浄した後、水素気流中で900 °Cで1時間加熱保持してから水素気流中で冷却をした。この純銅試料をその後焼鈍することなく圧延を繰り返して、圧延率5%ごとに95%まで圧延を繰り返し、そのつどピッカース硬さをピッカース硬さ計(島津製作所製、MHV2000型、測定荷重50 gf)で測定した。硬さは、それぞれ10点を測定し最大値と最小値を除き8点の平均値をピッカース硬さとした。

また、コバルト層の厚さと硬さに注目してCo-Cu積層材料の圧延挙動を検討するために、厚さ9 μmのCu箔の両面にCoメッキ層の厚さを10 μm、15 μm、20 μm、30 μm、及び50 μmを行って、Coメッキ層断面において同様にピッカース硬さを測定した。

全ての圧延は、二段式冷間圧延機(ヨシダキネン社製、75 X 100型)を用いて室温において行った。

作製した試料の評価を既述のピッカース硬さ測定をはじめ、光学顕微鏡(ニコン社製、OptiPHOTO)による組織観察、組織の詳細を観察するために走査型電子顕微鏡(日立製作所社製、S800型)と透過型電子顕微鏡(日立製作所社製、HU12)とを用いて行った。また、メッキしたCoの結晶構造を調べるためにX線回折装置(Philips社製、X'Pert)によって相の同定を行った。更に、作製した試料の磁気抵抗を室温で測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1. 圧延組織

##### 3.1.1. 純銅の圧延組織

減圧水素気流中で900 °Cで1時間焼鈍してから水素気流中で室温まで冷却した99.99% Cuの光学顕微鏡観察した組織をFig. 1に示す。

結晶粒径を切断法によって測定すると、平均粒径は0.13 μmであった。一部には焼鈍双晶も認められ、十分に焼鈍されていることが判る。このような組織を有する99.99% Cuを出発材として、焼鈍することなく95%まで繰り返し圧延を行った。

圧延率80%まで圧延した純銅の圧延面における光学顕微鏡組織をFig. 2に示す。

圧延を繰り返すたびに、平均結晶粒径は小さくなることが期待されたが、図から判るように、圧延方向に直角方向の結晶粒の幅は約0.2~0.4 μmあり、圧延方向の結晶粒の長さは数μmになっていた。即ち、二次元的には十分焼鈍した純銅の結晶粒よりも焼鈍することなく圧延率80%まで圧延した結晶粒の方が粗大化していることを示している。これは、冷間圧延による結晶粒の微細化とは逆の現象を示していることになる。



Fig. 1 減圧水素中で900°C-1h焼鈍した純銅の組織



Fig. 2 圧延率80%まで圧延した純銅の圧延面における組織

圧延率と硬さの関係をFig. 3に示す。圧延率95%まで繰り返し圧延すると、圧延率が15%までは硬さは単調に増加する。しかし、その後軟化と硬化を繰り返しながらピッカース硬さHV=120に収束していることが判る<sup>(6)</sup>。即ち、純銅の圧延では、硬さが単調増加する段階と硬さが階段状に変動しながら徐々に上昇する段階との二つの過程があることを示唆している。

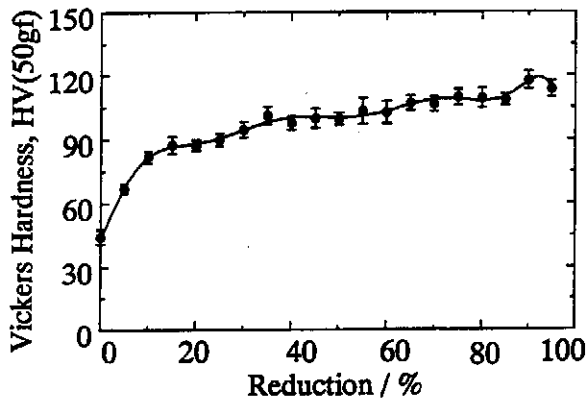


Fig. 3 純銅の圧延率と硬さの関係

### 3. 1. 2. Cu-Co積層材料の圧延組織

Co層の厚さが10 $\mu$ mになるようにメッキした試料をCuと交互に400層積層し、接合した試料の断面組織をFig. 4に示す。

(a)はCoとCuをそれぞれ200層積層した試料断面組織を示している。

図から、接合によってCo層とCu層とはよく接合されていることが判る。Coメッキ層の厚さは約11 $\mu$ m、Cuの厚さは約2.6 $\mu$ mである。接合によるCu層の変形は大きく、接合前の厚さ9 $\mu$ mが接合後2.6 $\mu$ mまで減少し約71%の圧延率を示している。これに対してCo層は10 $\mu$ mのメッキ厚さのままであり、接合による変形を受けていないことが判る。

(a)の試料を25層にした試料を68%まで圧延した断面組織をFig. 4(b)に示す。

接合・圧延後のCo層の厚さは3.8 $\mu$ mであり、Cuの厚さは1.4 $\mu$ mであることが図から判る。即ち、室温における圧延によってCoは約65%圧延されており、Cuは約46%圧延されていることが判る。コバルトの破断強さは60kg/mm<sup>2</sup>とされており、このときの伸びは8%であることが一般的に知られている<sup>(9)</sup>。このことは、本研究のCoの圧延率は65%であり、明らかにバルク材とは異なる変形挙動を示していると考えられる。

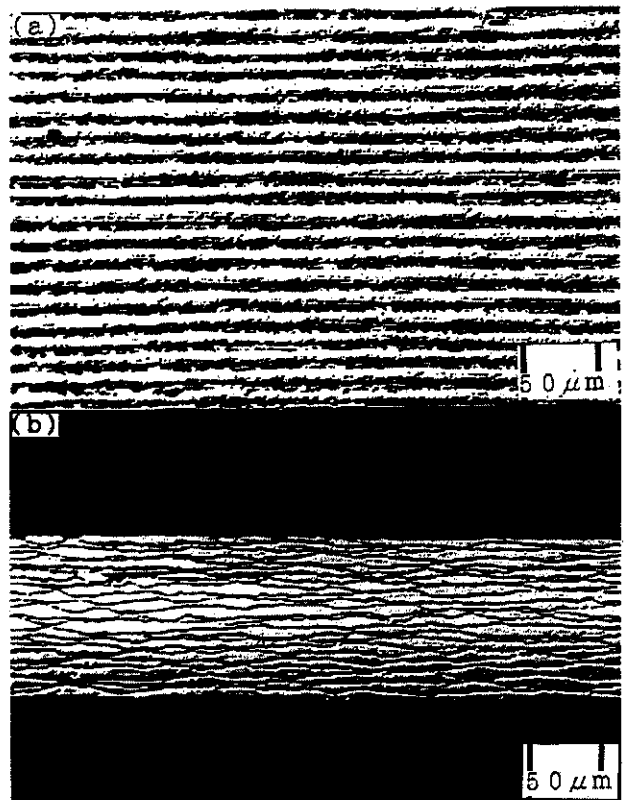


Fig. 4 Co/Cu接合・圧延断面組織  
(a) CoとCuをそれぞれ200層積層した試料断面組織  
(b) (a)の試料を25層にした試料を68%まで圧延した断面組織

Coメッキ層の厚さ硬さの関係をFig. 5に示す。図に示すように、Coのメッキ層の厚さが約20 $\mu$ m以下の範囲では、厚さの増加に伴いピッカース硬さは増加してい

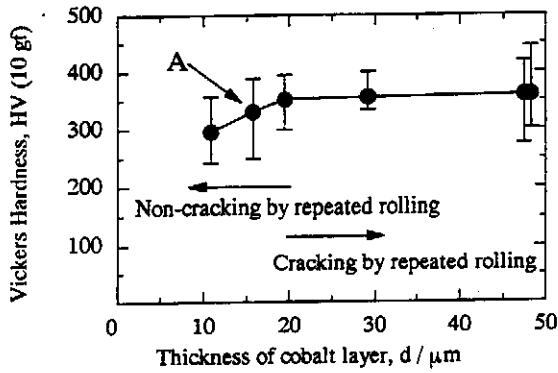


図5 コバルトメッキ層厚さと硬さの関係

る。しかし、 $20\mu\text{m}$ 以上のメッキ厚さになると、Coメッキ層のピッカース硬さはほぼ $\text{HV}=350$ と一定の値になっている。

Coの厚さが $20\mu\text{m}$ 以上の厚さの試料を圧延すると亀裂が発生する。これに対して、Co層の厚さが $20\mu\text{m}$ 以下の厚さの試料(400層のCoとCuを交互に積層して接合後の厚さが $2.5\text{mm}$ )を焼鈍することなく圧延を繰り返して、 $0.1\text{mm}$ にしても亀裂を生じることがない。

例えば、図中Aの試料の平均圧延率は約82%であるが、このうちCoは約54%の圧延加工されているのに対して、Cuは約86%であった。Fig. 3(b)に示したようにCoは圧延率65%の加工を受けても本研究の条件では試料全体に亀裂を発生させていない。従って、ここに示すようにCoの圧延率が54%では亀裂なく圧延可能であることになる。

### 3. 1. 3. Co-Cu超積層材料の磁気特性

本研究で創製した超積層材料が初期の目的である磁気抵抗材料としての機能をどの程度発現するかについて検討下結果をFig. 6に示す。Fig. 6は、CoとCuを積層、圧延してそれぞれが800, 000層、即ち両層の合計で1.6M層になるようにした試料の磁気抵抗測定結果を示している。

図から判るように磁気抵抗率は小さく、現在報告されているCu-Co二系の磁気抵抗率はメカニカルアロイン

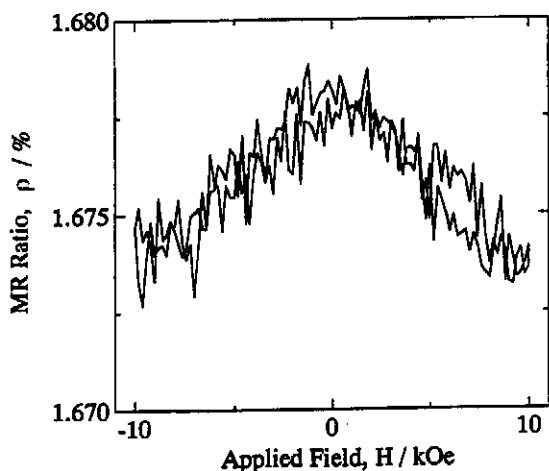


Fig. 6 1.6M層を積層した試料の時期抵抗率

グ法による6.4%<sup>(10)</sup>やMBE法による2.6%<sup>(6)</sup>などの値が報告されているのに対して、本研究の値は1.68%と低い値を示している。

## 4. 考 察

### 4. 1 銅の圧延変形挙動

純銅の繰り返し圧延挙動に見られるように圧延率が15%以上になると硬化と軟化が交互に生じている(Fig. 3参照)。これは、初期においては圧延によって転位密度が単純に増加することによって圧延率と共に硬さが上昇し、銅が硬化していることを示している。また、圧延率が15%以上で硬化と軟化が交互に生じているのは、圧延による歪みエネルギーが蓄積されて、ある臨界値を越えると越えたエネルギーによって回復を起しているものと推測される。ただし、この回復が圧延と同時進行し動的回復しているのか、圧延後の室温回復であるかは現時点では不明であり、今後の研究課題である。

### 4. 2 コバルトの圧延変形挙動

これまでに述べてきたコバルトの良好な塑性変形挙動は、本研究の目的であるCoとCuとの積層材料を圧延によってそれぞれを薄膜化し、巨大磁気抵抗を示す積層材料を創製するために必要な条件の一つである。しかし、既述のようにコバルトは $400^\circ\text{C}$ 以下の領域で塑性変形をさせにくい稠密六方構造であり、本研究で示したような超塑性を示すことはこれまでほとんど報告されていない<sup>(6)</sup>。このような超塑性を示す原因について以下に検討することにする。

メッキしたCo層の厚さが $20\mu\text{m}$ まではピッカース硬さが $\text{HV}=350$ 以下であり、変形し易い性質を示しているためと考えられた。またX線回折の結果、電気メッキしたCo相は稠密六方晶ではなく面心立方晶であるためにことが判った。即ち、比較的硬さの低い面心立方晶のCo層を析出させることができたために塑性変形が容易に生じたものと推測される。このような電析によるFCC構造を有するCoについて、清水らの報告<sup>(12)</sup>ではCuの面溶量によって結晶構造が異なるとしている。また、単結晶のCu基板上に電析させたCoがFCC構造を示したと報告している<sup>(13)</sup>。しかし、本研究では多結晶のCu箔の表面上に析出させたFCC構造のCoであり、この析出の機構については今後の研究を進める必要がある。

### 4. 3 超積層Co-Cu材料の圧延による高機能材料

これは、本研究で作製した試料は圧延によって大きく塑性変形を受けているにもかかわらず、圧延後に焼鈍を行っておらず、Cu層の転位密度が高いままの状態であってその分電気抵抗が大きいためと推測している。また、この1.6M層を積層した試料のCu層とCo層の厚さは、それぞれ $300\text{nm}$ と $30\text{nm}$ であった。これは他の方法、例えばスパッタリング法で積層されるCu-Co二系積層材のそれぞれの厚さ $0.98\sim 1.79\text{nm}$ と $2.07\text{nm}$ と比較すると、Cu層で200~300倍、Co層で10倍厚い。Co層での磁界によるCu層中の電子の拘束が十分に作用していないためと推測される。

一方、Ueda<sup>(14)</sup>はメカニカルアロインング法によって $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ を作製して、磁気抵抗が6.4%になることを報告している。このことは、Co-Cu二元系積層材料が薄膜層構造、更には超格子を形成していることが磁気抵抗材料としての必要条件とは考えられない。むしろ、Co相とCu相との界面の状態や互いの分散分布が重要と考えられる。

今後、層の厚さの薄膜化と共に焼鈍を行って電気抵抗の低下を図ることや、現在よりも更に圧延加工を行ってCu相とCu相との分散組織を検討することによって、本研究の方法によって超積層Cu-Cu二元系材料の圧延による高機能化が実現可能であると予測する。

## 5. 結 言

高機能性材料の一つで、巨大磁気抵抗材料であるCu-Cu系積層材料をバルク材として創製する手法を開発して微小領域以外においても検出器として利用することを目的として、9 $\mu$ mのCu箔にCuを電気メッキし、これを積層してCu-Cu系超積層材料を創製した。残念ながら十分な磁気抵抗を示すには至っていないが、本研究の手法によって所期の目的の材料を創製できる可能性を示した。また、本研究によって以下のような金属の塑性変形挙動に関してこれまでに報告されていない興味ある現象を見出した。

(1) 純銅を焼鈍することなしに繰り返し圧延を行うと、硬化と軟化を交互に繰り返すことを明らかにした。動的回復であるか、室温回復であるかは今後の研究によって明らかにされる。

(2) 本研究の範囲内では、電気メッキしたCuの結晶構造は室温でも安定にFCCであった。

(3) Cuのメッキ層厚さが20 $\mu$ m以下の場合、繰り返し圧延を行っても亀裂を生じることはないが、20 $\mu$ m以上の厚さになると亀裂を生じることを明らかにした。

(4) Cuのメッキ層厚さが20 $\mu$ m以下の場合、圧延によってCuは65%の圧延率の冷間加工を亀裂を発生することなく受けた。この原因として、メッキしたCu層が比較的軟らかくFCC構造であるためと考えられた。

(5) 本研究で得られた超積層Cu-Cu材料を更に圧延して、CuとCuの層を薄膜化するか微細分散させることによって高機能材料とすることが可能であることが判った。

## 6. 謝 辞

本研究の一部は財団法人天田機械技術振興財団の助成を受けて行った。磁気抵抗の測定は、京都大学大学院博士課程安那 啓氏（エネルギー応用工学専攻）に行っていた。記して謝意を表します。

## 7. 参考文献

- 1) A. Chamberod and J. Hillairet: *Metallic Multilayers*, (1990), Trans Tech Publications.
- 2) H. Fleischmann, et al.: *J. Electroanal. Chem.*, 26(1989), 301.
- 3) S. Araki and T. Shinjo: *J. Jpn. Appl. Phys.*, 29(1990), L621.
- 4) T. Kingetu and F. Yoshizaki: *J. Jpn. Appl. Phys.*, 33(1994), 6168. Sputtering
- 5) T. Kingetsu: *J. Jpn. Appl. Phys.*, 33(1994), L1406. One layer thickness = 1 nm, Pt/Co
- 6) J.-P. H. Ansermet: Private communication.
- 7) 菊池潮美: 日本金属学会 1992年秋期大会概要集, (1992)145.
- 8) S. Kikuchi, H. Kuwahara, and S. Urai: *Proc. of Intr. Conf. of Strength of Materials*, (1994), 861.
- 9) S. Kikuchi, H. Kuwahara, and S. Urai: *Proc. of 3rd FGM'94*, (1995), 343.
- 10) H. Kuwahara, S. Urai, and S. Kikuchi: *Proc. of 3rd FGM'94*, (1995), 349.
- 11) 桑原秀行, 他: 粉体粉末冶金協会平成7年度春季大会講演概要集, (1995).
- 12) 桑原秀行, 間崎直子, 浦井俊二, 宮村 弘, 菊池潮美: 日本金属学会1996年秋期大会概要集, (1996), 427.
- 13) 日本金属学会編: *金属データブック*, (1979), 丸善(東京).
- 14) Y. Ueda and M. Ito: *J. Jpn. Appl. Phys.*, 35(1996), 3414. MA
- 15) 清水保雄, 田辺良美, 富田秀雄, 掛川正幸: *金属表面技術*, 29(1978), 131.
- 16) R. C. Newman: *Proc. Phys. Soc.*, 69(B)(1956), 432.