

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656443

研究課題名(和文)異種金属繰返し多層めっきによる高強度1次元ナノ構造バルク材の作製と物性理解

研究課題名(英文)Fabrication of a bulk material composed of nano-sized layers accumulated by electro-deposition

研究代表者

三浦 誠司(MIURA, SEIJI)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50199949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、従来手法ではサイズや試料強度の上限や微細化の下限に阻まれるナノ構造バルク材の新たな作製法の展開を目指し、微細構造を積み上げるボトムアップ型プロセスとしての「めっき」を利用したプロセスの検討を行い、転位運動の抑制が期待できる層状構造、すなわち1次元の変調構造の作製手法として確立した。開発した「自動ナノ厚さ多層めっきバルク作製装置」では100層を超える多層めっき作製が安定的に作製でき、透過型電子顕微鏡観察、SEM-EBSD観察、ラザフォード後方散乱分光法などによって、積層したCuとNiが同一の方位を有する整合積層領域が多数存在すること、多数の粒界が拡散を促進することなどを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate a bulk material composed of nano-sized layers as a new kind of nano-materials, electro-depositing (plating) process is used. An equipment is developed to accumulate more than 100 layers by immersing into different solutions alternately to deposit different metallic layers such as copper and nickel. TEM and SEM are mainly used to investigate the microstructure of samples, and it was found that the layers are coherent each other. Many grain boundaries and twin boundaries are found in the layers, which may cause a fast diffusion of elements.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：めっきプロセス ナノ材料 強度 韌性

### 1. 研究開始当初の背景

結晶粒微細化は、資源戦略的にもリサイクル的にも問題がある元素添加に対し、バルクの持つ性質を極限まで高めるために利用することが可能なたいへん有用な手法と認識されてきた。結晶粒微細化手法の主流は大塑性変形であり、E C A P法など様々な手法でサブミクロンサイズの結晶粒から成るバルクを作り出すことに成功しているが、大変形を与えるために大応力を必要とし、試料サイズや試料強度に制限がある。また、再結晶核発生頻度や転位間の反発などの組織形成プロセス原理に微細化の下限が内在する。

一方、原子レベルもしくはそれに近いサイズの積み上げによってバルクを作製するボトムアップ型プロセスにはこのような制限は緩やかである。手法としてはナノ粉末焼結、PVD、CVDなどがある。他方、「めっき」には古い歴史がある。PVDやCVDが真空中で原子を表面に積層させる手法であるのに対し、めっきは水溶液中のイオンを電解によって表面に積層させる手法と定義できる。本研究では、この手法を用いたナノバルク材作製手法の確立を構想した。近年、純銅パルスめっきによる微細双晶ナノバルク構造が提案され、高強度と高導電率を兼ね備えた材料として報告されている。バルクの塑性変形に対する微細構造の影響を考えた際に、試料表面に平行な転位運動阻害層の周期的導入は、転位運動抑制効果が高い。さらに、二種類のめっき層構成物質の弾性定数が異なれば鏡像力による転位運動抑制も期待できる。異種金属を複数組み合わせた1次元の変調構造はこれまでほとんど報告がなかったことから、新規ナノバルク材料作製手法確立を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、異種金属を多数枚積層した1次元の変調構造を実現するために、新規ナノバルク材料作製手法確立を目指した。

### 3. 研究の方法

複数のめっき浴を用いてバッチ式にめっきを施し、10~100nm厚さのめっき層から成る多層めっきを実現することとした。各層の形成には10秒ないし数分のめっきとその後の洗浄の繰り返しが必要であることから、自動化が不可欠である。そこで、多軸ステージおよび位置制御装置コントローラで試料位置を制御し、温度制御水槽内に設置した二種類のめっき浴に試料を順次浸漬し、関数発生器で制御したポテンショスタットによって膜厚および組織を制御する、「自動ナノ厚さ多層めっきバルク作製装置」を開発した(図1)。これを用いることで、10mmx50mmの面積を持つ、100層を超える多層めっき作製が安

定的に作製できることを確認した。

FIB加工後に透過型電子顕微鏡(TEM)観察および透過型電子顕微鏡(SEM)観察および電子線後方散乱回折法(EBSD)による結晶方位解析を行なって、組成分布、組織観察・結晶配向性などを調査した。さらにグロー放電発光分析法(Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy: GD-OES)、ラザフォード後方散乱分光法(Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS)、同位体顕微鏡など、適した分析手法の探索も行なった。また、組織安定性の調査として熱処理を行ない、構成相の格子定数変化をXRDによって調査した。

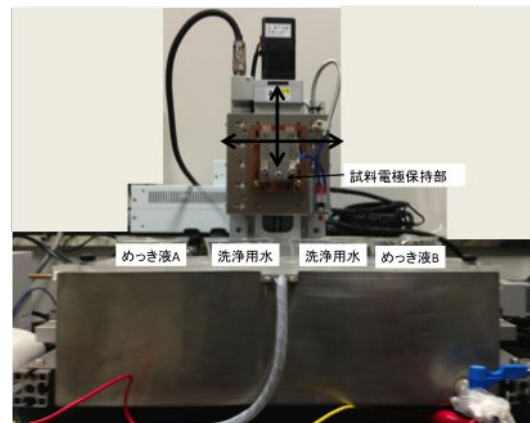


Fig.1 Image of a multi layer electro-deposition device.

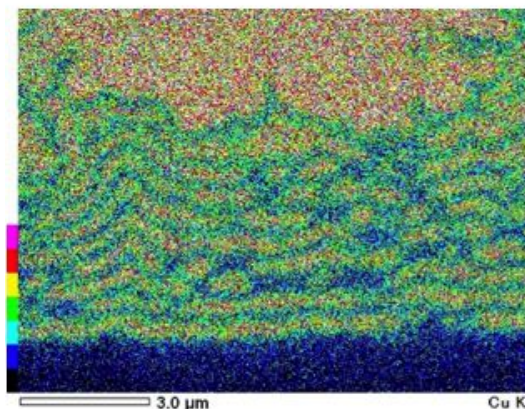
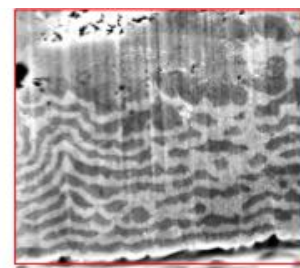


Fig. 2 SEM image of the layers and the distribution of Cu in the area corresponding to the image.

#### 4. 研究成果

開発した「自動ナノ厚さ多層めっきバルク作製装置」によって、100層を超える多層めっき作製が安定的に作製できることを確認した。作製したCu/Ni多層めっきの微細構造を、TEM、SEM-EBSDおよびRBSなどによって評価し、その厚さ分布が比較的均一であり、厚さがめっき電流値からの推定とよい一致を示すことを確認した。一例としてFig.2に、パルス電流条件で作製したCu/Ni多層めっきの微細構造のSEM観察結果および組成分析結果を示す。また、各層の組成をTEM-EDXで分析した結果をFig.3に示す。各層の組成は純Cuおよび純Niに近く、積層構造が予定通り作製できていることがわかる。

作製したCu/Ni多層めっきのTEM観察およびSEM-EBSD観察から、積層したCuとNiが同一の方位を有する整合積層領域が多数存在することが明らかとなった。これは、めっき膜生成時に原子層が異なる元素からなる層であっても整合に形成されたものと推測される。CuとNiはいずれもfcc(面心立方構造)を有しており、格子定数のさも比較的小さいことから、このように整合界面を形成したものと考えられる。整合積層領域は積層数にして5-10積層程度である。

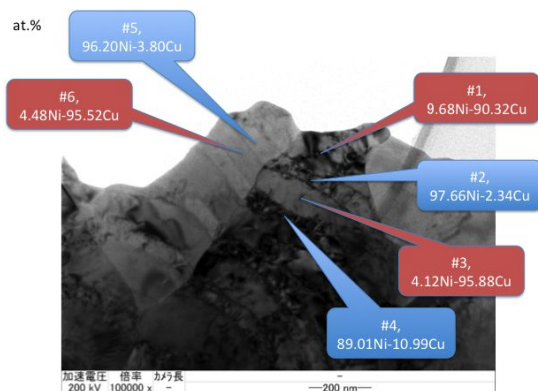


Fig.3 Result of TEM-EDX analysis.

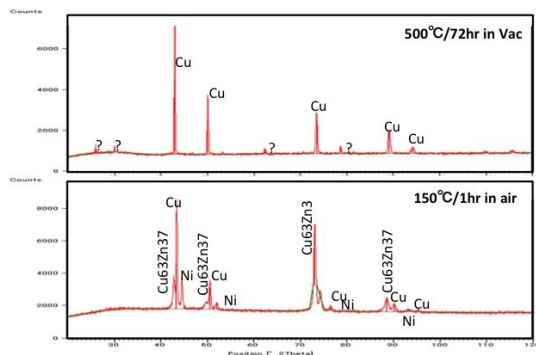


Fig.4 XRD results of specimens heat treated at 500°C for 72h (above) and 150°C for 1 hr (bottom).

一方、積層面内には粒界が認められ、各積層は多結晶から構成される波打った板であることが明らかとなった。同一積層内で隣接する粒間には明瞭な方位関係は認められず、これは形成過程で別々に核発生したためと考えられる。粒径は積層間隔と比べて5-10倍程度であり、異種原子積層にまたがった領域を結晶粒と認識するのであれば、積層間隔の5-10倍程度を粒径とする(但し、内部に数枚の異種原子層を内包する)微細結晶粒からなることとなる。このため、平坦な膜構造をとらず、うねるような構造となると考えられる。パルス電流条件などを最適化することで、これらの組織を制御できると考えられる。

また、双晶が形成されている領域も見出された。この時、双晶は複数の異種原子層にまたがっていたが、各積層面内に存在する粒界や双晶境界は拡散パスとしては対拡散よりも有利であると考えられる。拡散を利用して、内部に組成傾斜を作り出すことは次の段階の組織制御手法として有望である、および組織の熱的安定性は用途の検討に必要な情報であることから、これを評価するために熱処理をおこない、XRDによってCuとNiの格子定数変化を調べた。その結果をFig.4に示す。ここではCu63%-Zn37%Cuの黄銅板を基板として用いており、Cu/Ni層は合計で数ミクロンのため、150°C熱処理材では黄銅のピークがCuやNiと併せて検出されている。一方、500°C72時間熱処理材ではそれらのピークは一つとなっており、拡散によって表面近傍は単相Cu固溶体となっているものと考えられる。この拡散混合は文献値に基づいた予測より遙かに速やかであることから、体拡散ではなく粒界拡散が卓越していることが示唆される。このことは、このような手法で作製した異種原子膜構造は比較的低温で合金化が可能であり、精密な組成制御・拡散条件制御によって変調構造のような高機能合金膜を表面に作製できる可能性があることが明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

坂入正敏、三浦誠司、大久保賢二、永田晋二、「Cu-Niナノ多層めっき薄膜の作製とその物性評価」、公益社団法人電気化学会第81回大会、2014/3/29-3/31、関西大学千里キャンパス(吹田市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6．研究組織

(1)研究代表者

三浦 誠司 (MIURA, Seiji)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50199949

(2)研究分担者

坂入 正敏 (SAKAIRI, Masatoshi)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50280847