銅および銅合金の強度・延性・導電性とナノ組織制御

森 正澄*・結城典夫*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 11 (2006), pp. 615-620

Strength, ductility and electric conductivity of copper and copper alloys and control of nanocrystalline structure

Masazumi MORI* and Norio YUKI*

Keywords: copper, copper alloys, strength, ductility, electric conductivity, nanocrystalline

1. はじめに

結晶粒を微細化することを含め、銅および銅合金の組織を微視的なレベルで見直し、高機能な銅系材料を開発しようという取組みが国内外で盛んに行われている。鉄鋼材料やアルミニウム合金の場合と同様、銅系材料の場合も最も期待されたのは結晶粒微細化による強度向上である。結晶粒を微細化する技術としては、加工と熱処理を組合せる従来からの組織制御のほか、銅系材料においても粉末冶金や大ひずみ加工 (SPD: Severe Plastic Deformation) が多く用いられ、ほかの材料と同様結晶粒の微細化に伴った強度上昇が認められている。また、結晶粒微細化に伴い延性が低下する傾向があるのも鉄鋼材料等のほかの材料と同様であり、良好な成形性が求められる、例えば電子機器コネクタ用途では、この延性の低下が大きな問題となる。さらに、銅系材料の場合、導電性が良好であることが大きな特徴であり、実用の面でも良好な導電性が非常に重要となる。したがって、強度、延性、導電性の3特性を向上させること、あるいは言い換えると、延性と導電性をできるだけ損なわずにいかに高強度を実現するかということが実用銅系材料にとって最も重要といえる。

2002年に「最近10年間の文献検索に見る実用銅合金の結晶粒微細化技術」と題して報告¹⁾があり、それによるとSPDの手段としてECAP (Equal Channel Angular Pressing) やHPT (High Pressure Torsion) が2000年頃から銅合金に適用され始めたことがわかる。当時、鉄鋼材料に比べると銅系材料の結晶粒微細化の研究はやや遅れている感があったが、その後基礎的研究、実用的研究の両面で確実な進歩があった。本報では、主に強度、延性、導電性の観点から最近の国内外の研究を紹介するとともに、微視的組織制御で機能を大幅に向上させた実用銅合金についても触れることとする。

2. 強 度

結晶粒径が強度、特に降伏強さ (銅や銅合金は連続的降伏挙動を示すので通常は0.2%耐力を測定する) に顕著な影響を及ぼし、通常が多結晶金属の場合、その影響は (1) 式に

示すホールペッチの関係式で表されることがよく知られている。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

ここで σ_y は降伏応力、 σ_0 と k は材料によって異なる定数でそれぞれ摩擦応力、ホールペッチ係数と呼ばれ、 d は結晶粒径である。この式から、結晶粒径を可能な限り小さくすることにより従来想像もつかなかった高強度材料が得られると期待したことが、結晶粒径をミクロンレベルからサブミクロンレベル、さらにナノレベル (100nm 以下) へと小さくする努力の駆動力であった。実際、Chokshi ら²⁾ は結晶粒径を圧延-再結晶により5~25 μm の範囲で変化させた無酸素銅の硬さを測定し図1を得た。そして、これより (2) 式に示すホールペッチの関係式を導いている。

$$\text{HV} = 52 + 60 \times d^{-1/2} \quad (2)$$

ここで、HV はビッカース硬さ、 d は結晶粒径 (μm) である。(2) 式に結晶粒径 d として0.01 μm (10nm) を入れるとHV

図1 粗大結晶粒を有する無酸素銅の硬さ変化²⁾

* 日鉱金属(株)技術開発センター (〒317-0056 茨城県日立市白銀町 1-1-2)。Technology Development Center, Nippon Mining & Metals Co., Ltd. (1-1-2, Shirogane-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 317-0056). E-mail: mori@nikko-metal.co.jp E-mail: nyuki@nikko-metal.co.jp
 受付日:平成18年7月10日 受理日:平成18年8月1日

図2 ミクロンからナノレベルの結晶粒径をもつ銅のホールペッチの関係⁵⁾

は 652 となり、結晶粒微細化による大きな強度上昇が期待されたことがわかる。しかし結晶粒径が 100 nm 以下になると結晶粒界層の体積率が急激に大きくなり³⁾、ホールペッチの関係がそのまま成り立つかどうか疑問ではあった。なお、結晶粒径の定義について高木⁴⁾が明快な見解を示しているので参照されたい。

その後、加工方法として、圧延-再結晶のほかに前述した SPD、さらに粉末冶金法や電着法を利用し、銅系材料についても nm レベルまで結晶粒径と強度との関係が実験的に調べられた。そして、結晶粒径をナノレベルまで小さくすると確かに飛躍的に強度が向上し、従来の材料の 5 倍から 10 倍の強度が得られることが明らかになったが、ナノレベルまではホールペッチの関係が成り立たないことも明らかになった。

ミクロンレベルからナノレベルまでの異なる結晶粒径を持つ銅の降伏強さを結晶粒径の $-1/2$ 乗に対してプロットしたのが図 2⁵⁾である。結晶粒径が小さくなると降伏強さが高くなっているものの、結晶粒径がミクロンレベル以上の結晶粒の銅に見られたホールペッチの関係の外挿より低強度側に離れていくことがわかる。それどころか、結晶粒径が 15 nm くらいから小さくなると、結晶粒径が小さくなくてもほとんど降伏強さが高くないように見える。図 3⁵⁾も銅に関する様々な結晶粒径と降伏強さとの関係をプロットしたもので、ここでは結晶粒が非常に微細な領域 (25 nm 以下) では逆ホールペッチ関係を示す可能性が報告されている。この結晶粒が小さくなると強度が低下するという逆ホールペッチ関係は、パラジウムやニッケル合金でも報告されており、Chokshi ら²⁾は高温における粒界すべりに似たクリープ現象が室温で起きるためと考えているが、現在のところ逆ホールペッチ関係の存在の有無について結論は出ていないようである。

3. 延 性

従来の結晶粒径が数十 μm 以上と大きい材料では、結晶粒径が小さくなると延性が向上する傾向があった。そこで、結

図3 銅に関する様々な結晶粒径と降伏強さとの関係⁵⁾

図4 ECAP で作製された結晶粒径が約 300 nm の銅の圧縮における真応力-真ひずみ曲線⁸⁾

晶粒を微細化することにより高強度とともに高延性が得られるという期待があった。しかし、実際には結晶粒径をナノレベルまで小さくすると、延性、特に引張変形における均一伸びが極端に低下することが銅系材料においても確かめられている^{6,7)}。この極端に低い延性の理由は、変形の初期における急激な加工硬化の後ほとんど加工硬化しない (できない) ことが主である。図 4 に ECAP で作製された結晶粒径が約 300 nm の銅の圧縮における真応力-真ひずみ曲線を示す⁸⁾。この図から降伏した後ほとんど加工硬化しないことがわかる。このような材料では、引張試験を行うと降伏の後すぐにネッキングを起こし均一伸びが非常に小さくなることは当然である。加工硬化をほとんど起こさない理由については、ナノレベルまで結晶粒径が小さくなると、変形の際生成する転位と結晶粒界で消滅する転位の数がバランスして転位密度が増加せず、したがって加工硬化が起きないというモデルを含めて盛んに研究されているが、いずれにしてもこのような延性の低下はナノメタルの実用化にとって大きなハードルとなっている。

この課題に対して、まだ基礎研究の段階ではあるがこの数年間に様々な試みがなされ、興味深い結果が報告されている。

図5 ECAPと熱処理で作製された二つの粒径分布をもつナノ組織⁹⁾

図6 銅の公称応力－公称ひずみ曲線（A：粗大粒，B：単一粒径分布のナノ組織，C：二つの粒径分布をもつナノ組織）⁹⁾

いくつかの試みを紹介すると、第1は結晶粒径分布を bimodal にすること⁹⁾である。すなわち、結晶粒径をすべてナノレベルにすると延性が極端に低くなるので、若干強度を犠牲にしてやや大きな結晶粒（ μm サイズ）をナノ結晶粒の中に分布させるというものであり、図5にその bimodal 組織の例を示す。その結果、図6に示すように高強度と十分な均一伸びを達成したと報告されている。ここで興味深いのは、大きな結晶粒を混在させたことで、混合則に従うような単純な強度と延性のトレードオフが起きたのではなく、比較的小さな強度低下にもかかわらず大きな加工硬化能を得ていることである。これにはナノサイズ結晶粒群と大きな結晶粒の境界における大きなひずみ勾配が重要な役割を果たしていると考えられている¹⁰⁾。

次は、ナノスケール双晶を利用する方法¹¹⁾である。通常の大角粒界に比較すると、双晶境界は欠陥の少ない特殊な整合性を持った境界であるが、結晶粒界同様転位の動きを障害し、強度向上に効果的であることが明らかにされた。図7に示すようなナノスケールの双晶ラメラ組織を有する高純度銅

図7 パルス電着によって作製された高純度銅箔のナノスケールの双晶ラメラ組織¹¹⁾

図8 銅の双晶境界間隔および結晶粒径と耐力の関係¹¹⁾

箔がパルス電着により作製され、双晶境界間隔がパルス電着条件を制御することにより変化させられた。そして、双晶境界間隔と強度との関係が調べられ、図8に示すように、双晶境界による強化はホールペッチの関係と同様な関係

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_t l^{-1/2} \quad (3)$$

で表された。ここで、 σ_y は降伏応力、 σ_0 は摩擦応力、 k_t は材料によって異なる定数、 l は平均双晶境界間隔である。この図には、結晶粒径が大きな従来の銅のデータもプロットされており、それらに見られるホールペッチの関係と(3)式の関係がほとんど一致していることは興味深い。このナノス

図9 スパッタリングで作製された粒径の異なる銅の温度と体積抵抗率の関係¹⁴⁾

ケール双晶ラメラ組織がナノ組織にもかかわらず高い加工硬化能を有し、高延性を実現している理由の一つは、等軸のナノ結晶粒に比べると双晶境界間隔は均一でなく、やや間隔の広いところが転位を蓄積できることと考えられており、この双晶ラメラ組織も一種の bimodal 組織との見かたもある。

このように、延性を向上させるためには加工硬化能を向上させることが有効であるが、それ以外の方法も銅系材料について報告されている。それは、ひずみ速度感受性を高くするというもので、16パスのECAPにより強度を向上させ延性を回復させた例が報告^{12),13)}されている。延性が回復する理由は完全には明らかになっていないようであるが、非平衡状態にある結晶粒界構造がひずみ速度感受性を高くし、結晶粒界変形機構を働かせて加工硬化のない変形、一種の超塑性変形のような変形を起こしていると考えられている。

4. 導電性

銅系材料の場合、前述したように導電性の高さが重要である。結晶粒界が転位の動きに影響して強度が変化するのに似たように、結晶粒界が電子の動きに影響すれば当然導電性も変化して不思議でない。最近ナノ結晶銅サンプルを用いて銅の結晶粒界の電気抵抗を求めた報告が Qian ら¹⁴⁾によってなされた。不純物の粒界偏析の影響を少なくするため、彼らは99.999%の銅ターゲットを用いスパッタリングにより試料を作製した。結晶粒径は19~350nmで、図9に示すように結晶粒径が小さいと電気抵抗が高いことが明らかである。文献で報告されている結晶粒径と電気抵抗のデータ^{15),16)}から、銅の結晶粒径と導電率の関係をプロットしたのが図10である。この図から結晶粒をナノレベル(100nm以下)まで微細化し強度を向上させると、純銅であっても導電率は室温で70%IACS(International Annealed Copper Standard)程度まで低下することがわかる。

強度を向上させるが導電性は損なわない組織の一例が最近 Lu ら¹⁷⁾によって報告された。それは、延性の項でも紹介したナノスケール双晶組織を利用するというものである。図11に示すように、ナノ双晶銅の電気抵抗はナノ結晶銅に比べると格段に低く、結晶粒が100μm以上の粗大結晶銅に近い値になっている。双晶境界は結晶粒界同様転位の動きの障害になるが、結晶粒界に比べて整合性が高いため電子を散乱しにくく、高強度、高延性、高導電性を兼ね備えることができる

図10 銅薄膜の結晶粒径と体積抵抗率および導電率の関係

図11 ナノ双晶銅の温度と体積抵抗率の関係¹⁷⁾

図12 $\sin(\theta/2)/\sin(\phi/2)$ と $\rho_{gb}/\sin(\phi/2)$ ($10^{-15} \Omega m^2$) の関係 (θ : 粒界の傾斜角, ϕ : 粒界のねじれ角, ρ_{gb} : 粒界の固有抵抗率)¹⁸⁾

と考えられる。なお、結晶粒界の性質による電気抵抗の変化についてはアルミニウムで調べられている例¹⁸⁾があり、図12に示すように整合性のある双晶境界は電気抵抗が低いことがわかる。ただし、現在のところナノスケール双晶組織の製造方法が特殊な電着法であり、工業製品に応用するためには解決しなければならない課題が数多くあると考えられる。

5. そのほかの最近の銅系材料結晶粒微細化に関する研究

そのほかの最近の研究について若干紹介する。微細結晶組織を有するバルク材の製造方法としては、前述のSPDが最も有力であり、国内においても精力的に研究されている。三浦ら¹⁹⁾は、SPDの一種であるMDF (Multi Directional Forging)により、Cu-0.3%Cr合金の結晶粒微細化に取組んだ。そこでは、平均結晶粒径で約 $0.35\mu\text{m}$ が達成されている。また、強ひずみ加工により微細なCr析出物が消失するという現象も報告されている。繰返し重ね圧延 (ARB: Accumulative Roll-Bonding) も、材料の外形を変えずに大ひずみを与える方法として考案されたSPDの一種で、純銅に適用した例が西山ら²⁰⁾によって報告されている。その報告によると、ひずみ量が低い場合微細粒は生成しなかったが、5サイクル以上になると $1\mu\text{m}$ 程度の微細再結晶粒が観察された。

実験により結晶粒の微細化に取組む研究に加えて、銅系材料の組織をナノスケールで設計しようとする場合、銅合金の熱力学データが有用である。王ら²¹⁾はCu-X二元系およびCu-Fe, Cu-Cr, Cu-Ni基三元系合金の熱力学的性質等を精度よく計算できるデータベースを構築した。今後銅合金の組織設計に活用されるものと期待される。

6. 実用合金の組織制御による高強度化

実用銅合金ではナノスケールまで結晶粒を小さくした例はまだ見られないが、結晶粒を小さくすることで強度を向上させた報告は見られる。大谷ら²²⁾は、Cu-10%Znの丹銅をベースに積層欠陥エネルギーを低下させるSiと結晶粒成長抑制効果のあるCoを添加して、結晶粒径 $1.7\mu\text{m}$ の微細結晶組織を量産工程で作ることに成功している。その後同じ研究グループである畑ら²³⁾は、さらにSnを添加することで $1.2\mu\text{m}$ の微細結晶組織を得たと報告している。

以上見てきたように、ナノスケールの結晶粒を持つ銅系材料、それも特にバルク材を量産工程で製造するためにはまだ大きな課題があり、今後生産技術も含めてさらに研究を進める必要があると考える。一方、実用の観点では結晶粒のみではなく、析出物等も含めた組織をナノスケールで考え、現在の量産技術をベースに強度等の特性を格段に改善することも価値がある。最後に、そのようにして特性を向上させた例を紹介する。

銅中にNiとSiの化合物を析出させ強度を高めたコルソン合金は古くから知られているが²⁴⁾、江良ら²⁵⁾は工業的に製造可能な範囲でNiとSiの添加量を増加させ、ナノスケールのNi-Si析出物の体積分率を高めた。そして、溶体化処理、時効処理、冷間圧延等の製造条件を調整することで、高強度コルソン合金NKC388として実用化した。電子機器のコネクタ用材料としては高い強度のほか、良好な曲げ加工性と導電性が要求され、これは前述した強度を上げるために延性や導

電性を過度に犠牲にできないということの具体的な理由を示す一例である。したがって、NKC388の場合最小曲げ半径MBR/t (Minimum Bend Radius/Thickness) が1以下であることを必須としている。そして、その条件を満たした上で引張強さ818MPa、導電率44%IACSを達成している。さらに高強度な銅合金として菅原ら²⁶⁾がGIGALLOYを開発した。GIGALLOYとは、良好な曲げ加工性を有しつつ1GPa以上の引張強さを持つ銅合金として名付けられたもので、ここでもMBR/tが1以下であることが重要な点である。組成は銅に3.2%のTiと0.2%のFeを添加したもので、溶体化処理、圧延、時効処理等の条件を調整することにより特性を作り込んでいる。その結果、MBR/t=1を確保した上で1074MPaもの高い引張強さを達成している。銅にTiを添加したチタン銅は、スピノーダル分解によりナノレベルの変調構造が発達しマトリックスが強化されるが、添加したTiは一部マトリックスに固溶する。微量添加されたFeはこの固溶しているTiをFeとのナノサイズの化合物として析出させるため、Feを添加したことによる導電率の低下がないばかりか、むしろ1~2%IACS導電率を高くしている。

7. おわりに

銅系材料のナノテクノロジーの主たる対象は、急速に発展しているIT分野であり、単なる構造材としてではなく導電性を重要な品質とした機能材として飛躍的な特性向上が望まれている。今回概観したように、この数年間の研究により銅系材料の強度、延性、導電性に及ぼす結晶粒微細化の影響がかなり明らかになってきており、上記観点での飛躍的特性向上を達成するための基礎は固まりつつあるといえる。ただし、その結果結晶粒径をナノレベルに微細化した場合に直面する延性および導電性低下の問題も明らかになった。また、実用化のためには量産を前提とした工業生産技術の確立が不可欠であり、この点でも開発課題は数多く残されていると言わざるを得ない。今後もIT産業の進歩、発展は疑う余地のないところであり、銅系材料に要求される特性もますます高度になるのも明らかである。その要求に応える高機能な銅系材料の創製を目指し、組織-特性についての研究を進めるとともに実用生産技術の開発を進めることが重要と考える。

参考文献

- 1) 木村太郎：銅及び銅合金技術研究会講演大会講演概要集，**42** (2002)，57-58.
- 2) A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter: Scripta Metall., **23** (1989), 1679-1683.
- 3) 高木節雄：まてりあ，**41** (2002)，418-421.
- 4) 高木節雄：降伏強度と組織研究会報告書I，日本鉄鋼協会，(2006)，1-8.
- 5) M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson: Prog. Mater. Sci., **51** (2006)，427-556.
- 6) C. C. Koch: Scripta Mater., **49** (2003)，657-662.
- 7) E. Ma: Scripta Mater., **49** (2003)，663-668.
- 8) Y. M. Wang and E. Ma: Acta Mater., **52** (2004)，1699-1709.
- 9) Y. M. Wang, M. W. Chen, F. Zhou and E. Ma: Nature, **419** (2002)，912-915.
- 10) E. Ma: JOM, **58** (2006)，49-53.
- 11) Y. F. Shen, L. Lu, Q. H. Lu, Z. H. Jin and K. Lu: Scripta Mater., **52** (2005)，989-994.
- 12) R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu and T. C. Lowe: J. Mater. Res., **17** (2002)，5-8.

- 13) F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P. F. Thomson, C. H. J. Davies and E. V. Pereloma: *Acta Mater.*, **52** (2004), 4819–4832.
- 14) L. H. Qian, Q. H. Lu, W. J. Kong and K. Lu: *Scripta Mater.*, **50** (2004), 1407–1411.
- 15) E. I. Tochitskii and N. M. Belyavskii: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **61** (1980), K21–K24.
- 16) S. Riedel, J. Röber and T. Geßner: *Microelectron. Eng.*, **33** (1997), 165–172.
- 17) L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian and K. Lu: *Science*, **304** (2004), 422–426.
- 18) I. Nakamichi: *Materials Science Forum*, **207–209** (1996), 47–58.
- 19) 三浦博己, 酒井 拓: 銅と銅合金, **44** (2005), 68–72.
- 20) 西山 剛, 左海哲夫, 齋藤好弘: 銅と銅合金, **41** (2002), 246–250.
- 21) 王翠萍, 蔣敏, 劉興軍, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁: 銅と銅合金, **41** (2002), 176–180.
- 22) 大谷淳一, 佐々木勲, 畑 克彦, 大石恵一郎: 銅と銅合金, **42** (2003), 163–167.
- 23) 畑 克彦, 大谷淳一, 佐々木勲, 大石恵一郎: 銅と銅合金, **43** (2004), 311–315.
- 24) M. G. Corson: *Iron Age*, **119** (1927), 421–424.
- 25) 江良尚彦, 深町一彦: 銅と銅合金, **44** (2005), 136–139.
- 26) 菅原保孝, 深町一彦: 銅と銅合金, **44** (2005), 140–143.