研 究

WC-Co 超硬合金の集束イオンビーム微細加工特性

細川 裕之, 中嶋 剛, 下島 康嗣

(独)産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266-98.

Focused Ion Beam Micro-Machining Properties on WC-Co Alloys

Hiroyuki Hosokawa, Takeshi Nakajima and Koji Shimojima

Materials Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
2266-98 Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received November 22, 2005

SYNOPSIS

WC-Co alloys with WC grain sizes from 0.4 to 4.5 μm and the Co contents of 10 and 15 mass% were machined by focused ion beam (FIB) of 30 keV Ga^+ and their surface roughness was investigated, where beam diameters are 100 nm and 300 nm, the beam overlap is 50%, the pixel dwell times are 100 and 227 μs and beam incident angles are from 0° to 50° degrees. Experimental results from the viewpoint of effect of microstructure showed that the surface roughness depended on width of Co phase. Moreover, it was revealed on the effect of machining conditions that small surface irregularities was obtained under the condition of larger beam diameter, shorter dwell time and higher beam incident angle in this work.

KEY WORDS

focused ion beam, WC-Co alloy, microstructure, beam diameter, dwell time, beam incident angle

1 緒 言

医療, バイオ, 情報通信, 家電等の多くの技術分野において, 微細化, 高機能化, 多機能化が機器に求められている. これらを推進するためには, 微細部品の作製技術の開発が必要となってくる. 近年, 微細部品を作製する方法として, 微細な金型を用いたプレス, 鍛造等による微細部品作製の研究が行われている^{1,2)}. これら方法は一旦金型を作製すれば, 大量に部品を作製することが可能となり, コスト面を考慮すると有用な方法であると思われる.

微細部品においては, その表面の凹凸が強度等の特性を著しく劣化させるので³⁾, 微細部品の面粗さをできるだけ小さくする必要がある. 金型を用いる場合, 金型の面粗さが微細部品の面粗さを決定する大きな要因であるため, 微細部品の特性の維持・向上, および金型自身の寿命を向上させるには, 金型の面粗さを小さくすることが必須である.

集束イオンビーム (focused ion beam: FIB) 装置は, ビームをナノメートルオーダーまで絞れる, 任意の場所にビームをスキャンできる, その場観察が可能である等の特長があり, 微細化に伴い要求されるより高い精度の加工に対応できる微細

金型作製装置のひとつであると考えられる. さらに, FIBはスパッタ現象による加工であるため, 高硬度材料の加工も可能である.

超硬合金は主要な金型材料の一つとして挙げられ, プレス, 鍛造等による作製のための微細金型として有用な材料であると思われる. 実際, スパッタ現象を利用するイオンシャワー装置により超硬合金の加工が可能であることが報告され, 微細金型の試作が行われている^{4,5)}. しかしながら, FIB装置を利用した超硬合金の加工に関しての報告は少なく^{6,7)}, その加工特性に不明な点が多い.

スパッタ現象を利用した加工の場合, ターゲット材の組織, 組成に加工速度が大きく依存する. 超硬合金はWC相とCo相の2相合金であることから, 加工速度が加工場所により異なり, 組織, 組成の違いにより加工後の面粗さ, 加工速度に影響を及ぼすと考えられる. さらに, 本FIB加工はイオン源にGaを用いていることから, 加工後にGaイオンが材料内に留まり, 特に材料特性を大きく変質させる可能性を有する. 本研究では, それらのうち面粗さ, 加工速度に着目し, ささまざまな組織を有する超硬合金にさまざまなビーム径, デュエル

タイム, およびビーム入射角度により超硬合金の微細加工を行い, 加工後の面粗さと加工速度を測定し, FIB加工特性に及ぼすこれら諸因子の影響を調査した。

2 実験方法

4種類のWC-Co超硬合金を供試材として用いた。Fig.1に微粒WC-10%Co合金SEM写真を示す。灰色の領域がWC相, 黒色の領域がCo相である。WC/Co界面とWC/WC界面が存在している。これら供試材の組織的特徴を理解するために, 平均WC粒度(d_{wc}), 平均Co相幅(λ_{co})およびWC/WC界面の割合(WC接触度: C_{wc})を次式にて算出した^{8,9)}。

$$d_{wc} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{N_L}{N_s} \quad (1)$$

$$\lambda_{co} = \frac{1-f}{N_L} \quad (2)$$

$$C_{wc} = \frac{2N_{wc/wc}}{N_{wc/co} - 2N_{wc/wc}} \quad (3)$$

ここで N_L は単位長さあたりのWC粒の数, N_s は単位面積あたりのWC粒の数, f はWC相の体積率, $N_{wc/wc}$ は単位長さにおけるWC/WC界面の数, $N_{wc/co}$ は単位長さにおけるWC/Co界面の数である。Table 1に結果を示す。本実験に用いた超硬合金のWC粒度は大きく分けて0.4 μ m, 1.0 μ mおよび4.5 μ mの3つであり, 今後それぞれ微粒, 中粒および粗粒と称す。また, 中粒に関してCo量は10mass%および15mass%あり, それぞれWC-10%Co合金およびWC-15%Co合金と称す。各合金はFIB

Fig.1 SEM photograph of the fine-grained WC-10%Co alloy.

加工前に供試材表面をバフ研磨にて鏡面とした。自乗平均 (root-mean-square: RMS) 面粗さは微粒 WC-10%Co 合金で 5.7 nm, 中粒 WC-10%Co 合金で 6.2 nm, 中粒 WC-15%Co 合金で 5.5 nm, 粗粒 WC-10%Co 合金で 5.8 nm であり, それぞれほぼ同等の面粗さとなっている。1 辺 20 μ m 四方の領域の FIB 照射をセイコーインスツルメンツ社製小型走査イオン顕微鏡 SMI2050MS2 にて行った。ビームはラスタースキャンモードを使用し, 加工場所を左から右へ, 上から下へと走査させた。ビームは 50% オーバーラップさせた。加工条件は加速電圧 30 keV, ビーム径 100 nm (電流 1318 pA) または 300 nm (電流 5224 pA), デュエルタイム 100 μ s または 227 μ s, ビーム入射角度 0 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ である。ここで入射角度とは, Fig.2 に示すように材料表面の法線とビームの入射方向とでなす角度である。入射角度は 0 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ とした。スキャン回数を変化させることで, ドーズ量を 1.0×10^{17} , 5.0×10^{17} , 1.0×10^{18} , および 2.5×10^{18} ions/cm 2 とした。ドーズ量とは, 試料表面の単位面積あたりに, 試料表面を通過したイオン数であり, 次式にて与えられる。

$$N_i = \frac{IT}{QS} \quad (4)$$

ここで, I は電流, T は照射時間, n はイオンの価数, Q はイオンの電気量 (1 価のイオンの電気量は 3.2×10^{-19} C), S は面積である。

加工後の加工部底面の面粗さは, セイコーインスツルメンツ社製原子間力顕微鏡 (AFM) SPI3800N にて測定した。

Fig.2 Schematic illustration of incident angle, θ .

Table 1 The WC grain size, the mean free path of Co phase and the WC contiguity for the WC-Co alloys.

	WC grain size, μ m	Mean free path of Co phase, nm	WC contiguity
Fine-grained (F.G.) WC-10%Co alloy	0.4	101.7	0.54
Medium-grained (M.G.) WC-10% Co alloy	1.1	154.4	0.53
Medium-grained (M.G.) WC-15% Co alloy	1.2	172.4	0.57
Coarse-grained (C.G.) WC-10% Co alloy	4.5	310.3	0.46

3 実験結果および考察

3.1 組織の影響

Fig.3にビーム径100nm/デュエルタイム100 μ s/入射角度0°/イオンドーズ量 1.0×10^{17} ions/cm²における微粒WC-10%Co合金および粗粒WC-10%Co合金のFIB加工後のSEM写真を示す。両合金を比較すると、微粒合金のほうが全体として、起伏の少ない加工ができています。粗粒合金の加工底面においてWC相とCo相がはっきりと区別でき、WC相とCo相に加工速度の相違がある。他方、微粒合金の加工底面は小さな起伏が多数生じているのが認められる。

Fig.4にFIB加工後の微粒WC-10%Co合金および粗粒WC-10%Co合金の3次元AFM像を示す(ここでFig.4(a)に示す(a)~(d)の白線はFig.6に示す断面プロファイルに対応する)。両超硬合金ともに起伏を有するが、微粒WC-10%Co合金では凹部形状の深さは比較的小さく、粗粒WC-10%Co合金のほうが大きいことがわかる。また、WC相の表面は平滑であり、Co相の表面はWC相に対して凹部形状を生じていることから、Co相の加工速度がWC相の加工速度に比べて速いことがわか

る。また、凹部形状の深さは各箇所によって異なっている。

Fig.5に微粒WC-10%Co合金、中粒WC-10%Co合金、中粒WC-15%Co合金および粗粒WC-10%Co合金のFIB加工された加工部底面のRMS面粗さと加工深さの関係を示す。面粗さは加工深さとともに増加しているが、加工が深くなると、面粗さの増加率が下がっていることがわかる。面粗さの増加率の遷移深さは各超硬合金により異なり、WC粒度の大きいものほど遷移する加工深さが深い傾向にある。以上のことから、表面にあったCo相の加工が終了し、その下にあるWC相が表面に現れ、加工速度が遅くなる、あるいはその逆の現象が起こることにより、加工速度が平滑化され、面粗さの増加率が下がるため、WC粒度の大きい合金ほど面粗さの増加率の遷移深さが大きくなると思われる。各合金で比較すると、WC粒度が小さいほど面粗さが小さくなっており、Co量が同じであるならば、WC粒度が小さいほど平滑なFIB加工面が得られることがわかる。次に、中粒WC-10%Co合金および中粒WC-15%Co合金の面粗さを比較すると、中粒WC-15%Co合金の面粗さは中粒WC-10%Co合金の面粗さよりも大きくなっており、Co量

Fig.3 SEM photographs of the topography on (a) the fine-grained WC-10%Co alloy and (b) the coarse-grained WC-10%Co alloy after the bombardment of 30 keV Ga⁺ ion with a nominal spot size of 100 nm at 0° degree. The ion dose is 1.0×10^{17} ions/cm².

Fig.4 3D AFM images of the topography on (a) the fine-grained WC-10%Co alloy and (b) the medium-grained WC-10%Co alloy after the bombardment of 30 keV Ga⁺ ion with a nominal spot size of 100 nm at 0° degree. The ion dose is 1.0×10^{18} ions/cm².

Fig.5 Variation in RMS roughness as a function of etching depth for the WC-Co alloys.

が少ないほど平滑なFIB加工面が得られることがわかる。

Fig.4から微粒合金は粗粒合金と比較して凹部形状の幅および深さが小さかった。しかしながら、各箇所により大きさは異なっているようである。そこでFig.6にはFig.4(a)上の白線箇所の断面プロファイルを示した。凹部幅が増加するほど凹部深さが大きくなっており、Co相の幅を小さくすることが凹部深さ減少に効果的であることを示唆する。したがって、平滑なFIB加工を実現させるためには、Co相幅を減少させることが重要であることがわかる。

3.2 加工条件の影響

ビーム径 100 nm/デュエルタイム 100 μs, ビーム径 300 nm/デュエルタイム 100 μs および ビーム径 300 nm/デュエルタイム 227 μs において、FIB 加工した微粒 WC-10%Co 合金加工部底面の RMS 面粗さと加工深さの関係を Fig.7 に示す。ビーム径 100 nm/デュエルタイム 100 μs と同様に他の条件においても面粗さは加工深さの増加とともに大きくなること、ビーム径 100 nm での面粗さはビーム径 300 nm での面粗さよりも大きいことがわかる。ここで、100 nm と 300 nm のビーム径における電流値はそれぞれ 1318 pA, 5224 pA であった。したがって、同一デュエルタイムの場合、ビーム径 100 nm の方がビーム径 300 nm より 1 スキャンのドーズ量が 2.27 倍多い。よって、デュエルタイムが同一の場合にビーム径 300 nm の面粗さに比べビーム径 100 nm の面粗さが大きかったのは、1 スキャンにおけるドーズ量が多かったためと考えられる。また、ビーム径が同じ 300 nm である 100 μs と 227 μs の面粗さを比較すると、デュエルタイムが長い 227 μs のほうが、100 μs の面粗さよりも大きいことがわかる。ビームが長い時間同じ場に照射されることにより、1 スキャンでより大きな段差が生じるためと考えられる。

他方、1 スキャンにおけるドーズ量が同じであるビーム径 100 nm/デュエルタイム 100 μs と ビーム径 300 nm/デュエルタイム 227 μs を比較すると、前者での面粗さが後者での面粗さよ

Fig.6 Cross-sectional profiles of the topography on the fine-grained WC-10%Co alloy after the bombardment of 30 keV Ga⁺ ion with a nominal spot size of 100 nm at 0° degree. The ion dose is 1.0×10¹⁸ ions/cm².

Fig.7 Variation in RMS roughness as a function of etching depth for various beam diameters and dwell times on the fine-grained WC-10%Co alloy.

り大きかった。一般に、スパッタ加工においてはいったん飛ばされた原子が続いて入射するイオンと衝突することで飛散することなく表面に再付着することが知られている。ビーム径 300 nm/デュエルタイム 227 μs の面粗さがビーム径 100 nm/デュエルタイム 100 μs の面粗さよりも小さくなった原因として、ビーム径 300 nm の場合ビーム径 100 nm と比較してより大

Fig.8 Variation in RMS roughness as a function of etching depth for various beam incident angles on the fine-grained WC-10%Co alloy.

きな幅を有する凹部においても原子の再付着の現象が多く生じたためではないかと考えられる。ビーム径300nm/デュエルタイム100μsでビーム入射角度を0°~50°に変化させてFIB加工した微粒WC-10%Co合金の加工部底面のRMS面粗さと加工深さの関係をFig.8に示す。ビーム入射角度が30°以下の加工においては、面粗さはほぼ同等であるが、ビーム入射角度が30°以上になると、面粗さの増加率がビーム入射角度が大きいほど小さい傾向にあることがわかる。超硬合金のFIB加工においてはまず、Co相が選択的に加工され凹部が形成されるが、ビーム入射に角度がつくと、ある程度のところで凸部を形成しているWC相に、ビームが遮られる。次にWC相が選択的に加工されることとなり、結果としてビーム入射角度が高いほど面粗さが小さくなるものと考えられる。

4 ま と め

集束イオンビーム装置によりWC粒度およびCo量の異なる超硬合金にFIB加工を加速電圧30keV、ビーム径100nm(電流1318pA)、または300nm(電流5224pA)、デュエルタイム100μs、または227μs、およびビーム入射角度0°~50°で行い、加工特性に及ぼす組織と加工条件の影響を調査し、以下の結果を得た。

- (1) 微粒WC-10%Co合金、中粒WC-10%Co合金、中粒WC-15%Co合金および粗粒WC-10%Co合金をFIB加工した結果、WC粒度が小さいほど、またCo量が少ないほうが面粗さは小さくなった。また、同一サンプル内において凹部深さはCo相幅が大きいほど深くなった。
- (2) ビーム径100nm/デュエルタイム100μsおよび300nm/デュエルタイム100μsでのFIB加工後の面粗さは、ビーム径が大きいほうが小さくなった。また、ビーム径300nm/デュエルタイム100μsおよびビーム径300nm/デュエルタイム227μs条件でのFIB加工での面粗さを比較すると、デュエ

ルタイムが小さい前者の条件のほうが面粗さは小さかった。さらに1スキャンにおけるドーズ量を一定にしたビーム径100nm/デュエルタイム100μs条件でのFIB加工とビーム径300nm/デュエルタイム227μs条件でのFIB加工での面粗さを比較すると、ビーム径の大きい後者の条件のほうが面粗さは小さかった。

- (3) ビーム径300nm/デュエルタイム100μs/ビーム入射角度0°~50°でFIB加工をした結果、ビーム入射角度が30°以上になると加工後の面粗さはビーム入射角度が大きいほど小さい傾向にあった。

以上のことからCo相幅の減少、ビーム径を大きくすること、デュエルタイムを短くすること、入射角度を30°以上大きくすることが効率よく面粗さの小さい超硬合金のFIB加工を行え得ることがわかった。

謝 辞

本研究は「精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術プロジェクト」の一環として、独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)と(財)金属系材料研究開発センター(JRCM)が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受け行われたものである。

文 献

- 1) Y.Saotome, S.Miwa, T.Zhang and A.Inoue: "The microformability of Zr-based amorphous alloys in the supercooled liquid state and their application to micro-dies", J. Mater. Proc. Technol., 113(2001)64-69.
- 2) Y.Saotome, K.Itoh, T.Zhang and A.Inoue: "Superplastic nanoforming of Pd-based amorphous alloy", Scripta mater., 44(2001)1541-1545.
- 3) F.Ericson and J.-Å.Schweitz: "Micromechanical fracture strength of silicon", J. Appl. Phys., 68(1990)5840-5844.
- 4) I.Miyamoto, A.Shuhara and N.Taniguchi: "Ion-beam machining of tungsten carbide chips-fabrication of fine patterns", Ann. of the CIRP, 40(1991)187-190.
- 5) I.Miyamoto and N.Taniguchi: "Ion beam fabrication of ultrafine patterns on cemented carbide chips with ultrafine grains", Ann. of the CIRP, 42(1993)239-242.
- 6) H.Hosokawa, K.Shimajima, M.Mabuchi, M.Kawakami, S.Sano and O.Terada: "Effects of the WC Grain Size on the Surface Roughness of WC-10%Co Cemented Carbide Micro-Die Fabricated by FIB", Mater. Trans., 43(2002)3273-3275.
- 7) H.Hosokawa, K.Shimajima and M.Mabuchi: "Surface roughness of a Co-less WC micro-die fabricated by focused-ion-beam machining", Philo. Mag. Letters, 84(2004)149-155.
- 8) R.L.Fullman: "Measurement of particle sizes in opaque bodies", J. Met. Trans. AIME, 6(1953)447-452.
- 9) J.Gurland: "The measurement of grain contiguity in two-phase alloys", Trans. Metall. Soc. AIME, 212(1958)452-455.