WC-Co 超硬合金の集束イオンビーム微細加工における 面粗さに及ぼす組織と加工条件の影響[†]

細川 裕之^{*} 下島 康嗣^{*} 馬 渕 守^{**}

Effects of Microstructures and Machining Conditions on Surface Roughness of WC-Co Cemented Carbides Machined by Focused Ion Beam

by

Hiroyuki HOSOKAWA^{*}, Koji SHIMOJIMA^{*} and Mamoru MABUCHI^{**}

The WC-Co cemented carbides with the WC grain sizes of 0.4–4.5 μm and the Co contents of 10–15% were machined by focused 30keV Ga⁺ ion beam (FIB) at doses of $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm² and their surface roughness was investigated by atomic force microscope (AFM), where FIB machining was carried out by scanning the nominal spot sizes of 100 and 300nm, the beam overlap of 37.5, 50 and 67% and the pixel dwell time of 100 and 227 μs . Experimental results on effects of microstructure on the surface roughness showed that the decrease in WC grain size and averaged phase width of Co is required to reduce the surface irregularities for the FIB micro-machining of WC-Co cemented carbides. Moreover, it was revealed from the viewpoint of effects of machining conditions on the surface morphology that small surface irregularities is obtained by FIB machining with larger beam diameter, larger overlap and shorter dwell time.

Key words : Focused ion beam, Cemented carbide, WC grain size, Co phase, Machining conditions, Beam diameter, Overlap, Dwell time

1 緒 言

光通信, バイオテクノロジー等の多くの技術分野において, 装置の集積化, 微細化が推進されており, それに伴い微細部品の作製が重要視されている. これらの微細部品においては, その表面のわずかな凹凸が強度, 延性等の特性を著しく劣化させるので,¹⁾微細部品の面粗さをできるだけ小さくする必要がある.

プレス, 鍛造等機械加工は安価, かつ大量生産が可能であることから, 微細部品作製への利用が期待されている. この場合, 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・向上には, 金型の面粗さを小さくすることが必須である. また, 金型の面粗さを小さくすることは金型自身の寿命を向上させることにもつながる.

主要な金型材料の一つとして, WC-Co 系超硬合金があげられる. 一般に, 超硬合金金型は放電加工および切削, 研削, 研磨により作製される. これら加工法により作製される超硬合金製金型は高精度であるが, 複雑・微細形状加工に限界がある場合がある.

集束イオンビーム (focused ion beam : FIB) は, ビームを直径 10nm 程度まで絞れる, ビームを任意の場所にスキャンできる, その場観察が可能である等の特長があり, 複雑・微細部品用金型の作製に適した加工法のひとつで

あると考えられる. さらに, 集束イオンビームはスパッタ現象による加工であるため, 超硬合金のように高硬度材料の加工も可能である. 実際, イオンシャワー装置によるさまざまな組織を有する超硬合金加工が行われており, 詳細な報告がなされている.^{2)~4)}しかしながら, FIB 装置を利用した超硬合金の加工についてのデータは少ないのが現状である.^{5), 6)}また, FIB 加工の場合, ビーム径, スキャン速度, オーバーラップ量等イオンシャワー装置にはない加工条件があり, 最適加工のための条件に関して不明な点が多い.

そこで本研究では, 組織の影響の観点から WC 粒度と Co 量, 加工条件の影響の観点からビーム径, オーバーラップ量, ドウエルタイムに着目して, FIB 装置により WC-Co 超硬合金の微細加工を行い加工後の面粗さを測定し, FIB 加工後の面粗さに及ぼす組織と加工条件の影響を調査した.

2 実験方法

4 種類の WC-Co 超硬合金 (富士ダイス (株) 製) を供試材として用いた. Fig. 1 に粗粒 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 界面が存在しており, 分布が不均一であることがわかる. これら供試材の組織的特徴を理解するために, Fig. 2 の WC-Co 超硬合金の組織

[†] 原稿受理 平成 16 年 11 月 22 日 Received Nov. 22, 2004

^{*} (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 名古屋市守山区下志段味ヶヶ洞, National Inst. of Advanced Industrial Sci. and Tech. (AIST), Moriyama-ku, Nagoya, 463-8560

^{**} 正 会 員 京都大学大学院エネルギー科学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Energy Sci. and Tech., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

Fig. 1. SEM photograph of the coarse-grained WC-10%Co cemented carbide.

Fig. 2. Schematic illustration about microstructure of WC-Co cemented carbide.

の模式図に示す平均 WC 粒度 ($\bar{d}_{WC}$), 平均 Co 相幅 ($\bar{\lambda}_{Co}$), および WC/WC 界面の割合 (C_{WC}) を求めた. 用いた式を以下に示す.^{7), 8)}

$$\bar{d}_{WC} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{N_L}{N_s} \quad (1)$$

$$\bar{\lambda}_{Co} = \frac{1-f}{N_L} \quad (2)$$

$$C_{WC} = \frac{2N_{WC/WC}}{N_{WC/Co} - 2N_{WC/WC}} \quad (3)$$

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 I に各供試材の平均 WC 粒度, 平均 Co 相幅, および WC 接触度を示す. 今後それぞれ Table I のように微粒 WC-10%Co 合金, 中粒 WC-10%Co 合金, 中粒 WC-15%Co 合金, およ

Table I. The WC grain size, the average phase width of Co, the WC contiguity and RMS roughness before FIB machining for the WC-Co cemented carbides.

	WC grain size, μm	Average phase width of Co, nm	WC contiguity	RMS roughness
Fine-grained WC-10%Co cemented carbide	0.4	101.7	0.54	5.7
Medium-grained WC-10%Co cemented carbide	1.1	154.4	0.53	6.2
Medium-grained WC-15%Co cemented carbide	1.2	172.4	0.57	5.5
Coarse-grained WC-10%Co cemented carbide	4.5	310.3	0.46	5.8

び粗粒 WC-10%Co 合金と称す.

バフ研磨にて供試材表面を鏡面にし, 1 辺 $20\mu\text{m}$ 四方の凹状構造の FIB 加工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. Table I に FIB 加工前の自乗平均 (RMS) 面粗さを示している. 可変可能なビーム径 (電流), オーバーラップ率, およびデュエルタイムに関する加工条件の影響を調査するために 5 つの条件で加工を行った. 入射角度はドーズ量の把握が簡便なことから, 本研究ではビームの入射角度を 0° とした. Fig. 3 に FIB 加工の模式図を示す. ここで Fig. 3 (a) に示すように入射角度とは, 材料の法線とビームの入射方向とでなす角度である. また Fig. 3 (b) に示すように, ビームはラスタースキャンモードを使用し, 加工場所左から右へ, および上から下へと走査させた. 本研究では, 隣り合うビームの重なる割合の影響を調査しているが, これをオーバーラップ率と称す. オーバーラップ率は Fig. 3 (c) に示す隣り合うビームの重なる長さ (s) とビーム直径 (d) で次のように表される.

Fig. 3. Schematic illustration about (a) incident angle, (b) scanning mode and (c) overlap of FIB machining.

$$R_0 = s/d \times 100 \quad (4)$$

Table II に各 FIB 加工条件を示す。加速電圧 30keV, ビーム径 100nm (電流 1318pA), またはビーム径 300nm (5224pA), オーバーラップ率はビーム径 100nm の時 50%, ビーム径 300nm の時 37.5%, 50%, または 67%, デュエルタイム 100 μ s, または 225 μ s である。ドーズ量は $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm² とした (今後, Table II に記載してあるとおり, FIB 加工条件 1, 2, 3, 4, 5 と称す)。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。

3 実験結果および考察

3・1 組織の影響

Fig. 4 に FIB 加工条件 1, ドーズ量 1.0×10^{17} ions/cm² での FIB 加工後の粗粒 WC-10%Co 合金, および微粒 WC-10%Co 合金の SEM 写真を示す。粗粒 WC-10%Co 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と考えられる。

Table II. FIB machining conditions.

FIB Machining Conditions	Voltage (keV)	Current (pA)	Beam Diameter (nm)	Dwell Time (μ s)	Overlap (%)
1	30	1318	100	100	50
2	30	5224	300	100	50
3	30	5224	300	227	50
4	30	5224	300	100	37.5
5	30	5224	300	100	67

Fig. 4. SEM photographs of the topography on (a) the coarse-grained WC-10%Co cemented carbide and (b) the fine-grained WC-10%Co cemented carbide after the bombardment of 30keV Ga⁺ ion with a nominal spot size of 100nm at 0° degree. The ion dose is 1.0×10^{17} ions/cm².

他方, 粗粒 WC-10%Co 合金の加工底面は無数に小さな起伏が生じている。これら加工底面の形状を正確に把握するために AFM 測定を行った。

Fig. 5 に FIB 加工条件 1, ドーズ量 1.0×10^{17} ions/cm² での FIB 加工後の粗粒 WC-10%Co 合金, および微粒 WC-10%Co 合金の 3 次元 AFM 像を示す。粗粒 WC-10%Co 合金の加工底面において, WC 相の表面は平滑であった。しかしながら, Co 相の表面は WC 相に対して凹状形状が生じており, 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, 凹状形状の深さは各箇所によって異なっているようである。微粒 WC-10%Co 合金では凹状形状の深さは比較的小さく, かつ均一に分散しているように見られたが, Co プールで深いように思われる。

FIB 加工における面粗さに及ぼす WC 粒度の影響を調査するために, 微粒 WC-10%Co 合金, 中粒 WC-10%Co 合金, および粗粒 WC-10%Co 合金の面粗さを比較した。Fig. 6 に微粒 WC-10%Co 合金, 中粒 WC-10%Co 合金, および粗粒 WC-10%Co 合金の FIB 加工条件 1, イオンドーズ量 $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm² で FIB 加工され

Fig. 5. 3D AFM images of the topography on (a) the coarse-grained WC-10%Co cemented carbide and (b) the fine-grained WC-10%Co cemented carbide after the bombardment of 30keV Ga⁺ ion with a nominal spot size of 100nm at 0° degree. The ion dose is 1.0×10^{17} ions/cm².

Fig. 6. Variation in RMS roughness as a function of (a) ion dose and (b) etching depth for the WC-10%Co cemented carbides, where the ion doses are $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm².

た加工部底面の RMS 面粗さ, および加工深さとイオンドーズ量の関係を示す。面粗さはイオンドーズ量とともに増加し, ドーズ量の増加に伴い面粗さの増加率は上昇する。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 量と同じであるならば, 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。また, 加工深さはドーズ量とともに増加し, 面粗さと同様にドーズ量の増加に伴い加工深さの増加率は上昇しており, わずかではあるが, WC 粒度が小さいほど加工深さが小さくなる傾向があるように思われる。

次に, FIB 加工における面粗さに及ぼす Co 相の影響を調査するために, 中粒 WC-10%Co 合金, および中粒 WC-15%Co 合金の面粗さを比較した。Fig. 7 は FIB 加工条件 1, イオンドーズ量 $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm² で FIB 加工された中粒 WC-10%Co 合金, および中粒 WC-15%Co 合金の加工部底面の RMS 面粗さ, および加工深さとイオンドーズ量の関係である。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 量が少ないほど平滑な FIB 加工面が得られることがわかる。また, 加工深さはわずかではあるが Co 量が多いほど大きくなっていることがわかる。

Fig. 5 からわかるように, 微粒超硬合金では起伏が比較的小さく, かつ均一に分散しているように見られた。しかしながら, Co プールで起伏が大きく, Co 相の大きさが面粗さの大小を決定しているように思われる。Fig. 6 は微粒 WC-10%Co 合金の FIB 加工条件 1, イオンドーズ量 1.5×10^{17} ions/cm² で FIB 加工された加工部底面の凹部の深さと幅の関係である (FIB 加工条件 3 のデータも

Fig. 7. Variation in RMS roughness as a function of (a) ion dose and (b) etching depth for the medium-grained WC-Co cemented carbides, where the ion doses are $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm².

付加してある。ビーム径の違いによる傾向の違いは 3・2 節で記述する)。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がわかる。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, すなわち, WC 粒度を小さくすること, Co 量を少なくすること, さらに Co プールを無くすることが重要であることがわかる。

ドーズ量の増加に伴う面粗さの変化に注目すると, ドーズ量が増加すると面粗さの増加率は上昇している。この原因を探るため, 微粒 WC-10%Co 合金において, FIB 加工条件 1, ドーズ量を 1.5×10^{18} , 2.0×10^{18} , および 2.5×10^{18} ions/cm² でそれぞれ加工を中断し, AFM 測定を行った。Fig. 9 はその断面プロファイルを示す。各断面プロファイルの矢印に着目すると, ドーズ量の増加とともに凹部の幅が広くなるとともに, 深くなる速度が増加することがわかる。スパッタ現象による加工速度はイオン入射角度に依存し, 入射角が 0° の時が最も加工速度が遅く, 約 80° で最も加工速度が速くなる。⁹⁾ よって, ドーズ量の増加とともに面粗さの増加率が上昇した原因は, WC 相と Co 相の加工速度の相違により生じた凹部がその後, 加工速度と入射角の関係に依存して形状を変化させていくためであると考えられる。

3・2 加工条件の影響

FIB 加工条件 1, FIB 加工条件 2, および FIB 加工条件 3 において, イオンドーズ量 $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm² で FIB 加工した微粒 WC-10%Co 合金加工部底面の RMS 面粗さ, および加工深さとイオンドーズ量の

Fig. 8. Relationship between the vertical interval at uneven sites and the width of Co phase for the cemented carbides machined by FIB.

Fig. 9. Cross-sectional profiles of the topography on the fine-grained WC-10%Co cemented carbide after the bombardment of 30keV Ga^+ ion with a nominal spot size of 100nm at 0° degree. The ion doses are (a) 1.5×10^{18} ions/cm², (b) 2.0×10^{18} ions/cm² and (c) 2.5×10^{18} ions/cm².

関係を Fig. 10 に示す。いずれの場合も面粗さはドーズ量の増加とともに大きくなること、FIB 加工条件 1 の面粗さは他の 2 つの FIB 加工条件の面粗さよりも大きいことがわかる。また、加工深さは面粗さの傾向と同様の傾向をとる。Table II から FIB 加工条件 1 のビーム径、電流はそれぞれ 100nm, 1318pA, FIB 加工条件 2 のビーム径、電流はそれぞれ 300nm, 5224pA である。したがって、FIB 加工条件 1 の方が FIB 加工条件 2 より単位面積あたりのイオン濃度が高い、すなわち、1 スキャンにおけるドーズ量はビーム径 100nm の方が多い。したがって、FIB 加工条件 2 に比べ FIB 加工条件 1 の方が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。一方、FIB 加工条件 1 と FIB 加工条件 3 の 1 スキャンにおけるドーズ量は同じである。したがって、FIB 加工条件 1 の面粗さが FIB 加工条件 3 の面粗さより大きかったのは、1 スキャンにお

Fig. 10. Variation in RMS roughness as a function of (a) ion dose and (b) etching depth for the beam diameters of 100 and 300nm and the dwell times of 100 and 227 μs on the fine-grained WC-10%Co cemented carbide, where the ion doses are $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm².

るドーズ量の差異が原因ではないと考えられる。Fig. 6 で示したように、ビーム径 100nm およびビーム径 300nm とともに Co 相幅が小さいところで凹部の深さが一定の領域が存在したが、ビーム径 100nm の場合約 150nm を境にして Co 相幅の増加とともに凹部深さが増加傾向になるのに対し、ビーム径 300nm ではその境界は約 400nm であった。凹部の深さが一定になる原因は、狭い凹部で一旦跳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凹部表面に再付着することにより加工を停滞させるためと考えられる。したがって、ビーム径 300nm (FIB 加工条件 3) の面粗さがビーム径 100nm (FIB 加工条件 1) の面粗さよりも小さくなった、および加工深さが小さくなった原因として、ビーム径 300nm の場合ビーム径 100nm と比較してより大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と考えられる。

ビーム径が同じ 300nm である FIB 加工条件 2 と FIB 加工条件 3 の面粗さの比較をすると、デュエルタイムが長い FIB 加工条件 3 のほうが、FIB 加工条件 2 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、デュエルタイムが長い FIB 加工条件 3 のほうが面粗さが大きくなったと考えられる。

ビーム径 300nm, デュエルタイム 100 μs , オーバーラップ率 37.5%, 50%, および 67%, イオンドーズ量 $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm² で FIB 加工された微粒 WC-

10%Co 合金加工部底面の RMS 面粗さ, および加工深さとイオンドーズ量の関係を Fig. 11 に示す. 各オーバーラップ率での面粗さを比較すると, オーバーラップ率が高いほど面粗さが小さいことがわかる. 他方, 加工深さには系統だった傾向は見られない. FIB におけるビームはその照射量がガウシアン分布を持つことが知られている.¹⁰⁾ オーバーラップ率が高いほど加工場所によるビーム照射量の差が減少したため, 面粗さが小さくなったと考えられる.

4 ま と め

集束イオンビームによりさまざまな WC 粒度, および Co 量を有する超硬合金に FIB 加工を加速電圧 30keV, ビーム径 100nm (電流 1318pA), または 300nm (電流 5224pA), オーバーラップ率はビーム径 100nm の時 50%, ビーム径 300nm の時 37.5%, 50%, または 67%, デュエルタイム 100 μ s, または 227 μ s, ドーズ量 $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm² で行い, 加工後の表面粗さ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) ビーム径 100nm, オーバーラップ率 50% で微粒 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 加工をした結果, WC 粒度が小さいほど, また Co 量が少ないほど面粗さは小さくなった.

(2) ビーム径 100nm, および 300nm, デュエルタイム 100 μ s, および 227 μ s, オーバーラップ率 50%, イオンドーズ量 1.0×10^{17} ions/cm² においての FIB 加工により生じた凹部深さは Co 相幅が大きいほど深くなった. ま

た, Co 相幅の小さい領域で WC 相と Co 相の加工速度の相違に一定の領域が存在し, その領域はビーム径が大きいほど大きかった.

(3) 微粒 WC-10%Co 合金において, ビーム径 100nm, ドーズ量を 1.5×10^{18} , 2.0×10^{18} , および 2.5×10^{18} ions/cm² での断面プロファイルを調査し, ドーズ量の増加とともに凹部の深くなる速度が増加することがわかった.

(4) ビーム径 100nm, および 300nm, デュエルタイム 100 μ s での FIB 加工後の面粗さは, ビーム径が大きいほど小さくなった. また, 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 100 μ s 条件での FIB 加工とビーム径 300nm, デュエルタイム 227 μ s 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. さらにビーム径 300nm, デュエルタイム 100 μ s, および 227 μ s 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.

(5) ビーム径 300nm, デュエルタイム 100 μ s, オーバーラップ率 37.5%, 50%, および 67% で FIB 加工をした結果, オーバーラップ率が高いほど加工後の面粗さは小さかった.

以上のことから面粗さの小さい超硬合金の FIB 加工を行うためには, WC 粒度の微粒化, Co 量の減少, Co 相の均一分散, ビーム径を大きくすること, デュエルタイムが短くすること, オーバーラップ率を高くすることが効果的であると結論される.

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 (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.

参 考 文 献

- 1) F. Ericson and J.-Å. Schweitz, J. Appl. Phys., **68**, 5840 (1990).
- 2) I. Miyamoto and A. Shuhara, Ann. of the CIRP, **40**, 187 (1991).
- 3) I. Miyamoto and N. Taniguchi, Ann. of the CIRP, **42**, 239 (1993).
- 4) I. Miyamoto, J. Jpn. Soc. Tech. Plast., **36**, 307 (1995).
- 5) H. Hosokawa, K. Shimojima, M. Mabuchi, M. Kawakami, S. Sano and O. Terada, Mater. Trans., **43**, 3273 (2002).
- 6) H. Hosokawa, K. Shimojima and M. Mabuchi, Philo. Mag. Letters, **84**, 149 (2004).
- 7) R. L. Fullman, J. Met. Trans. AIME, **6**, 447 (1953).
- 8) J. Gurland, Trans. Metall. Soc. AIME, **212**, 452 (1958).
- 9) H. H. Anderson and H. L. Bay, "Sputtering by Particle Bombardment I", p.157 (1983) Springer, Berlin.
- 10) A. Kalburge, A. Konkar, T. R. Ramachandran, P. Chen and A. Madhukar, J. Appl. Phys., **82**, 859 (1997).

Fig. 11. Variation in RMS roughness as a function of (a) ion dose and (b) etching depth for the overlaps of 37.5, 50 and 67% on the fine-grained WC-10%Co cemented carbide, where the ion doses are $5.0 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{18}$ ions/cm².