オージェ電子分光分析法による界面近傍の分析[†] —超硬工具基材への応用—

奥村 洋史・峰 和久

三菱マテリアル株式会社 ☎ 311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14

(2016 年 3 月 14 日受付; 2016 年 5 月 31 日掲載決定)

Auger Electron Spectroscopy Analysis of W Diffused from WC Grain into Co Regions Near WC/Co Interface in Cutting Tools

Hiroshi OKUMURA and Kazuhisa MINE

Mitsubishi Materials Corporation, 1002-14 Mukohyama, Naka, Ibaraki 311-0102

(Received March 14, 2016 ; Accepted May 31, 2016)

Auger electron spectroscopy (AES) was used to determine the concentration of W atoms diffused into a Co region across a WC/Co interface in a tungsten carbide tool. Direct analysis near the WC/Co interface by AES is difficult because of backscattering. We propose a practical method that considers backscattering in estimating the W concentration across the interface. We prepared a WC/Co model specimen with negligible diffusion of W into the Co region. We confirmed that the backscattering component in AES line profiles across the interface was reproduced by using a Monte Carlo (MC) code. Then, we measured AES line profiles over a WC/Co/WC region in a real tungsten carbide tool and calculated profiles without W diffusion into the Co region by the MC code. We estimated the W distribution in the Co region by considering backscattering, and subtracted the calculated profile from the measured profile to remove the backscattering component.

KEYWORDS : Auger electron spectroscopy, Monte Carlo simulation, backscattering effect, tungsten carbide tool, WC/Co interface

1. は じ め に

切削工具に用いられる WC 系超硬基材の製造過程において、WC 硬質相成分が Co 結合相へ固溶し、その W の固溶量が超硬基材の硬度に影響を与えることが知られている¹⁾。そのため、Co 結合相中の W の固溶量を把握することが重要である。オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy, AES) は、空間分解能が 10 nm 程度期待できるため、数 μm のサイズの Co 結合相中の元素分析に適している。しかし、電子の入射エリア (数~数十 nm 程度) から数百 nm 広がった領域でオージェ電子が発生すること (背面散乱電子効果)²⁾、そして Co 結

合相中の WC/Co 界面近傍において背面散乱電子の拡がる具体的な範囲についてはほとんど知られていないことから、Co 結合相サイズが 1 μm にせまる場合においては Co 結合相に固溶した W と WC 硬質相の W からの AES 信号を区別して定量する手段がなかった。

本研究の目的は、モンテカルロ (Monte Carlo, MC) シミュレーションと AES を組み合わせることで、WC/Co 界面近傍において、Co 結合相中の W の濃度分布を定量する手法を確立することである。本研究では次のように手法を確立した。まず AES により、超硬基材表面の Co 結合相中の W のライン分析プロファイルの実測値を得た。次に背面散乱電子効果を考慮した MC シミュレーションを行い、W のライン分析プロファイルの計算値を得た。そして計算値と実測値の比較から Co 中の W 濃度を見積もった。背面散乱電子効果の MC シミ

[†] 第 35 回表面科学学術講演会 (2015 年 12 月 1 日~3 日) にて発表

E-mail : okumurah@mmc.co.jp

レーションによる再現精度については、WC/Co 界面付近での元素拡散が無視できる程度に小さいモデルサンプルを作成し、ライン分析プロファイルの実測値と計算値の比較することで確認した。

なお本研究内容は表面分析研究会会誌 “Journal of Surface Analysis” に掲載されたものである³⁾。

2. 実験と計算

2.1 モデルサンプルの作成

Fig. 1 にモデルサンプルの作成手順を示す。まず、プレスを用いて Cu 板に WC 粒子 (数百 μm 程度の単結晶) を押しこんだ。次に、室温下で $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$ および H_3BO_3 , Na_2SO_4 のめっき浴中で電解めっき処理を行い、WC 粒子表面に厚さ数十 μm 程度の Co めっき層を成膜した⁴⁾。なお、できるだけフラットな WC/Co 界面を得るため、WC 粒子の (0001) 面が Co めっきされたものを選んだ。集束イオンビーム加工装置 (FIB; SMI3050TB, SII NanoTechnology) により Ga イオンビーム照射を行い、得られた成膜サンプルの WC/Co 界面の周囲を厚さ 1 μm 程度、 $10 \times 38 \mu\text{m}$ サイズにピックアップし、AES 装置のサンプルホルダにセットした。なお Ga イオンビームの照射条件は、粗加工時では 30 kV, 13 nA であり、精密加工時では 30 kV, 700 pA であった。

Fig. 1. (color online). Procedure for preparing a WC/Co-interface model sample with negligible W diffusion into the Co region : (a) WC grains were embedded into a Cu plate by using a press. (b) Co film was electrodeposited onto the WC grains on the Cu plate. (c) Cross-sectional schematic of the WC/Co interface before FIB processing. (d) WC/Co interface fabricated by FIB processing. Dashed boxes in (c) and (d) indicate the prepared WC/Co interface.

2.2 超硬基材サンプルの作成

超硬基材サンプルは、一般的な製造条件である、 1000°C 以上の高温下における WC 粒子と Co の液相焼結により作製した。得られた超硬基材サンプルについて、AES に必要な平滑面を得るため、クロスセクションポリリッシャ (SM-09020, JEOL) を用い、5 kV, 100 μA の Ar イオンビームを 7 時間照射し研磨を行った。

2.3 ライン分析プロファイルの実測値の取得

作成したモデルサンプルおよび超硬基材サンプルの WC/Co 界面および WC/Co/WC 界面について、オージェ電子分光分析装置 (PHI700, ULVAC-PHI) によるライン分析を行い、W-MNN (1738 eV) および Co-LMM (778 eV) の微分ピークについてのライン分析プロファイルを取得した。W-MNN ピークをより高感度で取得するため、電子銃の加速電圧を 20 kV とし、ビーム電流を 10 nA とした。電子ビーム径はナイフエッジ法により 13.5 nm であることを確認した。電子ビームの試料への入射角は 0° とした。電子ビームを WC/Co 界面に対して平行に入射させるために、二次電子像コントラストが最もシャープな WC/Co 界面を選んだ。

Co 中の W の定量分析には、ISO18118 に準拠し Co と W の平均マトリックス相対感度補正係数 (average matrix relative sensitivity factor, AMRSF) を用いた。AMRSF の算出のための標準サンプルには、Co-W 合金を用いた。合金中の Co および W の濃度は電子線マイクロアナライザ (JXA-8530F, JEOL) により測定しており、それぞれ 90.2 at% および 9.8 at% である。算出した AMRSF の値は 0.401 (W-MNN) および 0.161 (Co-LMM) であった。

2.4 ライン分析プロファイルの計算値の算出

WC/Co 界面における W-MNN および Co-LMM のライン分析プロファイルの計算値を次のように求めた。まず WC/Co および WC/Co/WC 界面の空間モデルを作成した。なお、界面近傍での元素拡散は起きないものとした。照射電子の軌跡と運動エネルギーの算出には MC シミュレーションソフトウェア (CASINO ver. 2.48) を用いた。CASINO に用いられているアルゴリズムおよびモデルの詳細は他文献に示されている⁵⁻⁸⁾。計算に用いる電子の照射加速電圧は 20 kV とし、個数は 5000 個とした。ビームサイズは 10 nm とし、入射角度は 0° とした。CASINO の物理モデルの選択オプションとして、Total Cross Section および Partial Cross Section は Mott by Interpolation, Ionization Potential および dE/dS Calculation は Joy-Luo (1989), Random Number Generator には Press et al (1986), Direction Cosine は Drouin (1996) を選択した。

Fig. 2. (color online). Measured (line) and calculated (symbols) line profiles of the W-MNN and Co-LMM peaks across the WC/Co interface of the model sample. The line profile was measured along the dashed line in the SEM image.

得られた電子軌跡について、表面から 5 nm の深さの範囲に存在する電子をオージェ電子発生の対象とした。イオン化断面積の計算には Casnati の断面積モデルを用いた⁹⁾。その際の W の M 殻および Co の L 殻のイオン化エネルギーの値はそれぞれ 1810 eV および 779 eV とした¹⁰⁾。これらの条件下において、表面から深さ 5 nm の範囲においてイオン化が起るとし、その各イオン化断面積の総和をオージェ電子強度とみなした。なお、本研究では、オージェ過程におけるオージェ電子発生および材料内部でのオージェ電子の散乱による減衰過程を考慮に入っていない。これらは本来考慮されるべきであるが、本研究のようなシンプルな計算手法でもおおむね実測値に近いライン分析プロファイルが得られることが実験結果よりわかった。

3. 結果と考察

3.1 モデルサンプルの WC/Co 界面における W 分布

Fig. 2 にモデルサンプルの W-MNN および Co-LMM ピークについてのライン分析プロファイルの実測値と計算値を示す。W-MNN および Co-LMM とともに計算値が実測値によく一致していることがわかった。また、いずれのプロファイルでも界面近傍で背面散乱電子効果由来と思われる 500 nm 程度のテールが発生した。これらの結果から、フラットな粒子表面に金属元素を電解めっきする手法は、界面近傍の背面散乱効果の研究に適していると思われる。なお、本研究ではカスケード電子によるオージェ電子発生を計算上考慮していないが、計算値は実測値によく一致した。これは W-MNN および Co-LMM ピークといった内殻のイオン化エネルギーが比較的高いオージェピークを対象としていることが原因とし

Fig. 3. (color online). (a) W-MNN and (b) Co-LMM line profiles across the WC/Co/WC interface of the tungsten carbide tool sample. The line profile was measured along the dashed line in the SEM image.

てあげられる。すなわち、カスケード電子の運動エネルギーが W-M 殻および Co-L 殻のイオン化エネルギーに対して十分に小さいため、W-MNN および Co-LMM オージェ電子の発生は無視できるものと考えられる。

3.2 超硬基材の WC/Co 界面における W 分布

Fig. 3 (a), (b) に超硬基材の WC/Co/WC 界面近傍における Co-MNN および W-LMM オージェピークのライン分析プロファイルの実測値と計算値を示す。W-MNN プロファイルの計算値は WC 領域で最大値となり Co 領域中央 (WC/Co 界面から 500 nm 程度の位置) においてほぼゼロまで減少した。一方で、実測値においては Co 領域において 0.18 程度の一定値で推移した。Co 領域における W-MNN プロファイルの実測値が、背面散乱電子効果により周囲の WC 粒子から発生した AES 信号と、Co 中に固溶した W から発生した AES 信号の両方に由来するものであると仮定すると、プロファイルの実測値と計算値に生じている強度差こそが、正味の Co 中の W から生じた W-MNN の信号強度であると考えられる。ただし定量を考える上では留意すべき点がある。現状では AMRSF をはじめとする相対感度係数を用いている限り、精度の高い定量が可能な領域は限られて

いる。なぜならば、AMRSFはバルクの一様な組成のもとにおいて精度が保証されているものであるが、今回のような界面近傍での定量分析においては分析領域内の組成が一様にはならず、AMRSFに含まれる背面散乱補正係数が分析位置に依存して変化してしまうからである。そこで、Fig. 3 (b) の計算値からわかるように、Co領域の中央地点ならば背面散乱電子の影響が無視できると考え、この地点でのW-MNNプロファイルの計算値と実測値の差をCo中のW濃度として求めた。その結果、Co中のW濃度はCo比で2.4 at% となることがわかった。Sandfordらの二元系状態図によると¹¹⁾、Co中へのWCの溶解度は1320℃（液相焼結におけるCoの凝固点）において15 at% であり、温度低下に伴い数at%程度まで減少する。本研究ではWCではなくWの固溶量を評価しているが、オーダーとして2.4 at% という値は妥当なものと考えられる。

4. ま と め

本研究は、AESライン分析から得られたWC系超硬基材のCo結合相中のW固溶量について、MCシミュレーションを用いることで実用上十分な定量分析を可能にした。AES信号強度の計算手法の妥当性は、電解めっき法により作製したWC/Co界面モデルサンプルのAES分析結果の再現性により確認された。本手法は、1 μm以上のCo結合相中のW濃度分布の取得方法として効果的である。

今後、WCの背面散乱電子効果が複雑である1 μm未満のCo結合相でも適用すべく計算手法を改良し、基材内でのW固溶量の分布が超硬基材全体の性能にもたらす影響の評価について、本手法を利用していく所存である。

文 献

- 1) H. Suzuki, M. Sugiyama and T. Umeda : J. Japan Inst. Metals **29**, 974 (1965).
- 2) R. Shimizu, M. Aratama, S. Ichimura, Y. Yamazaki and T. Ikuta : Appl. Phys. Lett. **31**, 692 (1977).
- 3) H. Okumura and K. Mine : J. Surf. Anal. **21**, 2 (2014).
- 4) J. S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino and E.C. Pereira : Electrochim. Acta **53**, 644 (2007).
- 5) D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez and R. Gauvin : SCANNING **29**, 92 (2007).
- 6) P. Hovington, D. Drouin and R. Gauvin : SCANNING **19**, 1 (1997).
- 7) D. Drouin, P. Hovington and R. Gauvin : SCANNING **19**, 20 (1997).
- 8) P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin, D. C. Joy and N. Evans : SCANNING **19**, 29 (1997).
- 9) E. Casnati, A. Tartari and C. Baraldi : J. Phys. B **15**, 155 (1982).
- 10) K. Siegbahn, C. Nordling, S. Karson, I. Lindgren B. Lindgren : "ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy" (Almqvist and Wiksells, 1967).
- 11) E.J. Sandford and E. M. Trent : Iron and Steel Inst., Spec. Rep. **38**, 84 (1947).