

〔令和3年度 あいちトライアルユース成果報告会 発表資料〕

放射光XAFSによる溶射皮膜の局所構造解析

2022年 2月 7日
トーカロ株式会社
宮城技術サービスセンター 技術課
永尾 美佳子

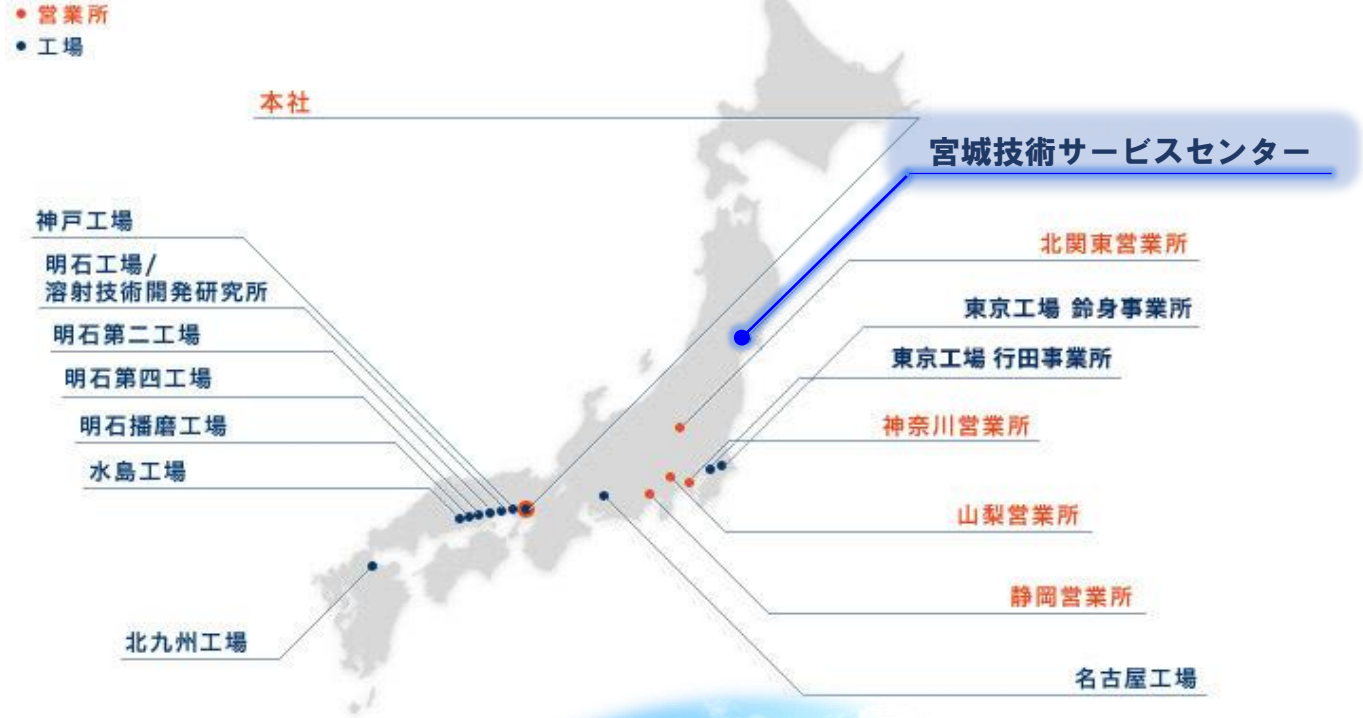
1. 会社紹介
2. 背景・目的
3. 事前検討
4. 放射光による分析
5. 謝辞

1. 会社紹介
2. 背景・目的
3. 事前検討
4. 放射光による分析
5. 謝辞

「溶射」をメインに表面改質事業を展開

社名	トーカロ株式会社 TOCALO Co., Ltd.
設立	1951年
資本金	26億5,882万3千円
証券取引所	東証1部金属製品
証券コード	3433
年間売上高	連結：390億73百万円 単独：328億20百万円
従業員数	連結：1,121名 単独：695名

(2021年3月時点)



宮城技術サービスセンター

～ 半導体関連製品の開発拠点として2011年稼働 ～

所在地 宮城県黒川郡大郷町川内字北中別所21-11



「溶射」をメインに表面改質事業を展開

その他分野



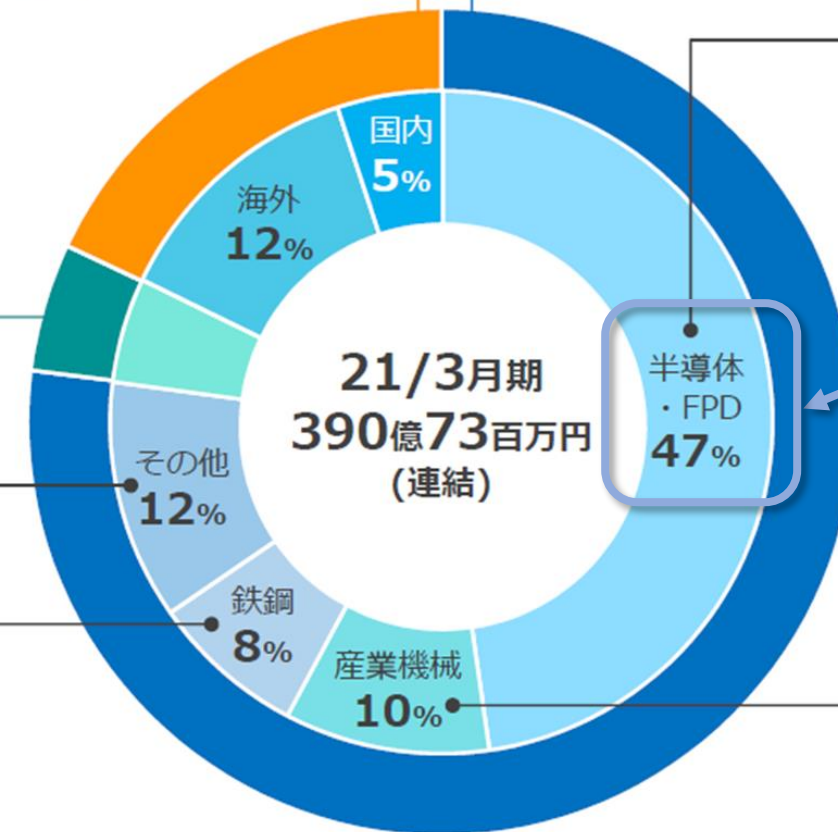
鉄鋼分野



● その他
表面処理加工
(TD/ZAC/PTA) 5%

● 子会社 18%

● 溶射加工(単体) 77%



半導体・FPD(フラットパネルディスプレイ)分野



宮城技術サービスセンターの業務

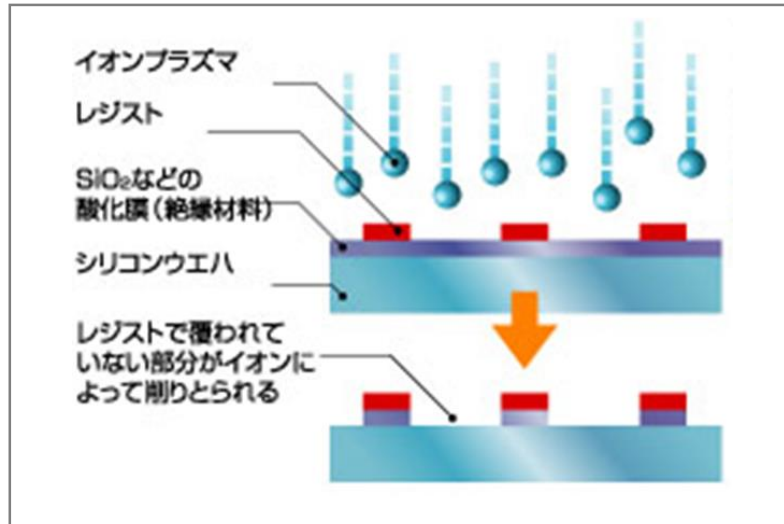
産業機械分野



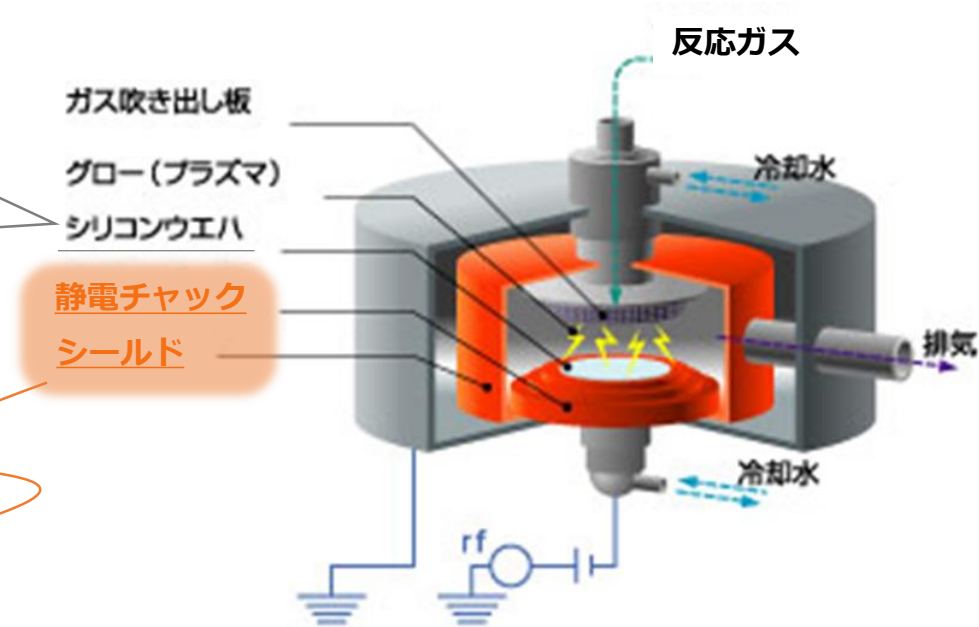
事業内容（半導体・液晶分野）；

「半導体製造装置」をプラズマから保護する目的で溶射を施している。

半導体製造プロセス 模式図



半導体製造装置 模式図



溶射

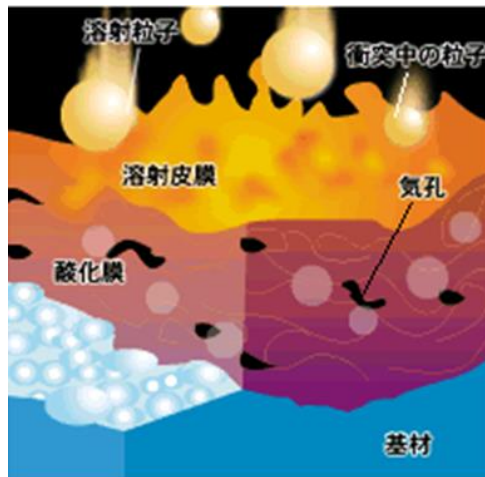
静電チャック・・・電気特性付与

シールド部材・・・耐プラズマエロージョン（Y系セラミックス皮膜）

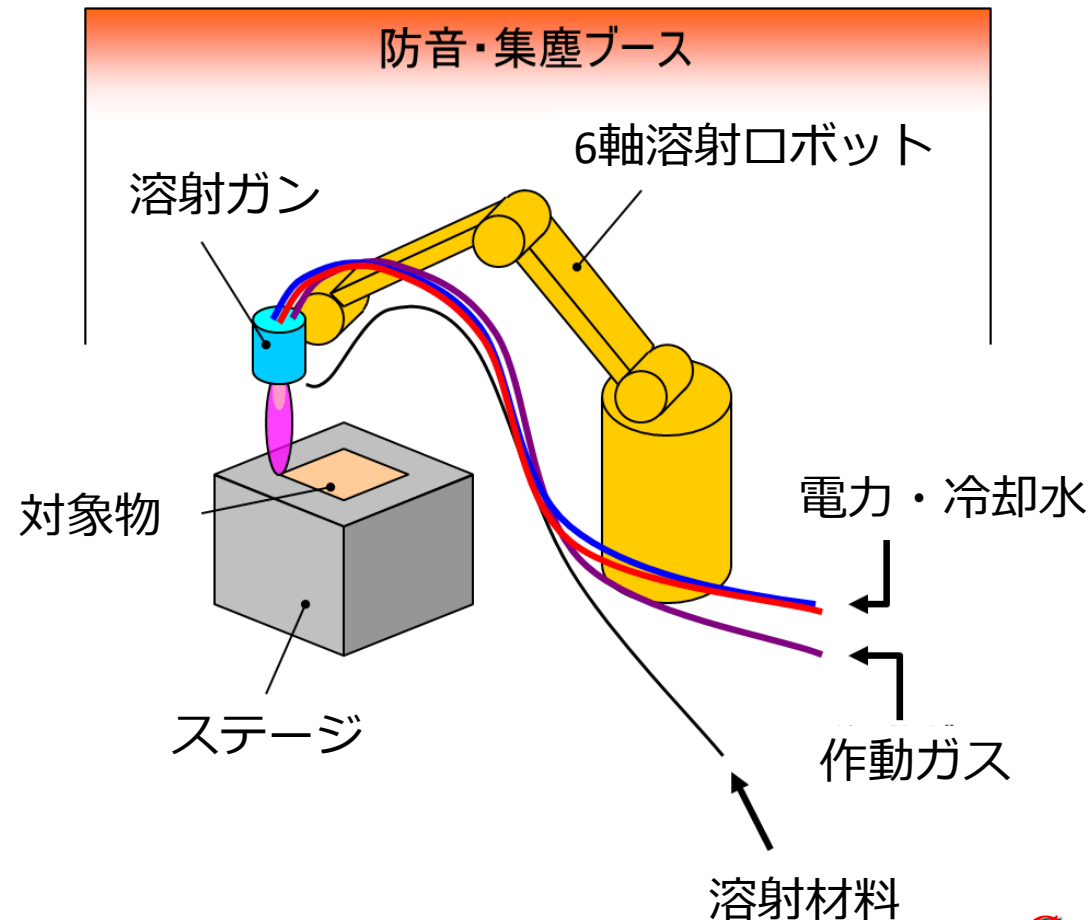
溶射とは;

溶射材料（金属やセラミックスなど）を溶融・軟化させ、加工対象物表面に吹き付ける。対象物の表面で急冷凝固した溶射粒子が幾層も堆積することで皮膜が形成される。

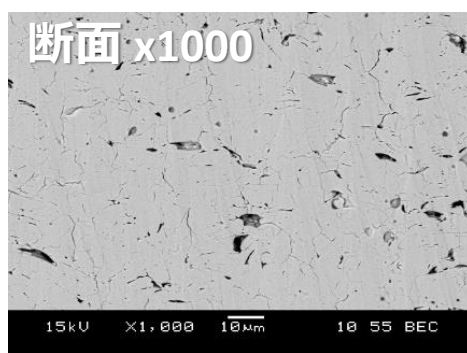
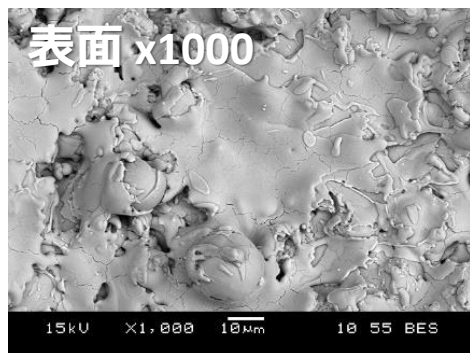
溶射皮膜断面イメージ



溶射施工イメージ



酸化イットリウム皮膜SEM像



1. 会社紹介
- 2. 背景・目的**
3. 事前検討
4. 放射光による分析
5. 謝辞

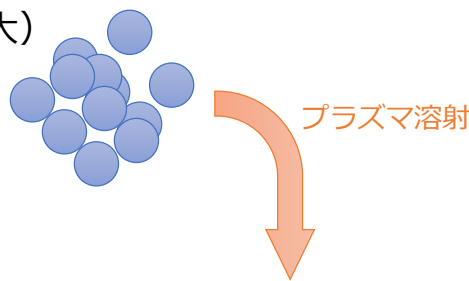
背景・目的①（緻密化・微細化のニーズ）；

サスペンション溶射は、従来の大気プラズマ溶射よりも微細な原料を用いることから、滑らかで緻密な皮膜を形成できることが知られている。

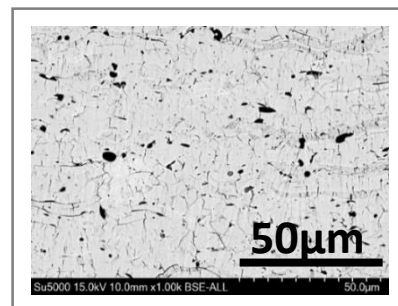
原料粉末を懸濁液(サスペンション)で搬送
↓
「サスペンション溶射」

大気プラズマ溶射 (APS)

原料粉末サイズ (大)

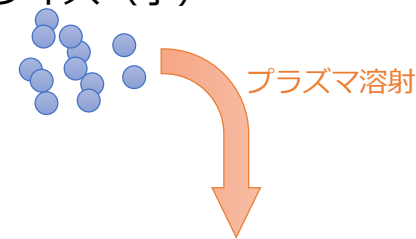


断面SEM像

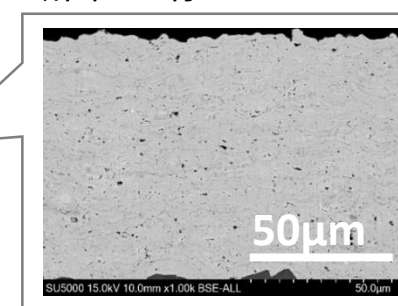


サスペンション溶射 (SPS)

原料粉末サイズ (小)



断面SEM像



皮膜
母材

緻密・滑らか

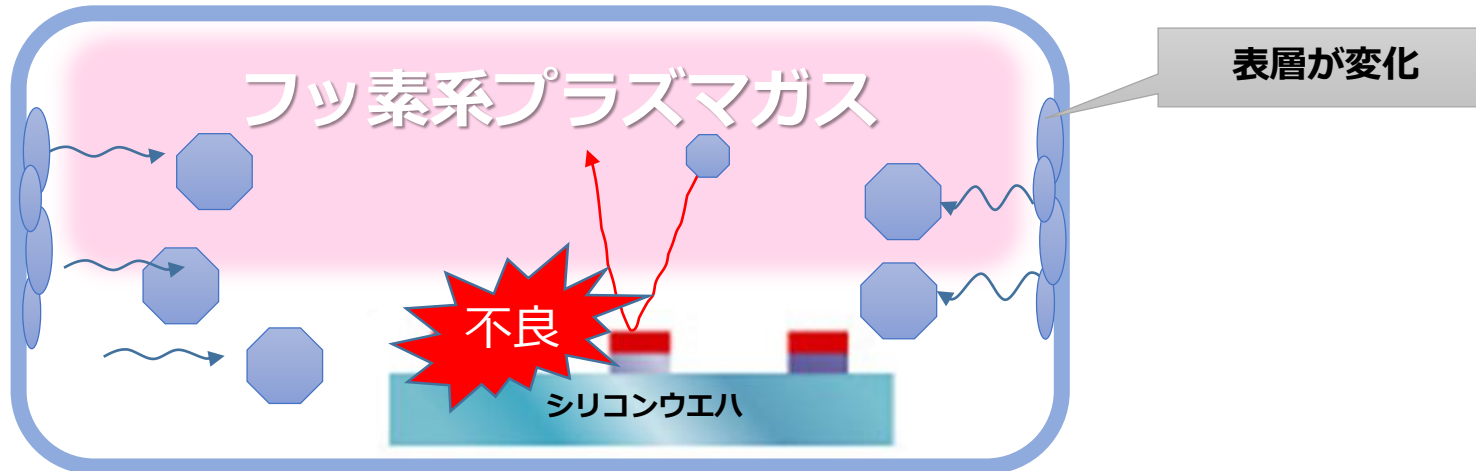
近年、半導体分野において微細化が進み、製品にもミクロな視点での品質改良・解析が求められている。サスペンション溶射などの微細構造を持つ膜の知見が必要。

Confidential

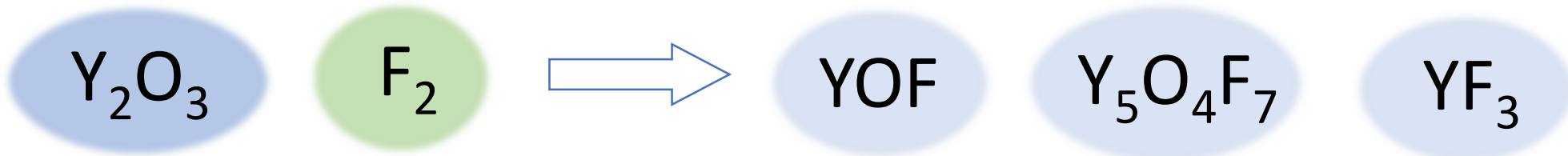
背景・目的②（使用環境での挙動の把握）；

溶射皮膜は、使用環境下でプラズマガスに曝される。
主にハロゲン系ガス（ CF_4 などのフッ素系ガス）が用いられ、皮膜表面はハロゲン化物となる。

半導体チャンバーパーツ



溶射皮膜（製品）は、使用環境で物理的・化学的に「変質」する。
使用前後の物性評価は製品開発のヒントとなる。



使用環境下において皮膜が示す物理的・化学的な挙動について、知見が必要。

Confidential

- 半導体分野における緻密化・微細化のニーズ（品質改良・解析）
- 使用環境下における溶射皮膜の物理的・化学的な挙動の解明



プラスαの解析をしたい

従来分析

XRD

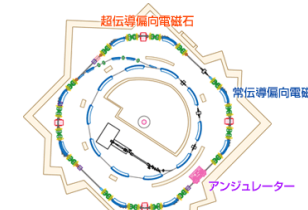
XPS

SEM/EDS

硬度

絶縁破壊電圧値

放射光分析



あいちSR HPより

放射光による分析で、従来の分析手法では得られなかった新たな知見が得られることを期待して、本研修会「あいちトライアルユース」への参加申請に至った。

1. 会社紹介
2. 背景・目的
- 3. 事前検討**
4. 放射光による分析
5. 謝辞

XRD
結晶相の同定

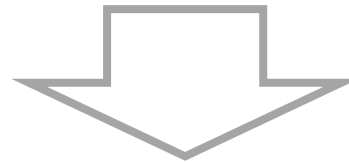
膜種によっては結晶相ピーク
が重なり合い同定が困難

SEM/EDS
断面像観察、空隙観察
元素分析

XPS
深さ方向の定量分析

ラボ装置による分析ではノイズ
が多く結合比率の取得は困難

これまで分析例をもとに、**宮城県産業技術総合センターの職員の方々**、**あいちSRコーディネーターの方々**と打ち合わせを行い、**原子レベルの構造解析**で新たな知見を得ようとの結論になった。



XAFS [X線吸収微細構造 : x-ray absorption fine structure]

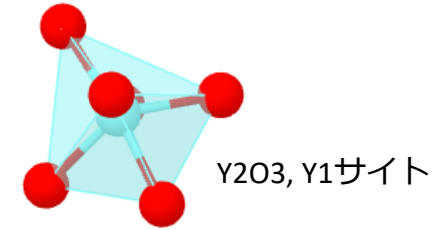
(ザフス)

測定で得たいこと

- 大気プラズマ溶射皮膜 (APS) とサスペンション溶射皮膜 (SPS) は原子レベルで構造に違いがあるのか？
- ハロゲン系ガスのプラズマ曝露により原子レベルで構造変化するのか？
- 放射光を用いた分析は溶射皮膜の解析に有効か？

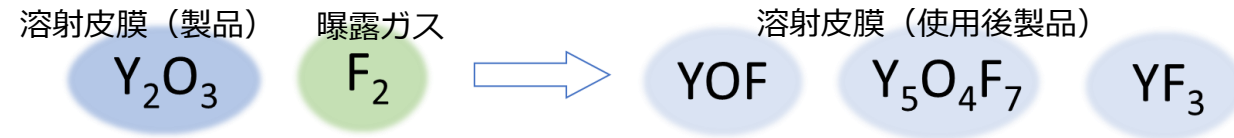
XAFS評価概要

- ターゲット元素周囲の局所構造（原子間距離、配位数）を評価する。
- ターゲット元素の化学状態（価数、配位構造）を評価する。



測定対象元素

- 皮膜サンプルに含まれるのは、Y, O, F の3種。



ビームライン

- 軟X線XAFS【BL1N2, BL6N1】 F（K吸収端）、O（K吸収端）、Y（M吸収端）
(低エネルギー)

→ 軽元素も測定可能。ただし表面敏感であり取り扱いには注意が必要。

- 硬X線XAFS【BL5S1, BL11S2】 Y（K吸収端）
(高エネルギー)

→ 重元素が対象。測定は比較的容易。

測定しやすい

ビームライン
ターゲット元素

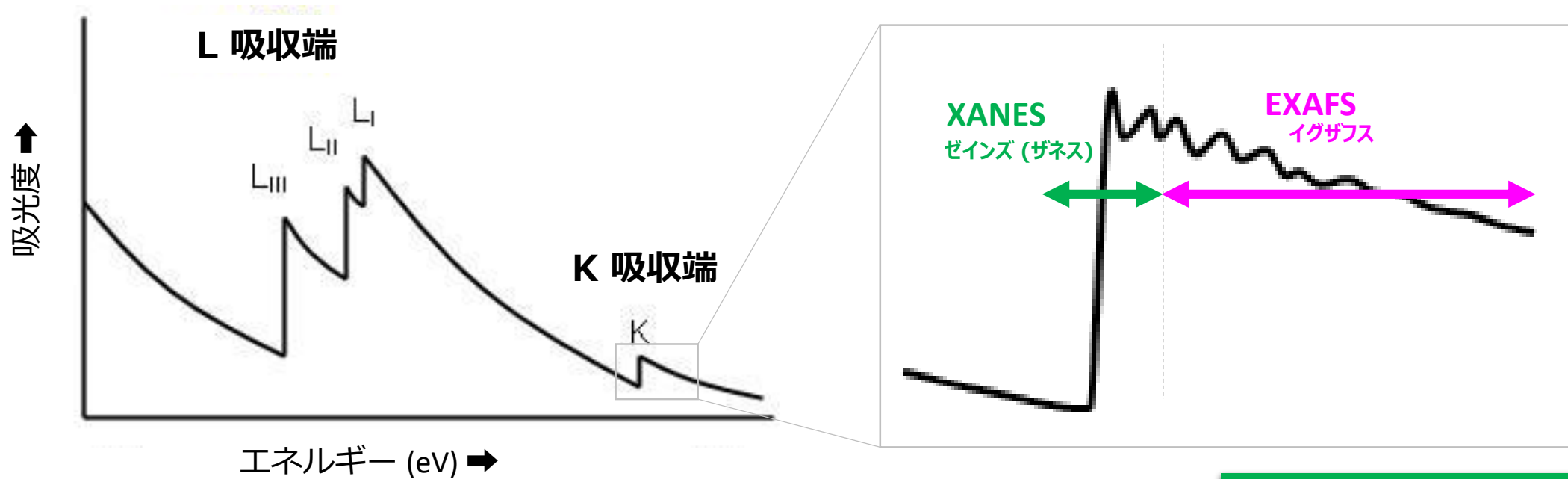
硬X線XAFS 【BL5S1 or BL11S2】
Y（K吸収端）

Confidential

1. 会社紹介
2. 背景・目的
3. 事前検討
- 4. 放射光による分析**
5. 謝辞

XAFS [X線吸収微細構造 : x-ray absorption fine structure]

物質にX線を照射したときに得られる吸収スペクトルであり、ターゲット元素ごとの情報を得ることができる。



XANES [X線吸収近辺構造 : x-ray absorption near edge structure] 領域

ゼインズ (ザネス)



化学状態
(価数、配位構造)

EXAFS [X線広域微細構造 : extended x-ray absorption fine structure] 領域

イグザフス

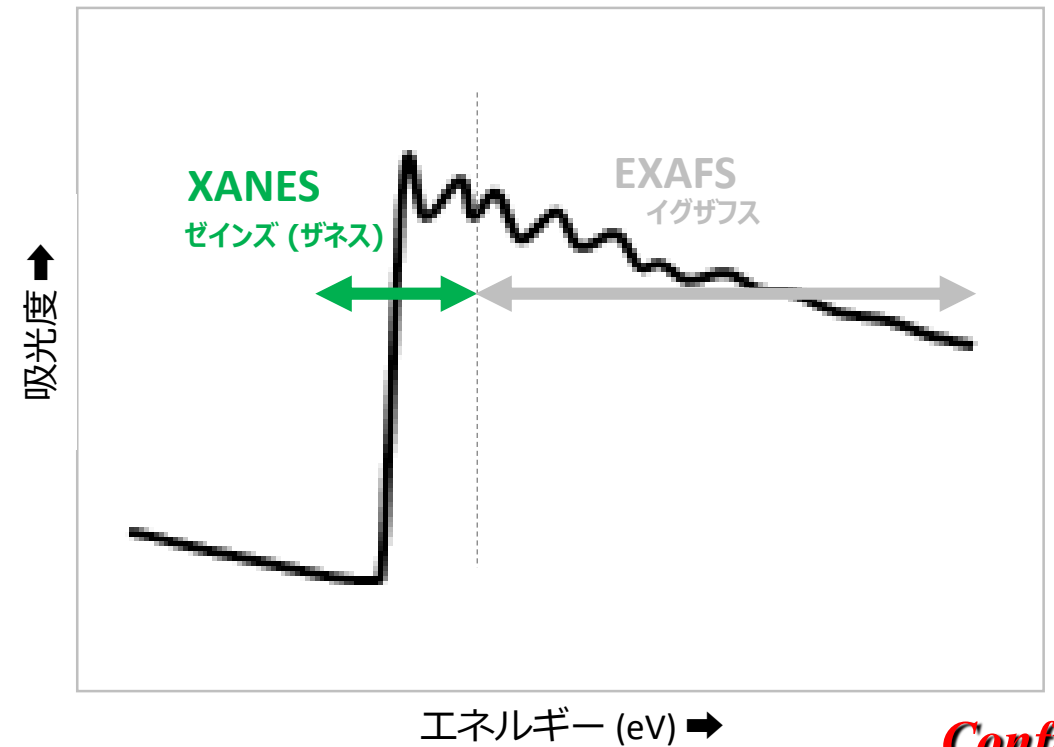
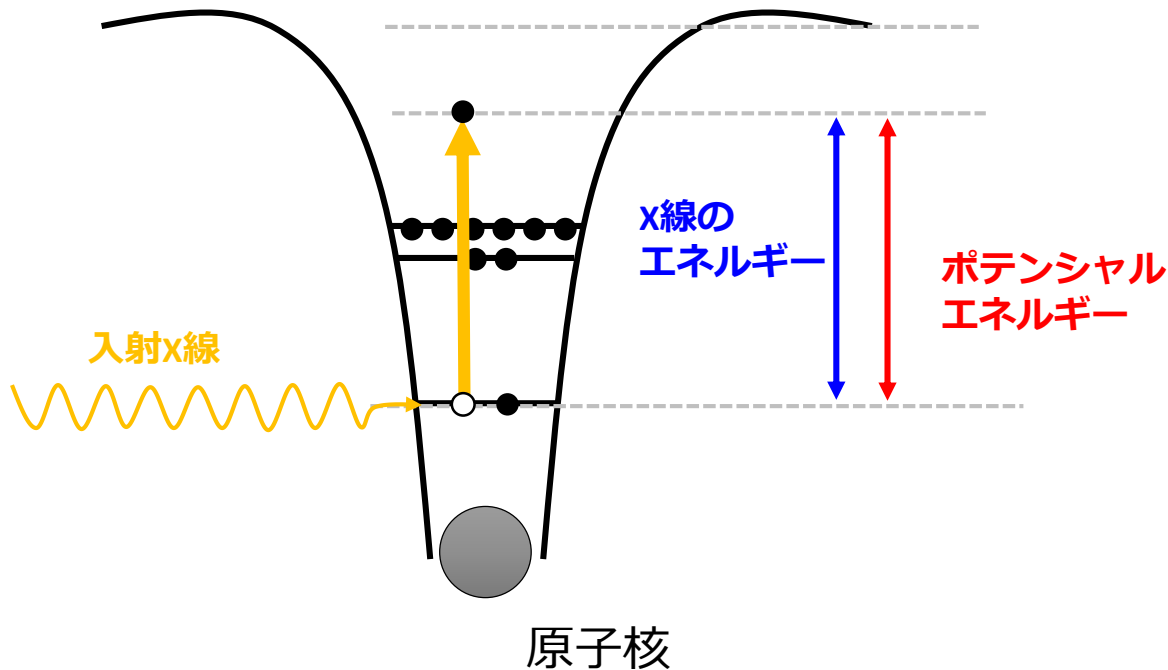


局所構造
(原子種、配位数、原子間距離)

XAFS [X線吸収微細構造 : x-ray absorption fine structure] ザフス

XANES [X線吸収端構造 : x-ray absorption near edge structure] 領域 ゼインズ (ザネス)

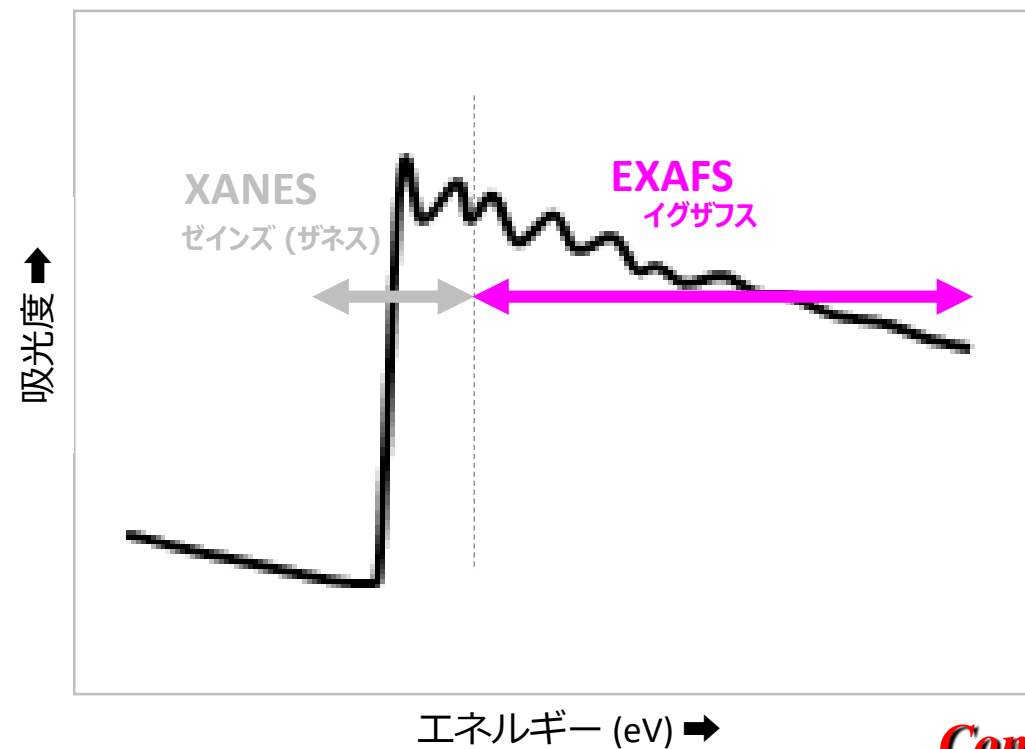
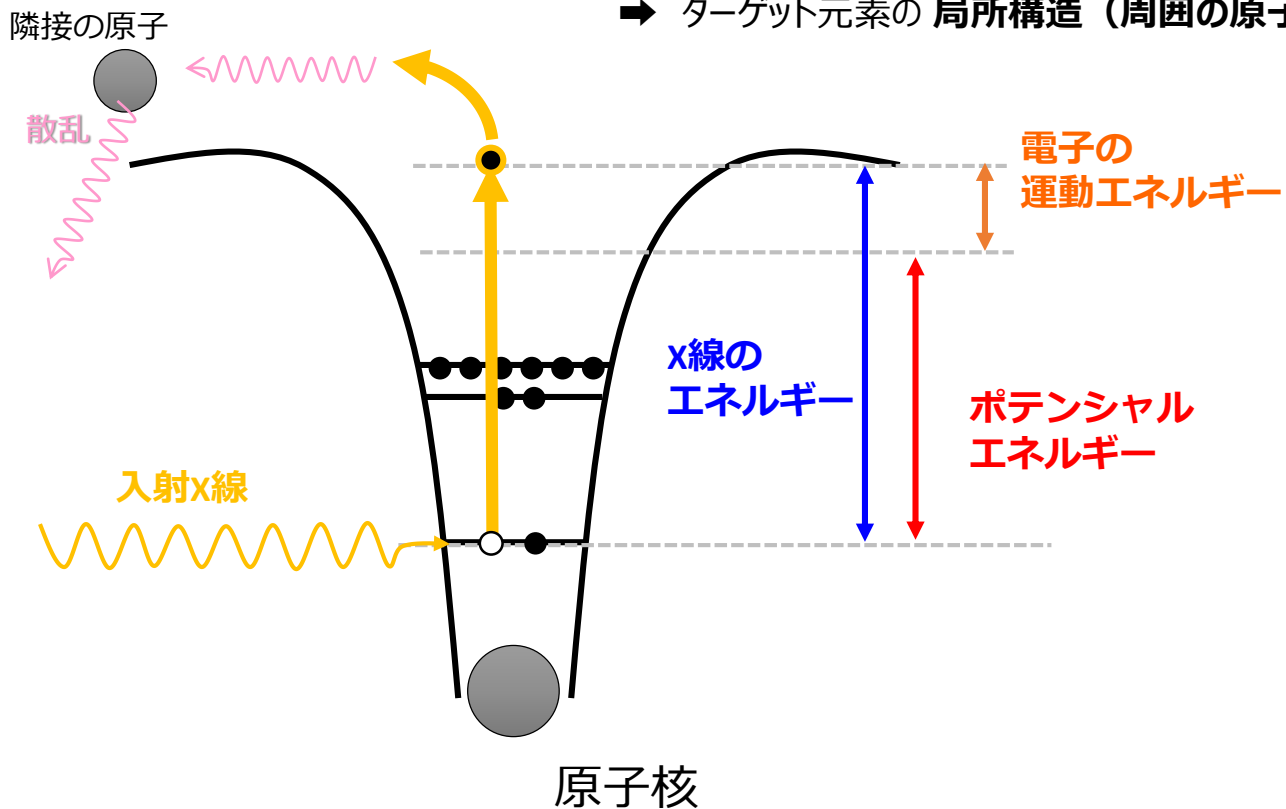
内殻電子の励起に起因して得られるスペクトル
→ ターゲット元素の **化学状態 (価数、配位構造)** に関する情報を含む。



XAFS [X線吸収微細構造 : x-ray absorption fine structure] ザフス

EXAFS [X線広域微細構造 : extended x-ray absorption fine structure] 領域 イグザフス

励起電子と近接原子の散乱電子の相互作用に起因して得られるスペクトル
➔ ターゲット元素の **局所構造** (周囲の原子種、配位数、原子間距離) に関する情報を示す。



ビームライン概要 (BL11S2_硬X線XAFS) ;

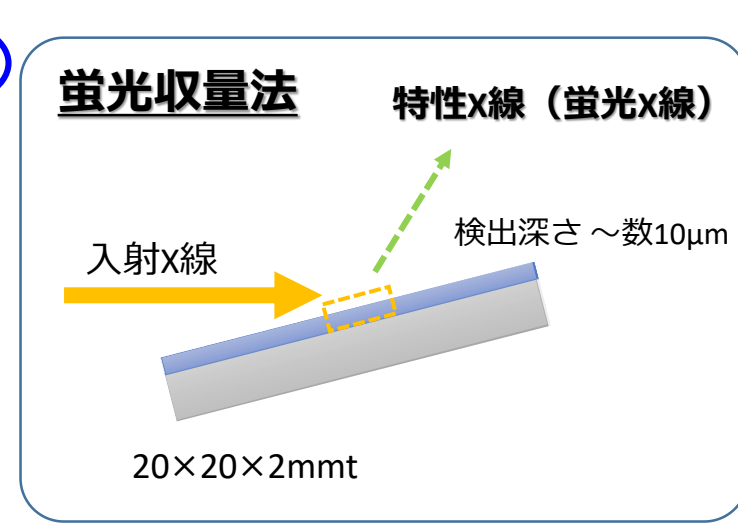
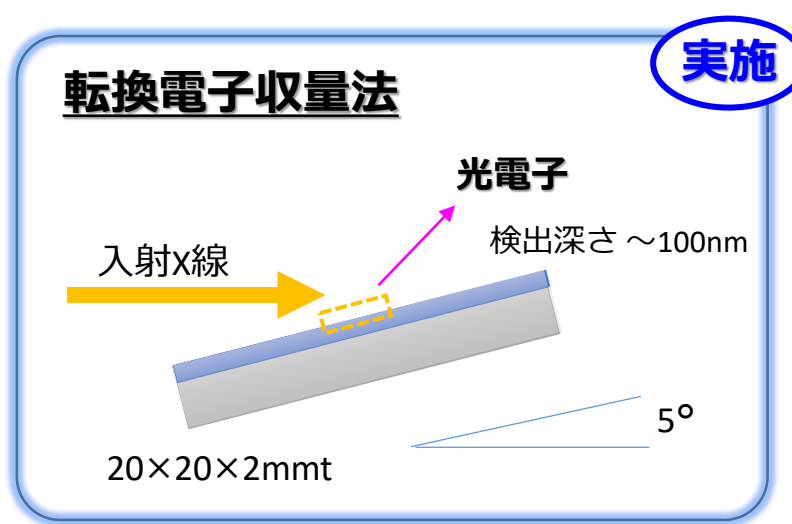
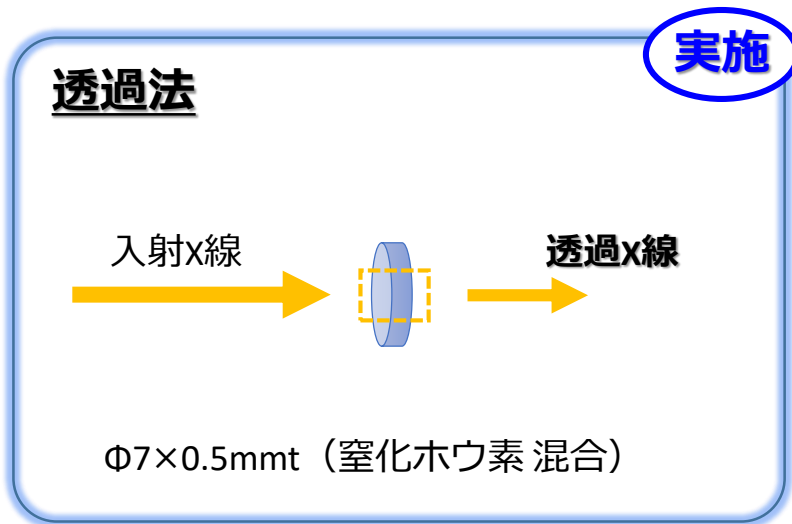
光エネルギー	5~26 keV (0.25~0.05 nm)																																										
ビームサイズ	0.40 mm×0.30 mm (幅×高さ：通常集光時)																																										
分解能(E/ΔE)	7000 @12keV (※ Si (111) 計算値)																																										
光学系																																											
光子数																																											
測定可能元素	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>グラフ</th> <th>エネルギー (keV)</th> <th>分光結晶</th> <th>Ptミラー (mrad) *1</th> <th>Auミラー *2</th> <th>光のサイズ(mm) 幅×高さ (mm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>◆</td> <td>☆ 5~10</td> <td>Si(111)</td> <td>3.4</td> <td>有</td> <td>0.4×0.3 (●)</td> </tr> <tr> <td>○</td> <td>★ 9~23</td> <td>Si(111)</td> <td>3.4</td> <td>-</td> <td>0.4×0.3 (●)</td> </tr> <tr> <td>○</td> <td>~26</td> <td>Si(111)</td> <td>3.0</td> <td>-</td> <td>4.0×0.5 (←)</td> </tr> <tr> <td>□</td> <td>~23</td> <td>Si(311)</td> <td>3.4</td> <td>-</td> <td>0.4×0.3 (●)</td> </tr> <tr> <td>□</td> <td>~26</td> <td>Si(311)</td> <td>3.0</td> <td>-</td> <td>4.0×0.5 (←)</td> </tr> <tr> <td>□</td> <td>~29.5</td> <td>Si(311)</td> <td>2.6</td> <td>-</td> <td>4.0×0.5 (←)</td> </tr> </tbody> </table> <p>【凡例】 ★：標準モード ☆：低エネルギーモード <small>*1: Ptコーティングミラー *2: 高次光カット用Auコーティングミラー</small></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ Pd, Ag, CdのK端のまで測定が可能 ・ Si(311)の方が分解能は高いが、強度は1/5程度となる ・ モードの切替調整には、40分程度必要 	グラフ	エネルギー (keV)	分光結晶	Ptミラー (mrad) *1	Auミラー *2	光のサイズ(mm) 幅×高さ (mm)	◆	☆ 5~10	Si(111)	3.4	有	0.4×0.3 (●)	○	★ 9~23	Si(111)	3.4	-	0.4×0.3 (●)	○	~26	Si(111)	3.0	-	4.0×0.5 (←)	□	~23	Si(311)	3.4	-	0.4×0.3 (●)	□	~26	Si(311)	3.0	-	4.0×0.5 (←)	□	~29.5	Si(311)	2.6	-	4.0×0.5 (←)
グラフ	エネルギー (keV)	分光結晶	Ptミラー (mrad) *1	Auミラー *2	光のサイズ(mm) 幅×高さ (mm)																																						
◆	☆ 5~10	Si(111)	3.4	有	0.4×0.3 (●)																																						
○	★ 9~23	Si(111)	3.4	-	0.4×0.3 (●)																																						
○	~26	Si(111)	3.0	-	4.0×0.5 (←)																																						
□	~23	Si(311)	3.4	-	0.4×0.3 (●)																																						
□	~26	Si(311)	3.0	-	4.0×0.5 (←)																																						
□	~29.5	Si(311)	2.6	-	4.0×0.5 (←)																																						

黄色：K吸収端
 緑色：L吸収端

1																			18	
H	2												13	14	15	16	17		He	
Li	Be												B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		Og	
		*1	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		*2	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

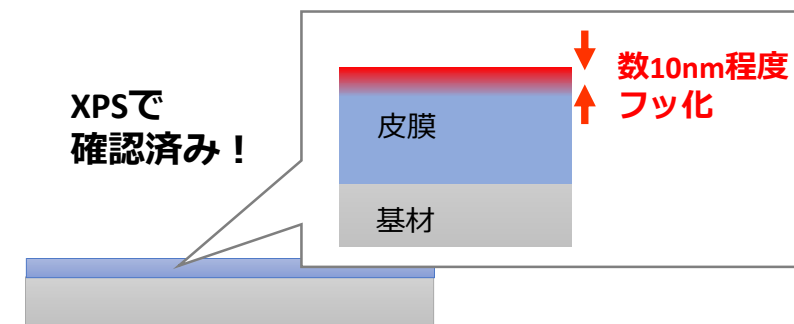
Y元素のK吸収端の測定が可能。

目的およびサンプル性状に応じて、「透過法」「転換電子収量法」「蛍光収量法」から、適する手法を選択する。
今回は「透過法」で粉末サンプルを測定し、「転換電子収量法」で基材付き皮膜を測定した。



	透過法	転換電子収量法	蛍光収量法
検出対象	透過X線	光電子	特性X線 (蛍光X線)
検出面積	0.5 × 0.5 mm ²	0.5 × 3 mm ²	0.5 × 3 mm ²
検出深さ	0.5mm	~100nm	~数10μm

曝露サンプルの表層イメージ



粉末サンプル → ペレット調整

参照試料	皮膜 粉碎粉
Y_2O_3 (皮膜の原料)	Y_2O_3 -APS
YF_3	Y_2O_3 -SPS
YOF	
$Y_5O_4F_7$	



APS・・・大気プラズマ溶射
 SPS・・・サスペンションプラズマ溶射

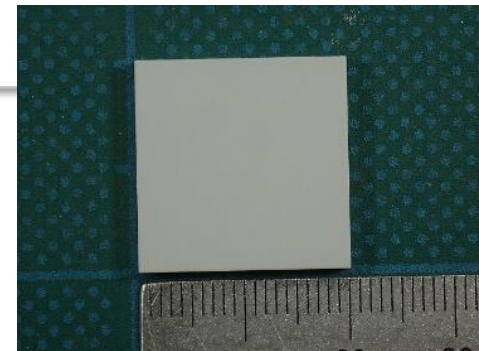
(原料粉末サイズ 大)
 (原料粉末サイズ 小)

皮膜サンプル (基材付き)

曝露前	曝露後
Y_2O_3 -APS	Y_2O_3 -APS
Y_2O_3 -SPS	Y_2O_3 -SPS

ハロゲン系混合ガス曝露によって製品を模擬したサンプルを作製

* 曝露前後のサンプルは同一個体ではなくそれぞれを準備し測定した。
 「曝露なし」を「曝露前」、「曝露あり」を「曝露後」と称する。

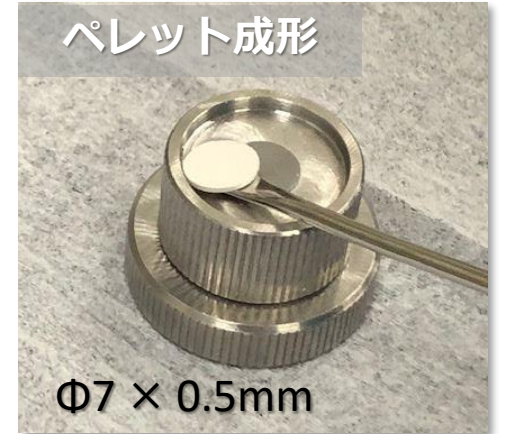


ペレット作製 (透過法向け)

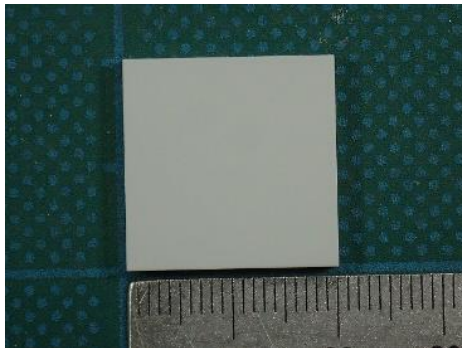
* あいちSRの「試料準備室」にて作業



x線を均一に透過させるため混合



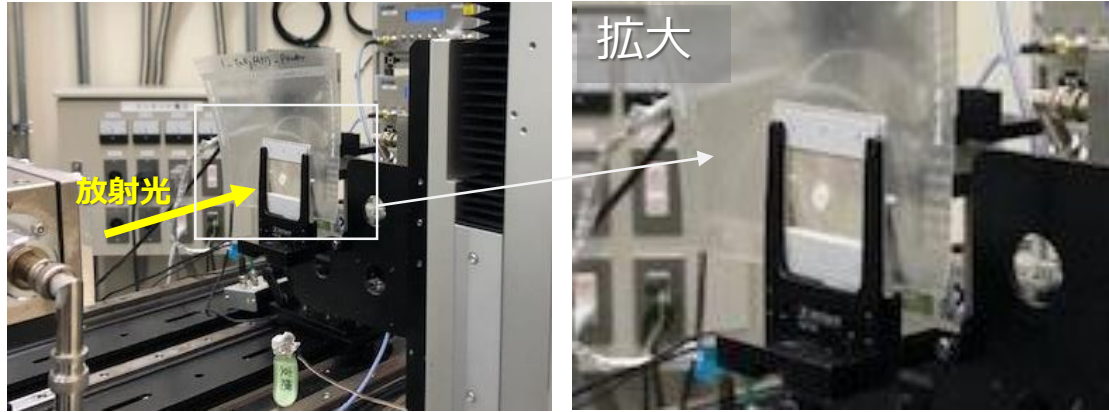
基材付き皮膜 (転換電子収量法向け)



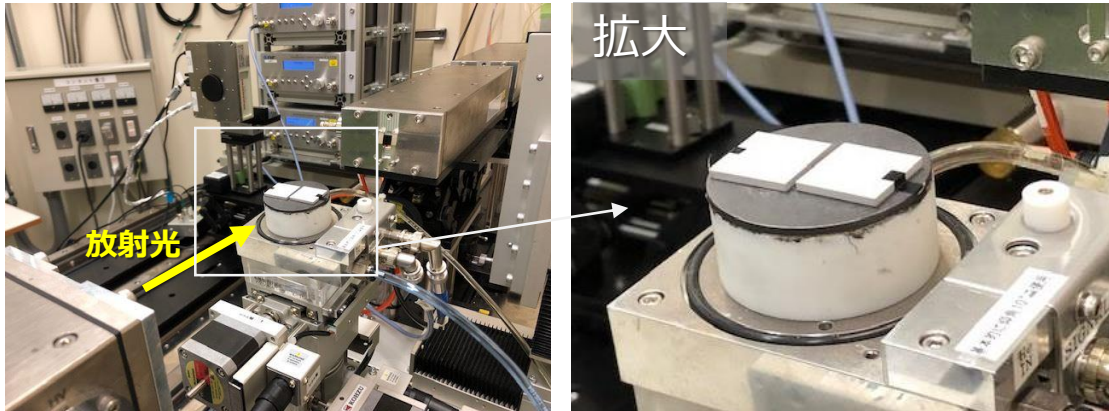
膜厚 : 0.1 mm
基材 : 20×20×2t mm

そのまま測定可能
試料調整なし

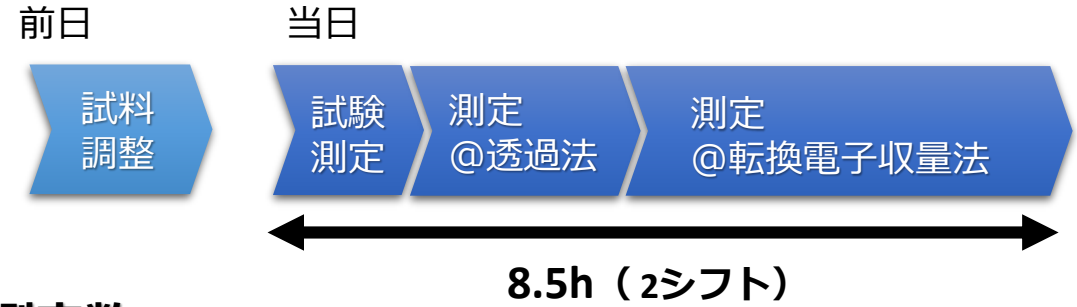
透過法



転換電子収量法



測定手順



測定数

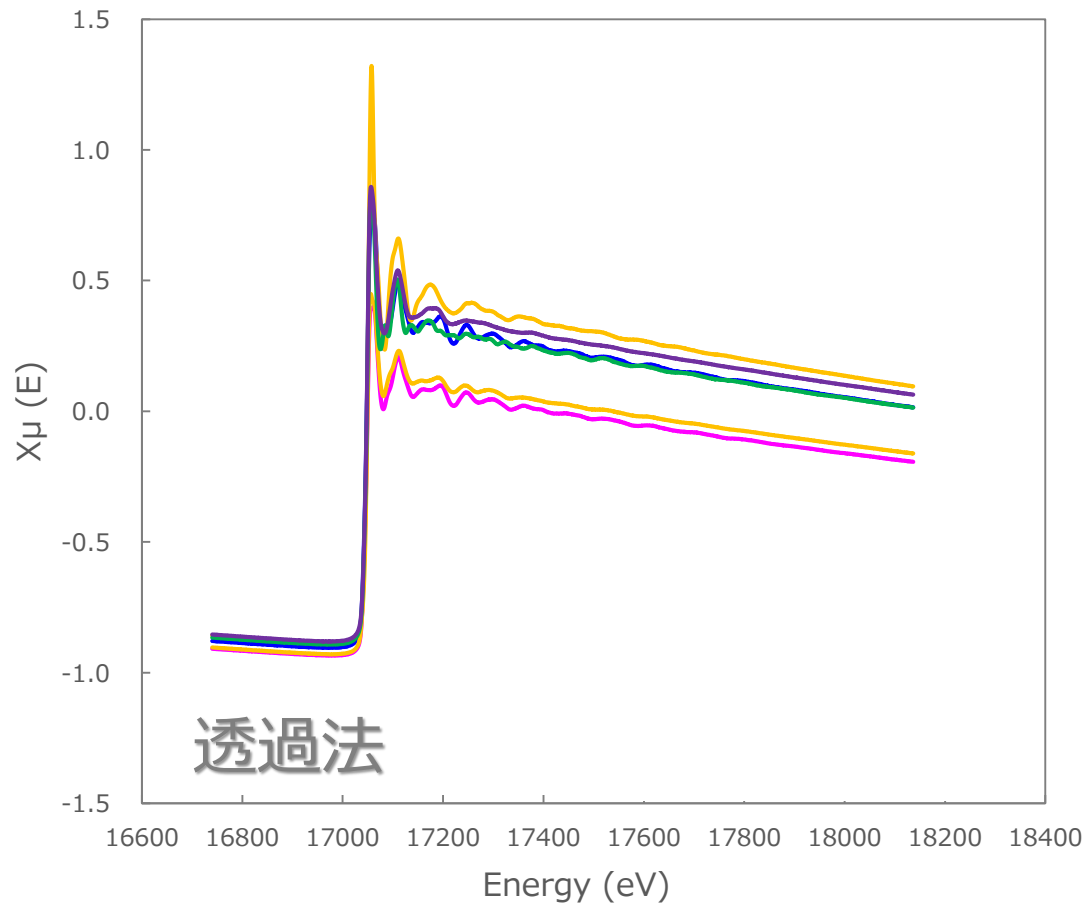
	測定数
透過法	13
転換電子収量法	32
合計	45

試料の載せ方、測定 of 優先順位など、あらかじめ手順を整理
 → 極めて効率良く測定を進められた

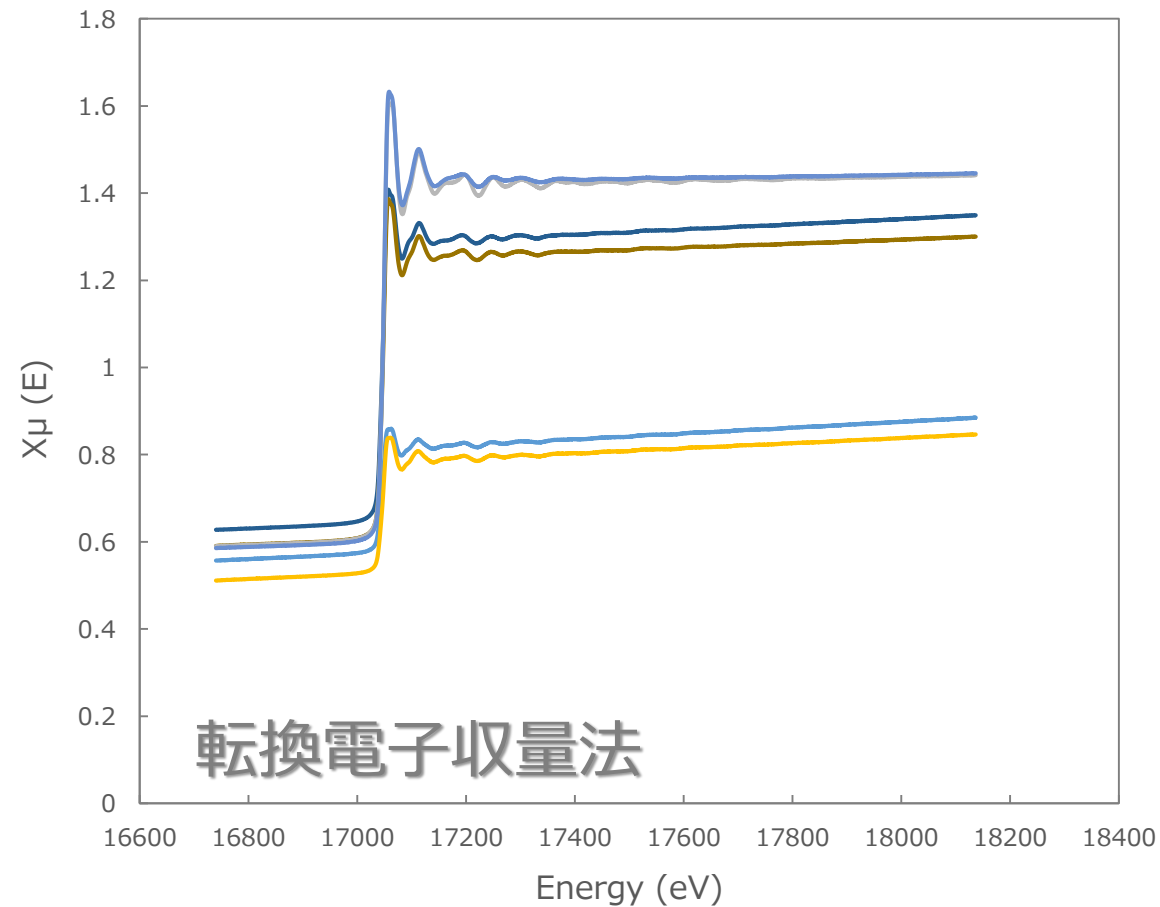
測定結果 (XAFSスペクトル) ;

「透過法」および「転換電子収量法」の測定結果を以下に示す。

XAFSスペクトル

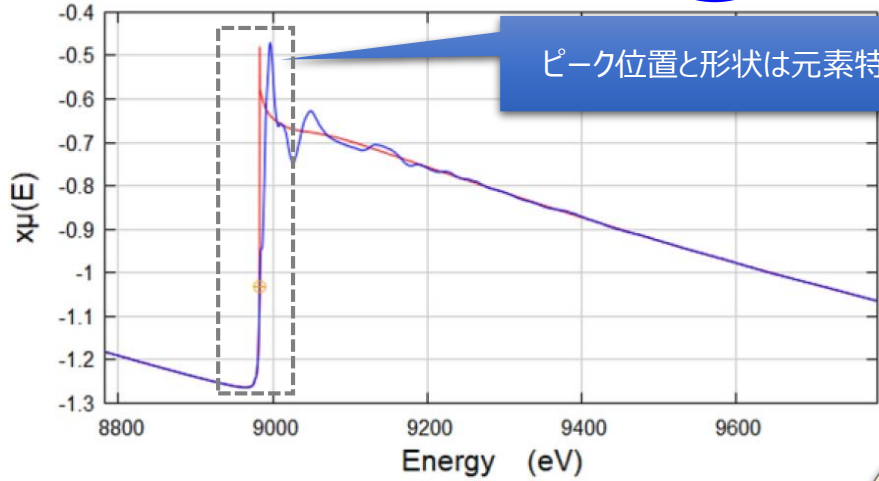


XAFSスペクトル

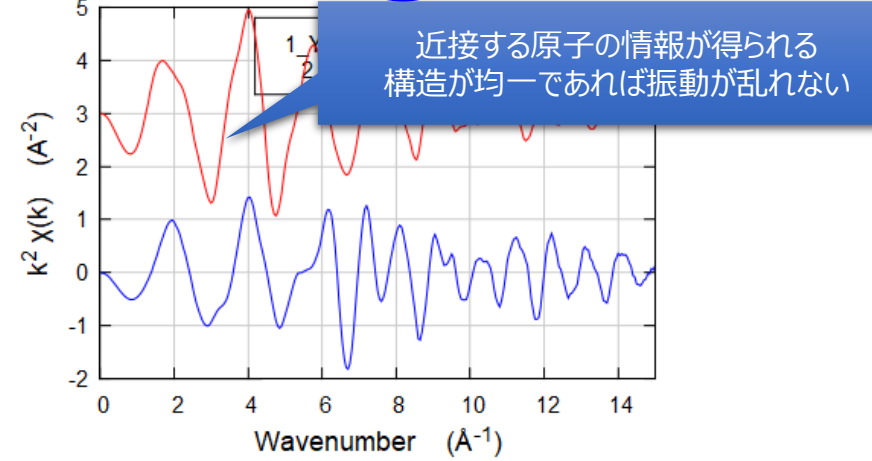


透過法、転換電子収量法、すべてのサンプルでXAFSスペクトルを得ることができた。

解析① XANES領域 (XAFSスペクトル) 済



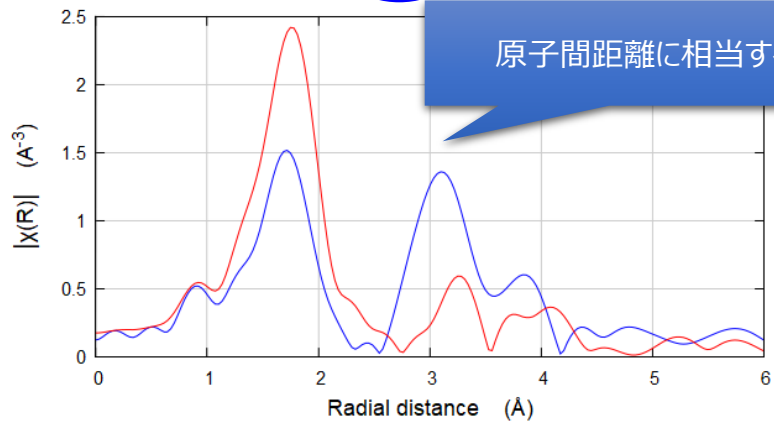
解析② EXAFS振動 済



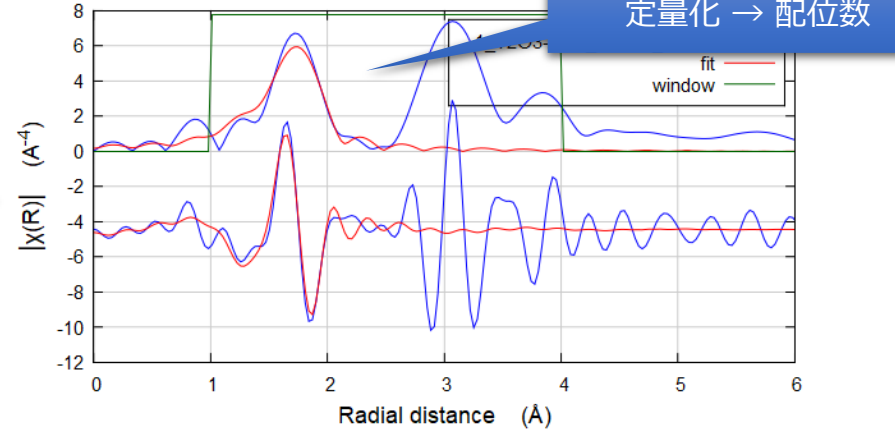
規格化

フーリエ変換

解析③ 動径分布関数 済



解析④ フィッティング

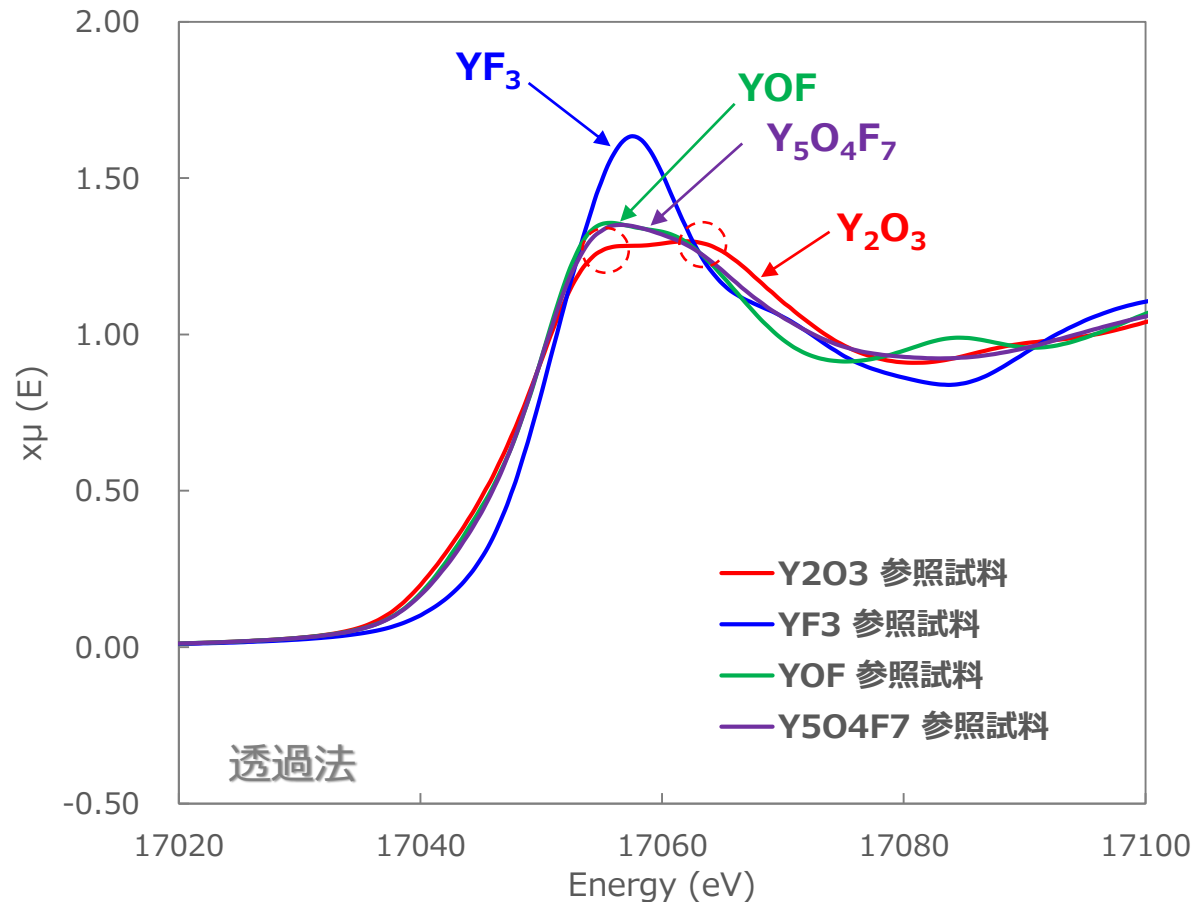


+ 既知データ

解析① XANES (参照試料) ;

参照試料のXANES領域スペクトルを以下に示す。

XANES (参照試料)



吸収端の立ち上がりは低エネルギー側にシフト。
ピークが2つ連なっているような形状であった。



吸収端の立ち上がりは高エネルギー側にシフト。
ピークは1つであった。

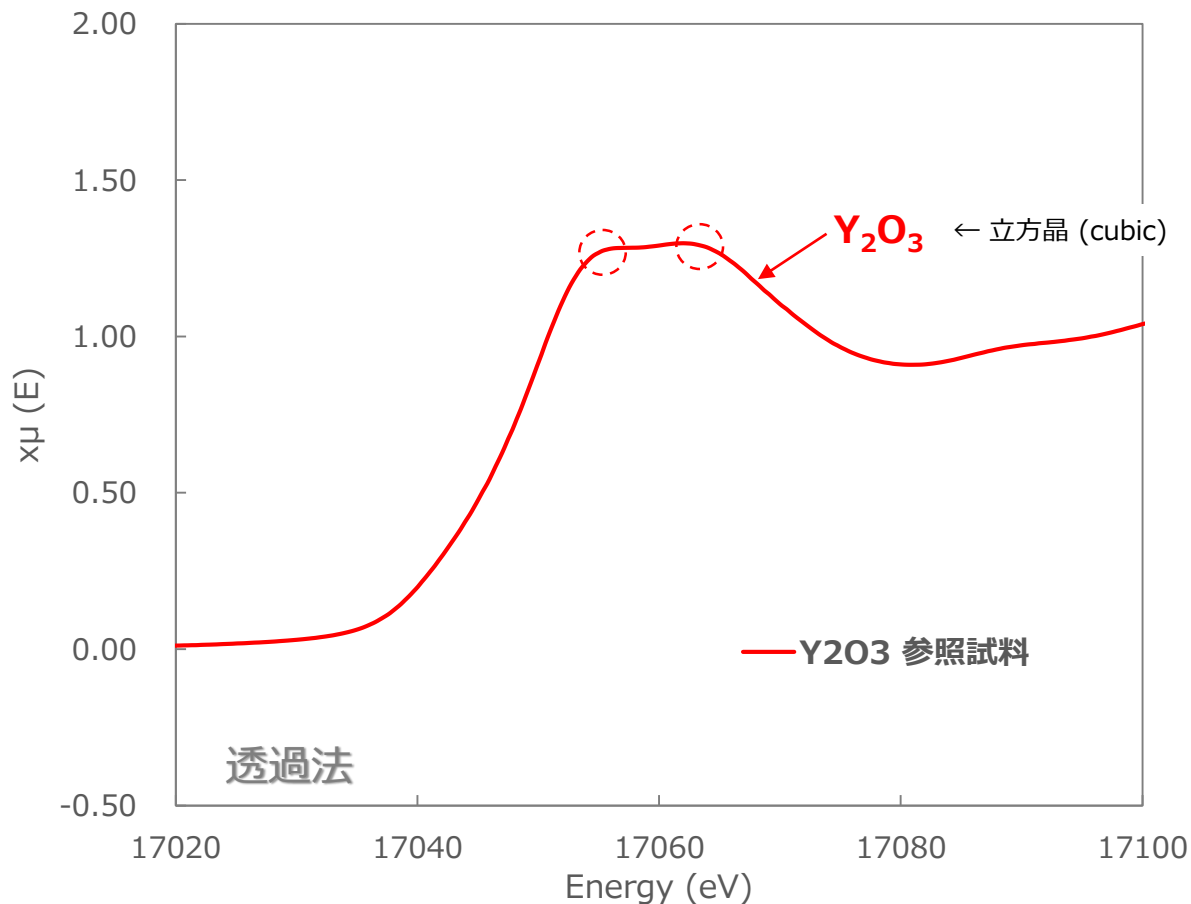
YOFと $Y_5O_4F_7$ は、 Y_2O_3 と YF_3 の
あいだに位置していた

材質によって異なるピーク形状を示しており、化合物による傾向が確認できた。

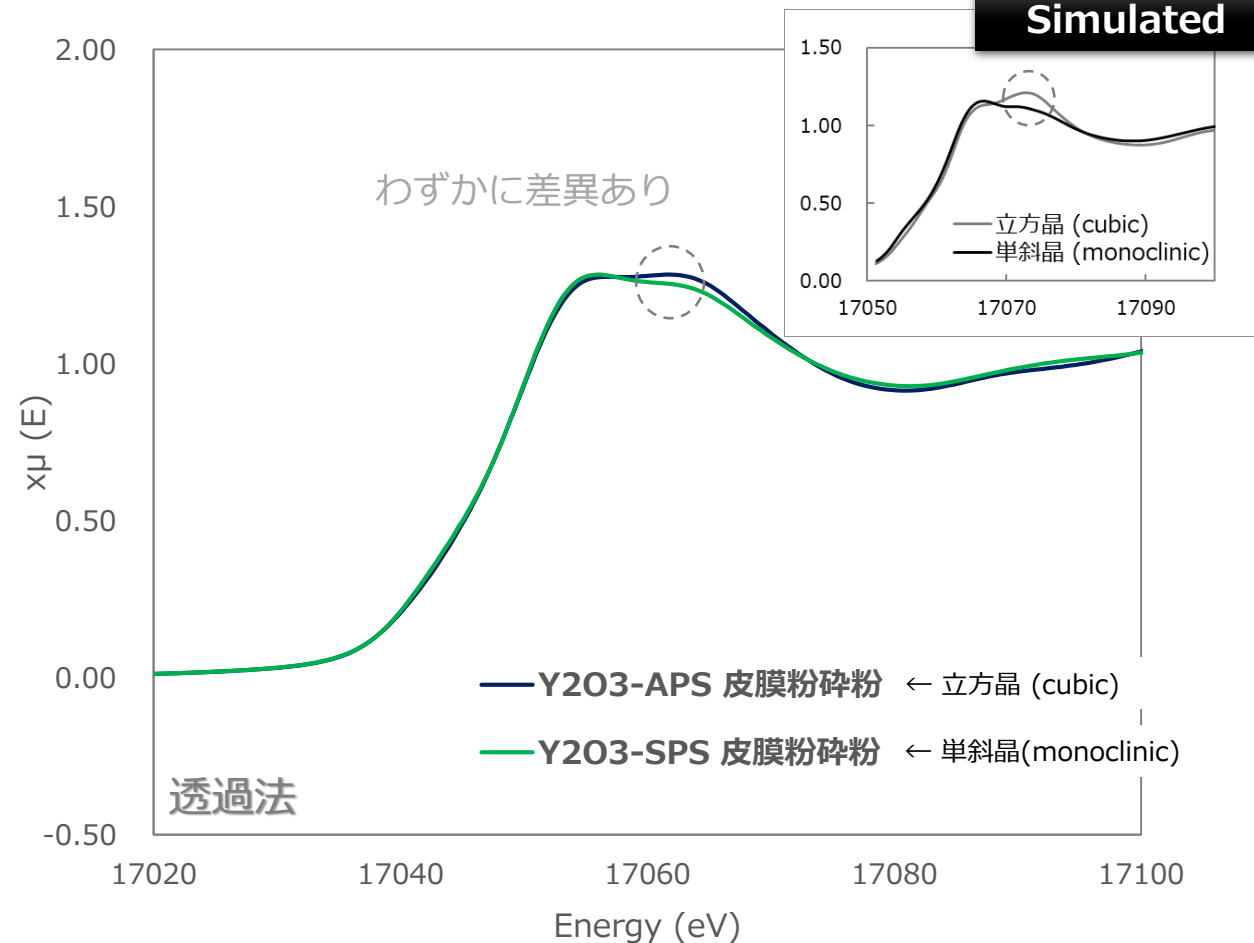
解析① XANES (参照試料と溶射皮膜) ;

参照試料と溶射皮膜のXANES領域スペクトルを以下に示す。

XANES (参照試料)



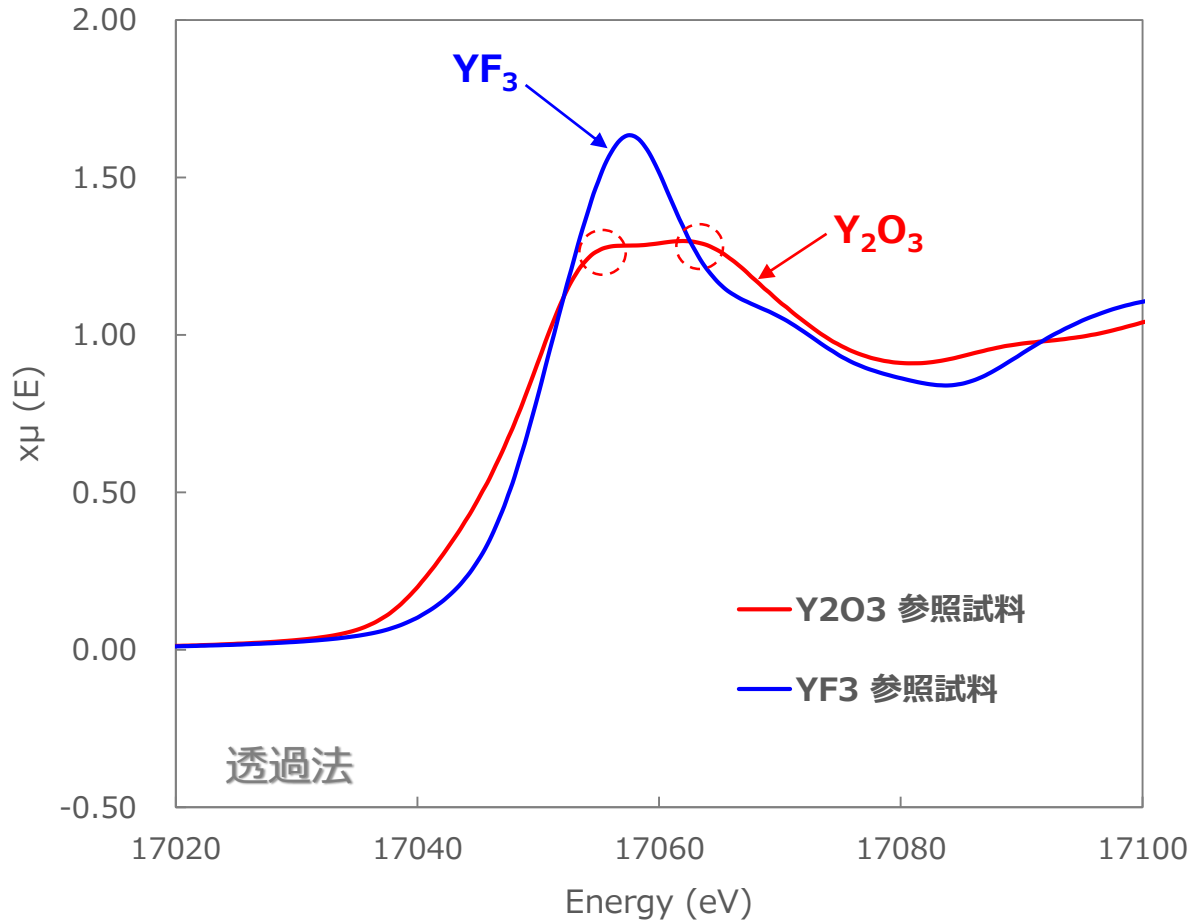
XANES (溶射皮膜)



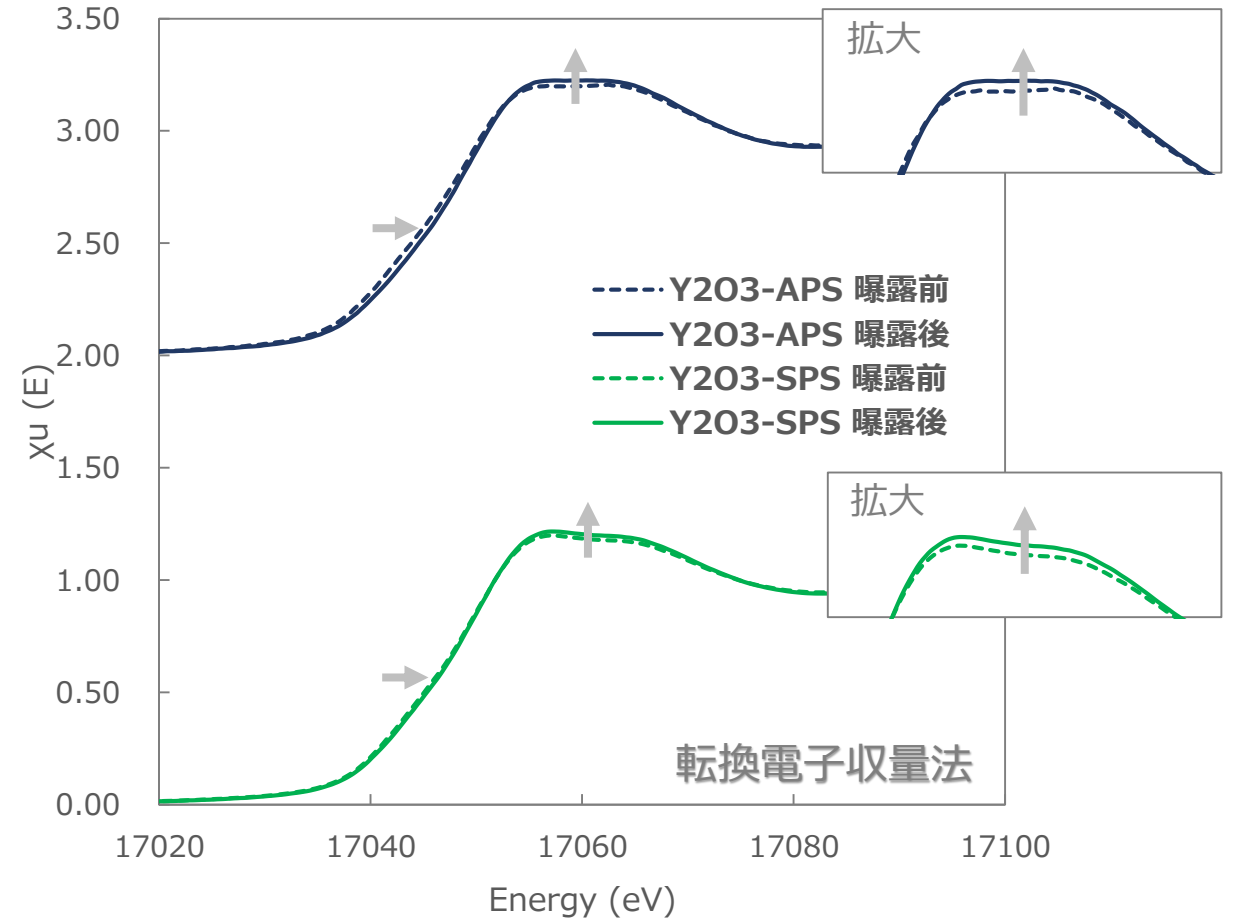
**APS, SPS ともにピーク形状は参照試料と同等の形状であった。
APS は立方晶に近く、SPS は単斜晶に近いことが確認できた。**

解析① XANES (プラズマガス曝露 前後) ;

XANES (参照試料)



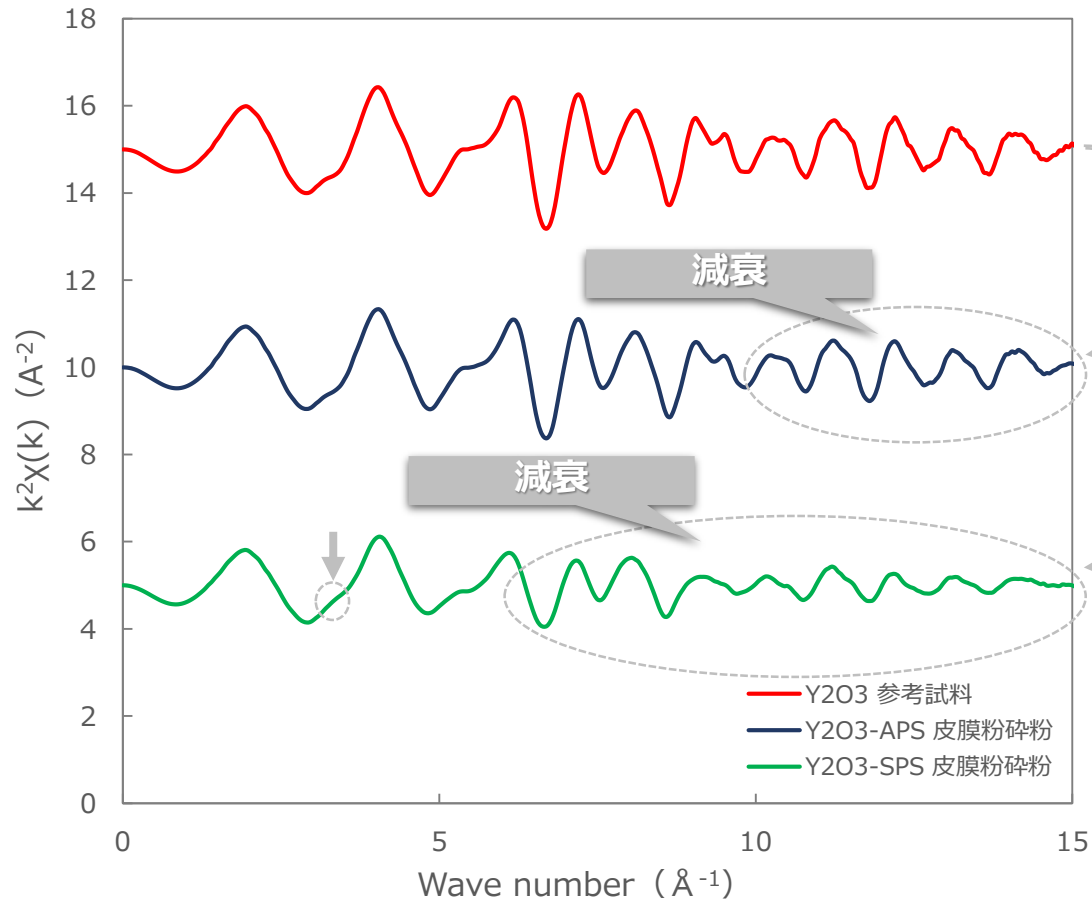
XANES (溶射皮膜 曝露前後)



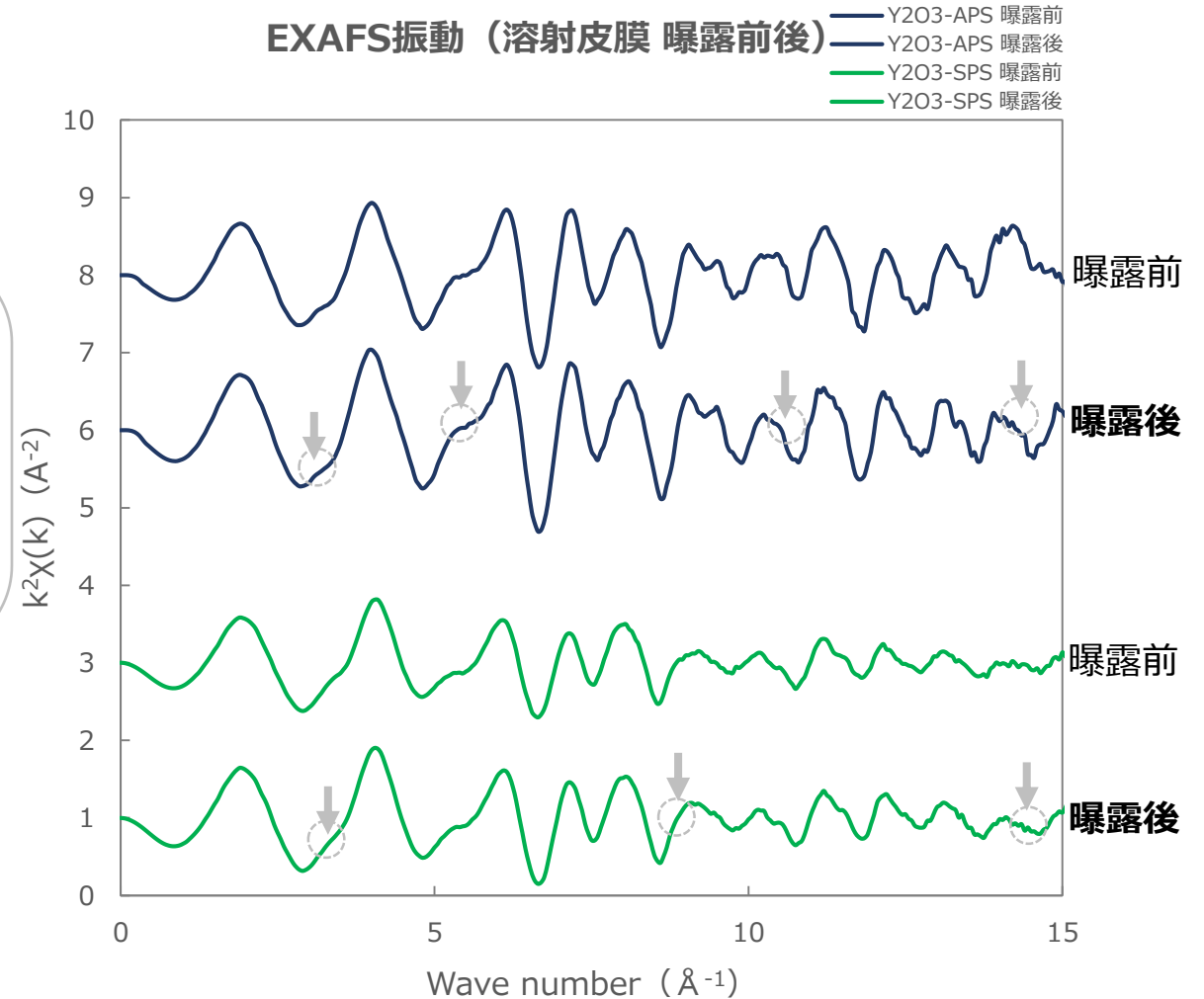
APS, SPS とともにガス曝露前後でわずかながら差異が確認できた。

解析② EXAFS振動 (参照試料と溶射皮膜) ;

EXAFS振動 (参照試料)



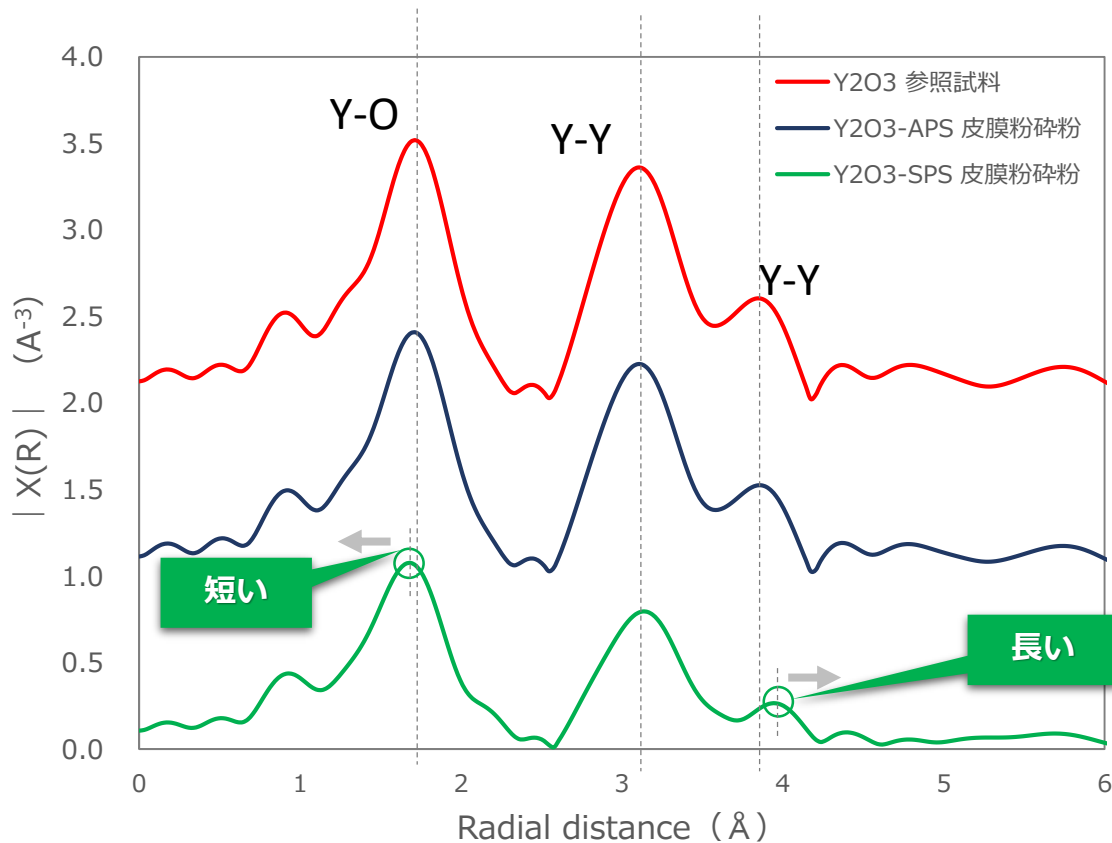
EXAFS振動 (溶射皮膜 曝露前後)



参考試料と比較して溶射皮膜は波が減衰していく様子が確認できた。
APS,SPS とともに曝露後に波形がなだらかに変化している箇所が確認できた。

解析③ 動径分布関数（参照試料と溶射皮膜）；

動径分布関数（参照試料と溶射皮膜）



$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-APS}$

参照試料比とほぼ同じ。

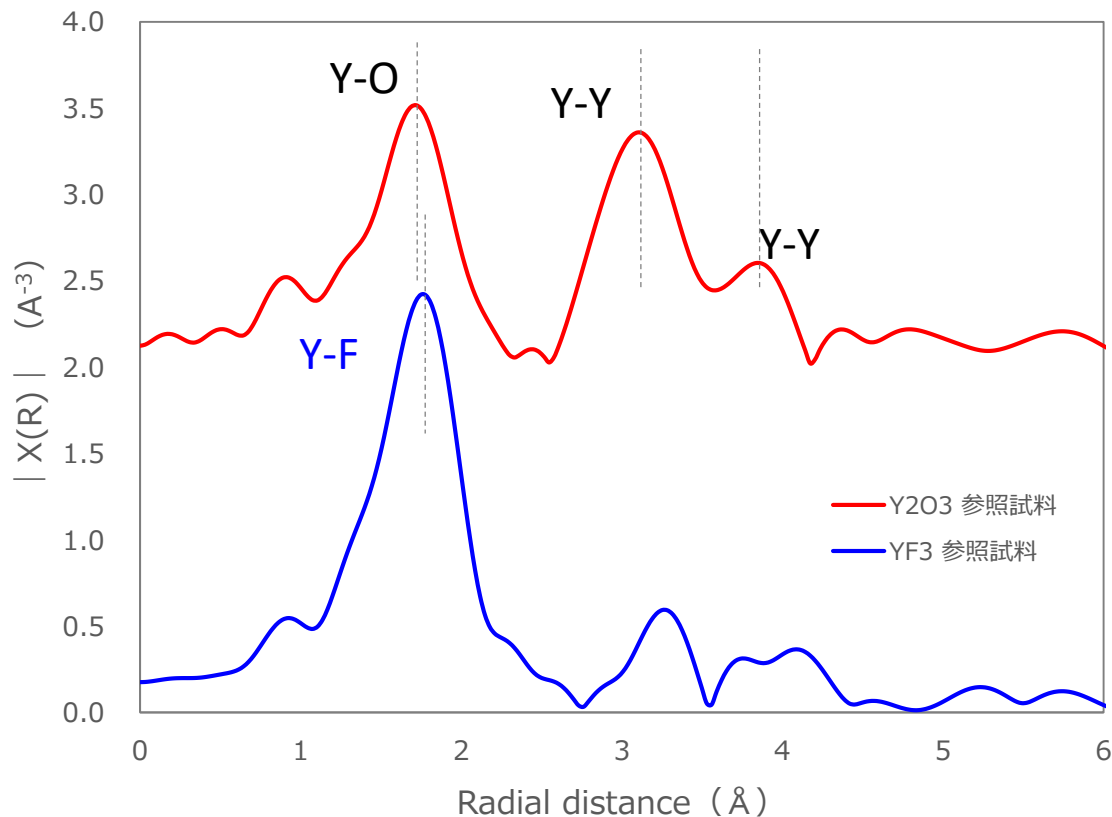
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SPS}$

Y-O 結合（第1ピーク）が短い。（参照試料比）
Y-Y 結合（第3ピーク）が長い。（参照試料比）

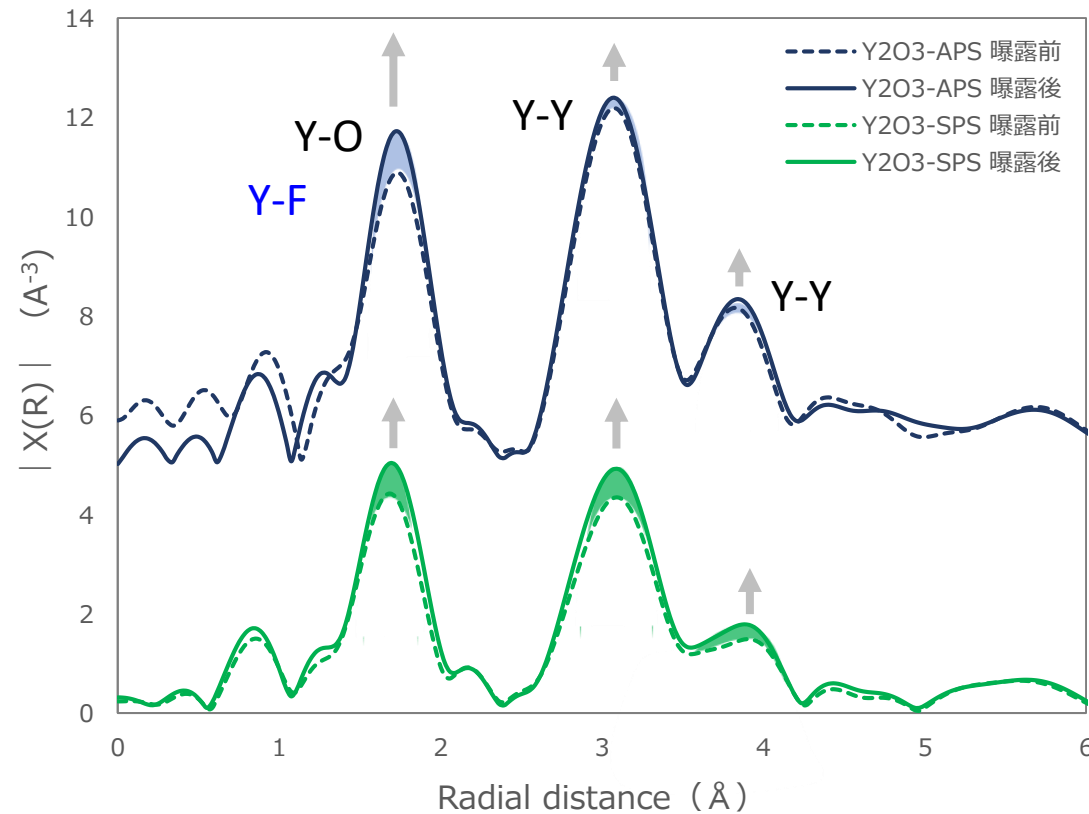
参考試料 と APS皮膜 に大きな差異はみられなかった。
SPS皮膜 は、第1・第3ピーク位置にシフトが生じていた。

解析③ 動径分布関数 (参照試料と溶射皮膜) ;

動径分布関数 (参照試料)



動径分布関数 (溶射皮膜 曝露前後)



APS の第1ピークの曝露前後の変化が大きく、
曝露後は Y-O 結合 に加え Y-F 結合 を含むことが推察される。

溶射皮膜および原料粉末についてイットリウム元素をターゲットとして硬X線XAFS測定を試みたところ、すべてのサンプルにおいて良好なXAFSスペクトルを得ることができた。

解析① XANES領域

- フッ化物と酸化物でピーク形状に特徴がみられることを確認した。
- APS, SPS皮膜ともに曝露によるフッ化影響が確認された。

解析② EXAFS振動

- 参照試料と比較して溶射皮膜は振動の減衰がみられ構造の乱れを示唆する結果が得られた。
- APS, SPS皮膜ともに曝露後に波形がなだらかに変化している箇所が認められ曝露による構造の乱れが推察された。

解析③ 動径分布関数

- APS皮膜で曝露前後の強度増大が確認され（第1ピーク）、フッ化影響の可能性が示唆された。

その他

- 放射光についての知識、XAFSの原理・測定手法・解析についての知識を得ることができた。

① 動径分布関数フィッティング

フィッティングによる Y-O 結合 と Y-F 結合 の定量化を行い、配位数を求める。

② 軟X線XAFS

フッ素（あるいは酸素）をターゲット元素として **軟X線XAFS測定** を試み、曝露前後の明確な差異を確認する。

③ 硬X線XAFS測定（追加）

プラズマガス曝露条件を変えてサンプル作製し影響について調査をする。
(ガス種、ガス量、曝露時間 等)

1. 会社紹介
2. 背景・目的
3. 事前検討
4. 放射光による分析
5. 謝辞

本研修への参加にあたり、 ご協力くださった方々へ深く感謝申し上げます。

あいちシンクロトロン光センター

産業利用アドバイザー	砥綿	真一	様
産業利用コーディネーター	永見	哲夫	様
	塚田	千恵	様
BL11S2	須田	耕平	様
	加藤	弘泰	様
名古屋大学	田淵	雅夫	教授

宮城県産業技術総合センター

自動車産業支援部	内海	宏和	様
材料開発分析技術部	曾根	宏	様
	伊藤	桂介	様

ご清聴ありがとうございました。



本資料取扱い上の注意

本資料には重要な機密情報が含まれています。当社の書面による承諾なしに複写および関係者以外への開示は出来ません。

トーカロ株式会社

We are believing that Tocalo is the only one coating supplier which can provide it with the newest technology.