SEMI F60-0306
不動態化した 316L ステンレス・スチール部品の接ガス表面の組成を ESCA により評価する試験方法

免責事項:この SEMI スタンダードは，投票により作成された英語版が正式なものであり，日本語版は日本の利用者各位の便宜のために作成したものです。万が一英語と日本語とに差異がある場合には英語版記載内容が優先されます。

本スタンダードは，global Gases Committee で技術的に承認されている。現版は 2005 年 11 月 29 日，global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2006 年 2 月に www.semi.org で，そして 2006 年 3 月に CD-ROM で入手可能となる。初版は 2001 年 3 月発行。

注意： 本文書は 2006 年，全面改訂された。

1 目的

1.1 本書の目的は，高純度ガス分配システムへの組み込みを念頭においた不動態化 316L ステンレス・スチール部品の試験方法を規定することである。この試験方法を適用すると，本認定試験を受けることにより組み込まれる部品間で比較可能な結果を生むことが期待される。

1.2 本書は不動態化の効果の指標として，ステンレス・スチール管，継手，バルブ他の部品の内面を試験して，その表面組成および化学的性質を測定する方法を規定する。

1.3 本方法の目的は，計器のパラメータおよび条件の一般的な組み合わせを説明し，クロムを含有する酸化層内の，重要な表面化学性質に対する正確で再現性のある測定を達成することである。

2 範囲

2.1 本書は，管，継手，バルブ他の部品のクロムを含有するステンレス・スチール製品の「納入状態」における表面組成および化学的性質の特性を示す試験方法を説明する。この手順では，X 線光電子分光法（XPS）とも呼ばれる ESCA による，全 Cr/Fe 比率，CrOX/FeOX 酸化物種の比率，および表面元素組成の測定を使用する。

2.2 本書はまた，製品の納入状態の表面から酸化層を通してベースメタルにいたる Cr，Fe，Ni，O，C の組成に対する ESCA による深さプロファイルの測定方法についても記述する。深さプロファイル測定では，不動態化プロセスにより変化した表面層の全域について，酸化物の厚みと相対的組成が評価される。

注意： このスタンダードはその使用に関連したすべての安全問題を取り扱うことを意図していない。このスタンダードの使用者は，その責任において，適切な安全および健康上実施すべき事柄を確立し，また使用前に法規制やその他の制限への適用性を判断するものである。

3 制限

3.1 本試験方法は，計器と技術を熟知している ESCA 分析者に使用されることを意図している。ESCA 機器は，メーカーの仕様に基づいて較正および保守されていなければならない。本試験方法は，特定ブランドまたはモデルの表面分析装置の使用を排除するものではない。ほとんどの試験方法が特定の計測器を使って開発されているが，本試験方法は大部分の表面分析計測器に適用することが可能である。

3.2 分析の深さと表面汚染が，本試験方法の結果に影響する。それについては，付属書で議論している。また，表面粗さ，表面の非平面性，化学物質種の違いによるスパッタリング率の差も，本試験方法の測定の不確かさの原因となる。

4 参照スタンダードおよび文書

4.1 *SEMI スタンダード*

SEMI F19 — Specification for the Surface Condition of the Wetted Surfaces of Stainless Steel Components

注:SEMI による書面での了承なき場合は，本書の全部もしくは一部の転載を禁じる。
©Semiconductor Equipment and Materials International (http://www.semi.org/)
©SEMI ジャパン 〒102－0074 東京都千代田区九段南 4－7－15

SUPERSEDED

AVA Documents
Document Sharing Hub

Full document details: SEMI F60-0306 (Japanese)

4.2 *ASTM Standards* [1]

A276 — Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes.

A751 — Standard Test Methods, Practices, and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products.

E673 — Standard Terminology Relating to Surface Analysis.

E902 — Standard Practice for Checking the Operating Characteristics of X-ray Photoelectron Spectrometers.

E1078 — Standard Guide for Specimen Handling in Auger Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy.

4.3 *NIST Standard*[2]

SRD20 — NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.

4.4 Physical Electronics[3]

Moulder, et al. — Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.

注意： 別途指示のない場合，引用されたすべての文書は最新の出版バージョンである。

5 用語

5.1 *頭字語および略語*

5.1.1 *Cr/Fe (Ratio of the total Chromium to total Iron in the passive oxide layer)* — 不動態酸化物層内の全クロム量と全鉄量の比

5.1.2 *CrOX/FeOX (Ratio of the Chromium Oxide to Iron Oxide in the passive oxide layer)* — 不動態酸化物層内のクロム酸化物と鉄酸化物の比

5.1.3 *ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)* — 化学分析用電子分光法

5.1.4 *eV (Electron Volts)* — 電子ボルト

5.1.5 *FWHM (Full Width at Half Maximum)* — 半価幅

5.1.6 *SPC (Statistical Process Control)* — 統計的工程管理

5.1.7 *TOA (Take-off angle)* — 取り込み角

5.1.8 *XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)* — X 線光電子分光法，ESCA の別称

5.2 *定義*

5.2.1 *クロム・リッチ層厚み (chromium enriched layer thickness)* — 酸化物不動態層内でクロム濃度が鉄濃度より高い範囲の深さであり，表面においてクロム濃度が鉄濃度より高い場合，深さプロファイル分析によって，表面からクロム濃度が鉄濃度と等しくなる点までの深さとして求められる。鉄リッチ層がある場合，クロム・リッチ層厚みは，最大値から減少していくクロム濃度が最大（バルク）値まで増加していく鉄濃度と交差する位置の深さから鉄リッチ層厚みを引いた値である。（図 1 参照）

5.2.2 *Cr/Fe 比*

5.2.2.1 *全 Cr/Fe 比 (total Cr/Fe Ratio)* — 納入状態表面の高分解能データに基づき，各元素の全種（元素状態および酸化物）のピーク面積から計算された比。

5.2.2.2 *最大 Cr/Fe 比 (max Cr/Fe Ratio)* — クロム濃度プロファイルと鉄濃度プロファイルの比の最大値として，深さプロファイル分析に基づく計算と検査によって求められる。

[1] American Society for Testing and Materials, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, USA. Telephone: 610.832.9585, Fax: 610.832.9555, Website: www.astm.org

[2] National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460, USA. Telephone: 301.975.6478., Website: www.nist.gov

[3] Physical Electronics, 18725 Lake Drive East, Chanhassen, MN 55317, Telephone: 952-828-6200 Fax: 952-828-6176, Website: www.phi.com

SUPERSEDED

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: SEMI F60-0306 (Japanese)

5.2.2.3 *10 オングストロームの位置における Cr/Fe 比（Cr/Fe Ratio at 10 Angstroms）* — 深さプロファイル分析に基づき，初期表面から 10 オングストロームの位置で測定されたクロム濃度と鉄濃度の比。

5.2.3 *CrOX/FeOX 比（CrOX/FeOX Ratio）* — 納入状態の表面の高分解能データに基づき，各元素の酸化物種のみのピーク面積から計算された比。

5.2.4 *深さプロファイル分析（depth profile analysis）* — イオン・スパッタリングによる連続した原子層の除去とともに表面分析によって求められた深さの関数である元素の原子濃度。

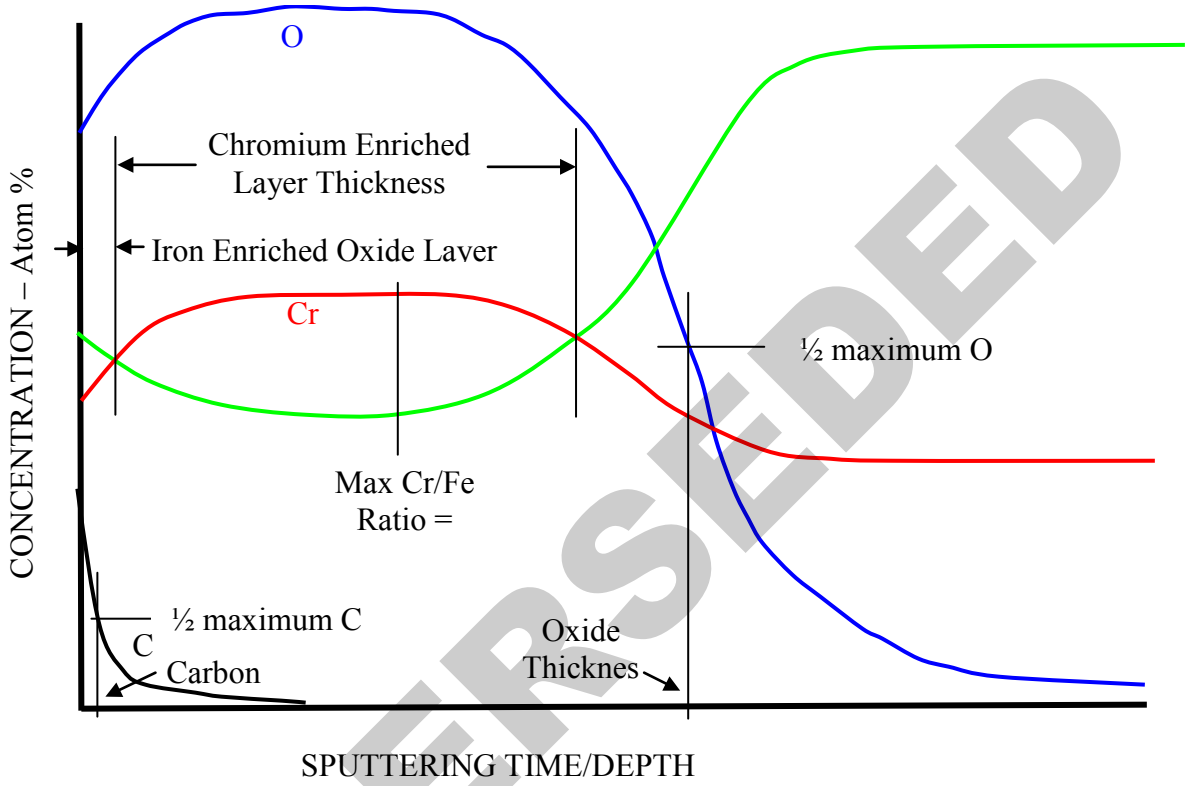

Diagram of Depth Profile Analysis of Stainless Steel Illustrating Definitions

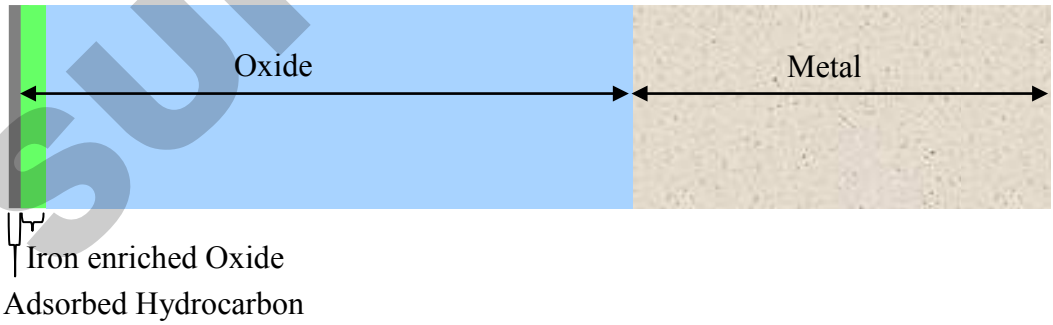

Illustration of Surface Layers on Stainless Steel Corresponding to the Depth Profile

図 1
ステンレス鋼の表面層に対する深さプロファイル分析の図

SUPERSEDED

F60-0306
Documents
Document Sharing Hub
Full document details: SEMI F60-0306 (Japanese)

5.2.5 *鉄リッチ酸化物層厚み (iron enriched oxide layer thickness)* — 不動態酸化物層の深さプロファイル分析において，鉄濃度がクロム濃度より高い範囲の初期表面からの深さ。*分離鉄酸化物層 (Detached Iron Oxide layer)*とも呼ばれることがある。(図 1 参照)

5.2.6 *酸化物厚み (oxide thickness)* — 表面の不動態酸化物層の厚み。一般に，深さプロファイル分析に基づき，酸素濃度が最大値の 1/2 まで減少する位置のスパッター深さとして求められる。(図 1 参照)

5.2.7 *不動態化 (passivation)* — 耐腐食性表面被膜の強化を目的とする，酸化液を用いたステンレス鋼表面の化学処理。

5.2.8 *不動態酸化物層 (passive oxide layer)* — 不動態化処理によって得られる表面に密着したクロム・リッチ酸化物を表面被膜であり，これによりステンレス鋼の耐腐食性が向上する。

5.2.9 *サンプリング容積 (sampling volume)* — 光電子を検出する容積。電子分析器の X 線スポットサイズおよび／またはレンズと絞りのシステムが横軸方向寸法を決定する。光電子の平均自由行程の3倍の長さが最大深さの感度であると考えられる。サンプリング容積は，サンプル材料および TOA に依存する。また，分析器の受光角が深さ情報の分布に影響する。

5.2.10 *スパッタリング (sputtering)* — イオンを衝突させることによって連続する原子層を表面から除去すること。

5.2.11 *取り込み角 (take-off angle (TOA))* — 受光レンズとサンプル面との角度

5.2.12 *接ガス表面 (wetted surface)* — 半導体製造プロセスで用いられる含有ガスや液体に接触しているコンポーネントの表面。

6 方法の要約

6.1 *データ収集*

6.1.1 元素サーベイを行ない，「納入状態」の接ガス表面の元素組成を計算する。

6.1.2 「納入状態」の接ガス表面におけるクロムと鉄の領域を高分解能で求める。このデータから全 Cr/Fe 比および CrOX/FeOX 比を計算する。

6.1.3 炭素，酸素，クロム，鉄，およびニッケルの相対存在量を測定するため，組成の深さプロファイルを調べる。必用に応じて測定元素を追加してもよい(すなわち，モリブデン，シリコンおよび窒素)。微量元素をこのプロファイルに含める場合，計器のパラメータを 1 アトミック・パーセント(at %)より良好な検出限界となるように選択する。

6.2 *報告* — 下記からなるデータを準備する。

6.2.1 最低 0 ～ 1100 eV の範囲のサーベイ(ワイド)スペクトラム。

6.2.2 納入状態表面の高分解能の Cr ($2p_{3/2}$)および Fe ($2p_{3/2}$) スペクトラム。

6.2.3 C, O, Cr, Fe, Ni を含んだ組成の深さプロファイルをスパッタリング時間の関数としてプロットしたグラフ。

7 考えられる干渉

7.1 *Mo (3d)および S (2s)* — 硫黄の定量に S (2p)を使う。モリブデンは二重項となっており，量は過大評価されることがある。

7.2 *Fe ($2p_{3/2}$)および Ni オージェ効果* — 無視する。

7.3 *Mo (3p) および N (1s)* — 窒素の正確な定量性は，窒素とモリブデン両方の化学状態に依存する。窒素はサーベイスキャンによる定量では過大評価される場合がある。

SUPERSEDED

Documents
Document Sharing Hub
Full document details: SEMI F60-0306 (Japanese)

8 装置

8.1 *装置(Instrumentation)* — 約1mm 以下の分析領域を限定でき，1 アトミック・パーセント以上の低レベル汚染検出を行なうのに十分なカウント・レートをもつ ESCA 装置。清浄な Au（$4f_{7/2}$）に対して，最低，毎分 100,000 カウントのカウント・レートが，十分な感度を表すはずである。

8.2 計器は，1 eV の FWHM Au（$4f_{7/2}$）あるいはそれ以上（すなわち＜1eV）のピーク分解能を備えて，クロムと鉄の金属および酸化物形態の種別識別を確実に行なえることが望ましい。

8.3 計器の取り込み角（TOA）が可変である設計であれば，その幾何学的形状が約 35 度の TOA に設定されていることが望ましい。これと大きく異なる幾何形状の計器または磁場型電子集光レンズを備えた計器は，異なったサンプリング容積からの分析を提供することがある。サンプル面および TOA に関する入射 X 線照射角を記録しておくこと。

8.4 データ整理ソフトウェアは，繰り返しシャーリーバックグラウンドを選択する機能をもっていなければならない。

9 試薬および材料

9.1 *計器較正材料(Instrument Calibration Materials)* — 計器製造業者の推奨案または ASTM E902 を参照。

9.2 *統計的プロセスコントロール材料(Statistical Process Control Material)* — ASTM A276 のガイドライン内の組成範囲をもつ公称 316L 材料。バルク材の組成は，ASTM A751 に準拠する方法で決定するのが望ましい。

10 安全注意事項

10.1 本試験方法では，高電圧，真空および X 線を発生する装置の使用に関する安全配慮事項に注意を払っていない。この方法では，ESCA 分析を行なう者が計測方法および関連安全注意事項の知識を十分もっているものと想定する。

11 試験試料

11.1 試料は，特定 ESCA 計測器用にクリーンで，乾燥したハクソーまたは乾燥した低速バンドソーを使って，適当な寸法に切断されている必要がある。この試料作成に当たっては，測定表面に汚染をもたらすことを防止しなければならない。更に，試料を過度に加熱することを避けなければならない。すなわち，酸化物の成長および表面組成の変化を避けるため，表面温度は 50°C を超えてはならない。

11.2 試料の作製は，できればコンポーネント・メーカーが行なうのが望ましい。切断後，試料をメーカーの標準最終洗浄および包装手順に基づいて洗浄，包装する。

11.3 試料作製がメーカー以外の手で行なわれる場合，試料を脱イオン水で洗浄し，清浄な乾燥空気またはろ過した窒素で乾燥することがある。その試料を直ちに分析しない場合には，清浄な金属フォイルで包むか，クリーンルーム品質のナイロン袋で密封して包装すべきである。

11.4 試料作製がメーカー以外の手で行なわれる場合，そのことを報告書に説明しなければならず，また分析結果をそのメーカーの洗浄および包装手順品質を表すものとは解釈しないこと。このことについての注は，表面組成の結果を示すすべての表に記載しなければならない。

12 装置の準備

12.1 計器は，メーカーの推奨案に基づいて適切な性能を確保するために定期的に試験しなければならない。計器の真空度は，分析中 1.0E-7 torr 以上でなければならない。

13 較正および標準化

13.1 適切な計器の較正は最も正確かつ再現可能な結果を得るために必要であり，結果を別の研究所間で比較する場合には特にそうである。感度因子および結合エネルギーに対する計器較正は，計器メーカーの推奨案または ASTM E902 に規定されているような他の承認済み方法に従って行なわなければならない。

SUPERSEDED

F60-0306
Documents
Document Sharing Hub
Full document details: SEMI F60-0306 (Japanese)

13.2　84.0 eV の Au($4f_{7/2}$)と 932.6 eV の Cu($2p_{3/2}$)との間の結合エネルギーの差の測定は，分析器の直線性の較正方法として認められている。少なくとも 10 回の測定に基づく± 3σの値が± 0.25 eV 未満であれば許容される。

13.3　上述の一般的な ESCA 較正手順は，大抵の分析に適しており，表面化学性質に関して適度な精度の相対定量情報を与えてくれる。しかし，実用上最高精度の測定を行い，長期にわたって希望するレベルの再現性を保持するには，この試験方法に対して応用に特化した統計的プロセス・コントロール（SPC）を確立し，316L ステンレス・スチールに含まれるクロム，鉄，ニッケル，およびモリブデンに対して適切な感度係数を決定する必要がある。SPC 材料のバルク組成は，ASTM A276 に規定された 316L のクロム，鉄，ニッケル，およびモリブデン許容組成と変わらない含有量でなければならない。SPC のバルク組成は，ASTM A751 に準拠した方法で決定するのが望ましい。データの定量化のために確立した相対感度因子は，表面汚染および酸化動態層を除去するのに十分なスパッター清浄を行なった後で，定量値が 316L SPC スタンダードの公称組成を反映しているように決定する。相対精度±3σ を，次の許容誤差をもつ 10 回の SPC 測定値の最低値から入手する。

Cr	±10%
Fe	±10%
Ni	±25%
Mo	± 30%

ASTM A276-97 から引用すると，代表的な 316L 材料は wt%でみて次の組成範囲をしている。

Cr	16 ～ 18
Ni	10 ～ 14
Mo	2 ～ 3
C	＜ 0.03
Mn	＜ 2.0
P	＜ 0.045
S	＜ 0.03
Si	＜ 1.0
N	＜ 0.1
Fe	残り

ESCA データはアトミック・パーセントで報告されていることに注意すること。

13.4　SPC 表面洗浄のため確立したスパッター条件は，本スタンダードの ESCA 深さプロファイル測定用に確立したものと同一でなければならない。SPC 試料で 10 ナノメーター以上の最少のスパッタリング・エッチ洗浄が，表面汚染，酸化不動態層を除去し，平衡を確立するために推奨される。選択スパッタリングおよびその他のイオン・エッチングによる表面加工状態は，マトリクス材料とイオン銃の条件の関数であることに注意すること。

13.5　応用に特化した SPC の較正頻度は，316L スタンダードの公称組成に反映しているように，測定の再現性と精度記録を確立できるように設計されていることが望ましい。週一回の最小頻度，または本試験方法に基づいた測定を行なう直前に行なうことが望ましい。

13.6　スパッター・レート較正は，本試験方法に基づいて行なう ESCA プロファイル測定の前に行なうべきである。イオン・スパッター・レートの決定は，シリコン上の 100 ナノメーター以下の SiO_2 標準薄フィルムを使って行なうべきである。酸化物フィルムの厚み決定方法は，酸素濃度プロファイルに基づくべきである。酸化物－基板インタフェイスは，最初のスパッター・サイクルを無視して，酸素濃度を SiO_2 フィルム内の最大値の 1/2 まで減少する点として規定されるべきである。

13.7　イオン銃パラメータが変更されていなく，そのイオン銃性能が問題の期間にわたって安定していると文書化されている場合，一つのスパッター・レートを決定した後で，複数の試料を分析することが可能である。

14 手順

14.1　*納入状態表面分析（As-Received Surface Analysis）* ― 試料をメーカーの推奨に従って，超高真空表面分析手順に基づいた方法で取り付ける。この手法の中には ASTM-E1078 に詳述されているものがある。分析する領域を試料ホルダ表面に平行して取り付け，TOA がよくわかるようにする。

SUPERSEDED

Documents
Document Sharing Hub
Full document details: SEMI F60-0306 (Japanese)