

## SEMI F72-0309

### TEST METHOD FOR AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY (AES) EVALUATION OF OXIDE LAYER OF WETTED SURFACES OF PASSIVATED 316L STAINLESS STEEL COMPONENTS

### 不動態化処理した 316L ステンレス鋼部品の接ガス表面の酸化膜のオージェ電子分光法(AES)による評価テスト方法

**Notice:** This translation is a REFERENCE COPY ONLY. If differences should exist between the English version and a translation in any other language, the English version is the official and authoritative version.

**免責事項:** この SEMI スタンドは、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。

SEMI スタンド日本語翻訳版をご利用にあたっての注釈を本文の末尾に記載しております(「すべきである」「しなければならない」について等)。

本スタンドは、global Gases Committee で技術的に承認されている。現版は 2009 年 1 月 2 日、global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2009 年 2 月に [www.semi.org](http://www.semi.org) で、そして 2009 年 3 月に CD-ROM で入手可能となる。初版は 2002 年 11 月に発行された。

#### 1 目的

- 1.1 本書の目的は、高純度のガス配管システムに取り付けられる不動態化処理した 316L ステンレス鋼部品の表面成分を特定するテスト方法を定義することである。本テスト方法は、ステンレス鋼製の配管、継ぎ手、バルブ、その他の部品の接ガス表面に適用し、不動態化処理の有効性を測定することを目的とする。
- 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、バルブ他の部品の接ガス表面を試験して、その表面および表面近くの組成を測定する方法を規定する。
- 1.3 本方法の目的は、クロム富化した不動態酸化層内で再現性のよい測定値を得るため、装置の一般的なパラメータおよび測定条件を記述することである。

#### 2 範囲

2.1 本書では、ステンレス鋼表面のクロム富化した不動態酸化層の成分と厚さを特定し、配管、継ぎ手、バルブ、その他の部品の表面汚染を検出するためのテスト方法について記述する。この手順には、オージェ電子分光法(AES)による表面元素成分の検出と測定が関わる。この手順では、受け入れたままの表面から酸化膜層を貫通しベース金属にまで至る、クロム、鉄、ニッケル、酸素、炭素の深さ方向の成分プロファイルを求める方法についても記述する。本測定方法により、酸化層の厚さおよび不動態化処理された領域全体のクロム富化に関する情報が得られる。

**注意:** このスタン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 このテスト方法は、AES 分析装置および手法に精通した AES 分析技術者のための方法である。AES 分析装置は較正をおこない、装置製造者の仕様に適切に対応していなければならない。この方法は、特定のブランドや型式の表面分析装置を使用することを排除する意図はない。このテスト方法のほとんどは、特定の分析装置を使用して開発されたが、ほとんどのオージェ表面分析装置に適用できる。
- 3.2 元素成分の定量化は、ハンドブックに記載の相対元素感度係数によって実行される。これらの感度係数は、元素の化学的結合状態に起因する相違を考慮していないので、結合状態が不動態化した酸化層から合金へと変化する場合には正確ではない。さらに、定量化は分析装置およびその装置パラメータによって影響を受ける。これ

らの理由により、このテスト方法による結果は、分析装置や操作者が異なると、再現性が得られない可能性がある。この方法による結果を使用することは、測定プロセス開発および同じ出所から出てきた AES の履歴データベースとの比較に限定しなければならない。

3.3 本手法では分析部分の深さおよび表面の汚染が、このテスト方法の結果に影響する。これらについては、添付した付属書で説明する。表面粗さ、表面が平面でないこと、さまざまな化学種に対して異なるスパッタ速度もこのテスト方法における測定の不確実性の原因となる。

3.4 このテスト方法による結果は、半導体製造用高純度ガス配管システムにおけるステンレス鋼部品の性能に影響するかどうかは実証されていない。

## 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 Finish Surface Condition of the Wetted Surfaces of Electropolished 316L Stainless Steel Components

SEMI F60 — Test Method for ESCA Evaluation of Surface Composition of Wetted Surfaces of Passivated 316L Stainless Steel Components

### 4.2 ASTM スタンダード<sup>1</sup>

ASTM E673 — Standard Terminology Relating to Surface Analysis

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

ASTM E1127 — Standard Guide for Depth Profiling in Auger Electron 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版である。

## 5 用語

5.1 特に指定がない限り、用語は ASTM E 673 に従う。

### 5.2 略語と頭字語

5.2.1 AES (*Auger Electron Spectroscopy*) — オージェ電子分光法

5.2.2 Cr/Fe (*Ratio of the Chromium atomic concentration to Iron atomic concentration 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。

5.2.3 TOA (*Take-off angle*) — 取り込み角。

### 5.3 定義

5.3.1 カーボン厚み (*carbon thickness*) — 初期表面のカーボン厚みは、深さ組成プロファイル分析によって、カーボン濃度が最大値の半分まで減少した値でのスパッタエッチング深さとして求められる (図 1 参照)。

5.3.2 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原子濃度が鉄原子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、深さ組成プロファイル分析によって、初期表面からクロム原子濃度が鉄原子濃度と等しくなる点までの深さとして、鉄リッチ層がない場合、求められる。鉄リッチ層がある場合、その厚みを上記の値から引いてクロム・リッチ層の厚みを算出する (図 1 参照)。

5.3.3 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*) — 深さ組成プロファイルから求められる、初期表面から 10 オングストローム (1 nm) の位置でのクロム原子濃度と鉄原子濃度の比。

5.3.4 深さ組成分析 (*depth composition profile*) — イオンスパッタエッチ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 (SEMI F60 では深さプロファイル分析として定義されている)。

5.3.5 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組成プロファイルにおいて、鉄原子濃度がクロム原子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*) と呼ばれることがある (図 1 参照)。

<sup>1</sup> American Society for Testing and Materials, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, USA. Telephone: 610.832.9585; Fax: 610.832.9555; <http://www.astm.org>

- 5.3.6 **KLL オージェピーク (KLL Auger peaks)** — オージェ電子の生成に寄与する原子電子核の特定に由来するオージェピーク特定に関する標準的な用語 (付属書 1 を参照)。
- 5.3.7 **最大 Cr/Fe 比 (maximum Cr/Fe ratio)** — 深さ組成プロファイルに基づく計算と検査によって求められる Cr/Fe 比の最大値。
- 5.3.8 **酸化物厚み (oxide thickness)** — 表面の不動態酸化物層の厚み。深さ組成プロファイルに基づき、酸素濃度が最大値の 1/2 まで減少する位置のスパッタエッチ深さとして求められる (図 1 参照)。
- 5.3.9 **不動態化処理 (passivation)** — 耐食的表面薄膜をさらに強化する目的で、ステンレス鋼の表面を弱酸化剤で化学的処理をすること。
- 5.3.10 **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。
- 5.3.11 **検出体積 (sampling volume)** — オージェ電子が検出される領域の体積。電子ビームスポットのサイズまたは走査面積および電子分析装置の受け入れ角度によって横方向の寸法が決まる。オージェ電子の平均自由行程の 3 倍の距離が、最大深さ感度と見なされる。検出体積は、テスト試料の材質と TOA に依存する。
- 5.3.12 **感度因子 (sensitivity factor)** — 元素のオージェピークの高さを関連する原子濃度に関連付ける因子。感度因子は元素のピーク高さに変化をもたらす化学的環境を考慮しない。したがって、化学的環境が不動態酸化物層から合金に変わるような場合においては、感度因子は正確ではない。また、感度因子は、オージェ分析装置と分析パラメータの違いによって変わることがある。これらの理由から、オージェデータからはおよそその原子濃度しかも留められない。
- 5.3.13 **スパッタエッチング (sputter etching)** — 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。
- 5.3.14 **取り込み角 (TOA)** — 収集レンズがテスト試料面となす角度。
- 5.3.15 **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。

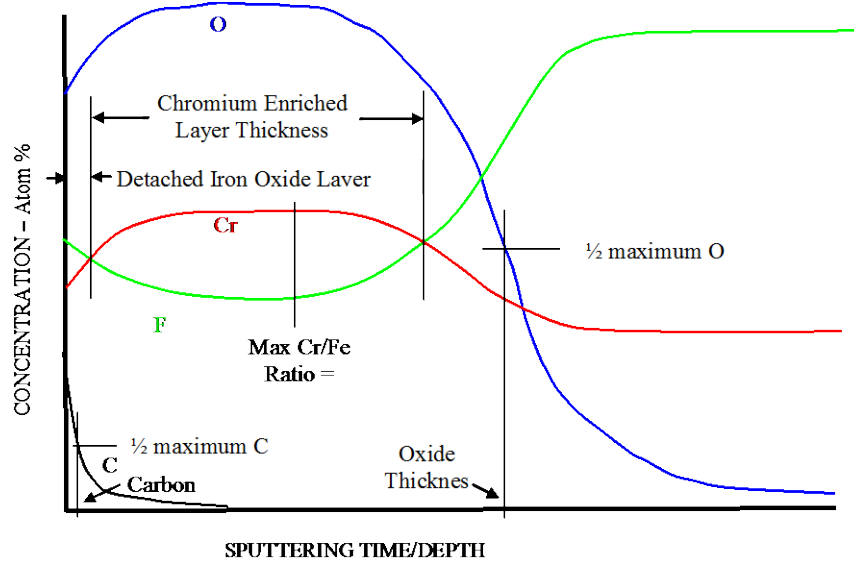


Diagram of Depth Profile Analysis of Stainless Steel Illustrating Definitions

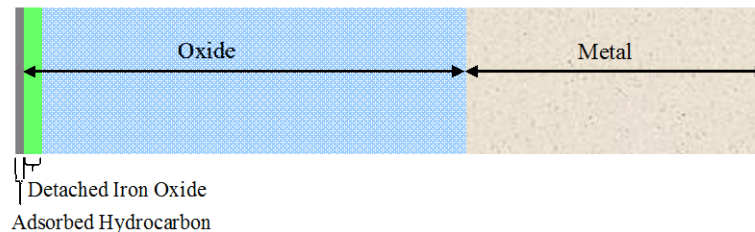


Illustration of Surface Layers on Stainless Steel Corresponding to the Depth Profile

図 1  
ステンレス鋼の深さ組成プロファイルの図

## 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」の接ガス表面の初期元素組成を計算する。
- 6.1.2 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、組成の深さ組成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)。不動態酸化物層の厚みおよびカーボンも、深さ組成プロファイル分析によって求められる。

### 6.2 報告 — 下記からなるデータを準備する。

- 6.2.1 約 0～2000 eV の範囲の初期サーベイスpektrum。
- 6.2.2 C, O, Cr, Fe, Ni を含んだ深さ組成プロファイルをスパッタリング深さの関数としてプロットしたグラフ。
- 6.2.3 初期探査spektrumから計算した「受け入れまま表面」の元素成分表。
- 6.2.4 酸化物厚み、カーボン厚み、クロム・リッチ層の厚み、クロムと鉄 Cr/Fe の最大比、10 オングストロームでの Cr/Fe 比、深さ組成プロファイル分析によって求められた鉄リッチ層の存在と厚みの表。

## 7 考えられる干渉

7.1 Cr と O — 干渉を小さくするために酸素とクロムのウィンドウ(測定spektrum幅)を慎重に選択すること。プロファイルが完了した後に個々のウィンドウを監視して影響を評価する。分析装置によっては、オーバーラップを補償するための強力な機能がある。

## 8 装置

8.1 分析装置 — イオンガンを装備した任意の AES 分析装置を用いる。装置は、エッチングと測定を同時におこなうものでも、交互におこなうものでもよい。分析とエッチングを交互におこなう装置は、各エッチングの間にサンプル表面に重大な酸素レベルの再付着がないものと確認できる装置であること。電子アナライザは、半球状または円筒状ミラーアナライザ(CMA)のどちらのタイプでもよい。電子エネルギーアナライザは、クロムの KLL と酸素の KLL オーজেピークを十分に分離できるに十分な高いエネルギー分解能を有するものであること。

8.2 幾何学的構成が著しく異なる分析装置間では、異なる検出体積の分析値を得る可能性がある。入射電子ビームのエネルギー、テスト試料面に対する入射電子ビームの角度、取り込み角を記録しなければならない。

## 9 試薬および材料

9.1 計器校正材料(*Instrument Calibration Materials*) — 標準材料については、計器製造業者の推奨案または ASTM E1127 を参照。

## 10 安全注意事項

10.1 本テスト方法では、高電圧、真空および電子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、AES 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と技能レベルを十分もっているものと想定する。

## 11 テスト試料

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。清浄で汚染のない手袋とピンセットを使用して試験片を取り扱い、対象領域に触れないようにすること。さらに、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 DI 水で洗浄し、ただちに乾燥されることがある。その試料をただ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。

11.5 テスト試料を準備後、分析者での輸送および待ち時間の許容範囲内でただちに分析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  $1.0 \times 10^{-7}$  Torr 以上でなければならない。

## 13 校正と標準化

13.1 エッチング速度と感度係数に対する分析装置の校正を、装置製造者の勧告書およびその他の確立された方法に従って実行すること。

## 14 手順

14.1 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。

14.2 試料を AES 導入チャンバ内に置き、ポンプで吸引する。メーカーの推奨基本圧力の下で分析チャンバに移送する。