

SEMI F73-1102

ステンレス鋼部品の接ガス表面状態の走査型電子顕微鏡(SEM)による評価 テスト方法

免責事項:この SEMI スタンドダードは、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。

本ガイドラインは、Global Gases Committee で技術的に承認されたもので、North American Gases Committee が直接責任を負うものである。現版は、2002 年 8 月 29 日に North American Regional Standards Committee にて承認されている。2002 年 9 月にまず www.semi.org で入手可能になり、2002 年 11 月発行に至る。

1 目的

1.1 本書では、高純度のガス配管システムに取り付けられるステンレス鋼部品の接ガス表面をテストする標準的手順を定義する。この手順は、接ガス表面に現れる微視的な表面欠陥及び汚染物の発生や頻度、場合によってはそれらの同定方法を定める。このテスト方法での結果とプロセスガス汚染、あるいは高純度ガス配管システムによるプロセス中での製品歩留との間には、直接的な相関関係は無いことに注意しなければならない。本テスト方法を適用するにあたっては、構成部品の品質認定を目的として、本方法を用いる使用者の間で比較可能かつ再現性のある結果を得ることを目的としている。

1.2 本方法の目的は、表面状態に関する重要なパラメータを正確で再現性のよい測定値を得るため、分析装置の各種パラメータと諸条件を全体的に記述することである。

2 範囲

2.1 本手順は、ステンレス鋼製の配管、継ぎ手、バルブ、その他の構成部品の接ガス表面に適用し、表面仕上げと洗浄方法の有効性を決定する。この手法では、接ガス表面上の表面欠陥(ピット、介在物、列状介在物、スクラッチ傷、残留プロセスマーク、粒界、汚染物など)の個数を記述する。しかし、試験材準備中に発生した表面損傷は評価の対象から除外する。

2.2 本スタンダードは、これを使用しても、安全問題に対応できると意図していない。使用前に適切な安全・健康作業方法を確立し、また適用可否や法規上の限界を定めておくのは、このスタンダードの使用上の責任である。

3 制限

3.1 本テスト方法は、高純度ガス配管システムにとって有害となり得る、約 0.1 ミクロン以上の寸法範囲の微視的表面欠陥の発生頻度(表面密度)とそれらの同定を行うことを主な目的とする。そのような欠陥は、目視や拡大倍率光学検査では同定できない可能性があるが、微視的表面欠陥が集中すると、“かすみ”のような視覚的に明白な欠陥となる。

3.2 このテスト方法では、テストを目的として試験材を切断する必要があるため、破壊検査である。

3.3 この方法を、プロセスロットを代表する例に適用して、採用したプロセスおよび/または製造ロットの品質を決定しなければならない。本方法によって調べられ測定される面積は非常に小さいので、結果は全ての領域や全ての製造ロットを代表しないことがある。

3.4 本テスト方法は、代表する領域の選択やカウント可能な欠陥の定義において、操作者のバイアスがかかる可能性がある。

3.5 カウント可能な欠陥の検出は、操作者が選択する SEM の操作条件と画像の記録方法により影響される。本テスト方法での手順の説明に従い、このような限界を極小にするため、操作者は SEM の操作に十分熟練していることを前提とする。

3.6 SEM 画像によって、表面仕上げ傷が判明するが、電解研磨やその他の表面平滑仕上げ法によって十分に丸くなった形態を表示できない可能性がある。

3.7 本テスト法にて、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)を使用して、厚さが少なくとも約 1 ミクロンの表面汚染物や寸法が少なくとも 1 ミクロンの介在物を分析することもできる。EDS は、表面から 1 ミクロンの深さまで分析し、不働態酸化物層の厚さは 0.001~0.01 ミクロンしかないため、EDS は、ステンレス鋼表面の不働態酸化物層の分析に適切な手法ではない。

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 健和ビル 7 階

4 参照スタンダード

4.1 ASTM スタンダード¹

ASTM E 7 — Standard Terminology Relating to Metallography

ASTM E 766 — Standard Practice for Calibrating the Magnification of a Scanning Electron Microscope

4.2 ANSI/IEEE スタンダード³

759 — Standard Test Procedures for Semiconductor X-ray Energy Spectrometers

注 1: 別途指示のない場合、引用された全ての文書は最新の出版バージョンである。

5 用語

5.1 略語と頭字語

5.1.1 EDS — エネルギー分散型 X 線分光法。しばしば、EDX と呼ばれることもある。

5.1.2 FWHM — 半値幅の略語。EDS ピークの最大高さの半分のところで測定する幅。

5.1.3 SEM — 走査型電子顕微鏡。

5.2 定義

5.2.1 欠陥 — 材料の特性あるいは材料の処理や製品の組み立てに起因する表面形状であって、微粒子を発生したり、トラップ、放出する可能性がある。あるいはそうでなければ中を流れている流体にとって有害なもの。本書および記載した参考資料から得られるの目的に関係する定義によって、欠陥と見なし得る特定の形態には、次のものが含まれる。

5.2.1.1 汚染物(contamination) — 表面に付着した 3 次元形状の異物。(SEMI の用語集)

5.2.1.2 粒界(grain boundary) — 2 つの結晶粒を分離している界面。結晶粒の配向が隣同士の粒子では変化する。(ASTM E 7)

5.2.1.3 介在物(inclusion) — 金属内の内在的物質あるいは外部由来の異物。通常は、酸化物、アルミナ、硫化物、ケイ酸塩等の非金属の化合物粒子のことをいう。

5.2.1.4 ピット(pit) — 衝撃に起因しない、明瞭なエッジを有する窪み、クレーター。

5.2.1.5 プロセスマーク(process marks) — 採用した表面仕上げ方法に特有な表面の模様やパターン。

5.2.1.6 スクラッチ傷(scratch) — 機械的手段によってつけられた表面の長いマークや溝。表面に全面的に現れている模様とは関係がない。(SEMI の用語集から適応)

5.2.1.7 条痕(stringer) — 合金成分や非金属の異物の微視的配列または加工方向に並んだそれらの痕跡。(ASTM E 7 から適応)

5.2.2 接ガス表面(wetted surface) — 中を流れる流体と接触する構成部品の表面。(SEMI の用語集から適応)

5.2.3 動作距離(working distance) — 検査する試験材表面と対物レンズの前部表面の間の距離。(ASTM E 7)

6 方法の要約

6.1 サンプルの濡れ表面の代表領域の SEM 写真を 200x の倍率で撮る。1000x に倍率を上げてこの領域内の SEM 写真をもう 1 枚撮る。3000~3600x で設定済みの倍率でもう 1 枚撮る。さらに別の 2 つの代表領域で 3000~3600x の倍率の顕微鏡写真を撮るが、必ずしも 200x の倍率の領域内である必要はない。

6.2 3000~3600x の倍率のどれかの顕微鏡写真で介在物や汚染物が見つければ、代表例の EDS スペクトルを取得してもよい。

6.3 3 枚の倍率 3000~3600 の顕微鏡写真について、グリッドオーバーレイ法にて欠陥の個数を測定する。結果は表形式でレポートする。それには、顕微鏡写真と検出した元素の同定結果を EDS スペクトルを提出すること。

7 分析上の干渉

7.1 EDS スペクトルのピークがオーバーラップして干渉が起こる可能性がある。起こる可能性がある特定のオーバーラップには、次のものが含まれるが、それら以外にもある。

7.1.1 モリブデンと硫黄 — EDS スペクトルでのモリブデンの L ピークと硫黄の K ピークのオーバーラップのため決定を明瞭にできない。

7.1.2 マンガンとクロム/鉄 — EDS スペクトルでのマンガンの K α ピークとクロムの K β ピークおよびマンガンの K β ピークと鉄の K α ピークとのオーバーラップにより、鉄/クロムマトリックス中の低レベルのマンガンの決定に干渉する。

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 American National Standards Institute, New York Office: 11 West 42nd Street, New York, NY 10036, USA. Telephone: 212.642.4900; Fax: 212.398.0023 Website: www.ansi.org

3 Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE Operations Center, 445 Hoes Lane, P.O. Box 1331, Piscataway, New Jersey 08855-1331, USA. Telephone: 732.981.0060; Fax: 732.981.1721

8 装置

8.1 分析装置 — 本方法に使用されるSEM分析装置の二点間の分解能は、NIST⁴発行のトレース可能なスタンダードで測定して少なくとも 30 nmでなければならない。少なくとも 100 cm² の画像記録機能があり、EDSアナライザの能力がMn K α のFWHM分解能が 170 eVか、それより小さい商用SEMを使用することができる。

8.2 SEM には、電子ビームの向きが表面に対してほぼ垂直となる複数の視野を提供し、二次電子とX線信号の収集効率を最適化できるように、試験材をアライメントできるサンプルステージが付いていなければならない。

8.3 グリッドオーバーレイ — 1.814 μ m に 3000 ~ 3600 倍の間で設定した倍率を乗算した値に等しい大きさの透明グリッドオーバーレイ(3500 倍の倍率では、グリッド大きさは 6.35 平方 mm [= 1/4 平方 inch])。グリッド線は可能な限り細くなければならないが、明瞭に見えること。グリッドオーバーレイは、252 個のグリッド(標準のポラロイド顕微鏡写真の 3.5 $\times$ 4.5 インチ画像に対して 18 $\times$ 14 グリッド)で顕微鏡写真に重ねるようにできなければならない。その際、顕微鏡写真には、英数字の情報を入れこまなければならないが、顕微鏡写真内の特徴に関して干渉しないようにしなければならない。グリッドオーバーレイの行と列には、英数字のインデックスをつけて顕微鏡写真中の特徴物を特定したり、位置決めすること(付属書 1 と 2 の例を参照)。顕微鏡写真のエッジにはいつも同じ参照点を定め、全てのオーバーレイに整合して使用できるようにすることが推奨される。

9 補助具と器具

9.1 試験片準備器具 — 分析する表面を損傷、汚染せずに試験片を切断するために必要な装置。清浄で乾燥した弓鋸または乾燥した帯鋸を使用し、低速で切断してサンプルが過剰に加熱しないようにすることが推奨される。

9.2 サンプル取り付け補助具 — 使用する SEM 装置に固有の試験片取り付けホルダー。試験片をホルダーに接着する導電性ペーストまたはテープは、真空中で安定で、分析対象領域が汚染してはならない。

10 安全配慮

10.1 このテスト方法は、高電圧、真空、電子とX線発生機器の使用に関連した安全に関する考慮事項には対処するものではない。

10.2 この方法では、適切な技能、装置及び関連する安全対策に関する知識を有する SEM 及び EDS 分析技術者を前提としている。

11 試験片

11.1 試験片は、それぞれの SEM 装置で、それぞれ適切なサイズに切断すること。どのような試験片準備手法であっても、測定する表面が汚染しないようにすること。さらに、表面温度が約 100°Cを越えて加熱されないようにしなければならない。それによって、酸化物が成長したり、表面の成分が変化しないようにすること。低速、乾燥切断が推奨される。

11.2 準備後に、試験片は、汚染防止用バッグでシールするか清浄アルミ箔で包み込むなどの方法で汚染しないように保護すること。試験片準備時に付いた残留物を取り除くため、分析表面の適切な洗浄は許容されるが、必須ではない。どのような洗浄作業であっても、報告書に記載しなければならない。切断後、試験片は直ちに分析しなければならない。

11.3 サンプルは、コーティングされていない状態で分析すること。つまり、導電性のコーティングによるスパッタリングがないこと。

12 装置の準備

12.1 SEM は、製造元の仕様に従って、正しい性能を確保できるように良好な状態であること。

13 較正と標準化

13.1 装置の倍率較正と EDS の性能は、ASTM E 766 と ANSI-IEEE 759 および/または装置の製造元の推奨事項に従って実行すること。倍率は、選択した動作距離で較正しなければならない。較正頻度は、装置の製造元の推奨事項によること。

14 手順

14.1 試験片は、製造元の推奨事項に従い、さらに高真空分析手順と整合する方法で取り付けること。試験片は、SEM 画像を撮る対象領域が電子ビームの入射角度に対して 70°~90°で観察できるように向きを変えることができないなければならない。これにより二次電子収集効率が最適になる。さらに、X線収集効率が最適になるように向きを再度変更できなくてはならない。試験片の取り付けに使用する接着剤によって分析面が汚染されてはならない。緩く付着した表面粒子を取り除くためには、試験片を SEM に入れた直後に、0.1 μ m のフィルタを通した清浄で乾燥したガスを試験片を吹き付けてもよい。

14.2 SEM チャンバに試験片を入れて真空引きをおこなう。真空条件が製造元の推奨事項を満足すると電子ビームを起動する。装置の加速電圧は、常に 15~25KeV の範囲で選択しなければならない。

⁴ National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899, (301) 975-NIST (6478) TTY (301) 975-8295, ホームページ: www.nist.gov.

20KeV が推奨される。動作距離は、製造元の推奨範囲内でなければならない。試験片の位置(傾斜角と向き)を調整して、EDS 分析の EDS 検出収集効率を最適化できる。

14.3 初期焦点合わせのために倍率を 400 倍以上に上げ、装置パラメータを調整し、非点収差やその他の異常をチェックする。倍率を 200 倍に下げて、試験片を覗きながら動かし、全体の代表的領域と判断される領域を見出す。分析する領域は、試験片準備によって生成した粒子や欠陥ができるかぎり存在しない領域でなければならない。

14.4 200 倍、1000 倍、および 3000~3600 倍の倍率範囲のどれかの設定倍率で、この領域に焦点を合わせ、撮影する。同じ 3000~3600 倍の倍率で別の代表的領域に移動し、撮影する。3000~3600 倍の倍率で第 3 の代表的領域に移動し、撮影する。

14.5 焦点合わせ、コントラスト調整、分解能機能が正しくなされているかを実証するためには、撮影に選択した各領域には、欠陥あるいは金属学的な物体が含まれていなければならない。コントラストの調整は、*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*.⁵の 4.7.2.1 節で説明されている手法に従って実行しなければならない。コントラストに起因する信号の変化 ΔS が、ノイズ N を最低 5 を超える欠陥および/または物体は、記録された画像中で明確に区別できなければならない(参照資料 5 の 4.5 節を参照)。

14.6 3000~3600 倍の倍率の画像中で介在物や汚染物がある場合には、テストを依頼している企業の要求があれば、代表的欠陥の EDS 分析を実施してもよい。その際には十分な時間をかけて X 線信号を収集して、0~10 keV の範囲内で $\geq 250,000$ の累積カウントを得ること。

15 計算と結果の解釈

15.1 3000~3600 倍の記録画像の上に透明オーバーレイグリッド上に重ねること。各顕微鏡写真について、表面欠陥の一部または全体を含むグリッド四角形の数を数え、総和をとること。そのようなグリッド四角形は 1 回だけしか数えること。つまり、個々の欠陥を数えることは本テスト方法の意図するところではない。1 つの欠陥が複数の隣接したグリッド四角形にまたがる場合、占有されている各グリッド四角形の数を数えること。

注 2: 英数字のインデックスが付いたグリッド重ね、特定のタイプの欠陥を表示した走査型電子顕微鏡写真の例

5 Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists; Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A. D. Romig, Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori, Eric Lifshin; Second Edition, Plenum Press, New York (1992).

は、次の URL のサイトで確認できる。その例にはその位置と数えるべきかどうかについてのコメントも付けている。

<http://www.semi.org/web/wstandards.nsf/url/SurfaceAnalysisExamples>.

15.2 不適切な洗浄のために生ずる表面膜状残留物は、一般にはぼんやりとしていて、定量化することは困難である。これらの残留物がある場合は、画像毎に 1 つとして数える。表面に緩く付着している粒子は、試験片準備または暴露によって生じたものと推定されるため、無視すること。

15.3 EDS スペクトルに現れるピークを同定すること。また、そのスペクトルが代表的領域であるのかどうかを示すために表示をするか、1 枚の顕微鏡写真に発生した 1 個の欠陥によるものであるかを同定すること。

16 結果のレポート

16.1 3000~3600 倍率の顕微鏡写真毎に数えられた欠陥を表形式で提出すること。さらに、表には、3000~3600 倍率の 3 枚の画像の欠陥数の平均値と最大値を示さなければならない。欠陥数の結果を報告する表と欠陥数を測定した顕微鏡写真の例を付属書 1 に示す。

16.2 全ての顕微鏡写真には、試験片の識別証、倍率、縮尺スケール、日付、分析技術者の識別証を恒久的に記載すること。顕微鏡写真は、要求があれば監査用に手配できるようにしなければならない。

16.3 EDS スペクトルには顕微鏡写真と同じ情報およびピークの同定結果を記載しなければならない。装置のパラメータ(傾斜角など)を EDS 分析用に変更した場合は、注記すること。ピークの高さの差が、同じスケールのプロットで表した時、全てのピークを十分に代表しているとは言えないほどの差がある場合、異なるスケールで表した 2 つのプロットを含めること。解析した各欠陥は、顕微鏡写真上で矢印またはグリッド位置を記載することによって特定されるべきこと。

17 関連文書

17.1 ASTM スタンダード

ASTM F1372-93 — Standard Test Method for Scanning Electron Microscope (SEM) Analysis of Metallic Surface Condition for Gas Distribution System Components

ASTM F1375-92 — Standard Test Method for Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX) Analysis of Metallic Surface Condition for Gas Distribution System Components

付属書 1

欠陥カウント数結果の報告用書式の例

注: 本付属書内資料は, SEMI F73 の公式な一部であり, 完全な投票手順により認可された。

表 A1-1 欠陥カウント数結果をレポートするために受け入れ可能な書式の例

分析担当: John Doe

分析サービス会社: ABC Services Lab

日付: 1999 年 5 月 10 日

(顧客; 発注番号; ソース): Pure Products, Inc.

サンプル	マイクロ No.	欠陥カウ ント	コメント (場所のインデックスはオプション)	平均カウ ント	最大カウント
A22-6/5/97	1 (図 A1-1 か ら)	13	介在物 J7, K7, I8, J8, K8;ピット A8, C7 , C8, E9, F8, J9, I12, I15	16	30
	2 (図 A1-2 か ら)	30	条痕 G14~P3。ピット C13 と C14		
	3 (図 A1-3 か ら)	4	ピット D10, E10, G13. 結晶粒, 双晶境界, 試験片準備による白色断片は数えず		
(サンプル#2 識 別)	1	12	ピット, 条痕	17	23
	2	23	スクラッチ傷		
	3	16	介在物		
(サンプル#3 識 別)	1	9	条痕	6	9
	2	4			
	3	6	ピット		