

液化塩化水素中(AHCL)の水分挙動

鶴見曹達株式会社 研究開発本部 高根沢 敏 関口 貴夫 猪子 正憲

液化無水 塩化水素 (Liquified Anhydrous Hydrogen Chloride : LAHCL) はシリコンエピタキシャル及び化合物半導体の世界で幅広く使用されている。半導体製造の世界では顧客のニーズにより年々高集積化が要求され、それに伴い原料素材に要求される品質も厳しくなっている。特に水分は水分そのものが汚染物であること以外に、工程の中で液化し腐食を促進し新たな工程内汚染を引き起こす重要な潜在因子である。日本で採用されている水分分析法は露点法が最も一般的であるが、この方法は容器から無水塩化水素 (Anhydrous Hydrogen Chloride : AHCL) ガスを放出するときに、単蒸留操作の初留部分で測定することになり水の沸点がAHCLの沸点より高いため、ガス放出開始時は常に低い値を示し、釜残に近づくにしたがい水分濃度は高くなるという挙動を示す。即ち、容器内の水分平均値を測定できない性質がある。この問題を克服するため、無水石英を窓とする耐圧分光セルにLAHCLを採取し、水分の持つOH基のシグナル (1340nm) で定量する方法を開発した。

更に、本分析法を駆使して、AHCLの気相と液相間での水分分配定数を各温度で求めた。本定数は新規に精留塔などを設計する重要な指針となるほか、LAHCL中の水分濃度を管理することにより顧客が使用するAHCL中の水分動態を把握できることから極めて有用である。上記二つの成果を利用して開放整備容器内で起こる水分挙動を把握し、容器に基因する汚染源をつきとめ新しい容器整備方法を確立した。

1 緒 言

LAHCLは重要な産業化学品としてゴム、医薬、無機及び有機化学品の他にガソリン精製、金属加工及びウールの再生に使用されている¹⁾。1950年代後半から半導体の世界でもシリコンエピタキシャル製造過程の中で使用されはじめた。このシリコンエピタキシャル製造方法は日進月歩で改良が重ねられ、ド・パントと同じ挙動をする鉄などの金属不純物の管理に厳しい目が向けられた。この金属汚染原因は、LAHCLが持つ水分がある濃度を越えると、プロセスに気体の状態で導入されたAHCLガス中の水分が減圧弁のような隘路となる個所で液化し、塩酸となって構成材料である金属を腐食し、金属汚染物質を生成することによる。またAHCLガス中の水分濃度が高いと、配管そして特に高温であるエピタキシャル成長を行うリアクタ - 内に金属汚染物質を作り、それがド・パントとなりn型あるいはp型半導体汚染を起こすケースもある。このような背景から、酸素、窒素、水等に代表されるガス成分不純物の中で、とりわけ水分の管理が極めて重要となる。

AHCLガスの水分測定は一般的には露点法に代表される気相法で行われており、最近ではFT - IRも一部で用いられた。

しかし、気相法は高压ガス容器中のAHCLガス初留分の水分を測定するため、AHCLをガスとして放出するとき、容器内で単蒸留現象が起き、水分は容器内で濃縮され、初期ガス発生時は低い値を示す。即ち、容器中の全AHCLガス中の水分把握には向かないと言える。そこで製造工程の管理、製品実力値の把握には、平均値として測定できる液相法のほうが有利と考え、既に、林 等²⁾³⁾⁴⁾は近赤外分光光度計 (Near infrared spectrophotometer : NIRS) を用いてLAHCL中の水分平均値を測定できる方法を開発している。本報告はその定量法を改良し、更には、AHCL中での気液間の水分分配定数を求め、これを利用して顧客での水分挙動を把握し、幾つかの重要な知見を得て、顧客満足度に役立てたものである。また、AHCL中での気液間の水分分配定数の温度依存性は精留塔設計の重要な指針となる。

上記二つの試験成果のもとに、実際の流過程における水分挙動を把握する意味で、顧客から回収した容器に残っている液体状態のAHCL中の水分を求め、さらにはこの水分生成原因を検討し、新しい有効な容器整備方法を考案した。またこれらの容器整備方法の妥当性を実際のデリバリ - を通して検証した。

2.2 AHCL中での水分挙動

Fig.3に示すように、(図中ではAHCLの採取口と排出口が省略されている)上記の耐圧分光セルに第3の接続バルブを設け、図に示すような内容積約750cm³の耐圧円筒容器を接続できるようにした。予め、耐圧分光セルの内容積を測定しついでLAHCLを導入し、温度を正確に制御された室内(分光器が設置されている実験室)に放置し、耐圧分光セルに採取されたAHCLの質量を天秤で、水分の強度を分光光度計で求めた。ついで室内温度に対してLAHCL密度と気体状態のAHCL密度を物性表を用いて求めた⁵⁾。ついで油回転ポンプで予め10⁻²Torrまで真空にした耐圧円筒容器を接続し、バルブを開にした。室温を制御した上記室内に一晩放置し、円筒容器を接続して室内の温度になったことを確認した後、分光光度計で水分の強度を求めた。また気相部の体積と液相部の体積をLAHCL密度とAHCLガス密度そしてバルブ開放前後で塩化水素の質量が保存されるという関係を連立方程式をたてて求めた。塩化水素と水分の質量が保存されること、同一温度では液相部の体積と気相部の体積が異なっても水分の分配比は変わらないことを利用し、バルブ開放前後の液相の水分濃度(正確には強度比)が判れば分配定数が求まるFig.3に示した代数式を得た。バルブ開放前後の液相部の水分値を式に代入して、ある温度における塩化水素気相と液相に対しての水分分配定数を算出した。式中でmは分配定数、 ρ は密度、Wは質量、Vは体積、Cは濃度である。

室内の温度を変えて上記と同様の実験をおこなった。

2.3 開放整備容器からの水分除去

上記二つの実験から得た知見をベ-スにして顧客から返却

される容器に液体が残っている状態で回収できるよう、顧客に御願いしてそのLAHCL水分濃度を測定調査した。

また、5kg開放整備容器に容器と同質の磨いた試料片(1cm×1cm×0.8cm)を入れAHCLを充填した。一週間経過後、容器内のAHCLを放出した。ついで容器を1時間かけて水蒸気洗浄・空気乾燥したのち試料片を取り出しエタノ-ルに浸漬した状態で東京都立アイソト-ブ研究所でX線光電子分光分析装置を用い、容器内表面の酸素原子数を求めた。測定装置はアルバック・ファイ株式会社製 ESCA5600Ciで、試料サイズは直径40mm以下、厚さ5mm以下とし、分析サイズは直径30 μ m~3000x10000 μ mで、X線源は非モノクロX線(Mg、Al)であった。測定条件はX線源:MgK線400W(15kV)、Arイオンスパッタリング:4KeV、スパッタ時間:180分、測定対象元素:Fe、Cl、C、O、検出器条件:Aperture-4 Minimumであった。

後述するように、開放整備した直後の容器は水分が非常に高い状態で返ってくることが判明している。開放整備工程では肉眼では見えない酸化鉄皮膜が生成する懸念があり、果たしてこの酸化鉄皮膜がAHCLと反応して水分汚染を引き起こすか否かを検証すると同時に容器整備方法確立するため、製品であるAHCLを充填し、AHCLと酸化皮膜の反応を行わせ水分を強制的に生成させるため40 $^{\circ}$ Cに加熱保管して容器内水分の経時変化を求めた。二種の開放容器にAHCLを500kg充填した後、電気保温マットで包み40 $^{\circ}$ Cで保管し、適当日数経過後NIRS液相分析を行った。この操作は約2ヶ月にわたって行った。なお、容器は40 $^{\circ}$ Cより高い温度に放置してはならないことが法律でうたわれていることから上限を40 $^{\circ}$ Cとした。

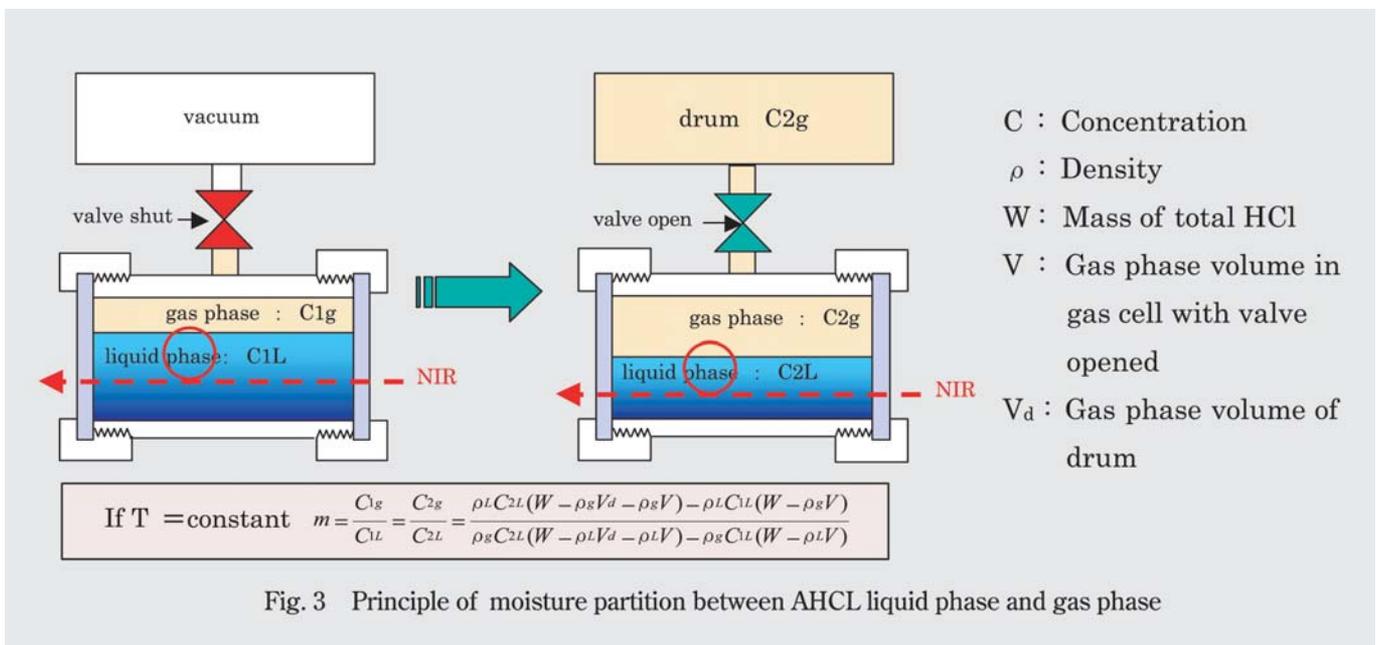


Fig. 3 Principle of moisture partition between AHCL liquid phase and gas phase

3 結 果

3.1 NIRs液相水分測定法

AHCLと水分のスペクトルをFig.4に示す。この図から、この波長域にあるAHCLピ - クは1750nm付近と2400nmから3000nmにかけて存在する。一方、水のOH基が示すピ - クは1400nm、1900nm、2700nm付近に見られるが、本来なら吸収強度が大きい後二者のピ - クを定量に用いれば感度が上がるが、図に示されるようにLAHCLの吸収に妨害されて定量分析には使用できない。1400nm付近のOH基の吸収は

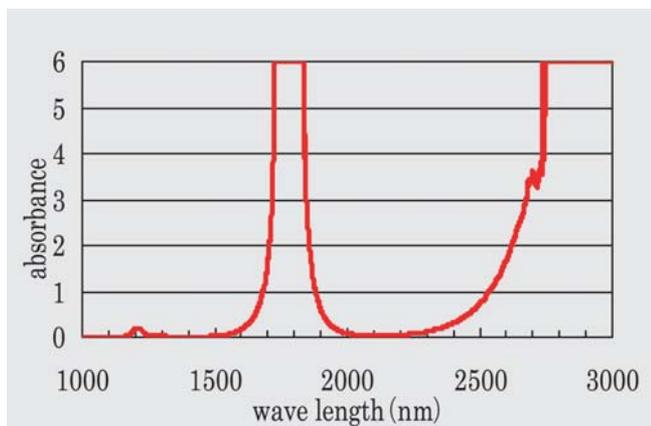


Fig. 4-1 NIR spectrum of liquified anhydrous hydrogen chloride over the wavelength region of 3000nm to 1000 nm; 9 cm path length cell with anhydrous quartz windows : cell pressure (complete scan) : 4.2 MPa at 20 °C
Absorption peaks from OH group at 1900 nm and 2700 nm are not available for quantification of moisture because of HCL interference.
but absorption at 1400 nm helps quantify the moisture level in AHCL.

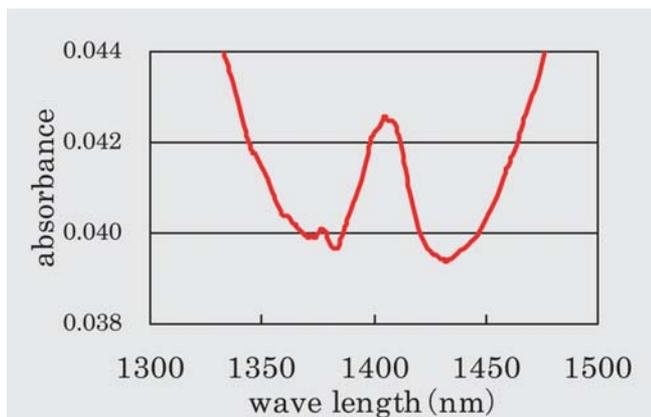


Fig. 4-2 NIR spectrum details of moisture in AHCL at 1400 nm

小さいが、妨害もなく定量操作に使用できることが判る。ついで、従来5kg容器で作成していた検量線を新たに25kg容器を用いることによりLAHCLの回収操作性が容易になることから、検量線の精度を向上させることを目的とした実験結果をFig.5に示す。

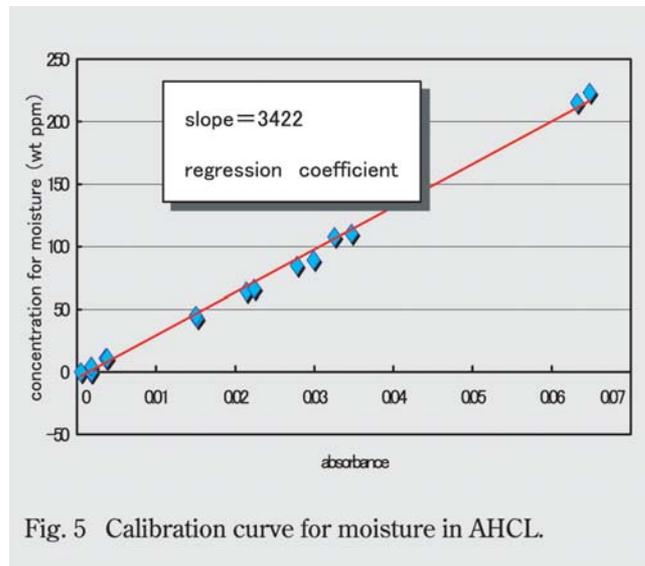


Fig. 5 Calibration curve for moisture in AHCL.

3.2 AHCL中での水分挙動

各温度におけるAHCLの気相と液相の間での水分の分配定数を求めた結果をFig.6に示す。

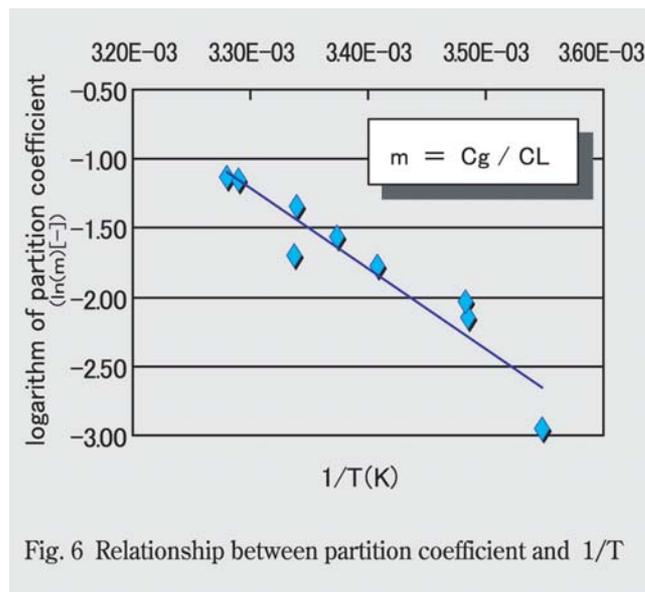


Fig. 6 Relationship between partition coefficient and 1/T

3.3 開放整備容器からの水分除去

上記二つの実験から得た知見をベ - スにして、液体のAHCLが残っている状態の液相水分濃度を容器のサイクル回数あるいは容器開放整備からの経過日数に対して測定調査した結果をFig.7及び8にそれぞれ示す。

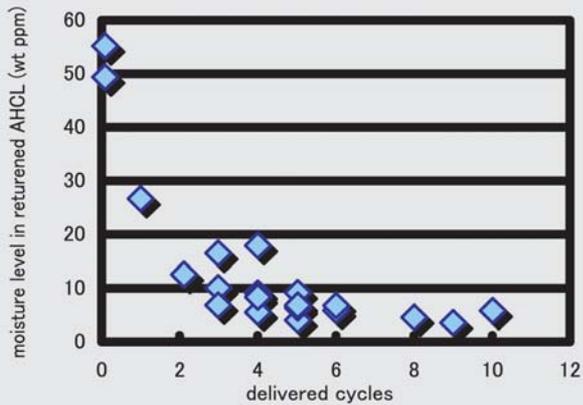


Fig. 7 Relationship between moisture level in residual LAHCL returned from a customer and delivery cycles

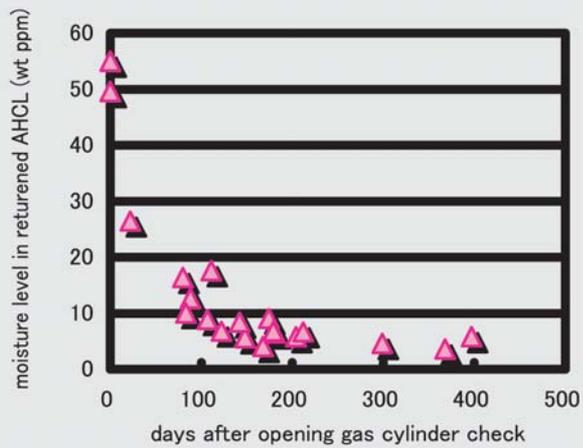


Fig. 8 Relationship between moisture level in LAHCL returned from a customer and days elapsed since gas cylinder opening check

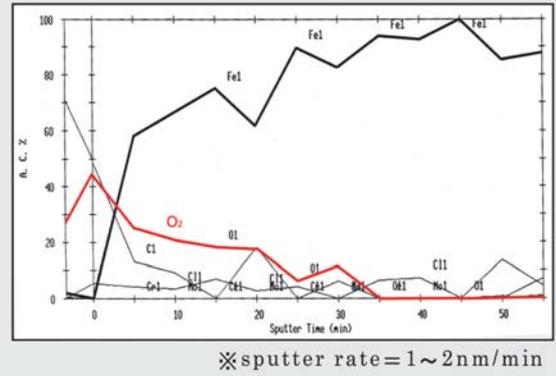


Fig. 9 Radio-activation analysis of sample iron piece pretreated with almost same maintenance as 25 kg gas cylinder

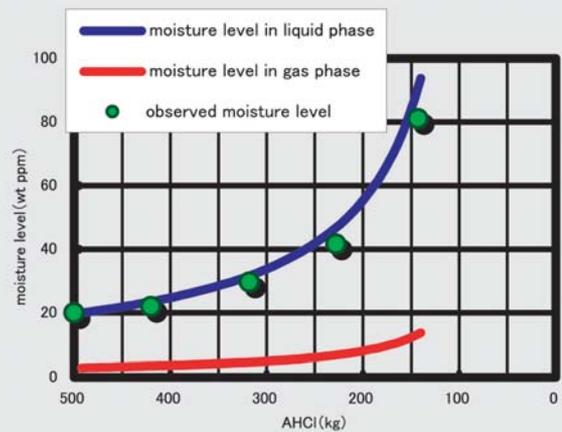


Fig. 10 Moisture simulation by using partition coefficient. The moisture in discharged AHCL gas from a 500 kg gas cylinder and the moisture remaining in liquified AHCL in a gas cylinder were simulated by using some observed values of AHCL's liquid phase and a partition coefficient

また、5kg開放整備容器を用いて容器と同質の磨いた試料片を入れAHCLの充填工程のモデルを経たテストピースを放射化分析を行った結果をFig.9に示す。

開放整備工程で酸化鉄被膜が生成し、これがAHCLと反応して水分汚染を引き起こすことを検証すると同時に容器整備方法として、製品であるAHCLを充填し40 に加温保管して容器内水分の経時変化を求めた結果をFig.10に示す。

4 考 察

4.1 NIRS液相水分測定法

Fig.4に示されたように、この波長領域で水分を示す最も大きな吸収波長は2700nmにあるが、AHCLの3226nmから

3846nmの間にある25個以上の強い吸収波長⁵⁾が液体状態であることにより更に強度を増し吸光度範囲を超えた吸収強度のショルダ - が2500nmにまで及んだため、水分の吸収波長が重なり定量不能となっている。このAHCLによるバックラウンド処理としてコンピュータを用いてAHCLの吸収を記憶させ、実際の測定試料から相殺する方法を試みたがNIRS機器が読み取れる計数値を超えているため解決しなかった。

Fig.5に示す検量線は相関係数が0.997と直線性に優れていた。なおこの検量線は、前後するがAHCLの気相と液相間における分配定数を用いて気相部の水分を差し引いた純然たる液相中の水分濃度で表されている。水分濃度の定量値(重量ppm)は検量線の傾き(吸光度に対する重量水分濃度)3422を試料測定から得られた吸光度に乗じて得られる。

1380nmから1430nmの領域で吸光度がベ - スラインに対して0.0005高い場合を検出下限界と仮定すると1.7ppmとなる。

Fig.2に示す試料容器の内容積が500mLに対し高圧ガスの内容積は47Lであるから高圧ガス容器に導入された気体状態の水分は47/47.5となり、即ち98.9%以上の水分は高圧ガス容器に導入されたことになり、この操作での補正は必要なかった。

また純粋な水分ガスの吸収波長に対してLAHCL中の水分吸収波長が数nmシフトする現象が観察されているが、波長シフト値の振動数の差にプランク定数を乗じてそのエネルギー - を求めたが、水素結合を示す値に比べて一桁低かった。この点は塩化水素中の水分は水素結合より弱い相互作用、会合をしていると想定され、また塩化水素中の露点は不活性ガス中の露点より高いという現象と併せて今後検討していく課題となる。

4.2 AHCL中での水分挙動

Fig.6はいわゆるアレニウスプロットとなっている。この傾きから液体のAHCLから気体のAHCLへ水が移行する際のエネルギー -、即ち液化塩化水素中での水の蒸発の潜熱を求めると48kJ/molとなった。5~30における大気圧下での蒸発の潜熱は48kJ/molであることから加圧下でもさほど変わらないと言える。ちなみに10 付近での分配定数は1/10となる。

工業用AHCLを流速5kg/hで放出したときの液相水分濃度の実測値と分配定数を用いて気相中の水分濃度のシミュレーションを行った様子をFig.10に示す。即ち最初に存在した水分の一部が液相から気相に移り、気相を消費することにより液体中に水分が濃縮されそれに伴い放出消費される気相中の水分が高くなっていく様子が、残存しているAHCL量と分配定数、液中に濃縮された水分実測値で検証されている。実際の操作は初期LAHCL中の水分を実測し、その値に対してその温度の分配定数より気相部の水分を求め、一定時間ガスを放出した後、再度液相部の水分を実測しまた気相部の水分濃度を分配定数より求め、再度一定時間ガス放出を行ったときの液相部の水分濃度を分配定数を用いて計算で予測し、液相部の実測値と比較し、実測された水分濃度と一致で検証されている。分配定数を利用して計算で求めた予測値と実測値を比較したところFig.10中に曲線で書かれた液相水分濃度は実測値と重なっていることが判る。また、容器内ではAHCLの放出に伴って単蒸留現象がおき、ガス放出に伴って液中の水分濃度が増加していくことが判った。今後この放出速度により、液中に残留する水分の軌跡が判る式、即ち飛散現象がどの流速以上で起こるかについて知見を得ておく必要がある。

4.3 開放整備容器からの水分除去

Fig.7及び8から判るように、開放整備した直後の容器は水分が非常に高い状態で返ってくることが判明した。そして、開放することなく使いこなせばこなすほどLAHCL中の水分が減ることが判った。容器解放後の出荷回数と残存する水分濃度との関係も経過した日数と残存する水分濃度の関係が同一傾向を示したのは、当社と顧客の間で容器が回転するに要する日数が略々同じであったことによることから当然の帰結であると考えた。

当社容器整備工程とこの結果を照らし合わせると、バルブが外された容器を水蒸気洗浄し、ついで乾燥空気で約1時間乾燥し、40 に冷えた段階でバルブを取り付けている工程で酸素が容器内材料と反応し酸化鉄が生成する危険があった。

すなわち開放整備工程で酸化鉄皮膜が生成し、これがAHCLと反応して水分汚染を引き起こすことを検証する必要と同時にAHCLを充填することにより、このAHCLと酸化鉄を強制的に反応させて、容器洗浄を行えるか否かを明らかにし、可能ならば新しい容器整備方法を確立することにした。それに先立って容器内表面にどの程度の酸素が生成しているかを確認したFig.9から35nm（スパッター速度1~2nm/minで30分間のスパッター）の深さまで酸素は侵入していることが判る。

ちなみに、Fig.9の酸素について面積計算をすると35nmまでは原子個数比率で17.5%にも相当することが判った。参考までに35nmまでの鉄原子に酸素が侵入していてそれが全て水を生成したとしたら、どの程度の水分になるか評価してみた。単純化するため、FeOの結晶構造を使用せず、鉄が単純に酸素に置き換わったとして評価した（FeOの結晶構造を使用してもオーダーは変わらない）。鉄はこの温度で面心立方格子で格子間距離2.86オングストロングであることから内表面積1cm²深さ35nm当たりの鉄は6x10¹⁷個となり、容器内表面35nm深さまで約17.5%の酸素がいると仮定して全容器内表面積6.72m²を乗じると、容器内酸素原子個数は1.2x10²¹個となる。これを質量に直して80mgの酸素となる。この酸素が水分生成の前駆物質とした場合0.18ppmとなり、顧客で5倍濃縮して戻ってくると0.9ppmとなる。上記は単純に幾何学的表面積（実際の表面はこれよりオ - ダ - 的に大きい）での計算であること、そして上記は25kg容器のモデルであり、500kg容器の場合は更に長い時間の容器整備が行われることから、容器表面から鉄内部深くまで酸素が分布することを考えると上記の値はかなり低い値を示している。即ち、酸化鉄の存在を示したにすぎない結果である。また、容器表面の鉄は容器内表面から外方向に向かって酸素を引き付ける（Fe-O-OH）であろうが、現在のところ証明のすべはない。この実験結果を総括すると、定量的には酸化皮

膜が水分生成の前駆物質であると断定できるデータとはならないが、酸化皮膜の生成は棄却できない状態である。

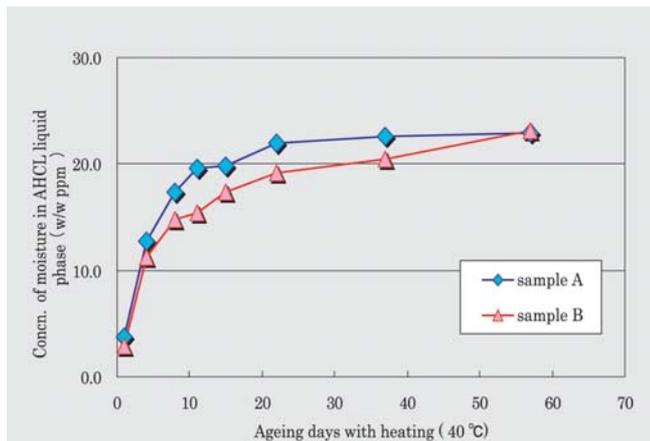


Fig. 11 The change of moisture level in an equipped gas cylinder under heating at 40 °C

After cylinder maintenance e.g., anti-pressure check, etc., the moisture level of AHCL in a gas cylinder increases as time passes. This phenomenon is due to a reaction between AHCL and ferrous oxide is formed with oxygen when the gas cylinder is opened to air.

Fig.11から判るように、加温保管日数を経ていくにつれて液体状態のAHCL中の水分は増加し、24重量ppmで飽和することが判った。この図から加温初期に急激に水分が増加する性質があり、乾食の速度式を含めて通常の速度式に当てはめたが該当するものはなかった。また、この図から判るように、1週間で飽和水分濃度の約7割が生成することから、品質管理手法として採用できるか否かを明らかにするため、容器にLAHCLを500kg充填し40 で1週間保管した後、LAHCLを廃棄し、容器を開放することなく新たに500kgを充填して、残量100kgになるまでガスを放出させ、容器内に残留するLAHCL中の水分濃度変化を求めた結果をTable.1に示す。この結果は、何れの値も検出下限界近傍の値で、分光セルバッグラウンドの中に真値が埋没していて、ガス放出による単蒸留現象で濃縮して水分増加が認められるレベルに達しないほどの水分除去効果が認められた。新規充填工程により水分汚染を取り除けることが確認できた。

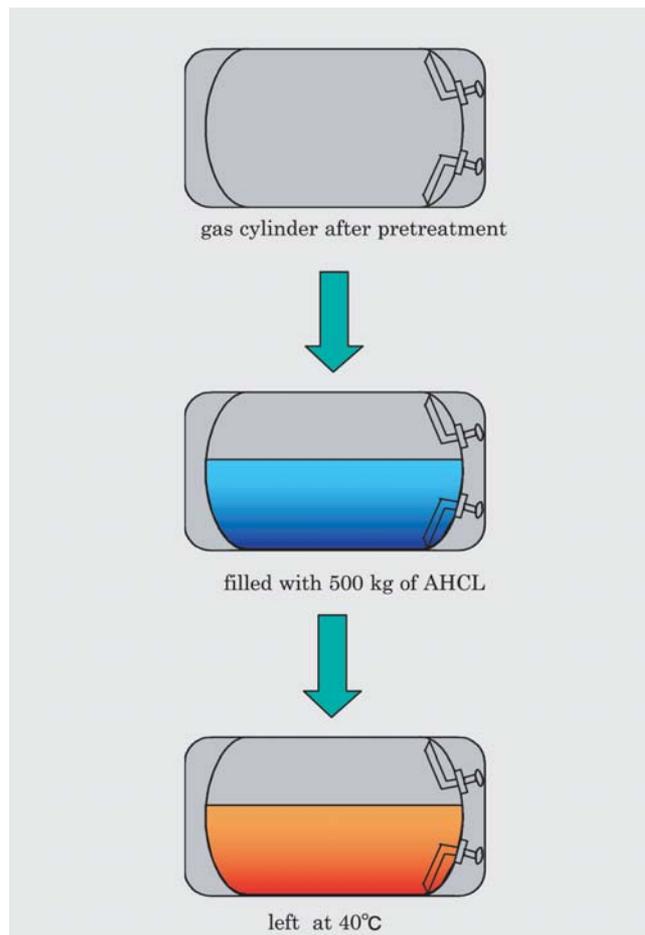


Table. 1 The moisture level in liquid phase AHCL after new maintenance of 500 kg AHCL gas cylinder

Entry		No. 1	No. 2
moisture level in each residual AHCL (wt ppm)	500 kg	2.7	1.8
	380 kg	1.5	2.0
	260 kg	2.7	1.7
	140 kg	2.9	3.4

これまでの結果を活かし、開放整備容器からの水分汚染源を取り除くために、新規充填工程の検討を行った。その結果を一括してFig.12に示す。この工程は開放整備容器にAHCLを充填し、加温保管することで酸化鉄皮膜を全て反応させることで、水分汚染源を除去するものである。検討の結果、新規充填工程を経た容器は水分が低く、新規充填工程により水分汚染を取り除けることが確認できた⁶⁾。

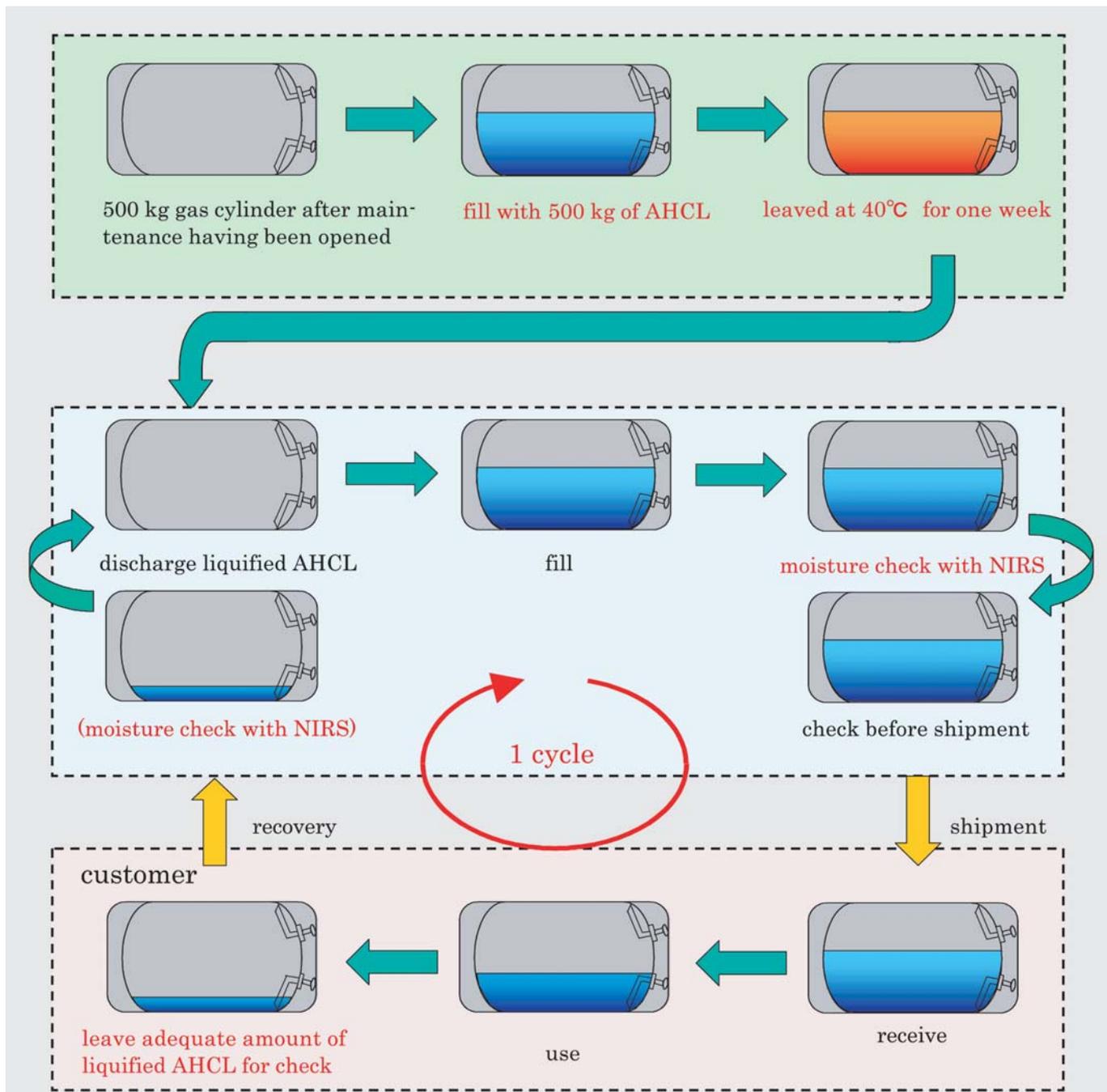


Fig. 12 Moisture elimination process

We have succeeded to eliminate moisture by adding some processes to the former maintenance process. And we make it a rule that gas cylinders should not be exposed to air as far as possible.

5 結 論

NIRS液相水分測定法の開発によりAHCLの水分実力値を管理できるようになった。

水分分配定数の測定により気液水分濃度の関係を明らかにすることができ、さらには顧客での水分挙動を把握することができた。また、新精留塔の設計指針として役立てていけることが分かった。

開放整備工程において、水分汚染源である酸化鉄被膜が容器内に生成することが明らかになった。

開放整備は水分の大きな汚染原因となることが判明した。新規充填工程により、開放整備工程の水分汚染を除去できることが確認でき、新容器整備方法が確立できた。

6 文 献

- 1) Compressed Gas Association, Inc. Third Edition
“ HANDBOOK OF COMPRESSED GASES ” , CHAMAN
& HALL USA New York (1990) p.417
- 2) 猪子正憲、林健司、特開平 08-155466
“ ガス中の水分の定量方法及び試料容器 ”
- 3) 林健司、近藤雅博、秋山一則、富澤幸一、猪子正憲
“ 液化塩化水素中微量水分の近赤外分光法による定量 ”
日本分析化学会 第56回分析化学討論会 (1995) p.318
- 4) 林健司、久保田義治、佐瀬敏生、猪子正憲
“ 液化塩化水素中の水分の液相状態での分析法 ”
日本分析化学会 第45年会講演要旨集 (1996) p.224
- 5) Wililliam Braker and Allen L. Mossman Six Edition
“ MATHESON GAS DATA BOOK ” , Matheson Division
Searle Medical Products USA Inc. Lyndhurst, NJ p.383
- 6) 高根沢敏、猪子正憲、特開2002-54799
“ 高压ガス容器不純物の除去 ”