

技術紹介

キャビティーリングダウン法による特殊ガス中の微量水分分析

Moisture Analysis in Specialty Gases for Cavity Ringdown Spectroscopy

小野 宏之*

ONO Hiroyuki

1. はじめに

半導体デバイスの高性能化・歩留まり向上に対する要求から半導体材料ガスとして使用されている SiH_4 等の特殊ガスの高純度化が強く求められている。

特殊ガスの高純度化要求に応えるためには微量な不純物を測定できる高感度な分析技術が必要となる。更には低コスト、省力化のために測定方法の簡易化、測定時間の短縮等も検討する必要がある。

近年、ガス中の水分不純物を高感度で測定する技術としてキャビティーリングダウン分光 (CRDS) 法が注目されている。CRDS 法による水分分析では高感度分析が可能であり、操作性、応答性にも優れている。

N_2 , He 等のバルクガス中の水分分析として CRDS 法が適用され、サブ ppb レベルでの分析が可能なのが報告されている¹⁾。また PH_3 ²⁾, HBr ²⁾, NH_3 ³⁾ 等の特殊ガスに関しても CRDS 法を適用した ppb レベルの高感度分析が報告されている。ただし、特殊ガス分析についてはバルクガスと違い、ガス自体の吸収が目的とする水分吸収帯と重なる場合が多く、測定するガスの特性に留意する必要がある。本報では太陽電池の原料となる H_2Se , SiH_4 中水分の分析法について CRDS 法にて検討したので報告する。

2. CRDS 法による水分分析の概要

図 1 に CRDS 法の測定原理を示す。CRDS 法の測定原理は 2 枚の高反射率鏡を両端に備えたセルにガスを通気する。レーザー光を照射し、このセル内の光の強度減衰を測定することでセル内に存在する分子の吸収を定量測定する吸収分光法である。

光の反射回数が数千回の往復が可能で、実効の光路長が数 km 程度となるものがあり、ガス中の水分濃度をサブ ppb レベルで測定可能となっている。

N_2 ガス中の水分濃度を測定した結果を図 2 に示す。測定した波長範囲において N_2 は大きな吸収を有さ

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 分析技術センター

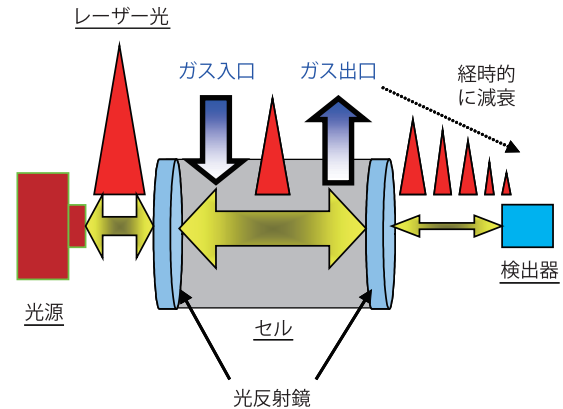
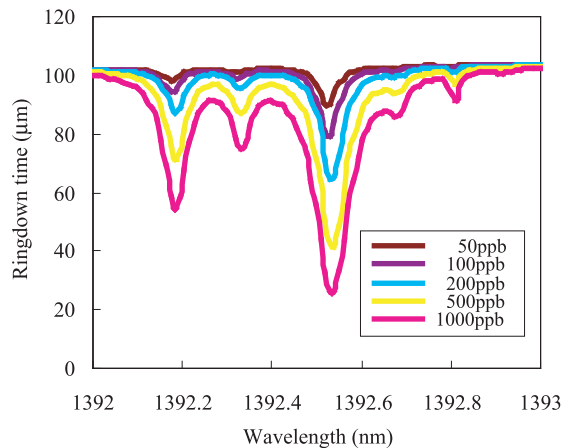


図 1 CRDS の測定原理

ないが、 H_2O に対するピークが数本存在する。特に 1392.5 nm に大きな吸収ピークが存在し、このピークは水分濃度に依存することが確認できる。つまり、1392.5 nm の波長の減衰時間の変化を測定するだけで水分濃度の定量測定が可能である。

図 2 N_2 中の水分測定 (測定圧力 = 大気圧) における CRDS スペクトル

3. 測定例

3.1 H_2Se 中の微量水分分析

N_2 と同様の方法で H_2Se の測定を試みた。スペクトルを図 3 に示す。 N_2 と異なり、測定した波長範囲の全般に渡り減衰時間が数十 μs 減少し、複数のピークが存在する。これは H_2Se 自体による減衰である。

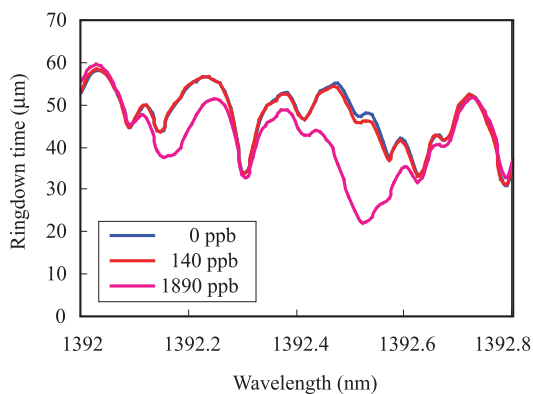


図3 H₂Se 中の水分測定 (測定圧力=大気圧) における CRDS スペクトル
測定した波長範囲全般に H₂Se に起因する減衰時間の減少が見られるが、水分測定波長である 1392.5 nm においては水分濃度に呼応した減衰時間の変化が見られる。このピーク以外の波長は水分濃度による減衰時間の変化は無い。つまり水分濃度が変化しても H₂Se 自体の吸収による減衰時間の変化は無い。このことから、水分測定波長である 1392.5 nm での減衰時間の変化だけを測定すれば N₂ と同様に水分濃度の定量測定が可能であることを意味する。しかしながら、水分濃度に呼応する減衰時間の減少分は N₂ 及び H₂Se では異なり、水分濃度の定量測定をするためにはガス種に応じた検量線作成が必要となる。任意の水分濃度を含む H₂Se の測定を行い、1392.5 nm における減衰時間と主成分に起因する H₂Se の減衰時間を考慮することにより、10 ppb の検出下限で水分濃度の定量測定が可能である。

3.2 SiH₄ 中の微量水分分析

SiH₄ においても H₂Se の測定と同様の方法を試みた。しかし、1392.5 nm における SiH₄ の光の吸収が大きすぎ、そのままでは測定できない。この波長範囲に光の吸収が無い N₂ で希釈して測定することとした。結果を図4に示す。N₂ で5%に希釈した SiH₄ で測定すると、測定可能な減衰時間を示す。しかしながら、希釈することにより SiH₄ 中の水分濃度測定の検出下限が悪くなる。感度を維持するためには極力希釈することなく分析することが望ましい。

実際、水分濃度測定波長に強い光吸収を有するガス中の水分分析法として、筆者らは測定圧力を下げる方法で NH₃ 中の水分分析法を確立している³⁾。この方法は装置後段にダイヤフラムポンプを設置し、測定圧力=45 Torr と減圧にすることで 10 ppb の検出下限で分析可能である。

同様の方法を SiH₄ 分析に適用した。前述の NH₃ 分析と同様にダイヤフラムポンプを使用すると初期に測定圧力を 45 Torr に維持することはできたが、測定中

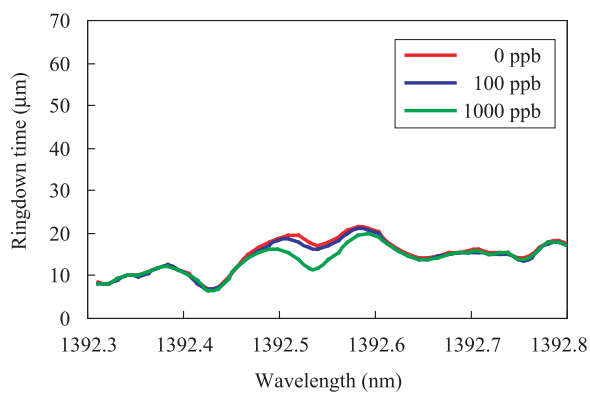


図4 5% SiH₄/N₂ 中水分測定 (測定圧力=大気圧) における CRDS スペクトル
に徐々に測定圧力が上昇する現象が見られた。測定後にポンプ出口側を開放したところ、配管内に白色粉末が堆積していた。これはポンプ起動時に外気より空気を取り込み、取り込んだ空気が通気している SiH₄ と反応して酸化物を形成したと考えられる。またこの粉末の堆積により測定中に圧力上昇が生じたと考えられる。図4に示すとおり、水分濃度に依らず、SiH₄ の分圧によっても減衰時間は変化するため、水分測定波長のみの減衰時間によって水分濃度の定量値を測定している本方法では測定時に SiH₄ の分圧が一定であることが必須条件となる。

そこで SiH₄ 測定はベンチュリポンプを使用することとした (図5)。ベンチュリポンプは機密性に優れ、前述のような粉末の堆積や圧力変動は起こらない。

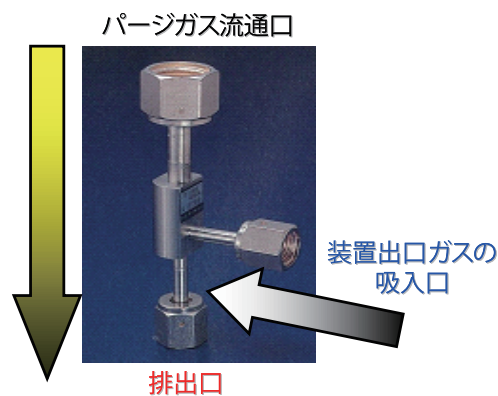


図5 ベンチュリポンプ (日酸 TANAKA 製 TE-104A)

ただし、ベンチュリポンプの性能上、数 10 Torr レベルの真空度を保つことが困難で、実用上の真空度は 100 Torr 程度である。

前述の通り、測定圧力が大気圧の場合、SiH₄ を 100% で測定すると SiH₄ の光の吸収が大きすぎて測定できず、また、図4に示すとおり SiH₄ の分圧を下げるのが測定する上での必要条件である。図4での測定結果から測定時の SiH₄ の分圧は大気圧の5%、つまり SiH₄ 分圧を 40 Torr 程度にすることが測定可能な SiH₄ 分圧の目安となる。

つまりベンチュリポンプを使用した場合、安全性、測定の安定性は非常に優れているが、圧力を100Torr程度しか下げることができないため、 SiH_4 を100%の濃度で流通できず、ある程度の希釈が必要となる。達成できる真空度を考慮した条件で測定した結果を図6に示す。 $\text{SiH}_4=20\%$ で測定したときの検出下限は10ppbとなった。20%に希釈しているため、この条件での SiH_4 中の水分濃度の検出下限は50ppbとなる。

4. まとめ

ガス中の水分濃度を高感度かつ簡易に測定する方

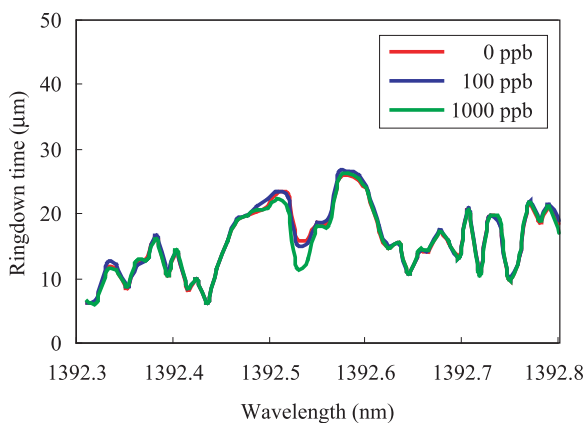


図6 20% SiH_4/N_2 中水分測定 (測定圧力=190 Torr) におけるCRDSスペクトル

法としてCRDS法は非常に有用である。今回、 H_2Se 、 SiH_4 等の水分測定波長に測定する特殊ガス自体の吸収が影響するものについても N_2 希釈や測定セル内を減圧にする等の独自の分析法を用いることによりそれぞれ10ppb、50ppbの検出下限で分析法を確立できた。このように、特殊ガスをCRDS法により水分濃度測定する場合、測定するガス自体の光の吸収について考慮する必要がある、測定方法、感度は測定するガス種により異なることに注意が必要である。

測定するガスの物性、光学的特性を的確に把握することにより、多様なガス種の水分濃度測定はCRDS法により迅速に高感度測定ができる。今後共CRDS法の測定可能ガス種を増やすため、他の特殊ガス等にも摘要範囲を拡大していきたい。

参考文献

- 1) Jon B. Dudek, Peter B. Tarsa, Armando Velasquez, Mark Wladyslawski, Paul Rabinowitz, Kevin K. Lehmann, *Anal. Chem.*, 2003, (75), p.4599-4605.
- 2) Jianlong Yao, Hans Funke, Mark Raynor, 大陽日酸技報. 2004, (23), p.43-49.
- 3) 小林芳彦, 万行大貴, 小野宏之, 池田拓也, 池永和正, 松本功, 杉原健一, 渋谷和信, 大陽日酸技報. 2007, (26), p.1-6.