

大気中微量 AsH₃ 分析技術の開発

Development of analysis technique for ultra trace arsine in the environmental atmosphere.

東海林 征*

TOKAIRIN Susumu

1. はじめに

半導体製造過程において使用される AsH₃ は高い毒性を持つ特定高圧ガスであり、2007年に許容濃度が50ppbから5ppbに引き下げられた。そのため AsH₃ を扱う半導体製造工場では、従来より高感度なガス検知器が求められている。AsH₃ 用検知器についてはテープ式定置型検知器が主流であるが、ユースポイントに於ける定量分析可否の問い合わせがユーザーより寄せられている。

そこで本報では、AsH₃ をターゲットとし、従来法では定量できないユースポイント、除害装置出口からの排気ガス濃度などのサンプリング分析法を検討した。測定はパルス放電型検出器搭載ガスクロマトグラフ(島津製作所製 以降:GC-PDD)を用い、大気中 AsH₃ の高感度分析法、サンプリングバッグを用いた極微量 AsH₃ の長期安定化法、ユースポイントでの大気中 AsH₃ 濃縮サンプリング法について検討したので、その結果について報告する。

2. 大気中 AsH₃ の高感度分析

測定条件を Table 1 に、実験室内大気を GC-PDD(放電ガス:Ar を添加した He) で測定した際のチャートを Fig.1 に示す。

Table 1 Measurement conditions of gas chromatograph

Carrier gas	He
Concentration colume	Porous polymer-based colume
Colume flow	15 ml/min
Discharge gas flow	30 ml/min
Colume temperature	80 °C

これより、AsH₃ 周辺に妨害成分(マトリックス)が検出されていることがわかる。特に H₂O については AsH₃ と溶出時間が近く、O₂ についてはプレカラムを

* 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

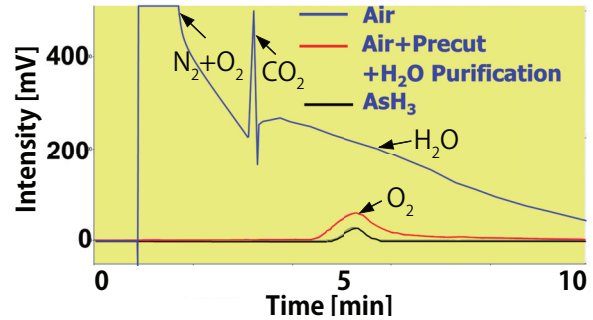


Fig.1 GC-PDD chromatograms of air (Discharge gas : argon doped)

用いても分離しきれず検出される (Fig. 1 赤線)。これらマトリックスに対し、

- (1) 五酸化リンによる H₂O の影響除去 1)
- (2) プレカラムによる N₂, CO₂ の分離
- (3) イオン化エネルギー操作による O₂ 影響低減

⇒放電ガスへの添加ガスを Kr に変更

の三点を検討し、AsH₃ を添加した大気を測定した際のチャートを Fig.2 に示す。

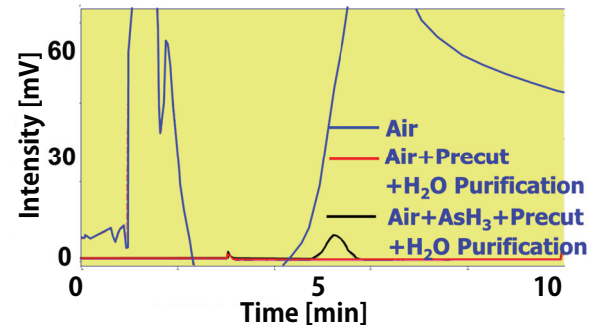


Fig.2 GC-PDD chromatograms of air (Discharge gas : krypton doped)

Fig.2より、マトリックスの影響が低減され、AsH₃ のピークのみが得られていることがわかる。

以上により、マトリックスの影響を排除した AsH₃ 分析法を見出した。

次に、AsH₃ 測定の高感度化を低温濃縮法により行った。濃縮条件を Table 2 に示す。

濃縮量と強度の相関性を示したグラフを Fig.3 に示

す。

Table 2 Concentrated conditions

Concentration volume	Porous polymer-based colume
Sample gas flow	100 ml/min
Colume temperature	-80 °C
Desorption temprature	100 °C
AsH ₃ Concentration	5 ppb

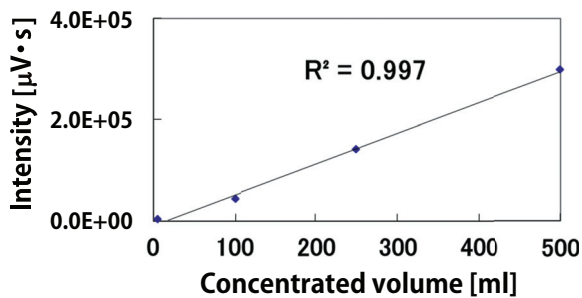


Fig.3 Relationship between concentration Volume vs Intensity

以上より、良好な直線性を持った結果が得られ、大気中のAsH₃定量が0.05ppbの感度で可能となることが分かった。これらにより、大気マトリックス中のAsH₃の高感度分析法を確立した。

3. サンプリングバッグを用いた極微量 AsH₃の長期安定化法

AsH₃は吸着しやすい性質があるため、サンプリング分析では、試料輸送時における濃度の経時変化が起きる可能性が高い。

そこで環境大気測定時に一般的に使用される市販のアルミサンプリングバッグ(内面材質:ポリエチレン)において、封入する試料ガスの濃度変化を抑制した最適封入条件を検討し、サンプリングバッグへ試料ガスを封入した際の長期安定性を確認した。Fig.4に評価ラインを示す。

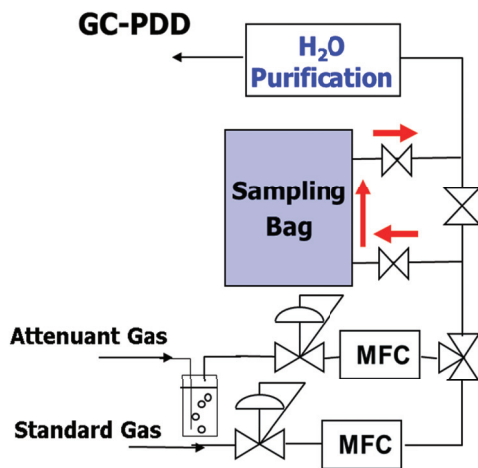


Fig.4 Sampling line for AsH₃ in air

水に通気し加湿させたN₂ガスベース(O₂濃度21%, CO₂濃度500ppm)でAsH₃を5ppbに希釈したものを試料とし、バッグに封入した。封入後、試料ガスを任意時間毎に測定し、得られた結果をFig.5に示す。

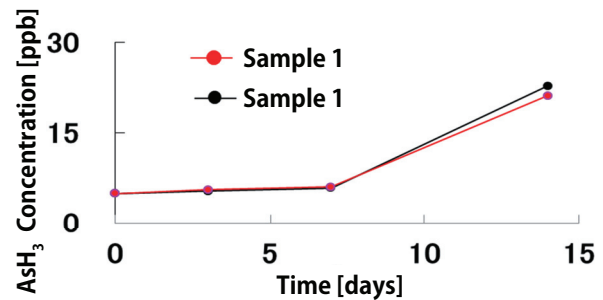


Fig.5 Relationship between AsH₃ concentration in sampling bag and variability over time

バッグ内面に吸着したAsH₃が、ガス取出しによる圧力変動でバッグ内面から脱離し、時間が経つにつれ濃度に変化している。また、バッグ封入時の単純な内部パーージでは、AsH₃濃度が安定するまで時間がかかるため、早期に安定させる方法を検討する必要がある。

簡便な早期安定化法として、予めバッグ内に試料ガスよりも高濃度なガスを封入し、内表面へのガス吸着を促進させる手法が知られており、最適な試料ガス前処理濃度と封入圧力を検討した。

まず封入する濃度・時間の最適化を検討した。Fig.4に示したラインを用い

- (1) 異なる濃度のN₂ベースAsH₃を封入して一定時間静置
- (2) AsH₃濃度5ppbの試料ガスを封入し濃度変化を確認を行い、濃度条件を確認した。

次いで、異なる封入圧力での時間経過毎の濃度変化を確認した。また一度使用した検体はすぐガスを放出して、前処理を含め再度同様の工程にて試料ガスを封入し、評価の検体として再利用した。結果をFig.6～8に示す。

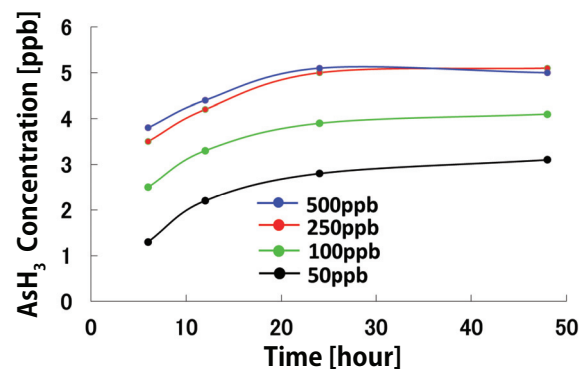


Fig.6 Relationship between AsH₃ entrapping concentration in sampling bag and variability over time

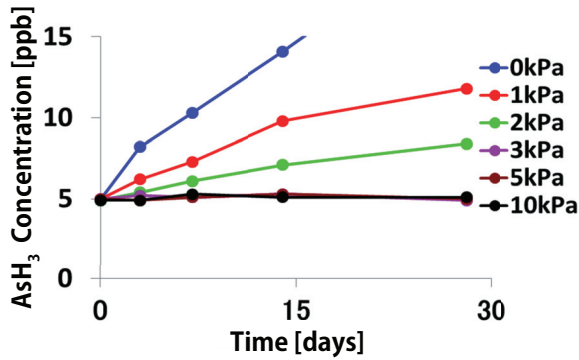


Fig.7 Relationship between AsH₃ entrapping concentration in sampling bag and entrapping pressure

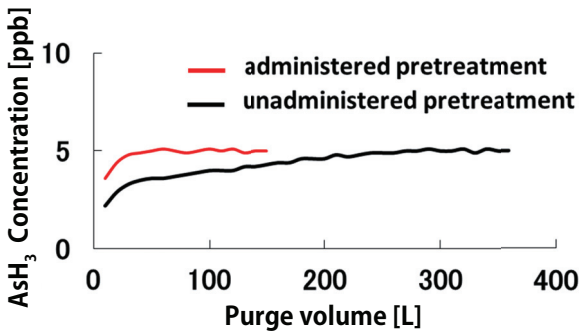


Fig.8 Relationship between administered pretreatment and unadministered pretreatment

Fig.6より、試料濃度の50倍以上、24時間以上の条件で封入すると封入濃度が5ppbで安定している。Fig.7より、3kPa以上の圧力で封入すると取り出される濃度が長期にわたり5ppbで安定している。よって前処理に必要な封入ガス濃度・時間はそれぞれ試料濃度の50倍以上、24時間以上であり、試料封入圧力は3kPa以上で封入することが、必須条件であることを確認した。

また Fig.8より、前処理を施した事でバッグ内部のパーシメント量が少なくとも、内部の試料濃度が安定している事が分かった。

以上のことより、本手法によってサンプリングバッグでのAsH₃長期保存並びに早期安定が可能となった。

4. ユースポイントでのAsH₃濃縮サンプリングの検討

半導体製造工場では、毒性の高いガスを大気中に排出させないため、除害装置が用いられている。通常、除害能力が維持されていることを確認するため、装置出口ガスを定期的に捕集し、毒性ガスが放出されていないことを確認する必要がある。

弊社ではユーザーサイトなど、現地で排気ガス中の毒性ガス有無を確認する方法としては、可搬型分析計を持ち込むなどして測定しているが、対象とする毒性ガスの中には持ち込んだ測定機器では許容濃度が低い

ために感度が不足するガスもある。

そこでユースポイントでの濃縮分析を想定した、大気中微量AsH₃サンプリング法を検討した。濃縮方法は可搬型冷却モジュール (Fig.9) を用いた低温法とした。

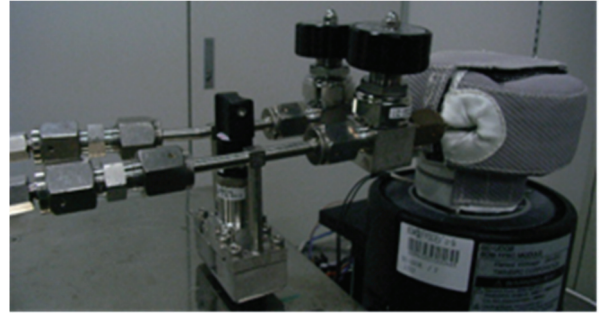


Fig.9 Photo of the cooling unit

評価条件を Table 3 に示す。

Table 3 Concentrated conditions

Concentration colum	Porous polymer-based colum
Trapping tube volume	5 ml
Colum temperature	-70 °C
AsH ₃ Concentration	5 ppb

サンプルガス濃縮体積・濃縮流量, AsH₃濃縮後のN₂による置換体積の二点について条件を検討した結果を Fig.10, 11 に示す。

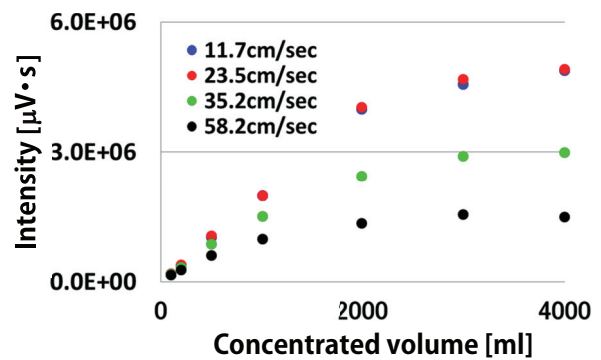


Fig.10 Relationship between linear velocity and concentration volume

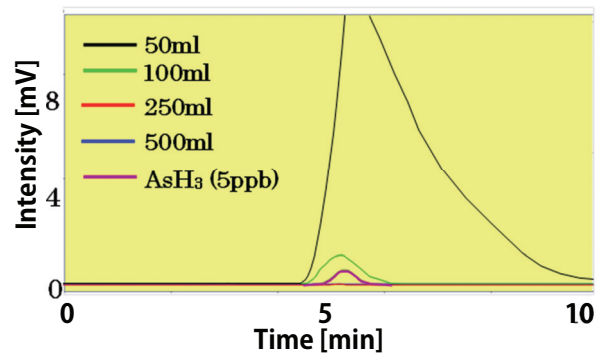


Fig.11 GC-PDD chromatograms of air (Relationship between purge volume and behavior of matrix)

Fig.10より、濃縮体積が2Lを超え、かつ線速度が23.5cm/secを超えるとAsH₃が破過して完全に捕集されないことがわかる。よって、濃縮量+パージガス量の上限を、濃縮に用いる捕集管体積の400倍前後、かつ濃縮時のガス線速度を23.5cm/sec以内とすることを確認した。

またFig.11より、置換体積が50倍以上であると、O₂のピークが検出されないことがわかる。よってAsH₃濃縮後の不活性ガスによる置換体積は、捕集管体積の50倍以上とすることが最適であることを確認した。

上記二点から、濃縮した試料封入時にマトリックスを低減させたサンプリング方法を確立した。

また、当該手法を用いることによりO₂の影響を低減することで検出下限値を0.01ppbと向上できた。

5. まとめ

GC-PDDによる大気中微量AsH₃分析法を検討し、そのサンプリング方法を含めた超高感度分析法を確立した。本分析法を確立したことにより、分析条件を変更すればAsH₃以外の成分も高感度で分析可能である。

今後は本手法を応用して、弊社の主要な半導体材料ガスのティピカルデータ取得を進める予定である。

参考文献

- 1) 齊藤 浩史. 宇都宮 良明. 矢田 孝. 日本酸素. 特許第2844229. 1998-10-3