

## 技術紹介

## 金属有機構造体を利用した微量水分計の開発

## Development of analysis system for trace moisture with metal organic framework

遠藤 仁晃\*      三木 雄輔\*      中村 奈央\*\*\*      大平 慎一\*\*      広瀬 泰夫\*      戸田 敬\*\*  
 ENDO Masaaki      MIKI Yusuke      NAKAMURA Nao      OHIRA Shin-Ichi      HIROSE Yasuo      TODA Kei

## 1. はじめに

半導体の製造をはじめとした多くの産業に使用される高純度ガスに水分が混入すると、酸化のため製品性能や歩留まりの悪化を引き起こす。例えば、わずか 1.0 ppm の微量水分の残留が、窒化ガリウム系 LED の輝度を著しく低下させることが知られている<sup>1)</sup>。水分は大気中に大量に存在するため容易に混入しうる上に、極性分子であるため様々な物質に吸着し、一旦混入すると大量のパージガスを使用して除去する必要がある。従って製品性能確保のため、製造プロセスに用いられる工業用ガス中の水分濃度のモニタリングは非常に重要であり、応答速度および感度に優れた微量水分計が求められている。

そこで当社は熊本大学と共同で多孔性構造を持つ金属有機構造体 (Metal Organic Framework, 以下 MOF) を感湿剤とした微量水分計測システムを開発し<sup>2)</sup>、このシステムを応用した微量水分計を試作した。ここでは、本水分計の基本原理および性能について紹介する。

## 2. 基本原理

本水分計で感湿剤として使用した MOF は金属イオンと有機配位子との配位結合により形成され、ガス貯蔵、ガス分離、触媒などへの応用が期待される機能性材料である。

MOF の一つである Cu-BTC は、二価銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) と 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 (BTC) とから形成され、常温にて水分子を吸着脱離し、ガス中水分濃度に応じた吸着脱離平衡に速やかに達するという性質を持つ。また、水分子の吸着脱離により特定波長の吸光度が変化する。この吸光度変化を光学的に検出することで水分濃度が測定可能である。シンプルな基本原理であるため、安価かつコンパクトな計測システムを実現することが期待される。

Cu-BTC の構造および水分の吸着脱離による吸光度変化の様子を図 1 に、試作した水分計の外観を図 2 にそれぞれ示す。

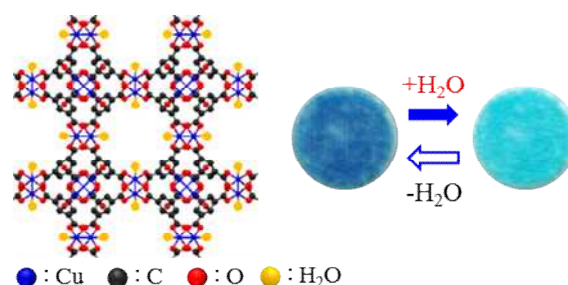


図 1 Cu-BTC の構造および吸光度変化



図 2 水分計試作機の外観

## 3. 性能評価の方法

性能評価は、ジャパンファインプロダクツ社製の  $\text{N}_2$  ベースの水分標準ガスを、 $\text{H}_2\text{O}$  を 0.1 ppb 以下に精製した  $\text{N}_2$  ガス (ドライガス) にて希釈し、任意の水分濃度のウェットガスを発生させ本水分計に導入することで実施した。本技術紹介では、定量性評価、繰り返し応答性評価および応答速度評価の結果について記載する。

\* 開発本部 つくば研究所 化学合成技術部 分析開発課

\*\* 熊本大学 大学院先端科学研究部 基礎科学部門 化学分野

\*\*\* 熊本大学 (現: 大陽日酸)

## 4. 評価結果

### 4.1 定量性評価

ドライガスと 0.1–1.0 ppm の水分を含んだウェットガスとを切り替えて導入し、水分濃度指示値を記録した結果を図3に示す。赤線が導入した水分濃度値（計算値）、青線が本水分計の水分濃度指示値である。導入濃度とよく一致した水分濃度を指示し、ヒステリシスも見られなかった。検量線を作成したところ相関係数 0.9997 と良好な直線性を示した。また、非常に微量な 0.1 ppm の水分濃度においても正確な値を示しており高感度であることがわかる。

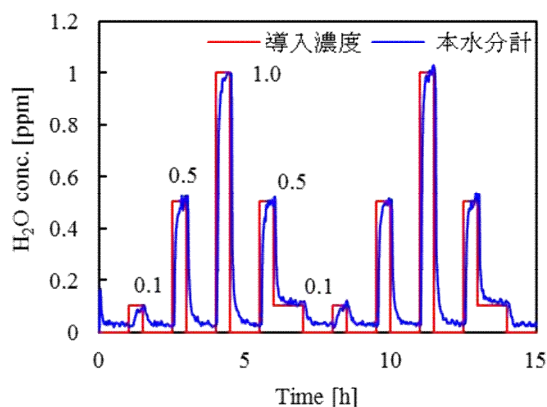


図3 定量性評価

### 4.2 繰り返し応答性評価

図4はドライガスと 1.0 ppm の水分を含んだウェットガスとを一定間隔で切り替えて導入し、繰り返し応答性を評価した結果である。この結果も導入水分濃度とよく一致した水分応答性を示しており、本水分計の再現性が良好であることがわかる。ウェットガス導入時の指示値から変動係数を算出したところ約 0.9%であった。

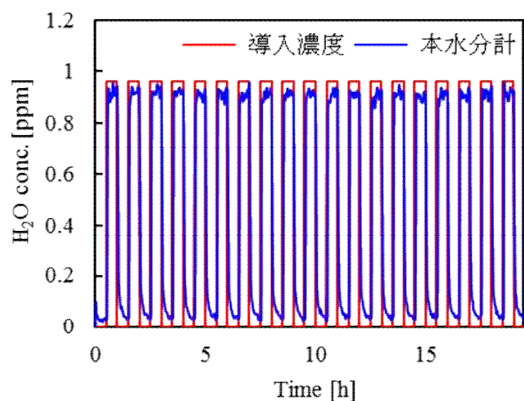


図4 繰り返し応答性評価

### 4.3 応答速度評価

水分は混入後の除去が非常に困難な不純物であるため、混入した際に、迅速に検知し対応できるようにしておく必要がある。そのため微量水分計には、高速応答であることが強く求められる。

図5は 1.0 ppm の水分を含んだウェットガスを導入した際のピークの立ち上がり部分を示したものである。ウェットガスを導入した直後に指示値が上昇し、6分で導入濃度の 90%まで応答しており、非常に高速な応答であることが確認された。高感度かつ高速応答な水分計として知られる<sup>3)</sup>、キャビティリングダウン分光法 (Cavity Ringdown Spectroscopy, 以下 CRDS, 図中の緑線) と同等の応答性であることがわかり、水分の混入を極度に嫌うようなプロセスにおける運転管理の用途においても本水分計は十分に対応可能であるといえる。

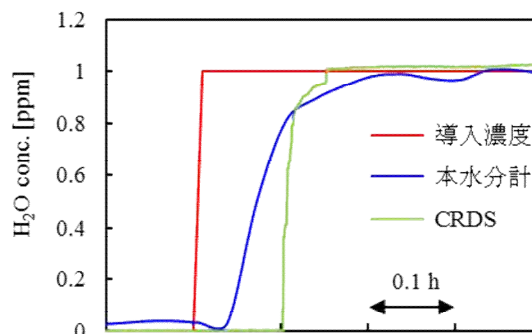


図5 応答速度評価

## 5. まとめ

金属有機構造体の一つである Cu-BTC を感湿剤とした微量水分計測システムを熊本大学と共同で開発し、そのシステムを適用した微量水分計を試作した。

試作した水分計を評価したところ、定量性、感度、再現性、応答速度に優れた性能であることが確認された。特に応答速度は、CRDS にも比肩するほど高速であり、厳格な水分濃度管理を要する場合にも適用可能であることが示唆された。

今後は、使用目的に合致した仕様を実現する改良やメンテナンス性を考慮した設計などを検討し、早期製品化に向けて取り組む予定である。

## 6. 謝辞

国立研究開発法人科学技術振興機構主催の研究成果最適展開支援事業 (A-STEP) シーズ顕在化タイプの支援によって本成果は得られました。ここに謝意を表します。

### 参考文献

- 1) 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. 有機金属気相成長法による GaN 系化合物半導体成長に対する NH<sub>3</sub> ガス中の水分の影響. 大陽日酸技報, 2007, 26.
- 2) Shin-Ichi Ohira, Yusuke Miki, Toru Matsuzaki, Nao Nakamura, Yuki Sato, Yasuo Hirose, Kei Toda. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 886, 188-193.
- 3) 天野みなみ. 産総研計量標準報告, 2012, Vol. 8, 311-331.