

特殊ガスの熱力学物性推算

Estimation of Thermodynamic Properties for Specialty Gases

田中昌也* 長坂 徹*
TANAKA Masaya NAGASAKA Toru

Lee-Kesler 式による特殊ガスの熱力学物性推算を検討した。Lee-Kesler 式の推算精度は、高精度の Wagner 式による推算結果との比較により評価した。その結果、Lee-Kesler 式の推算精度は比較的良好であることがわかった。オクタフルオロシクロペンテン(C_5F_8)の熱力学線図(圧力-比エンタルピ線図)を、Lee-Kesler 式を用いて作成した。

We have examined the Lee-Kesler equations in order to estimate thermodynamic properties for specialty gases. The accuracy of the Lee-Kesler equations is evaluated by comparing the Lee-Kesler equations with highly accurate Wagner equations. The pressure - enthalpy diagram of octafluoro-cyclopentene (C_5F_8) is drawn by the Lee-Kesler equations.

1. はじめに

半導体製造工程では、キャリアガス等の高純度を必要とする高純度ガスと、成膜、エッチング、クリーニング等に用いられる半導体材料ガスを使用する。これらのガスは、狭義の特殊ガスと定義されている¹⁾。

高純度ガスには、例えば、窒素(N_2)、酸素、アルゴン、水素、ヘリウム、二酸化炭素等があり、半導体材料ガスには、モノシラン(SiH_4)、アルシン、ホスフィン、ジボラン、セレン化水素、三フッ化窒素、四フッ化炭素、臭化水素、亜酸化窒素(N_2O)、アンモニア、六フッ化硫黄(SF_6)等をあげることができる。

特殊ガスのうち、比較的構造が単純な N_2 等の高純度ガスは、物質ごとに高精度の状態方程式が開発されている²⁻⁷⁾。それらの式を用いると、熱力学物性(圧力-比容積-温度、比エンタルピ、比エントロピ、定圧比熱等)を広い温度、圧力範囲に渡り精度良く推算することができ、推算値の検証も比較的良好な状態にある。

一方で、 SiH_4 等の半導体材料ガスは、熱力学物性推算が難しく、かつ実測値も少ない。温室効果ガスの一部(N_2O 、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、 SF_6)や自然冷媒である NH_3 については、高精度の状態方程式が開発されているものの⁸⁻¹⁰⁾、その他多くの半導体材料ガスについては、適切な推算式が開発されていないのが現状である。

特殊ガス供給のエンジニアリングにおいては、熱力学物性をできるだけ正確に把握することが不可欠であり、特に圧力-比容積-温度(PVT)関係と比エンタルピの把握は、大変重要である。例えば、比エンタルピは供給系の減圧弁前後での温度変化を知る上で基礎となる熱力学物性であり、温度をパラメータとして、圧力と比エンタルピの関係を示す圧力-比エンタルピ線図(PH線図)は、有用な熱力学線図である。

本報では、比較的新規な半導体材料ガスの一つであるオクタフルオロシクロペンテン(C_5F_8)の熱力学物性を、汎用性の高いLee-Kesler式を用いて推算した。

Lee-Kesler式は、汎用性が高い反面、推算精度が若干劣る面があるが、臨界点での物性(臨界圧力、臨界温度等)や偏心因子といった物質の基本的情報さえあれば、熱力学物性が一部明確になっていない特殊ガス等にでも適用できるといった強みがある。

Lee-Kesler式の推算精度は、ヘキサフルオロエタン(C_2F_6)の圧縮係数、飽和蒸気圧、蒸発潜熱に関し、推算精度が高いことで知られるWagner式を用いた推算値との比較で確認した。その結果、Lee-Kesler式の推算精度は良好であることが確認できた。

そこで、Lee-Kesler式を用いて、比較的新規な物質で、熱力学物性がよく知られていない C_5F_8 の物性推算を行い、PH線図を作成した。

2. 状態方程式

2.1 Lee-Kesler 式

* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所シミュレーションセンター

Lee と Kesler¹¹⁾ は、Pitzer の 3 パラメータ相関に基づき、修正 BWR (Benedict-Webb-Rubin) 状態方程式を開発した。実在流体の圧縮係数 Z は、単純流体 ($\omega^{(0)}=0$) と参照流体 (オクタン, $\omega^{(R)}=0.3978$) の圧縮係数により式 (1) で与えられる。

$$Z = Z^{(0)} + \left(\frac{\omega}{\omega^{(R)}} \right) (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (1)$$

ここで、単純流体の圧縮係数 $Z^{(0)}$ は式 (2) ~ 式 (6) で与えられる。

$$Z^{(0)} = \frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r} \quad (2)$$

$$\frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r^{(0)}} + \frac{C}{(V_r^{(0)})^2} + \frac{D}{(V_r^{(0)})^3} + \frac{c_4}{T_r^3 (V_r^{(0)})^2} \left[\beta + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \quad (3)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (4)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (5)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (6)$$

参照流体の圧縮係数 $Z^{(R)}$ についても、式 (2) ~ 式 (6) と同様の式により計算される。

一方で、比エンタルピ H は参照状態の比エンタルピ $H(P_0, T_0)$ との差として式 (7) で与えられる。

$$H = H(P_0, T_0) + (H^\circ - H_{R_0})_{T_0} + \int_{T_0}^T c_p^\circ dT - (H^\circ - H_p)_T \quad (7)$$

式 (7) の右辺第三項中の理想気体の定圧比熱 c_p° は、温度の多項式として式 (8) で近似される。

$$c_p^\circ = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3 + \alpha_4 T^4 \quad (8)$$

式 (7) の右辺第二項と第四項は、参照温度 T_0 と任意温度 T における理想気体状態 ($P=0$) の比エンタルピ H° と実在気体の比エンタルピ H との差であり、式 (9) で与えられる。

$$\frac{H^\circ - H}{RT_c} = \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(R)} - \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} \right] \quad (9)$$

ここで、右辺第一項は単純流体の偏倚関数であり、式 (10) と式 (11) で与えられる。

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} = -T_r [Z^{(0)} - 1 - \frac{b_2 + 2b_3/T_r + 3b_4/T_r^2}{T_r (V_r^{(0)})} - \frac{c_2 - 3c_3/T_r^2}{2T_r (V_r^{(0)})^2} + \frac{d_2}{5T_r (V_r^{(0)})^5} + 3E] \quad (10)$$

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \{ \beta + 1 - [\beta + 1 + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2}] \exp \left[\frac{-\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \} \quad (11)$$

参照流体の偏倚関数も上記の単純流体と同様の式により計算される。

Lee と Kesler は、飽和蒸気圧についても、Pitzer の 3 パラメータ相関に基づき、式 (12) に示す相関式を開発した。

$$\ln P_{\text{vap}} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (12)$$

蒸発潜熱 ΔH_v は、温度変化を表す Watson の関係¹²⁾ と標準沸点 T_b における蒸発潜熱 $\Delta H_v^{T_b}$ から導かれる式 (13) により計算される。

$$\Delta H_v = \Delta H_v^{T_b} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right) \quad (13)$$

2.2 Wagner 式

Wagner ら^{13,14)} は、式 (14) の剰余 Helmholtz エネルギーを定式化し、ガスの熱力学的挙動を非常に正確に表現する状態方程式モデルを確立するために、コンピュータの利用による最適化方法を提案している。

$$\frac{A^r}{RT} = \frac{[A(T, V) - A^\circ(T, V)]}{RT} \quad (14)$$

ここで $A^\circ(T, V)$ は、理想気体の Helmholtz エネルギーで、式 (15) により与えられる。

$$A^\circ(T, V) = \int_{T_0}^T c_p^\circ dT + H^\circ(T_0) - RT - T \int_{T_0}^T \frac{c_p^\circ - R}{T} dT - RT \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) - TS_0^\circ \quad (15)$$

理想気体の定圧比熱は、温度の関数として式 (16) で近似される。

$$\frac{c_p^\circ}{R} = n_0 + \sum_{i=1}^5 n_i \frac{(\Theta_i/T)^2 \exp(\Theta_i/T)}{(\exp(\Theta_i/T) - 1)^2} \quad (16)$$

Wagner らのモデルは、広範囲の条件にわたる多くの物性値に基づいて決定された多くのパラメータを含む。

圧縮係数 Z は、剰余 Helmholtz エネルギー A^r から式 (17) により与えられる。

$$Z = 1 - \frac{V}{T} \left(\frac{\partial A^r}{\partial V} \right)_T \quad (17)$$

比エンタルピは、剰余 Helmholtz エネルギー A^r から式 (18) により与えられる。

$$\frac{H}{RT} = 1 + \frac{A^r + A^\circ}{RT} - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial A^r}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial A^\circ}{\partial T} \right)_V - \frac{V}{RT} \left(\frac{\partial A^r}{\partial V} \right)_T \quad (18)$$

飽和状態の蒸気圧、液体密度、蒸気密度と温度の関係は、それぞれ式 (19) ~ 式 (21) に示す補助的な式により計算される。

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_c}\right) = \frac{T_c}{T} \left[\sum_{i=1}^4 a_i \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^i \right] \quad (19)$$

$$\ln\left(\frac{\rho'}{\rho_c}\right) = \sum_{i=1}^n a_i \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^i \quad (20)$$

$$\ln\left(\frac{\rho''}{\rho_c}\right) = \sum_{i=1}^n a_i \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^i \quad (21)$$

3. 結果と考察

汎用性が高い Lee-Kesler 式の推算精度を、推算精度が高い Wagner 式によって確認する。具体的には、Wagner 式で推算した C₂F₆ の圧縮係数、飽和蒸気圧、蒸発潜熱と、Lee-Kesler 式で推算した結果とを比較することによる。

Lee-Kesler 式による推算では、臨界温度 $T_c=292.8\text{ K}$ 、臨界圧力 $P_c=2.98\text{ MPa}$ 、偏心因子 $\omega=0.2491$ を用いた。Wagner 式による推算は、NIST REFPROP¹⁵⁾ を用いて行った。

Fig. 1 は、 $T_r=0.7 \sim 1.3$ 、 $P_r=0.001 \sim 10$ の範囲において、Lee-Kesler 式から推算された圧縮係数 Z_{LK} と Wagner 式から推算された圧縮係数 Z_H の比較を行ったものである。Lee-Kesler 式と Wagner 式の推算値は良く一致しており、相対偏差は 0~3.95% の間にある。PVT 関係は、Lee-Kesler 式により十分表現できることがわかる。

飽和蒸気圧の推算精度の評価は、Wagner 式(式(19))を基準として、Lee-Kesler の相関式(式(12))と比較することで行った。

Fig. 2 に評価結果を示す。相対偏差は臨界点近傍($T_r=0.1$)では大きくなるが、最大で 2.4% である。一般に、臨界点付近の熱力学物性推算は非常に困難なも

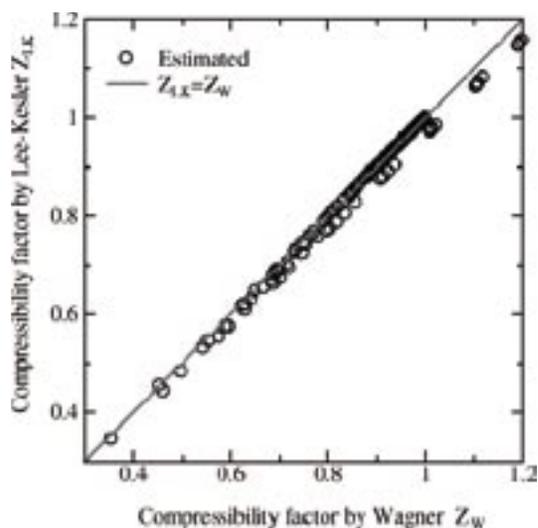


Fig. 1 Comparison of compressibility factor.

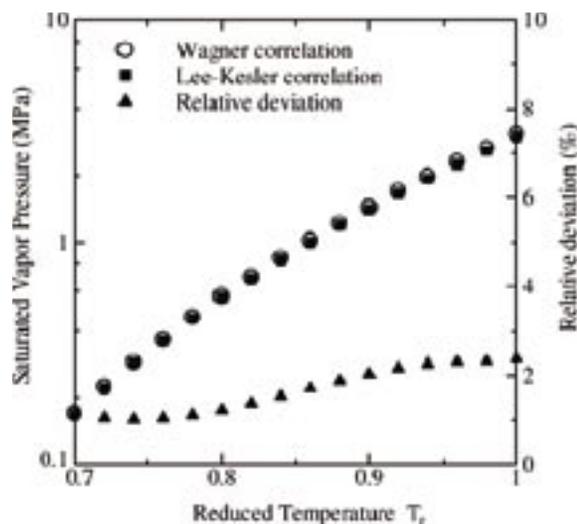


Fig. 2 Comparison of saturated vapor pressure.

のである。また、推算結果をエンジニアリングで用いるには、この相対偏差は許容できるものとする。

蒸発潜熱の推算精度の評価は、Wagner 式を基準とし、式(13)の Watson の関係式を比較することによる。Fig. 3 に評価結果を示す。

相対偏差は臨界点近傍で大きくなるが、 $T_r < 0.82$ では両者はほぼ一致する。最大相対偏差は 5.5% であり、蒸発潜熱は Watson の関係式で十分表現できる。

理想気体状態定圧比熱は、比エンタルピを求める際に必要である。理想気体状態定圧比熱は、Wagner 式(式(16))を基準とし、温度に関する式(8)の 4 次の多項式を評価した。

温度に関する多項式は、定圧比熱の表現としてよく用いられており、文献¹⁶⁻¹⁸⁾等にも多項式の形で掲載されているものが多い。また、実測値がある場合には、重回析により多項式の係数を比較的簡便に得ることが

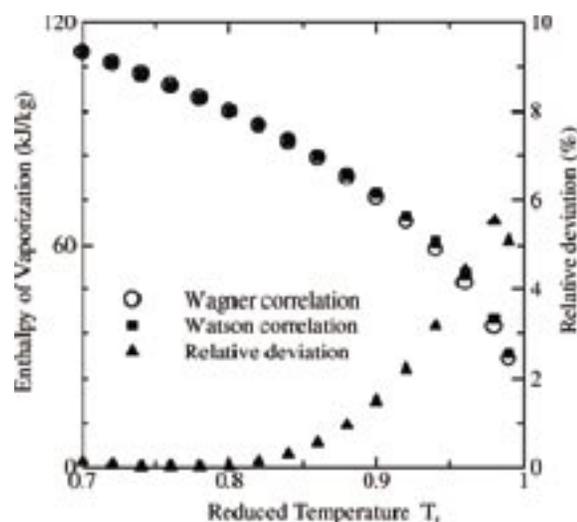


Fig. 3 Comparison of enthalpy of vaporization.

できる。実測値がない場合、特に C_2F_6 のようなハロゲンを含む物質の推算は難しく、グループ寄与法等により推算する。

Fig. 4 に評価結果を示す。相対偏差は最大でも 0.8% であり、理想気体状態定圧比熱を表現するには、温度に関する 4 次の多項式で十分であることがわかった。

C_2F_6 の PH 線図を、Fig. 5 と Fig. 6 に示す。Fig. 5 は Wagner 式により作成され、Fig. 6 は Lee-Kesler 式による。Fig. 5 と Fig. 6 はほぼ一致する。

以上より、Lee-Kesler 式による半導体材料ガスの熱力学物性に関する推算精度が確認された。

Fig. 7 に C_5F_8 の PH 線図を示す。推算方法は Lee-Kesler 式による。 C_5F_8 は比較的新規な半導体材料ガスであり、熱力学物性が一部明確になっていない。しかし、Lee-Kesler 式による熱力学物性推算により、特殊ガス供給のエンジニアリングに有用な PH 線図を描画することが可能となった。

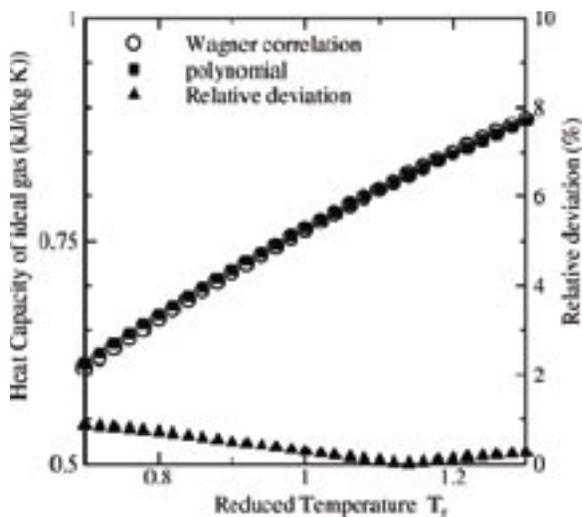


Fig. 4 Comparison of heat capacity of ideal gas.

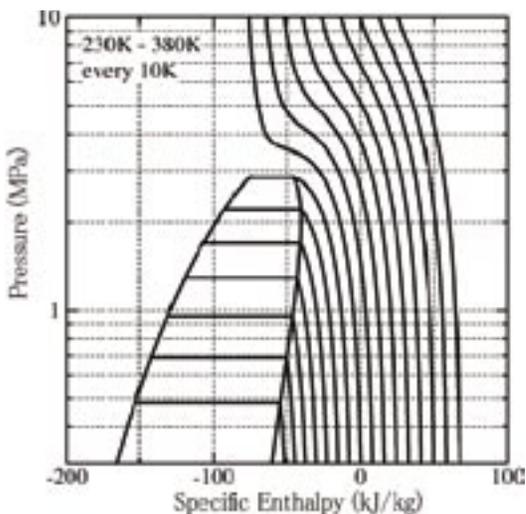


Fig. 5 PH diagram (C_2F_6) by Wagner equations.

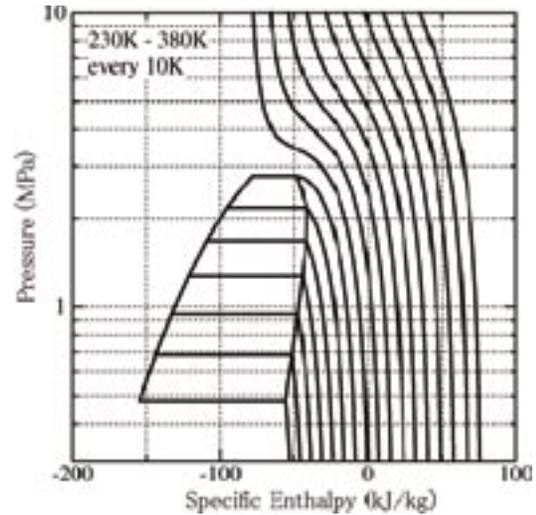


Fig. 6 PH diagram (C_2F_6) by Lee-Kesler equations.

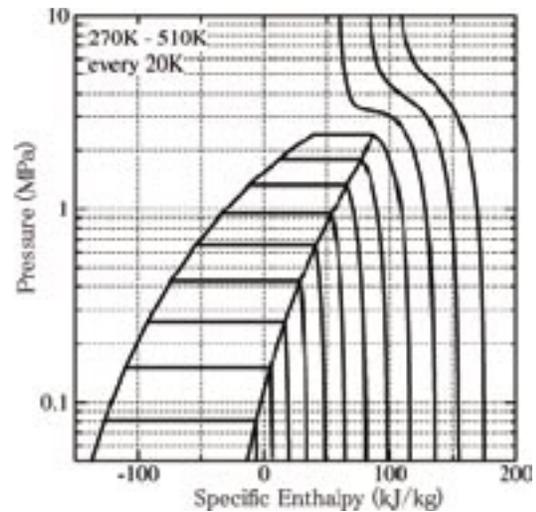


Fig. 7 PH diagram (C_5F_8) by Lee-Kesler equations.

4. まとめ

半導体材料ガスである C_2F_6 を対象とし、汎用性が高い Lee-Kesler 式の熱力学物性推算精度を、高精度な Wagner 式によって確認した。比較的新規な半導体材料ガスである C_5F_8 の PH 線図を、Lee-Kesler 式により推算された熱力学物性を利用することで、作成することを可能にした。

使用記号

- A : Helmholtz エネルギー (kJ/kg)
- $a_1 \sim a_n$: 式 (19) ~ 式 (21) の定数
- $b_1 \sim b_n$: Lee-Kesler 定数
- $c_1 \sim c_n$: Lee-Kesler 定数
- c_p^0 : 理想気体状態定圧比熱 (kJ/(kg·K))
- d_1, d_2 : Lee-Kesler 定数
- F : 関数
- H : 比エンタルピー (kJ/kg)

$n_0 \sim n_5$: 式 (16) の定数
 P : 圧力
 P_{vpr} : 対臨界飽和蒸気圧
 R : 気体定数 (kJ/(kg・K))
 S : 比エントロピ (kJ/kg)
 T : 温度 (K)
 $t_1 \sim t_n$: 式 (19) ~ 式 (21) の定数
 V : 比容積 (m³/kg)
 Z : 圧縮係数
 Z_W : Wagner 式により計算された圧縮係数
 Z_{LK} : Lee-Kesler 式により計算された圧縮係数
 $\alpha_0 \sim \alpha_4$: 式 (8) の係数
 β : Lee-Kesler 定数
 γ : Lee-Kesler 定数
 $\Delta H_v^{T_b}$: 沸点における蒸発潜熱 (kJ/kg)
 ΔH_v : 蒸発潜熱 (kJ/kg)
 ρ : 密度 (kg/m³)
 ω : 偏心因子
 $\Theta_1 \sim \Theta_5$: 式 (16) の定数

上添字

O : 理想気体
 R : 剰余
 (O) : 単純流体
 (1) : 球形からのずれ
 (R) : 参照流体
 $\hat{\quad}$: 飽和液状態
 \sim : 飽和蒸気状態

下添字

Br : 標準沸点
 C : 臨界点
 R : 対臨界値
 S : 飽和状態
 O : 参照状態
 V : 蒸発

参考文献

- 1) 特殊ガス工業会, SEMI スタンダード設備・安全部会. 半導体プロセスガス安全データ集—増補改訂版—. SEMI ジャパン, (1993)

- 2) Schmidt, R. ; Wagner, W. *Fluid Phase Equilibria*. 19, 175-200 (1985) .
- 3) Span, R. ; Lemmon, E. W. ; Jacobsen, R. T. ; Wagner, W. J. *Phys. Chem. Ref. Data*. 29 (6) , 1361-1433 (2000) .
- 4) Tegeler, Ch. ; Span, R. ; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 28 (3) , 779-850 (1999) .
- 5) Younglove, B. A. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 11, Suppl. 1, 1-11 (1982) .
- 6) McCarty, R. D. ; Arp, V. D. *Adv. Cryo. Eng.* 35,1465-1475 (1990) .
- 7) Span, R. ; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 25 (6) , 1509-1596 (1996) .
- 8) Platzer, B. ; Polt, A. ; Maurer, G.. *Thermophysical properties of refrigerants*. Berlin, Springer-Verlag, 1990.
- 9) de Reuck, K. M. ; Craven, R. J. B. ; Cole, W. A. IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, London, 1991.
- 10) Tillner-Roth, R. ; Harms-Watzenberg, F. ; Baehr, H. D. *DKV-Tagungsbericht*. 20. 167-181 (1993) .
- 11) Lee, B. I. ; Kesler, M.G.. *AIChE J.* 21, 510 (1975) .
- 12) Thek, R. E. ; Stiel, L. I. *AIChE J.* 12, 599 (1966) .
- 13) Setzmann, U. ; Wagner, W. *Int. J. Thermophys.* 10,1103 (1989) .
- 14) Setzmann, U. ; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 20, 1061 (1991) .
- 15) Eric W. Lemmon ; Mark O. McLinden ; Marcia L. Huber. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Version 7.0 Users' Guide. Colorado, NIST, 2002, 64-67.
- 16) Robert C. Reid ; John M. Prausnitz ; Bruce E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids* 4th edition. New York, McGraw-Hill, 1987, 656-732.
- 17) John P. O'connell ; Robert C. Reid ; John M. Prausnitz ; Bruce E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids* 5th edition. New York, McGraw-Hill, 2001, A.35-A.46.
- 18) Carl L. Yaws. *MATHESON GAS DATA BOOK*. New York, McGraw-Hill, 2001, 869-871.