

技術紹介

工業用アンモニア精製技術の開発

Development of Purification Technology of Industrial Ammonia

安部 敏行* 上森 賢悦** 栗田 英次*** 米田 隆****
 ABE Toshiyuki UWAMORI Ken-etsu KURITA Eiji YONEDA Takashi

1. はじめに

窒化ガリウム (GaN) 系の化合物半導体プロセスに使用するアンモニアは、一般的に純度99.999%以上の高純度アンモニアを更に精製して用いている。一方、工業用アンモニアは、金属表面処理や脱硝用途等で大量に用いられており、価格は高純度アンモニアの数十分の一と安価であるが、純度が99.9%程度と低いためこのままでは半導体プロセスには使用できない。

筆者らは、工業用アンモニアを高純度に精製する技術を確立し、その品質について評価を行った。その精製方法と評価結果について紹介する。

2. 精製方法の概要

表1に工業用アンモニア純度のメーカー (A・B社) 規格値と当社で測定した液相分析値を示す。

工業用アンモニアの純度は、一般に液相の水分、油分、鉄分など、限られた不純物しか保証されていないのが現状である。当社の分析において、半導体デバイスに影響する水分、酸素などの不純物が液相中に

表1 工業用アンモニア (液相) の純度

項目		A社	B社
規格値	NH ₃ (%)	>99.9	>99.995
	水分 (ppm)	<1000	<50
	油分 (ppm)	<20	<10
	鉄分 (ppm)	—	<5
当社 分析値	H ₂ (ppm)	0.09	48.9
	O ₂ +Ar (ppm)	0.29	40.3
	N ₂ (ppm)	3.06	64.4
	CO (ppm)	<0.01	<0.01
	CO ₂ (ppm)	0.03	0.05
	CH ₄ (ppm)	5.91	46.0
	水分 (ppm)	89	19
	油分 (ppm)	0.12	<0.01

* 開発・エンジニアリング本部ガスエンジニアリング統括部供給技術部
 ** 開発・エンジニアリング本部ガスエンジニアリング統括部ガス利用技術部
 *** 技術本部水素プロジェクト部
 **** 電子機材事業本部技術統括部機器製作所機器製作部

100ppm 近く含まれていることを確認している。

これらの不純物を除去するために、吸着と蒸留を組み合わせたシステムで精製を行った。以下に精製システムの概要を示す。

- (1) 液相のアンモニアには、水分や金属の不純物が気相より多く含まれるため、精製に使用するアンモニアは気相を用いる。
- (2) アンモニアは残量が少なくなると図1に示したように水分が急激に増加するため、精製に使用するアンモニアは全充填量の80~85%以下とする。
- (3) 水分は酸化バリウム (BaO) を主成分とするペレットで化学吸着して除去する。
- (4) アンモニアより沸点の低い水素、窒素、酸素などの不純物は単蒸留操作で分離除去する。

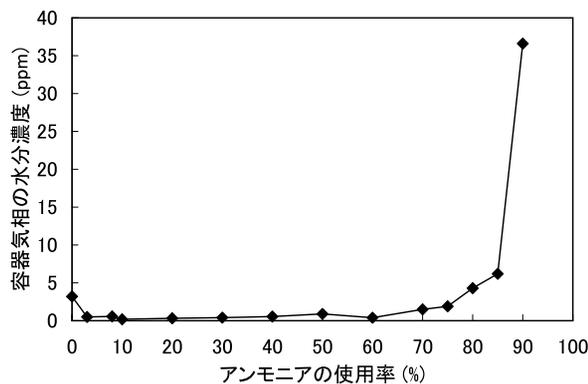


図1 アンモニアの使用率と水分濃度の関係

3. 精製装置

精製装置のシステムフローを図2に、その仕様を表2に示す。

精製装置は水分除去塔、蒸留塔から構成され、最大10NL/minの工業用アンモニアを精製することができる。専用容器に充填した工業用アンモニアは、気相のみが水分除去塔に導入され、水分が次式の反応により極めて低い濃度まで除去される。



次に、低沸点の不純物を含むアンモニアガスは蒸留

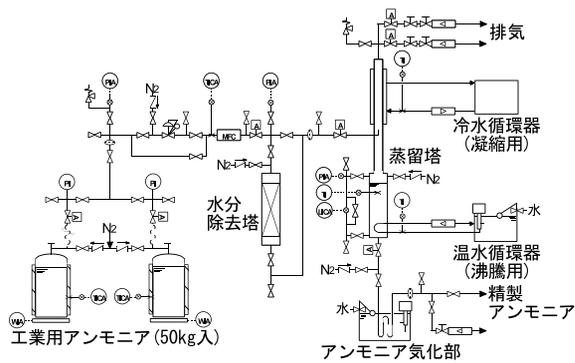


図2 システムフロー

表2 精製装置の仕様

精製能力	10NL/min
製品圧力	> 0.4 MPa (gauge)
製品収率	> 99.5% (A社製アンモニア精製時)
水分除去塔	充填剤: BaO-Al ₂ O ₃ -HDPE ペレット 操作温度: 常温 寸法: 80A × H800mm (充填量: 2.5L)
蒸留塔	操作温度: 0℃ (凝縮部), 35℃ (沸騰部) 伝熱面積: 650cm ² (凝縮部), 33cm ² (沸騰部) 寸法: 80A-20A × H1600mm

塔に導入され、0℃の冷水と熱交換されて凝縮するとともに水素、窒素などの非凝縮成分は塔頂より排出される。また、貯留部の液化アンモニアは35℃の温水で沸騰され、溶解している低沸点不純物が除去される。

4. 評価結果

4.1 精製純度

蒸留操作における流量、温度、伝熱などの条件を変化させ、適正な操作条件を確認した後、工業用アンモニアの連続精製試験を行った。

表3に原料および精製したアンモニア中の不純物濃

表3 原料(気相)、精製品のガス不純物濃度

不純物	A社		B社	
	原料	精製品	原料	精製品
H ₂ (ppm)	23.6	< 0.05	2586	< 0.05
O ₂ +Ar (ppm)	10.3	< 0.01	2112	0.01
N ₂ (ppm)	347	< 0.01	13309	< 0.01
CO (ppm)	0.10	< 0.01	0.04	< 0.01
CO ₂ (ppm)	< 0.03	0.04	0.04	< 0.03
CH ₄ (ppm)	234	< 0.01	1850	0.01
H ₂ O (ppm)	6.7	0.03	5.0	0.03

度を示す。なお、原料の分析値はアンモニアが充分満たされ、気相中に低沸点不純物が最も高濃度で含まれる状態の測定値である。

このような高濃度のガス不純物を含むアンモニアを精製することによって、市販の高純度アンモニアと同等以上の製品が得られた。また、Fe, Niなど27成分の金属不純物の分析値も高純度アンモニアの保証を満足する値であった。

4.2 LEDによるデバイス評価試験

精製したアンモニアを用いて、発光ダイオード(LED)の性能により精製ガスを評価した。その結果を表4に示す。精製アンモニアは、上記の精製装置から得られたものと、更に上記精製装置の後段にニッケル触媒と合成ゼオライトを充填した精製塔を設置し、そこから得られたものを用いた。

表4 LED試作評価結果

精製方法	GaN		LED 発光強度
	単結晶性	不純物量	
精製高純度NH ₃ 精製装置	○	○	○
精製装置 + 精製塔	○	×	×
精製装置 + 精製塔	○	△	○

精製装置から得られたアンモニアを用いた場合には、GaN中の不純物量とLEDの発光強度が市販の高純度アンモニアを更に精製して試作したりファレンスより劣る結果となった。これは、本システムから得られたアンモニアと精製した高純度アンモニアに純度差がないと考えられるため、LED試作不良は、本精製システムにおける水分除去塔以降のコンタミネーション、特に水分に起因するものと推定される。一方、精製装置の後段に精製塔を設置し、得られたアンモニアを用いた場合には、水分と酸素不純物が除去され、リファレンスと遜色のないLED品質が得られた。

5. まとめ

吸着操作と蒸留操作を組み合わせた精製方法により、工業用アンモニアをLED製造プロセスに適用可能な高純度まで精製できることを確認した。

今後はさらに高純度かつ精製能力を向上させていく予定である。