

技術紹介

# 化合物半導体向けアンモニアガス精製装置の開発

## Development of the Ammonia Purifier Equipment for GaN

小林 芳彦\*      富田 修康\*\*      青村 洋子\*      杉原 健一\*\*\*  
 KOBAYASHI Yoshihiko    TOMITA Nobuyasu    AOMURA Yoko    SUGIHARA Kenichi

### 1. はじめに

高純度アンモニアの需要は、2008年ごろには約1500トン/年まで成長する見込み<sup>1)</sup>であり、主要な用途としては窒化ガリウム (GaN) 系の発光ダイオード (LED)、電子デバイスや半導体、液晶の窒化膜形成用のガスとして使用されている。特に今後需要が拡大されると言われている化合物半導体の分野においては、アンモニアガス中の不純物と LED の輝度への影響が懸念されている。

このため、精製装置の課題としては下記の2つが重要な課題であった。

- (1) アンモニアガス中の対象不純物測定方法の開発
- (2) 精製筒の再生条件の最適化

アンモニアガス中の不純物では、特に水分と酸素に着目し、ここではアンモニアガス中の微量酸素測定方法と最適化した精製装置の性能について解説する。

### 2. アンモニアガス精製装置の概要

アンモニアガス精製装置の基本的な構成としては、2つの精製筒を一系統はアンモニアガス精製側として、もう一つの系統は精製筒の再生側としてプログラム制御により精製 / 再生を繰り返し、長期連続精製が可能となっている。図1にアンモニアガス精製装置の系統図を示す。

精製装置は、基本的にインライン用の精製器と異なり、定期的な精製器の交換が不要であり、長期的には、ランニングコスト低減、廃棄物の削減およびアンモニアガス純度の安定した供給が可能となり、TCO (トータル・コスト・オブ・オーナーシップ) 低減に寄与する。

### 3. アンモニア精製装置の性能評価

化合物半導体向けアンモニアガス精製装置では実ガ

\* 電子機材事業本部事業戦略推進部先端技術部  
 \*\* 電子機材事業本部事業戦略推進部マーケティング部  
 \*\*\* 電子機材事業本部技術統括部機器技術部

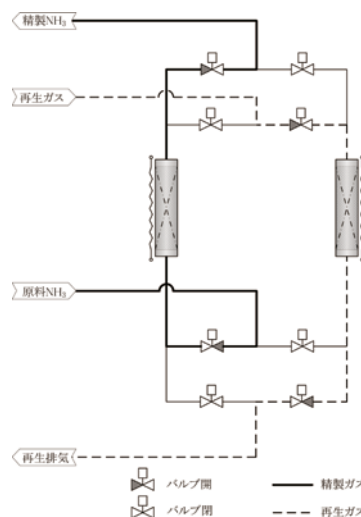


図1 アンモニアガス精製装置系統図

ス中における水分、酸素の不純物に対する保証が必要である。従来、これらの不純物に対しては、微量濃度の測定が難しく、不活性ガスにおける除去性能により保証していた。

#### 3.1 アンモニアガス中の微量酸素測定方法

アンモニアガス中の微量不純物測定において、水分については CRDS (キャビティーリングダウン分光法)<sup>2)</sup>による分析方法を取り入れることで解決したが、アンモニア中の微量の酸素を測定するには市販の分析機器では測定系内での反応や吸着等により微量領域の測定が困難であった。

このため、新たな手法の開発が必要となり、アンモニアガスのみを選択的に除去するアンモニア除去剤を開発した。測定機器としては、GC-PID (光イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフ法) を使い、サンプラーで一定量のガスを採取した後に、開発した除去剤によりアンモニアガスのみを除去し、アンモニアガスの影響を受けずに微量酸素を測定することが可能となった。

図2には、この手法により測定したヘリウム及びアンモニアガス中の微量酸素の検量線を示す。100～10 ppb において、ヘリウムおよびアンモニアベース

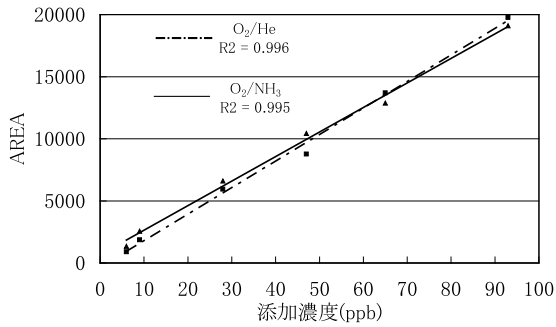


図2 He, NH<sub>3</sub>ベースでの酸素検量線比較

の検量線を比較しても、ベースガスに影響を受けずに良好な直線性が得られていることが分かる。

これらの測定手段により、精製後のアンモニアガス中の水分、酸素とも 10 ppb 以下の測定が可能となった。

### 3.2 精製装置の性能評価方法

精製筒の再生条件の最適化については、通常精製剤ではシンタリングや細孔が歪まない温度まで昇温し、不活性ガス等により吸着した水分等の不純物を追い出すが、アンモニアガスは水分との親和性が強く、少しの水分でも精製剤に残留した場合は、その性質から精製筒の切り替え時に、水分を同伴して排出してしまう。

このため、再生ガス温度や再生ガス成分を調整し、再生時にいかに効率よく水分を排出させるか実験を行った。表1に各再生条件での操作後、N<sub>2</sub>により冷却し、装置内をNH<sub>3</sub>で置換したあと、NH<sub>3</sub>を流し始めてから水分濃度が10 ppb以下になるまでに要した時間を示した。

表1 再生条件の最適化

No.	再生温度 (°C)	再生ガス	水分排出時間 (h)
①	200	N <sub>2</sub>	> 6
②	350	N <sub>2</sub>	5
③	200	NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	3

- ①は従来の精製装置再生条件
- ②は活性化温度を上げた再生条件
- ③は加熱中に NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>を加えた再生条件

これらの実験結果より、窒素ガスでの加熱再生および活性化温度を上げることも、加熱再生時にアンモニアを添加することは再生時の水分放出を促す効果があることが分かった。

よって、従来の再生方法に加えて、再生加熱中にアンモニアを添加する工程を加えることにより、精製切り替え時の水分の発生を抑えることが可能となった。

### 3.3 システムの最適化と評価結果

アンモニア精製装置においては、プロセス装置の稼働状況により、供給圧力及び流量が変動しても安定して不純物を除去することが重要である。

特に原料容器から気相供給で行っている場合は、

その影響が生じやすい。図3にアンモニア精製装置評価構成図を示す。アンモニア精製装置は精製能力 100 L/min を選定し、無水アンモニア 1 t 容器を使用して供給する方法を用いた。また、精製後のアンモニアは燃焼除害装置により無害化して排気した。

アンモニア精製ガスの不純物分析については前述した測定方法で行った。



図3 精製装置評価構成図

アンモニアの供給流量変動における酸素・水分の挙動を図4に示す。アンモニアガス流量を10～120 L/minまで変化させても酸素、水分濃度とも10 ppb以下の安定した精製が可能であった。また、圧力変動においても同様に安定した純度が得られた。

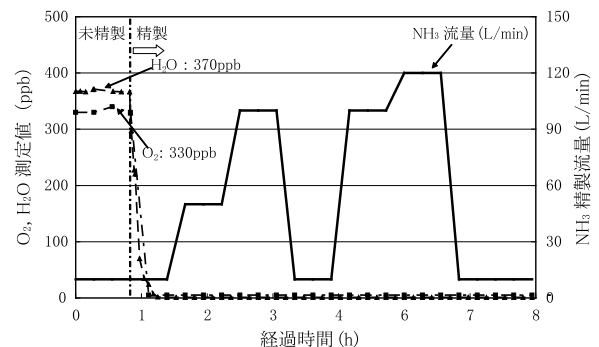


図4 流量変動における水分挙動

## 4. まとめ

新たに開発した CRDS 分析方法の導入と微量酸素の分析方法により、アンモニアガス中の不純物の内、酸素、水分において 10 ppb 以下の濃度を測定することが可能となった。また、精製装置では、再生条件の最適化により精製筒切り替え時や圧力、流量変化による不純物濃度の変動を抑制することが可能となり、精製装置の実ガスにおける酸素、水分を 10ppb 以下で保証することが可能となった。

今後、本精製装置を化合物半導体製造の分野に役立てていきたいと考えている。

### 参考文献

- 1) ガスジオラマ. 大阪, ガスレビュー, 2006, 184p.
- 2) Jianlog Yao, Hans Funke, Mark Raynor. 大陽日酸技報. (23), 43-49 (2004).