



金属有機構造体を利用した微量水分計

Trace moisture monitor used of metal organic frameworks.

東海林 征* 岩本 竜弥* 高 洋志* 大平 慎一**
 Susumu Tokairin* Tatsumi Iwamoto* Hiroshi Taka* Shinichi Ohira**

1. はじめに

当社では、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をユーザーに提供している。その高純度ガスの品質管理項目に水分があり、管理計器として微量水分計を使用している。高純度ガスに水分が混入すると、反応の過程で水分が水酸化基となり、最終的に酸素として取り込まれることで製品性能や歩留まりの悪化を引き起こす。例えば、わずかにサブ ppm レベル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¹⁾。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除去も難しい。また、高い極性から強い吸着性をもつため、配管に混入すると大量のパージガスを流通させながら加熱し、水分を除去する必要がある。そのため、製品性能の維持には製造プロセスに用いられる高純度ガス中の微量水分濃度を即座に定量し、ユーザーにフィードバックできるモニタリング技術が重要であり、検出感度および応答速度に優れた微量水分計が求められている。多孔性構造を持つ金属有機構造体 (Metal Organic Framework, 以下, 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、容易に合成可能なことからガス貯蔵、ガス分離などの吸着の応用技術として期待され、様々な研究がなされている。当社は MOF のガス吸着機能に着目し、ガス中の微量水分に関するセンシング技術を研究していた、熊本大学と共同で MOF を感湿剤とした微量水分計測システムを開発し^{2),3)}、このシステムを応用した微量水分計を製作した。

ここでは、本微量水分計の基本原則および既報⁴⁾で報告した微量水分計(以下、既報試作機)について、筐体の大きさおよび性能について改良したので紹介する。

2. 測定の基本原理

本微量水分計で感湿剤として使用した MOF の一つである Cu-BTC は、銅イオン (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。また、水分子の吸着脱離により特定波長における吸光度変化を示す。この吸光度変化が光学的に検出されることで水分濃度が測定可能となる。この基本原理は他の微量水分計と比べシンプルであるため、安価で、かつコンパクトな計測システムの実現が期待される。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、水分計ユニット外観と既報試作機を図 2, 3 に示す。

既報試作機は一定の性能を得ているものの、筐体が大型でユーザーサイトでの利便性や可搬性に課題があったことから、今回性能を更に向上させ、かつサイズを半分以下とした微量水分計を開発することを目標とした。

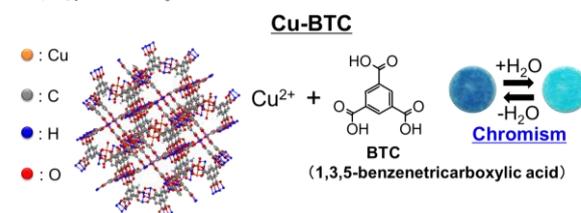


図 1. Cu-BTC の構造および感湿剤の変色

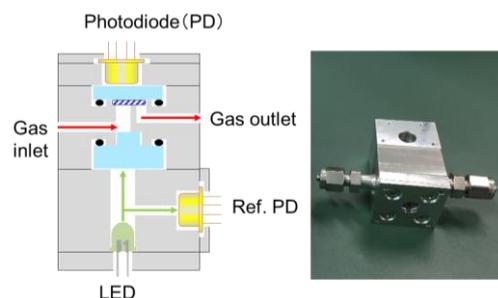


図 2. 水分計ユニット外観

* 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部分析開発課

** 熊本大学 大学院先端科学研究部 基礎科学部門 化学分野



図 3. 既報試作機

H=150mm, W=480mm, D=330mm(水分計ユニットと表示器込)

3. 感湿剤の性能向上

3.1 性能向上の検討

感湿剤の性能向上方法として、MOF の合成法を見直し、その MOF 合成条件について種々検討した。各条件で製作した感湿剤に対し、3.2 の評価で得られた水分に対する応答強度を条件毎に比較した。

3.2 性能評価の方法

性能評価は、図 4 に示す評価ラインを使用して N₂ ベースの水分標準ガス(大陽日酸 JFP 製)を、水分を 0.1 ppb 以下に精製した N₂ ガス(ドライガス)にて希釈し、任意に調整した水分濃度の N₂ ガス(以下ウェットガス)を本微量水分計に導入することで実施した。比較対象の測定機器として、高額で筐体が大型だが、高感度かつ高速応答な水分計として知られる⁵⁾、キャビティリングダウン分光光度計(Cavity Ringdown Spectroscopy, 以下 CRDS)を使用した。本技術紹介では、応答速度評価、ステップ応答性評価および繰り返し応答性評価の結果について報告する。

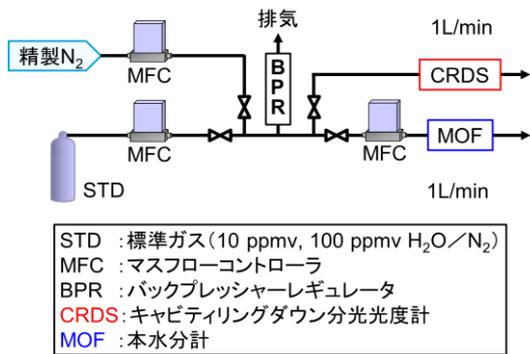


図 4. 評価ライン

4. 改良版試作機での検証

4.1 改良感湿剤の評価

種々検討した合成条件で製作した感湿剤(以下、改良品 1, 改良品 2)を用いて、水分濃度 10 ppm に対す

る応答強度を評価した結果を図 5 に示す。

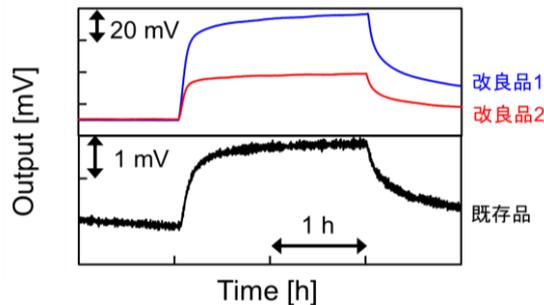


図 5. 各条件で合成した感湿剤の応答強度

改良品 1 と 2 共に、既報試作機の検出部として合成した際の感湿剤(既存品)と比べて 10 倍以上の強い水分応答が得られており、応答強度を鑑みると改良品 1 が特に良好である。応答強度と検出下限値は相関関係にあり、応答強度の向上により高感度な微量水分計を製作することが可能となる。改良品 1 と既存品で合成した感湿剤の結晶 SEM 画像を図 6 に示す。

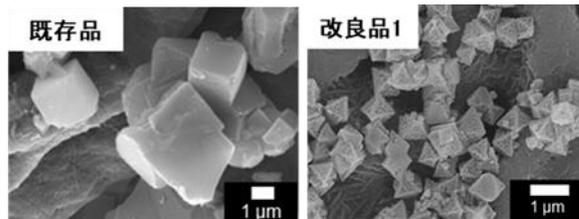


図 6. 既存品と改良品 1 の結晶 SEM 画像

既存品に比べ、改良品 1 の結晶は粒度が小さくかつ規則正しい結晶を形成している。また、図 5 にて改良品 1 が強い応答を示していたことについては、合成で得られた結晶が微細化したことで同一の感湿剤に対する結晶の表面積が増大し、水の吸着量と LED から照射された光の面積に対して透過する結晶の表面積が増大したことから、水分に対する Cu-BTC の変色がより高感度に検知可能となり、応答強度が大きく向上したと推察できる。この結果より、改良品 1 の合成条件が最適であると判断した。よって、改良品 1 を採用することで、既報試作機より高感度な微量水分計を提供することが可能となる。しかし、応答強度が増大することは、検出下限値の算出に必要なノイズも増大することに繋がるため、今後増大したノイズの低減策を微量水分計に組み込み、更なる感度向上に取り組む。

4.2 改良版試作機の製作と基礎評価

2 で記載した、既報試作機の課題について、利便性や可搬性を重視したパッケージを検討し、新たに試作機（以下、改良版試作機）を製作した。製作した微量水分計の外観を図 7 に示す。



図 7. 改良版試作機

(本体寸法：H=180mm, W=100mm, D=90mm
表示器寸法：H=50mm, W=90mm, D=100mm)

改良版試作機では、ユーザーが使用している微量水分計の代替機としても使用可能となるよう、本体部分と表示器とを分離し、微量水分計本体を既存設備に組み込みが簡便となる形状とした。また、ユーザーサイトへ容易に持ち込めるように、既報試作機と比較し表示器を含めても三分の一以下に小型化させた。図 7 の改良版試作機の検出部に 4.1 で採用した感湿剤（改良品 1）を使用して、水分に対する応答速度とステップ応答性、繰り返し応答性を評価した。

表 1 に、既報試作機と改良版試作機の性能比較として応答強度比、大きさ、応答速度と繰り返し応答性の評価結果を示す。

表 1. 既報試作機と改良版試作機の性能比較

	既報試作機	改良版試作機
応答強度比	1	10倍以上
分析計筐体の大きさ(mm)	H=150, W=480, D=330	本体 H=180, W=100, D=90 表示器 H=50, W=90, D=100
応答速度(90%応答時間)	CRDSと同等	CRDSと同等
変動係数	0.9	0.7 色付き：優位箇所

図 8 は 1 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挙動を示したものである。

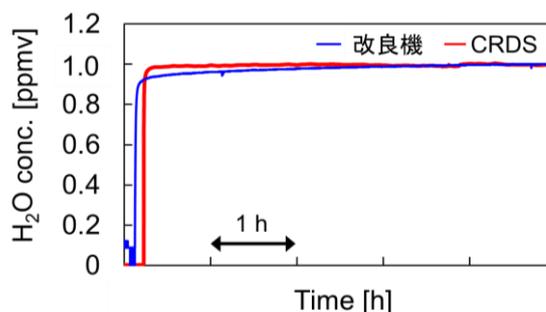
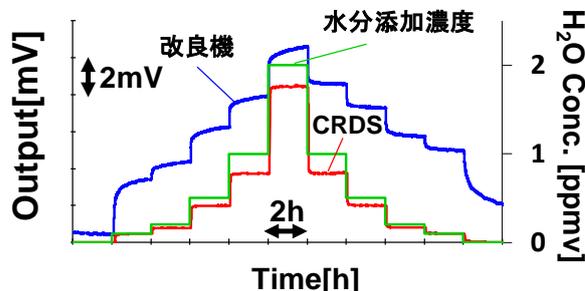


図 8. 改良版試作機の応答速度評価

改良版試作機はドライガスからウェットガスに切替えた後、水分の指示値が上昇し、切替え 10 分後にウェットガス濃度の 90%である 90%応答時間に到達し、90%応答時間の比較で CRDS と同等程度の応答速度が得られている。90%応答時間においては、既報試作機も CRDS と同程度の応答速度であったことから、微量の水分混入で影響を受けるようなプロセスであっても、本微量水分計は CRDS と同等の速度で水分が検知可能であるといえる。

図 9 はドライガスに対し、0.1~2 ppm までの水分濃度を添加し、ステップ応答性を評価した結果である。また、図 10 はドライガスと 0.1 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。

図 9. 改良版試作機のステップ応答性評価

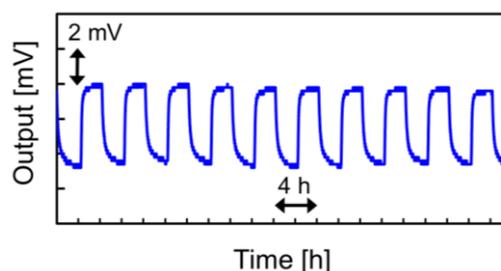


図 10. 改良版試作機の繰り返し応答性評価

図 9 より、ステップ応答性について改良版試作機は CRDS 同様、添加した水分濃度(右縦軸数値)に応じた応答強度が得られていることが分かる。また、

図 10 より、繰り返し応答性について改良版試作機は安定した応答が得られており、表 1 より既報試作機と比較し、得られた応答強度の変動係数が小さいことから、より精度良く微量水分を定量することが可能である。このことより、今回採用した高感度感湿剤が搭載された改良版試作機は微量水分分析において十分に実用性があることを確認できた。

5. まとめ

既報試作機に対し、感湿剤の合成条件と筐体を改良することで、表 1 に記載した通り、応答強度を 10 倍以上に向上させ、筐体を三分の一以下に小型化させた。また、変動係数を低減させることで、より精度よく微量水分を定量することが可能となった。

改良版試作機は、感度、応答速度に優れ、かつ安定した繰り返し応答性を有した微量水分計であることが確認され、特に応答速度は、CRDS と同等程度に高速であり、微量の水分濃度管理を要する場合にも適用可能である。今後は、改良版試作機をフィールド試験にて評価し、市場投入に向けた準備を進めるとともに、感度向上させた改良機の開発に取り組む。

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 NH₃ 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) Shin-Ichi Ohira, Nao Nakamura, Masaaki Endo, Yusuke Miki, Yasuo Hirose, Kei Toda. Analytical Sciences, 2018, Vol.34,495-500
- 4) 遠藤仁晃, 三木雄輔, 中村奈央, 大平慎一, 広瀬泰夫, 戸田敬. 大陽日酸技報 2017 No.36 金属有機構造体を利用した微量水分計の開発
- 5) 天野みなみ. 産総研計量標準報告, 2012, Vol. 8, 311-331