



## ガス分離膜を用いた CO<sub>2</sub> 中不純物の高感度分析技術の開発

### Development of a highly sensitive analytical method for detecting impurities in CO<sub>2</sub> using gas separation membrane

小島 佑太\*  
KOJIMA Yuta

東海林 征\*\*  
TOUKAIRIN Susumu

#### 1. はじめに

当社では、産業ガスの製品品質保証の一環として、製品ガス中の各種不純物成分の分析を実施している。近年の半導体の微細化に伴い、高純度ガスの需要が高まっている。ユーザーからも厳密な品質保証が求められ、それに対応した高感度分析技術が必要とされている。

不純物濃度がサブ ppb の極微量域では、市販のガスクロマトグラフ等の分析計では測定が困難なことから、その前処理として液化窒素等を用いた低温トラップによる不純物濃縮分析を実施している。この手法はサブ ppb の分析が可能となる一方で

- ① 冷却・加熱工程を繰り返す必要があるため、分析時間やランニングコストが増大する。
- ② 試料中の主成分が不純物よりも高沸点である場合、冷却過程において主成分が固化、もしくは液化してしまい、濃縮部の流路が閉塞される。

といった課題がある。

近年、半導体製造工程において、ウェハの清浄技術として超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥技術の利用が進んでいることで高純度 CO<sub>2</sub> の需要が高まっている。しかし、CO<sub>2</sub> が固化するため低温トラップによる不純物濃縮分析への適用が困難であった。

そこで、主成分が CO<sub>2</sub> である試料中においても極微量の不純物分析を可能とする新手法として、分離膜を用いた不純物濃縮分析技術を開発したので紹介する。

#### 2. 不純物濃縮分析の方法

##### 2.1 低温トラップによる濃縮分析

当社では、先述のように低温トラップによる極微量不純物濃縮分析技術を確立しており、サブ ppb の極微量不純物の分析を行っている。本手法で用いられる濃縮システムは、不純物の捕集・濃縮を目的と

した濃縮管と、冷却・加熱工程を繰り返し制御する冷却・加熱装置で構成されている。図 1 のようなシステムにて極微量不純物を冷却された濃縮管に一定時間捕集し、その後濃縮管を加熱して濃縮された不純物を分析計へ導入することで、極微量の不純物分析が可能となる。



図 1. 低温トラップによる不純物濃縮分析概要

##### 2.2 ガス分離膜による濃縮分析

一方、ガス分離膜は、多成分混合ガス中の特定成分を選択的に透過させる性質を有しており、ガス中の不純物を分離することができる。高分子膜中のガス分子の透過は、①ガス分子の膜への溶解、②溶解ガス分子の膜中の拡散、③膜の反対側でのガス分子の脱溶解の 3 つの工程からなる(図 2)。

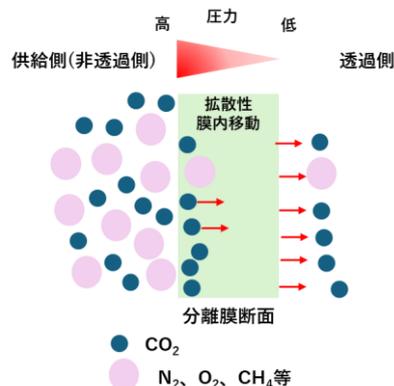


図 2. 分離膜中のガス分子の透過

ある膜に対する透過ガス成分について、その透過流速  $N_A$ 、膜厚み  $\delta$ 、膜を介した成分の分圧差  $\Delta P$  とすると、透過係数  $P$  は以下の式で表される。<sup>1)</sup>

\* 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 評価技術開発課

\*\* 技術開発ユニット つくば開発センター 分析技術部 分析開発課

$$P = N_A \delta / \Delta P$$

ガス分離膜に対するガス分子の透過速度は、分子サイズや極性、膜材料との親和性などにより異なり、一般的には分子径が小さいガス種や膜との親和性が高いガス種ほど透過側へ移動しやすい。

分離膜を用いた濃縮分析では、膜透過係数を考慮して選定した膜を使用して不純物を濃縮し、この濃縮されたガスを分析計に導入することで、低温トラップ同様に極微量の不純物分析ができる可能性がある。

### 3. 不純物濃縮分析の開発

#### 3.1 ガス分離膜と分析対象不純物の選定

ユーザーからの CO<sub>2</sub> ガスの分析依頼において C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 成分が不純物とされていた。また、現状の分析手法の下限を下回る濃度範囲についての保証が求められた。本件では分離膜を用いた手法に分析実施の可能性があると考え、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 成分を分析対象とした。

分離膜の選定については、一般的に C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> は分子径が大きく膜を透過しにくいいため、CO<sub>2</sub> が透過しやすい膜を選定すればよいと考察した。ポリイミド膜は CO<sub>2</sub> との親和性が高く、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> と比較して透過しやすいことから、今回はポリイミド膜を選定した。

#### 3.2 分離膜による不純物濃縮システムの構築

ポリイミド製分離膜を用いた不純物 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 濃縮分析について図 3 のシステムを構築した。分離膜の上流には CO<sub>2</sub> ガスと C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の標準ガスとを希釈混合するラインを設置しており、任意の不純物濃度の CO<sub>2</sub> が導入できる。分離膜下流の非透過側出口に自動圧力制御器(以降 APR と表記)を設置し、非透過側出口を一定圧力に制御できるようにした。一方、透過側出口は大気圧開放とした。今回 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> を分析対象とし、透過側出口、非透過側出口ガスをガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器(以降 GC-FID)に導入した。

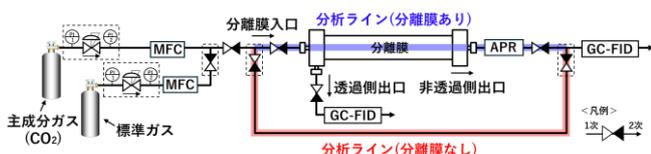


図 3. 評価システム概要

APR により非透過側出口圧力を 120, 130, 140[kPaA]に制御し、透過側出口、非透過側出口ガス中の C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> を GC-FID で分析した。

図 4 に、非透過側圧力を変化させて非透過側出口と透過側出口のガスを GC-FID で分析した際の、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 溶出時間付近のクロマトグラムを示す。

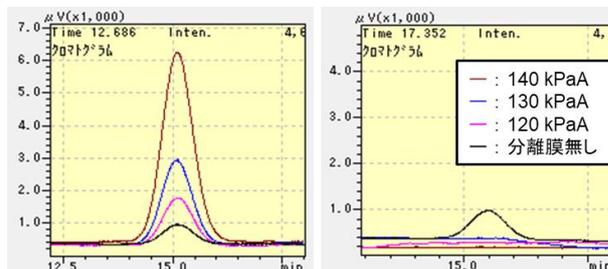


図 4. 測定結果(左：非透過側，右：透過側)

透過側出口についてはいずれの条件でもピークが見られず、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> が分離膜を透過していないことが確認された。一方、非透過側については制御圧力の増加に伴って C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ピークが大きくなっており、非透過側出口ガスに含まれる C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 濃度が増加、つまり濃縮されていることが明らかになった。

算出された C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 検出下限(S/N=2)は、分離膜を用いない場合が 10[ppb]であるのに対し、分離膜を用いた場合は、制御圧力 140 [kPaA]で 0.9[ppb]であり、分離膜を用いることで CO<sub>2</sub> ガス中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の高感度分析が可能であることが示された。

これは、透過側出口と非透過側出口の圧力差 ΔP が大きくなることで分子ふるい効果が高まり、分離膜の分離比が向上したためと考察される。主成分である CO<sub>2</sub> は透過側出口へより流れやすくなる一方、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 成分は膜を透過することなく非透過側出口へ流れるため、非透過側出口ガス中に含まれる C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 濃度が高くなったと考察される。

#### 3.3 物質収支の確認

本濃縮システムを用いて精確に不純物分析を行うためには、分離膜内に不純物成分が残留せず、分離膜入口側と出口側の物質収支が成立しなければならない。本確認では、非透過側出口を 120, 140[kPaA]に制御して物質収支を検討した。物質収支は以下の式より算出した。

$$\text{物質収支(\%)} = \frac{\text{ガス流量 (透過側出口)} \times \text{面積値 (透過側出口)} + \text{ガス流量 (非透過側出口)} \times \text{面積値 (非透過側出口)}}{\text{ガス流量 (分離膜入口)} \times \text{面積値 (分離膜入口)}} \times 100$$

本確認で得られた分離膜入口ガスの  $C_3H_8$  量と分離膜出口ガスの  $C_3H_8$  量, 物質収支をまとめたグラフを図 5 に示す。ここで  $C_3H_8$  量は, ガス流量と GC-FID の  $C_3H_8$  面積値の積で算出される。

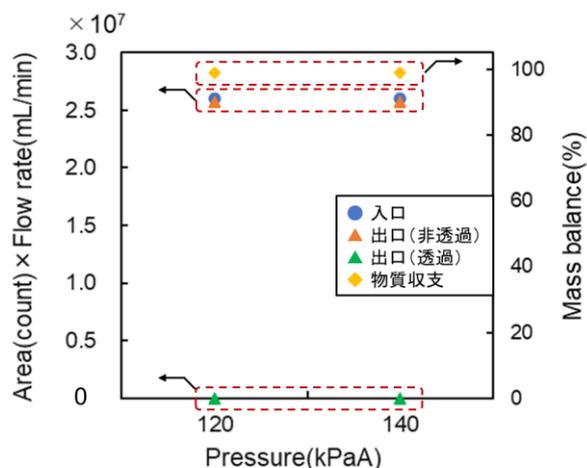


図 5. 物質収支

本確認の結果, 物質収支は制御圧力 120[kPaA]で 99%, 140[kPaA]で 98%であり, 100%に近い値を示した。以上のことから, 本システムで分離膜入口側と出口側の物質収支が成立しており, この不純物濃縮分析の精確さが高いことが確認できた。

#### 4. おわりに

本稿では, 分離膜による  $CO_2$  ガス中の  $C_3H_8$  を濃縮し, 高感度に分析することが可能であること, また分離膜入口側と出口側の物質収支が成立していることを報告した。本技術により, 従来の低温トラップによる不純物濃縮分析では適用できなかった高沸点ガスについて濃縮分析実施の可能性を見出した。 $CO_2$  と  $C_3H_8$  の組み合わせ以外にも応用展開が可能なので, 今後は適用可能なガス種を増やしていく。

#### 参考文献

1)分離技術会. 分離技術ハンドブック. 分離技術会, 2010, p752.