

ガス中微量水分の計測と標準に関する調査研究

天野みなみ*

(平成22年12月1日受理)

A survey on the measurement methods and standards of trace moisture in gases

Minami AMANO

Abstract

The demand for the measurement of trace moisture in gases has been rapidly increasing, particularly in the last decade, in various fields such as the semiconductor industry, oil and gas industry, and the experimental science that requires high-purity gases. To ensure the reliability of measurement, the traceability of the measurement results to primary measurement standards, through calibration, is essential. This article reviews the principles and characteristics of measuring instruments that have been used commonly in those fields. It also describes methods for generating trace moisture in gases and generators adopted by some national metrology institutes for realizing the primary measurement standards. In 2007 the National Metrology Institute of Japan (NMIJ) established a primary measurement standard of trace-moisture in nitrogen using a diffusion-tube method. The semiconductor industry, however, also requires the traceability of trace-moisture measurement in various gases besides nitrogen. To meet this demand, NMIJ has initiated the development of a new diffusion-tube trace-moisture generator combined with two-stage dilution technique, which can provide trace-moisture standards for non-nitrogen gases such as argon. The basic design of the generator is presented, and the possible difficulties that may arise in the development are discussed. NMIJ also attempts to establish a measurement method using conversion factors with reference to nitrogen and a moisture analyzer based on cavity ring-down spectroscopy (CRDS). This method is expected to be an effective tool for measuring trace moisture in various gases; it is not necessary to calibrate the CRDS analyzer for each gas, as long as the analyzer is calibrated for nitrogen. This article presents the concept of this method.

1. はじめに

半導体デバイスの製造過程では、50種類以上ものガスが使用されると言われている¹⁾。これらのガスは、パージなどのために大量に用いられるバルクガスと、薄膜形成やエッチングの工程で用いられる反応性の高い特殊ガスの、大きく2つに分けられる。窒素・酸素・ヘリウム・アルゴン・水素がバルクガスに分類され、それ以外のシラン・アルシン・ホスフィンなどは特殊ガスに分類され

る。一般的に特殊ガスの使用量はバルクガスに比べ少ないが、アンモニアや塩化水素といった一部の特殊ガスの使用が近年急増しており、これらの使用量はバルクガスに匹敵するほどであると言われている。

半導体製造に使用する上記のようなガス中に不純物が含まれると、デバイスの性能や歩留まりに悪影響を与えることが知られている。中でも水は、大気中に大量に存在するため製造工程に侵入する可能性が極めて高いこと、極性分子であるため金属表面に吸着しやすいことから、大きな問題となる残留不純物の1つである。例えば、シリコン基板にシリコンゲルマニウム層をエピタキシャ

*計測標準研究部門 温度湿度科湿度標準研究室

ル成長させる場合、プロセスガス中に残留水分が存在すると、エピタキシャル層中に酸素原子が取り込まれ、層の欠陥を招きデバイスの性能が低下することが報告されている²⁾。また、窒化ガリウム (GaN) 系の発光ダイオードでは、材料ガス中に不純物として残留する物質質量分率 (モル分率) $1 \mu\text{mol/mol}$ (ppm) 以下の微量な水分によって、発光効率の著しい低下が見られたという報告がある³⁾。

このように、プロセスガス中の残留水分の管理は、半導体製造分野において重要な問題である。しかも、デバイスの高集積化・微細化に伴い、要求される水分レベルはより厳しいものとなってきた⁴⁾。残留水分を nmol/mol (ppb) 領域まで検出可能な信頼性の高い計測器が求められており、そのためには計測器を校正する標準が不可欠である。この課題に対し、NMIJ (National Metrology Institute of Japan, 産業技術総合研究所・計量標準総合センター) は、これまでに、拡散管法という発生法を採用することにより、到達下限 12 nmol/mol (ppb)、包含係数 $k = 2$ (約 95 % の信頼の水準) における不確かさ 0.7 nmol/mol (ppb) の窒素中微量水分標準を確立してきた⁵⁾。しかし、半導体製造で使用される多数のプロセスガスのうち、窒素以外のバルクガスや特殊ガスについては微量水分領域における湿度の国家標準がまだないのが現状である。今後は様々なガス種について微量水分標準を確立していくことが必要であると考えられる。

本稿では、ガス中微量水分の計測と標準に関する現状の問題点を整理するため、まず、微量水分領域で用いられている計測法と湿度発生法の原理・特徴についてまとめる。また、各国の計量標準機関における標準の実現法について調査を行うとともに、NMIJ で稼働中の拡散管式微量水分発生装置を紹介する。さらに、微量水分標準の今後の研究・開発の方向性と NMIJ の今後の方針を述べ、予想される課題についても検討を行う。

2. ガス中微量水分の計測法

ここではガス中微量水分の測定に使われている主な計測法・計測器について紹介する。

2.1 鏡面冷却式露点計^{1), 6)}

鏡面冷却式露点計の概略図を図 1 に示す。鏡面上に測定気体を流しながら鏡面を冷却すると、鏡面の温度と湿潤気体の霜点が等しくなったところで鏡面に結霜が起きる。この時の温度を読み取れば、測定気体の霜点を知る

ことができる。光源からの直接光と鏡面の霜により光量が減少した反射光との比較を行い、鏡面での霜量が一定となるように温度を制御することで、平衡状態を実現させている。鏡面冷却式露点計は、湿度の国家標準の国際比較で仲介装置としても採用されている高い信頼性と実績を持つ湿度計である。通常、測定の下限は霜点 $-70^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$ で、メーカーのカタログでは精度が $\pm 0.1^\circ\text{C} \sim \pm 0.2^\circ\text{C}$ 程度とされている。より低濃度領域での測定を行うために冷却機能や結霜検知能力を高めた製品も販売されており、メーカーの仕様によれば、これらは霜点 -100°C 付近やそれ以下の領域でも測定が可能ということである。しかし、それらの一部の製品に対して近年行われた、 100 nmol/mol (ppb) (大気圧での霜点約 -90°C) 以下の領域における性能試験では、指示の正確性・応答性・安定性・再現性に問題が見られた⁵⁾。鏡面冷却式露点計は霜点を直接測定できる絶対測定法であるが、 $1 \mu\text{mol/mol}$ (ppm) (大気圧での霜点約 -75°C) 以下の領域での測定は必ずしも容易ではなく、信頼性の高い測定を行うには、標準との比較によって性能を把握しておく必要がある。特に微量水分領域では、平衡状態に達するまでに時間がかかり、一般に応答性が悪くなるため、どの程度の測定時間が必要かを予め知っておくことが重要である。窒素以外のガス種への適用を考えた場合、塩化水素のように水との相互作用で霜点が増加する気体⁷⁾では、測定した霜点からモル分率を決定するために、予め相互作用による影響が定量的に理解されている必要がある。また、雰囲気ガスの沸点・昇華点より霜点が低い場合は、原理的に測定することができない。このように、鏡面冷却式露点計では、測定できるガス種に制限があることに注意しておく必要がある。

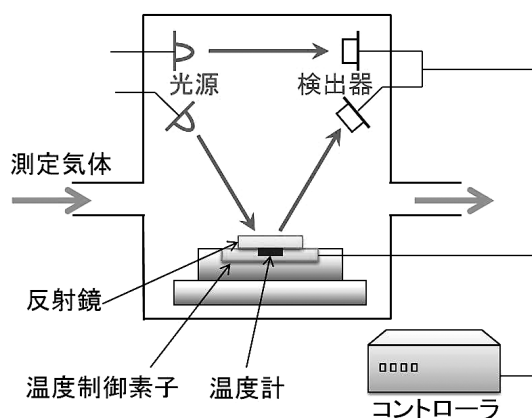


図1 鏡面冷却式露点計

2.2 CRDS (cavity ring-down spectroscopy, キャビティリングダウン分光法)^{1), 8) - 13)}

吸光分光法を用いた湿度測定法の1つで、近年飛躍的に高感度化された測定法である。図2にこの測定法の概略図を示す。2枚の高反射率ミラー(反射率：通常99.9%以上)で構成された光学キャビティの片側からレーザー光を注入する。キャビティ内がレーザー光で満たされている状態でレーザー光の注入をやめると、レーザー光はミラー間での反射を繰り返しながら、ミラーでの反射損失や散乱損失、キャビティ内の水分による吸収により、次第に減衰していく。この間、レーザー光は後方のミラーから僅かに外に漏れ出すため、この光強度信号を検出器で検出し、デジタルオシロスコープ等を用いて記録すれば、光強度の減衰を時間の関数として観察することができる。光強度の減衰時間は、キャビティ内の水分濃度が高いほど短くなるため、これを測定することで、下に示すように水分濃度に関する情報を得ることができる。高性能ミラーを用いれば反射や散乱によるレーザー光の損失を非常に小さくできるので、この方法を用いれば、キャビティ内の水分による光吸収を高感度で検出できる。

キャビティ内に水が存在しないとき、時間 t におけるレーザー光の強度 $I(t)$ は、

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-\frac{(1-R)ct}{L}\right\} \quad (2.1)$$

と表せる⁹⁾。ここで、 I_0 は注入したレーザー光の強度、 R はミラーの反射率、 c は光速、 L はキャビティ長であり、 $1-R$ は1反射あたりの損失、 ct/L は時間 t における反射回数を意味する。

光の強度が $1/e$ 倍になるまでの時間を τ_0 とすると、

$$\exp\left\{-\frac{(1-R)c\tau_0}{L}\right\} = \frac{1}{e} \quad (2.2)$$

と書けるので、 τ_0 は次式で表せる。

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (2.3)$$

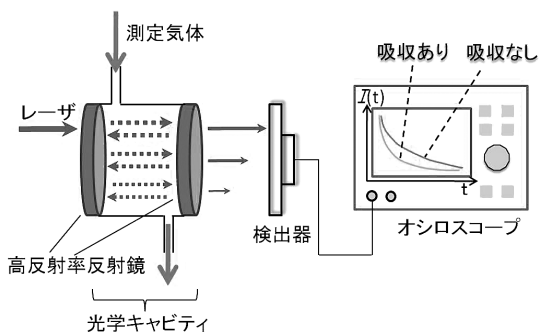


図2 CRDS (キャビティリングダウン分光法)

この時間 τ_0 のことをリングダウタイムと呼ぶ。キャビティ内の水分によるレーザー光の強度の減衰は、式(2.4)に示すランベルト・ベールの法則により説明することができる。

$$i = i_0 \exp(-\sigma dn) \quad (2.4)$$

ただし、 i は水による吸収を受けた光の強度、 i_0 は注入レーザー光の強度、 σ は水の吸収断面積、 d は光路長、 n は水の数密度とする。いま、時間 t 経過後の光路長は

$$d = ct \quad (2.5)$$

であるので、式(2.1)・式(2.4)・式(2.5)より、反射による光強度の減衰と水の吸収による光強度の減衰を合わせると、水が存在する場合の光の強度は

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\left\{(1-R)\frac{ct}{L} + \sigma nct\right\}\right] \quad (2.6)$$

と表される。水が存在する場合のリングダウタイムを τ とすると、

$$\exp\left[-\left\{(1-R)\frac{ct}{L} + \sigma nct\right\}\right] = \frac{1}{e} \quad (2.7)$$

より、

$$\tau = \frac{L}{c\{(1-R) + \sigma nL\}} \quad (2.8)$$

と表せる。式(2.3)と式(2.8)より

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \sigma nc \quad (2.9)$$

よって、測定気体中の水の数密度 n は、式(2.10)により得られる。

$$n = \frac{1}{\sigma c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.10)$$

すなわち、 σ が既知の吸収線を選べば、 τ と τ_0 の測定から n を決定できる。CRDSはランベルト・ベールの法則が適用できる絶対測定法であり、上記のように、水分量と信号との関係を物理的に明確な関係式で記述することができる。

CRDSでは、高反射率ミラーを用いてレーザー光をキャビティ内で何度も往復させているため、非常に長い光路長を確保することができ、これによってキャビティ内に存在する微量成分(水分)による光の吸収を高感度で測定することが可能となっている。例えば、反射率99.999%のミラーを用いた場合、キャビティ長は50 cm程度であっても、実効光路長は約50 kmにも及ぶ。また、ガス中の水分による吸収を直接測定しているため、2.1項で述べた鏡面冷却式露点計のように平衡状態に達するまで待つ必要がなく、応答性が高い。キャビティ内の光

強度の減衰時間を測定することにより水分濃度を決定しているため、キャピティ外の雰囲気水分の影響を受けないという利点もある。測定できるガス種の制限が少ない¹⁴⁾ことも利点として挙げられるが、ガス種によっては適切な取り扱いを行わないとミラーを汚染させ、反射率の低下を招く場合があるので注意を要する。

CRDSを測定原理とする微量水分計は2001年に販売が開始された¹⁵⁾。この装置は、近赤外である波長1.4 μm 付近の領域にある水の振動回転遷移を使って水分濃度を決定している。メーカーのカatalogによると窒素中水分の検出限界は0.2 nmol/mol (ppb) となっている。実ガスを使った性能試験も行われており、検出限界は1 nmol/mol (ppb) 以下と報告されている^{14), 16)}。検出限界は主に、測定可能なリングダウンタイムの変化の最小値で決まっている。検出限界を向上させるには、ミラーの高反射率化・高出力レーザーの導入・垂直分解能の高いデジタルオシロスコープの導入などが挙げられる¹²⁾。しかし、既に述べたように現状の製品でも検出限界が1 nmol/mol (ppb) 以下となっており、これはITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors, 国際半導体技術ロードマップ) の2009年度版で現在要求されている管理レベル [$< 5 \text{ nmol/mol (ppb)}$]⁴⁾ を満足しているため、市販装置に関しては当面はこれ以上高感度化の動きはないと考えられる。1回のリングダウンの測定にかかる時間は通常数百マイクロ秒～数秒であるため、水分濃度を变化させた場合の応答性は、サンプルセル内のガスの置換の速度で主に決定される。これは水分濃度領域、サンプルセルへ導入する際のガスの流量、サンプルセルの水洩れ性等に依存する。上記の市販製品(サンプルセルの材質はステンレス SUS316 L で内面は電解研磨処理が施されている)については実ガスを使った試験が行われており、1 L/min の流量でガスを導入し、水分濃度を12 nmol/mol (ppb) と93 nmol/mol (ppb) の間で変化させたところ、上昇・下降ともに90%応答時間が8分以下という、非常に良好な応答性が見られたと報告されている¹⁴⁾。CRDSは、微量水分領域において、現状では最も有力と考えられるガス中微量水分測定法であるが、現在市販されている装置は高価であること、サイズがやや大きいことが課題である。

2.3 APIMS (atmospheric pressure ionization mass spectrometry, 大気圧イオン化質量分析法)^{1), 17), 18)}

APIMSの概略図を図3に示す。APIMSは、ほぼ大気圧に保たれたイオン化室で試料ガスをイオン化し、これ

を差動排気を用いて四重極質量分析計のある真空室に導入することで、微量な不純物を高感度で検出する分析法である。質量を高感度で測定するためには、検出目的成分を効率よくイオン化する必要がある。1次イオン化は、大気圧下でのコロナ放電、またはNi箔からの β 線により行われる。しかしこの段階では、イオンの大部分はマトリクスガスに由来するもので、微量な不純物のイオン化はごくわずかしかな行われていない。そこで、APIMSの特徴として、電荷交換反応による2次イオン化を行う。これは、イオン化ポテンシャルの高いものから低いものへ電荷が移動する反応で、分子間の衝突により電荷がマトリクスガスから検出目的成分に移ることでイオン化される。例えば、窒素中の水分の場合、窒素のイオン化ポテンシャル ($E_i = 15.58 \text{ eV}$) は水のイオン化ポテンシャル ($E_i = 12.61 \text{ eV}$) よりも高いので、イオン化された窒素からの電荷移動によって水のイオン化が進行する。APIMSではこのようなイオン化が大気圧下で行われるため、短時間に多数回衝突することができ、効率の良い反応が可能となる。減圧下で行われる電子衝撃イオン化法では、1次イオン化の状態で生成されたイオンしか検出できないが、APIMSはこれに対し約1万倍以上高い感度での検出が可能となっている¹⁹⁾。APIMSは、現状では最も高感度なガス中水分の検出方法の一つと考えられる。窒素中水分の場合、装置としての検出限界は数 pmol/mol (ppt) 以下との報告がある^{19), 20)}。しかし、配管等から脱離する水分やイオン化室に残留する水分(バックグラウンド水分)の影響を受けるため、実際の測定での検出限界はそれ以上となる。Mitsuiらは、APIMSを測定原理とする分析装置に接続する配管の温度を120℃に保ち、配管材料や内面処理法を適切に選ぶことで、吸着・脱離水分の影響を減らし、バックグラウンド水分を40 pmol/mol (ppt) まで抑えた報告を行った²⁰⁾。APIMSは、窒素を含む不活性ガス中の水分

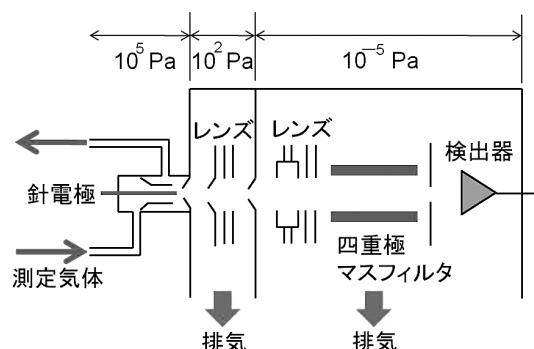


図3 APIMS (大気圧イオン化質量分析法)

測定には広く使われているが、水よりイオン化ポテンシャルの低いガスについては、そのままでは測定が行えない。そのようなガスのうち、イオン化によって水とクラスターイオンを形成する分子種については、クラスターイオンを検出することで水分分析を行った報告がある^{1), 21)}。例えば、酸素 ($E_i = 12.07 \text{ eV}$) をマトリクスガスとした場合では、まず酸素をイオン化して O_2^+ を生成させ、これと水とのクラスター化によって $\text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ クラスターイオンを作り、これを検出することで、 300 pmol/mol (ppt) の検出限界を実現したとの報告がある²¹⁾。

APIMS で水分計測を行うには、標準ガスを使った検量線の作成が必要となるが、水分の場合 nmol/mol (ppb) レベルの標準ガスの入手が困難であるため、一般的には、高濃度の標準ガスに希釈を組み合わせた動的な発生法で標準ガスを作る必要がある。微量水分を発生させるには多段の希釈が必要となるため、通常はこれによって標準ガスの不確かさが 10 % 以上となってしまう¹⁹⁾。さらに、微量水分領域では、乾燥ガス中の残留水分や吸着・脱離水分の影響が深刻になるため、信頼性の高い検量線の作成は容易ではない⁵⁾。マトリクスガスと水との特異なイオン化反応を利用することや、多くの特殊ガスのイオン化ポテンシャルが水のイオン化ポテンシャルよりも低いことなどから、APIMS を用いてルーチン的に水分測定ができるガス種には制限があるものと考えられる。また、高額であることやサイズが大きいことも APIMS に基づく装置の課題となっている。

2.4 FTIR (Fourier transform infrared spectrometer, フーリエ変換赤外分光光度計)^{1), 22)}

FTIR は、干渉計を使って赤外光を干渉させ、干渉パターンをフーリエ変換することで赤外光の波長ごとの強度分布 (スペクトル) を得ることができる装置である。干渉計としては、主にマイケルソン干渉計が用いられる。マイケルソン干渉計を用いた FTIR の概略図を図 4 に示す。マイケルソン干渉計は、1 枚の半透鏡と 2 枚の平面鏡で構成されており、平面鏡のうち 1 枚は固定、1 枚は可動式となっている。光源からの赤外光は半透鏡により 2 つの光路に分けられ、一方は固定ミラー、もう一方は可動ミラーで反射して再び半透鏡で合成される。可動ミラーを動かして光路長に差を与えれば干渉が起きる。干渉光はサンプルセルを通った後、検出器に集光され、強度が検出される。この信号は AD 変換器でデジタル化され、コンピュータに送られる。このようにして得られた干渉光の強度を 2 つの光路の差の関数として

表したものを、インターフェログラムと呼ぶ。これをフーリエ変換することで、赤外スペクトルが得られる。サンプルセルに水分が含まれている場合は、水の赤外吸収スペクトルが得られる。FTIR では、光路差から光の波数を決めているが、干渉計の可動ミラーの位置は、通常、精度の高い He-Ne レーザの波長を用いて測定されるため、光路差を高精度に決定することができる。これにより、FTIR は分散型赤外分光光度計よりも波数決定の精度が高く、得られるスペクトルの再現性が良い。さらに、FTIR は広い波数領域の光を同時に検知するため、1 回の測定を短時間で終了させることができる。これらのことから、繰り返し測定による信号雑音比 (S/N 比) の向上が可能となっている。 m を積算回数とすると、S/N 比は $\sqrt{m}$ に比例する²³⁾。

微量水分測定では、感度を上げるためにサンプルセル内の有効光路長を長くする必要があり、これには多重反射型の長光路セルがよく用いられる。干渉光の検出には、液体窒素冷却または電子冷却された HgCdTe 検出器 (MCT) や InSb 検出器といった高感度タイプのものがよく使われており、水の赤外吸収のある $2.7 \mu\text{m}$ 帯でより高感度な InAs 検出器²⁴⁾を採用した装置も市販されている。FTIR は光路にある全ての水の吸収を測定してしまうため、サンプルセル外の水蒸気の影響を除去する必要があるが、これに対しては、サンプルセル外の光路部分を乾燥窒素でパージすることや真空中に引くことが一般に行われる。波数分解能は、高い方が吸収線の形状の歪みを少なくでき、他の吸収線との重なり部分が減少して直線性も向上するので、定量分析には適するが、その一方で分解能を上げると S/N 比が低下する²³⁾。このため、微量水分測定では波数分解能を適切な値に設定する必要がある。Stallard らは、実効光路長 8 m の反射型セルと InSb 検出器を使用し、分解能 1 cm^{-1} 、積算回数 620 回 (測定時間 10 分) の条件で窒素、塩化水素、臭化水素中の

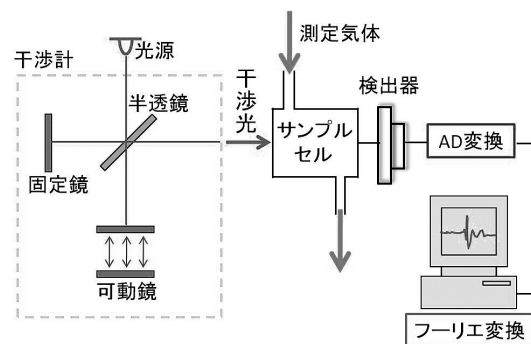


図 4 FTIR (フーリエ変換赤外分光光度計)

水分の測定を行い、検出限界をそれぞれ、10 nmol/mol (ppb), 13 nmol/mol (ppb), 11 nmol/mol (ppb) と見積もった²⁵⁾。

FTIR は吸収分光法に基づく測定装置であり、既に述べたように、高感度化のためには分解能を下げる必要がある。低分解能の測定では吸収線の形状の歪みや他の吸収線との重なりが起きるので、定量分析には標準ガスを用いた検量線の作成が必要となる。一方、FTIR は広範囲の赤外スペクトルの中からマトリクスガスの影響の小さい領域を選んで水分測定を行うことが可能なため、対象となるガス種による制限が比較的少なく、また混在する他のガス種も同時に分析できるという利点がある。

2.5 TDLAS (tunable diode laser absorption spectroscopy, 波長可変半導体レーザ光吸収分光法)^{1), 26), 27)}

半導体レーザから発するレーザ光を試料ガスに照射し、吸収によって生じる透過光強度の変化を測定する方法を、TDLAS という。概略図を図5に示す。低濃度の試料が入ったサンプルセルにレーザ光を通し、レーザ光の周波数を変化させていくと、試料の共鳴周波数と等しくなったところで光吸収が起きる。吸収される光量は、ランベルト・ベールの法則により、レーザ光が通過する空間の試料の濃度と光路長の積によって決まるので、吸収によるレーザ光強度の変化を検出器で測定すれば、試料の濃度に関する情報を得ることができる。微量成分の測定では、高感度化のため、波長変調がよく使われる。半導体レーザは、素子の温度と注入電流によって発振周波数を変化させることができる。温度掃引は広範囲での周波数変化が可能なため、モニタする吸収線の選択は温度制御で行う。一方、電流掃引は応答が速いため、波長

変調は電流制御で行う。波長変調を取り入れた TDLAS ではレーザ波長を高速（～数十 kHz）で変調し、サンプルセルを透過したレーザ光の強度を変調周波数と同じ周波数、あるいは2倍の周波数で位相検波することで、測定器のドリフトや低周波ノイズ（1/fノイズ）から解放された信号を取り出している。TDLAS では、さらに感度を向上させるため、FTIR と同様に多重反射型の長光路セルがよく採用されている。感度を制限するものとして、主に、レーザの戻り光によるノイズと光干渉によるノイズが挙げられる²⁶⁾。戻り光ノイズとは、レーザ光がサンプルセルの窓板などで反射し半導体レーザに戻ると、外部共振器が作られ、レーザ周波数が不安定になることで生じるノイズである。また光干渉ノイズとは、光学素子内・光学素子間で起こる光干渉によってスペクトル上に現れる周期的なノイズのことである。これらについては、光路に光アイソレータと呼ばれる光を単一方向に通す光学素子を入れる、光路を意図的にずらす、ウェッジのついた窓板を使う、などの方法により、影響をある程度軽減させることができる。Hovde らは実効光路長約 4.7 m の多重反射型サンプルセルを用いて、空気中の微量水分の測定を行った。レーザヘッド部分をピエゾ素子を使って振動させ²⁸⁾、波長変調とは異なる別の周波数の変調²⁹⁾をさらに加えることで干渉ノイズを抑え、20 分の平均化時間での検出限界を 0.2 nmol/mol (ppb) と報告した³⁰⁾。

微量水分に関しては、近赤外である波長 1.4 μm 付近の領域で測定が行われることが多い。これは、この領域には比較的強い水の吸収線が集中していることや、使い勝手のよい半導体レーザや高性能な光学部品が中赤外に比べれば手頃な価格で入手しやすいことが主な理由と考えられる。TDLAS は、CRDS と同様に、水の吸収と同じ領域にマトリクスガスによる強い吸収・散乱がなければ、基本的にはどのようなガス種でも測定が可能なため、ガス種による制限が少ない測定法と言える。TDLAS で得られる信号は、微分形に近い形となるが（基本波検波が1階微分、2倍波検波が2階微分に相当）、この信号から濃度に関する情報を直接取り出すことができれば、標準ガスを利用しなくても測定を行うことが可能となる^{30), 31)}。しかし、それには実効光路長、変調に用いた各パラメータ、吸収線の形状パラメータ等の正確な情報に加え、専門的な解析技術が必要になるため、ルーチンで行う測定には適さず、通常は標準ガスを使って検量線を作成した上で測定を行っている。また、FTIR 同様、光路にある全ての水の吸収を検出するので、雰囲気水分の影響を除去する必要がある。

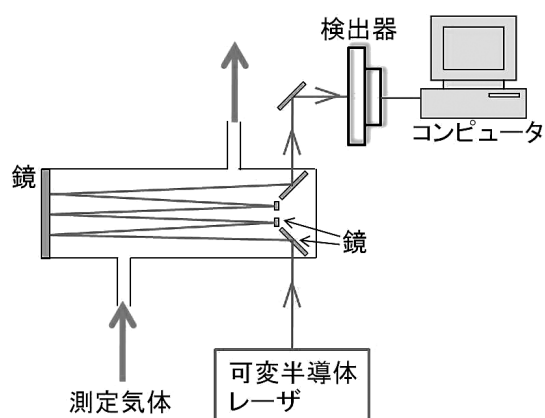


図5 TDLAS（波長可変半導体レーザ光吸収分光法）

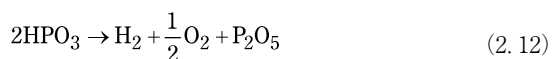
2.6 五酸化リン式水分計^{1),6)}

五酸化リン式水分計は、五酸化二リンに吸収させた水分を電気分解し、ファラデーの法則に基づいて電気量の測定から水分量を決定する装置である³²⁾。概略図を図6に示す。

電気分解セルは、空洞のガラス管の中に、螺旋状に巻かれた2つの電極のワイヤーが埋め込まれたような構造をしている。電極は、五酸化二リンの薄い電解質のフィルムで覆われている。五酸化二リンは強い吸湿性を持っており、このガラス管の中をサンプルガスが通過すると、ガス中に存在する水がフィルムに吸収される。水を吸収した五酸化二リンは、次式によって電導性を帯びる。



電極に電圧をかけると、次のような化学反応により、フィルムの中の水分子が水素と酸素に電気分解される³³⁾。



その結果、水分を失い五酸化二リンに戻るため、再び水分を吸収できる状態になる。定常状態では、電気分解される水の量と吸収される水の量は等しくなる。ファラデーの電気分解の法則により、分解された水分の量と流れた電気量は比例するので、流速を一定とし、ガラス管を通過したサンプルガス中の水分が全てフィルムに吸収されたと仮定すれば、電流値の測定から水分含有量を知ることができる。この反応では、1 molの水を電気分解するのに2 molの電子が陰極から陽極へ移動する。

五酸化リン式水分計は広く普及した低価格水分計ではあるが、微量水分領域では水分吸着に十分な時間を必要とするため応答性が悪いことが課題である。長期間十分に乾燥したガスを流し続けた場合は、電解質フィルムが完全に乾燥してしまうため伝導性が失われる。また、乾燥によって生じるクラッキングも伝導性を失わせる原因となる。このような状態では、水分検出の応答性が顕著に低下すると言われている¹⁾。そのため、フィルムに添

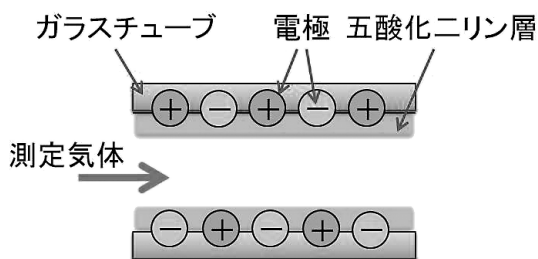


図6 五酸化リン式水分計

加剤を入れ、常に水分がある程度保持されるような工夫もなされるが、この水分の存在によって流れてしまう電流はバックグラウンド信号となり、水分測定の不確かさとなる。また、電気分解で発生した水素と酸素が装置内で再結合して水に戻ることも不確かさ要因になるため、この影響を最小限に抑えるような装置の設計が必要となる。これについては、電極に触媒作用の比較的小さいロジウム等を使う工夫がなされている³⁴⁾。Shadmanらはサンプルガスとは別の水分を含むガスを装置に定期的に注入することで、フィルムが完全に乾燥してしまうのを防ぎ、窒素中微量水分に関して、検出限界2 nmol/mol (ppb) を達成したとの報告を行った³⁵⁾。

五酸化リン式水分計は、ファラデーの法則に基づく絶対測定が可能な装置とされているが、微量水分領域では、バックグラウンド信号や再結合の問題があるため、信頼性の高い測定を行うには標準ガスを使った検量線の作成が必要と考えられている¹⁾。五酸化リン式水分計は、電解質フィルムと反応しないガスであれば適用可能であり、多くの不活性ガスの他、塩素、塩化水素に対しても使用されている。ただし、水素と酸素については、再結合を促進し、実際の水分量より高い値を示す可能性がある¹⁾。また、不純物汚染等による電解フィルムの劣化は測定の不確かさを増大させるので、センサ部の定期的な交換が必要とされる。

2.7 静電容量式センサ^{1),6)}

静電容量式センサは、コンデンサの電極間に誘電体として働く吸湿性の素材を置き、水分吸着に伴って起きる誘電率の変化を、静電容量の変化として測定することで水分量を求める装置である。誘電体としては、酸化ケイ素や多孔質ケイ素または高分子膜などが用いられるが、最もよく用いられているのは酸化アルミニウムである。酸化アルミニウムセンサの概略図を図7に示す。このセンサは、アルミニウム基板の片面に多孔質の酸化物の層をもつような処理が施され、その表面に非常に薄い金が蒸着されている。アルミニウム基板と金の蒸着膜が

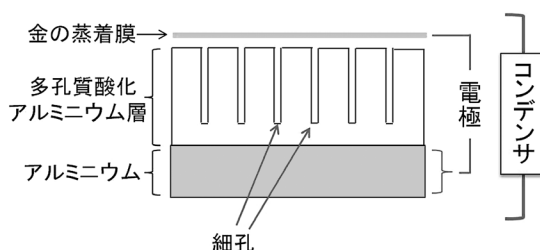


図7 酸化アルミニウムセンサ

コンデンサの電極、多孔質の酸化アルミニウム層が誘電体となっている。センサを測定気体中に置くと、水蒸気が金の蒸着膜を通り抜け、酸化アルミニウムの細孔壁に吸着し平衡状態となる。これにより、センサの静電容量が変化するので、気体中の水分含有量の変化を静電容量の変化として検出できる。測定には標準ガスを用いた検量線の作成が不可欠となる。測定の下限は通常霜点 $-70^{\circ}\text{C} \sim -80^{\circ}\text{C}$ と考えられ³⁶⁾、この領域での精度は、メーカーのカatalogによると $\pm 2^{\circ}\text{C} \sim \pm 3^{\circ}\text{C}$ とある。霜点 -100°C 以下の領域も測定可能とあるセンサも販売されている。しかし、それらの一部の製品に対して近年行われた 100 nmol/mol (ppb) (大気圧での霜点約 -90°C)以下の領域での性能試験では、試験した5台全ての装置において、水分濃度を变化させてから数時間経過しても、指示の応答が殆どあるいは全く見られないという結果が得られた⁵⁾。酸化アルミニウムセンサは個体差が大きく、微量水分領域ではドリフトも大きい。比較的条件のよい実験室環境下でも、霜点 -90°C の測定に関して、12ヶ月間で 15°C のドリフトが観測されたという例も報告されている³⁷⁾。

酸化アルミニウムセンサは、低価格・小型を利点とする。現在最も広く用いられている従来型水分計である。しかし、上述のように、微量水分領域では信頼性が低いことに留意する必要がある。このセンサは、半導体製造ライン等へ供給する高純度ガス中の残留水分の管理用に多く使用されているが、応答が遅いことにより、ラインへの水分混入を長時間見逃す危険性がある。また、ドリフトによってライン中の残留水分濃度を正確に管理できない可能性もあるので、これらが半導体デバイスの性能劣化や製造における歩留まり低下に繋がる恐れがある。この応答性・ドリフトの問題に関しては、近年、センサ部に熱サイクルを加えることで改善を図る装置が開発・販売されるようになった^{38), 39)}。このような新型センサの、高性能化および低価格化と、トレーサビリティが確保された状況下で行われる信頼性の高い性能評価試験が待たれる。酸化アルミニウムセンサで測定可能なガスは、不活性ガス・水素・二酸化炭素・一酸化窒素・フロンなどであり、アンモニア・塩素・塩化水素等の反応性ガスには適用できないとされる¹⁾。

3. ガス中微量水分の発生法

水分は大気中に大量に存在し、多くの物質表面に対して高い吸着性を示す。このため、他の成分ガスの標準のように高压容器に充填して供給する方法では、容器内面

への水分吸着が問題となり、使用時の信頼性確保が困難である。そこで、湿度の標準は、値の分かった一定濃度の水分を含むガスを発生させる装置(標準ガス発生装置)を整備することで実現される。湿度の発生法にはいくつかの種類があるが、ここでは微量水分領域で使われる発生法について説明する。

3.1 霜点発生法^{17), 40)}

霜点発生法の装置の概略図を図8に示す。熱交換器を通して気体を飽和槽に導き、温度一定の水の水蒸気で気体を飽和させる。このとき飽和が完全に実現していれば、水の温度と等しい霜点の湿潤気体を得ることができる。湿度の発生法としては信頼性が高く、各国の多くの計量標準機関で湿度の一次標準として採用されている、実績のある方法である。また、乾燥ガスを必要としないことも利点の1つである。

霜点発生法は、霜点のわかった湿潤ガスを発生させる方法である。飽和が完全に実現し、発生気体中水分の蒸気圧と水の飽和蒸気圧が等しくなっていると見なせば、霜点からモル分率へは式(3.1)を用いて変換できる。

$$x_w = \frac{e_i(T)}{P} \quad (3.1)$$

ただし、飽和槽で発生する水のモル分率を x_w 、飽和槽内の全圧を P 、温度 T における水の飽和蒸気圧を $e_i(T)$ とする。

霜点発生法では、原理的には、水の温度を下げることで発生気体の霜点を限りなく低くしていくことが可能である。しかし実際には、微量水分領域では水からの水分蒸発量が非常にわずかとなり外乱の影響を受けやすくなることから、完全な飽和の実現が難しく、またその

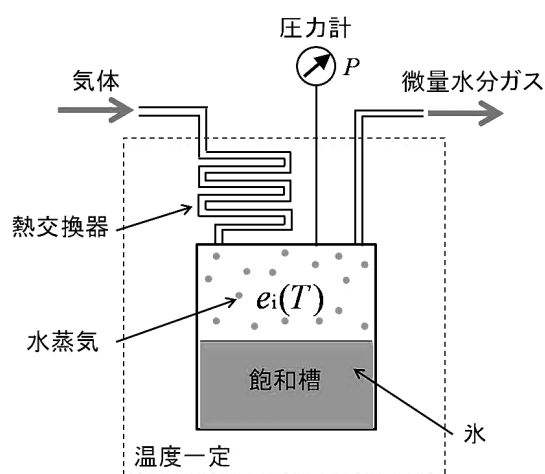


図8 霜点発生法

確認も容易ではない。各国の計量標準機関では、この課題を解決するために、飽和槽に様々な工夫を独自に施している。霜点発生法は、次に示す二圧力法を組み合わせることで、さらに低い水分濃度をもつガスの発生にも使われる。

3.2 二圧力法¹⁷⁾

二圧力法の装置の概略図を図9に示す。二圧力法では、加圧によって式(3.1)における飽和槽内の全圧 P を大きくすることで、霜点発生法を単独で用いるときに比べ、発生する水分のモル分率を小さくしている。また、試験槽に導く際に大気圧まで減圧することで、水蒸気圧が下がり、霜点を低くすることができる。しかし、飽和槽では霜点発生を行っているため、微量水分領域では完全な飽和の実現やその確認が難しいことが課題である。

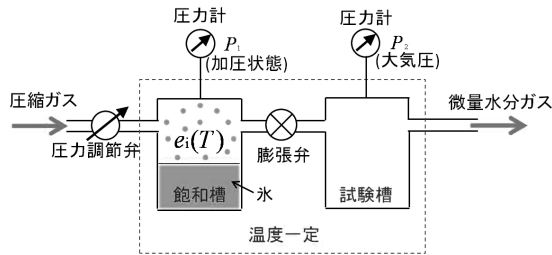


図9 二圧力法

3.3 拡散管法^{5), 40) - 46)}

一方で、霜点発生法と異なる原理を用いた発生法が、図10に示す拡散管法である。温度・圧力が一定に制御された発生槽内に、拡散管セルという細い管のついた水溜めを用意する。水溜めの中に水を入れておくと、温度と圧力に応じた水蒸気が拡散管を通して発生槽内に蒸発していく。この水蒸気を、マスフローコントローラ(MFC)等を用いて流量制御された乾燥ガスと混合することで、任意の湿度の気体を得ることができる。発生気

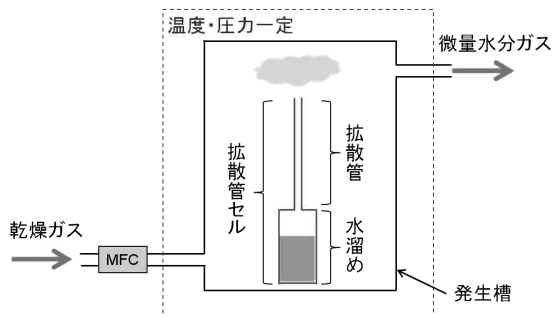


図10 拡散管法

体中の水のモル分率は、乾燥ガスの流量と水分蒸発速度の測定から決定される。

拡散管での拡散現象はフィックの法則に基づいている⁴⁵⁾。この法則によれば、拡散による成分モル流束（単位時間あたりに単位面積を通過するある成分の物質質量）は、その成分のモル濃度勾配に比例する。拡散によって拡散管内を移動する水のモル流束 J_w は、

$$J_w = -D \cdot c \cdot \nabla x_w \quad (3.2)$$

となる。ここで、 c は水のモル濃度と乾燥ガスAのモル濃度の和、 x_w は水のモル分率であり、比例定数 D を拡散係数と呼ぶ。ここでは、水蒸気と乾燥ガスAは理想気体であると見なす。水のモル分率は、単位時間に水面から蒸発する水の物質質量 n_w と、単位時間に発生槽に流入する乾燥ガスAの物質質量 n_A を用いて、次式で与えられる。

$$x_w = \frac{n_w}{n_w + n_A} \quad (3.3)$$

実際に拡散管を通過する水的全モル流束は、式(3.2)で述べた拡散による水のモル流束に、バルクの流れ（この場合は水と乾燥ガスAの流れ）による水のモル流束を加味した値となる。これにより、静止座標系における拡散管内の水的全モル流束 N_w は、

$$N_w = J_w + x_w (N_w + N_A) \quad (3.4)$$

で与えられる。 N_A は、拡散管内における乾燥ガスAのモル流束とする。いま、図11のように拡散管セルを模式的に表す。拡散管の方向を z 軸とし、水面を $z = z_1$ 、拡散管の上端を $z = z_2$ とする。拡散管内に乾燥ガスAの正味の流れは存在しないと見なせるので、式(3.4)の N_A を0とおくことにより、 z 軸方向に移動する水的全モル流束 N_{wz} は次式のように表される。

$$N_{wz} = -cD \frac{dx_w}{dz} + x_w N_{wz} \quad (3.5)$$

式(3.5)を N_{wz} について解けば、次式が得られる。

$$N_{wz} = -\frac{cD}{1 - x_w} \cdot \frac{dx_w}{dz} \quad (3.6)$$

図11において、拡散管内の任意の位置 z と $z + \Delta z$ を単位時間に通過する水の物質質量は等しいので、

$$S \cdot N_{wz}(z + \Delta z) - S \cdot N_{wz}(z) = 0 \quad (3.7)$$

が成り立つ。ここで、 S は拡散管の断面積である。この式の両辺を $S\Delta z$ で除し、 $\Delta z \rightarrow 0$ とすれば、

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{N_{wz}(z + \Delta z) - N_{wz}(z)}{\Delta z} = \frac{dN_{wz}}{dz} = 0 \quad (3.8)$$

となる。式 (3.6) と式 (3.8) より,

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{cD}{1-x_w} \cdot \frac{dx_w}{dz} \right) = 0 \quad (3.9)$$

が得られる。\$c\$ は一定、また、等温・等圧の理想気体では拡散係数 \$D\$ は \$z\$ には殆ど依存しないため、式 (3.9) は

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1-x_w} \cdot \frac{dx_w}{dz} \right) = 0 \quad (3.10)$$

と書ける。式 (3.10) を \$z\$ で積分することにより式 (3.11) が得られ、これをさらに \$z\$ で積分することにより式 (3.12) が得られる。

$$\frac{1}{1-x_w} \cdot \frac{dx_w}{dz} = C_1 \quad (3.11)$$

$$-\ln(1-x_w) = C_1 z + C_2 \quad (3.12)$$

積分定数 \$C_1\$ と \$C_2\$ は、以下の境界条件

$$\begin{cases} z = z_1 \text{ のとき } x_w = x_{w1} \\ z = z_2 \text{ のとき } x_w = x_{w2} \end{cases} \quad (3.13)$$

を用いて,

$$C_1 = \frac{1}{z_1 - z_2} \ln \frac{1-x_{w2}}{1-x_{w1}} \quad (3.14)$$

$$C_2 = -\ln \frac{(1-x_{w2})^{\frac{z_1}{z_1-z_2}}}{(1-x_{w1})^{\frac{z_2}{z_1-z_2}}} \quad (3.15)$$

と決定される。式 (3.12)、式 (3.14)、式 (3.15) より,

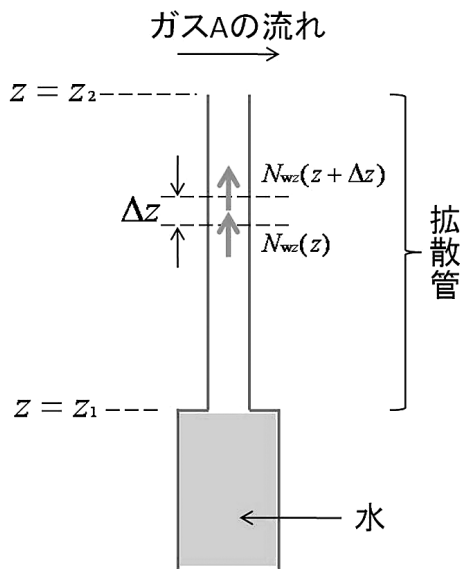


図 11 拡散管セルの模式図

$$\frac{1-x_w}{1-x_{w1}} = \left(\frac{1-x_{w2}}{1-x_{w1}} \right)^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \quad (3.16)$$

が得られる。ここで、乾燥ガス A のモル分率を \$x_A\$ とおくと,

$$x_w + x_A = 1 \quad (3.17)$$

より、式 (3.16) は次のように書き換えられる。

$$x_A = x_{A1} \cdot \left(\frac{x_{A2}}{x_{A1}} \right)^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \quad (3.18)$$

ただし、\$x_{A1}\$、\$x_{A2}\$ はそれぞれ、\$z=z_1\$、\$z=z_2\$ における乾燥ガス A のモル分率である。

式 (3.6)、式 (3.17)、式 (3.18) より、拡散管内を移動する水の全モル流束 \$N_{wz}\$ は、

$$\begin{aligned} N_{wz} &= -\frac{cD}{x_A} \cdot \frac{d}{dz} (1-x_A) \\ &= \frac{cD}{x_A} \cdot \frac{x_{A1}}{z_2-z_1} \left(\frac{x_{A2}}{x_{A1}} \right)^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \ln \left(\frac{x_{A2}}{x_{A1}} \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

と表される。水面から蒸発する水の物質質量 \$N_{wz}(z_1)\$ は、上式で \$z=z_1\$、\$x_A=x_{A1}\$ とすることにより

$$N_{wz}(z_1) = \frac{cD}{z_2-z_1} \ln \left(\frac{x_{A2}}{x_{A1}} \right) \quad (3.20)$$

与えられる。式 (3.18) に示したように \$x_A\$ は \$z\$ の関数であるが、ここでは拡散管内すなわち \$z_1\$ と \$z_2\$ の間における平均値 \$x_{A(avg)}\$ を使用する。\$x_{A(avg)}\$ は次式によって求められる。

$$x_{A(avg)} = \frac{1}{z_2-z_1} \int_{z_1}^{z_2} x_A dz = \frac{x_{A2}-x_{A1}}{\ln \left(\frac{x_{A2}}{x_{A1}} \right)} \quad (3.21)$$

式 (3.20) と式 (3.21) から \$\ln(x_{A2}/x_{A1})\$ を消去し、さらに式 (3.17) を用いて \$x_A\$ を \$x_w\$ に書き換えることにより、次式が得られる。

$$N_{wz}(z_1) = \frac{cD}{z_2-z_1} \cdot \frac{x_{w1}-x_{w2}}{x_{A(avg)}} \quad (3.22)$$

理想気体の状態方程式より、拡散管の下部・上部それぞれにおける水のモル濃度 \$cx_{w1}\$ と \$cx_{w2}\$ は次のように表される。

$$cx_{w1} = \frac{e_{w1}}{RT} \quad (3.23)$$

$$cx_{w2} = \frac{e_{w2}}{RT} \quad (3.24)$$

ただし、\$e_{w1}\$ と \$e_{w2}\$ はそれぞれ拡散管の下部・上部における水蒸気圧、\$R\$ は気体定数、\$T\$ は発生槽内の温度とす

る。また、拡散管の長さを l とすると、

$$l = z_2 - z_1 \quad (3.25)$$

と書ける。したがって、式 (3.23)～(3.25) を用いて式 (3.22) を書き換え、さらに両辺に拡散管の断面積 S を乗じることにより、単位時間あたりに水面から出ていく水の物質量 n_w は、

$$n_w = \frac{DS}{lRT \cdot x_{A(\text{avg})}} (e_{w1} - e_{w2}) \quad (3.26)$$

となる。拡散係数 D は、発生槽内の温度 T 、圧力 P と、ガス種に依存し、次式で表される⁴⁷⁾。

$$D(T, P) = D(T_0, P_0) \cdot \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (3.27)$$

ただし、 T_0 と P_0 はそれぞれ標準状態における温度 (273.16 K) と圧力 (101325 Pa) を表し、指数 α は 1.5～2.0 の範囲で実験モデルにより決まる値である。発生槽には乾燥ガスを導入しているため、拡散管の上部での水蒸気圧は十分小さい。また、拡散管の下部での水蒸気圧を水の飽和水蒸気圧 e_s とほぼ等しいと考えれば、次のような近似が成り立つ。

$$e_{w1} - e_{w2} \approx e_{w1} \approx e_s \quad (3.28)$$

また、式 (3.21) を式 (3.17) により x_w の式に書き換え、分母の各項をテイラー展開して計算すると、

$$\begin{aligned} x_{A(\text{avg})} &= \frac{x_{w1} - x_{w2}}{\ln(1 - x_{w2}) - \ln(1 - x_{w1})} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(x_{w1} + x_{w2}) + \frac{1}{3}(x_{w1}^2 + x_{w1}x_{w2} + x_{w2}^2) + \dots} \end{aligned} \quad (3.29)$$

と表せる。いま、乾燥ガス A 中に含まれる水分濃度は微量であるので x_{w2} は微小である。発生槽内の圧力 (> 100 kPa) に対する拡散管下部での圧力 e_{w1} の大きさ (25℃ として約 3 kPa) を考慮すれば、 x_{w1} も十分小さいことから、式 (3.29) より

$$x_{A(\text{avg})} \approx 1 \quad (3.30)$$

と近似できる。気体定数 $R/\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} = 8.314$ とし、上記のような近似を行うことにより、式 (3.26) は次のように表すことができる⁴¹⁾。

$$n_w / \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \approx 1.03 \cdot \frac{(S/\text{cm}^2)(e_s/\text{Pa})(T/\text{K})^{0.81}}{(l/\text{cm})(P/\text{Pa})} \times 10^{-7} \quad (3.31)$$

ただし、 $D(T_0, P_0)$ と α には、文献⁴⁷⁾で推奨されている値、 $D(T_0, P_0)/\text{cm}^2 \text{s}^{-1} = 0.2178$ と $\alpha = 1.81$ を使用した。このようにして、拡散管法では計算によって水分蒸発速度を見積もることができる。測定値をこの計算値と比較することで、開発した装置の妥当性を確認することがで

きる。

拡散管法は気体の拡散現象を利用した発生法であるため、原理が簡明であり、霜点発生法で問題となる飽和の実現とその確認が不要であるという利点がある。一方で、極めて小さな水分蒸発速度の測定や非常に乾燥したガスの準備などの課題がある。さらに、拡散管法は、他国の計量標準機関では一次標準として成功した報告例がないため、例えば、外乱の影響を抑え安定的な水分発生を実現させる技術や不確かさ評価法などを新たに確立する必要がある。NMIJ における拡散管法を用いた標準の実現方法については、4.5 項で詳しく述べる。

3.4 パーミエーションチューブ法^{48)~50)}

拡散管法と類似の発生法として、図 12 に示すパーミエーションチューブ法がある。パーミエーションチューブと呼ばれる合成樹脂の中に水を入れておくと、水蒸気がチューブの中から樹脂の壁を通して外へ透過してくる。パーミエーションチューブ法では、チューブ内の水は、素材の樹脂への溶解・樹脂中での拡散・樹脂からの脱離という 3 段階を経て外へ流出する。このうち、樹脂への溶解と樹脂からの脱離のプロセスはヘンリーの法則に、樹脂中での拡散のプロセスはフィックの法則に従う。単位時間あたりに発生する水蒸気量 q は次式で与えられる⁴⁸⁾。

$$q = 2\pi rL \cdot P_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{p_i - p_o}{d} \quad (3.32)$$

r 、 L 、 d はそれぞれパーミエーションチューブの半径、長さ、壁の厚さ、 ΔE は浸透の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度、 p_i と p_o はそれぞれパーミエーションチューブの内外の水蒸気圧を表し、 P_0 は浸透してくる分子（この場合は水蒸気）に関係する定数である。この式から、パーミエーションチューブの表面積と厚さにより発生量を制御できることがわかる。発生させた水蒸気を流量制御された乾燥ガスと混合させることにより、

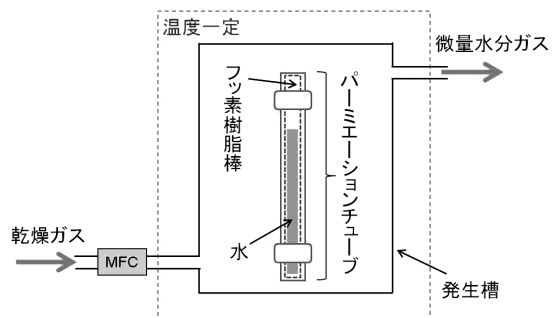


図 12 パーミエーションチューブ法

微量水分ガスを発生させる。ガス中に含まれる水のモル分率は、パーミエーションチューブからの水分発生量と乾燥ガスの流量を測定することによって決定される。式(3.32)は理論式であるが、実際には発生する水蒸気量は質量測定により得られる。

拡散管法と似た方式であるが、拡散管法による水分発生では発生槽内の温度と圧力を制御する必要があるのに対し、パーミエーションチューブ法では水分発生量は温度にのみ依存するため、測定条件の管理が容易である⁴⁹⁾。また、拡散管法と同様、霜点発生法で問題となる飽和の実現とその確認も不要である。しかし、パーミエーションチューブ法では、樹脂表面での溶解・脱離や樹脂中の拡散を利用するので、気体中の拡散を利用する拡散管法と比べて水分発生のメカニズムはやや複雑となる。

3.5 クーロメトリック法⁵¹⁾

非常にユニークな微量水分発生法として、クーロメトリック法と呼ばれる方法がある。発生原理の概略図を図13に示す。まず、水の電気分解を行い水素と酸素を発生させる。このとき、ファラデーの電気分解の法則により、各電極で発生する物質の量は流した電解電流に比例するため、電流値を測定すれば発生する水素と酸素の量を算出することができる。クーロメトリック法では、水の電気分解で発生した水素と酸素を触媒を用いて再結合させ、流量制御した乾燥ガスと混合させることによって、所定の濃度の微量水分を含むガスを発生させている。ガスの質量に対する水の質量の混合比 r は、以下の式で求められる。

$$r = \frac{M_w \cdot \frac{I}{zF}}{M_g \cdot \frac{V}{V_0}} = \frac{M_w}{M_g} \cdot \frac{IV_0}{zFV} \quad (3.33)$$

ここで、 z は水1分子を電気分解する際に移動する電子の数で、本反応においては $z=2$ として計算できる。ま

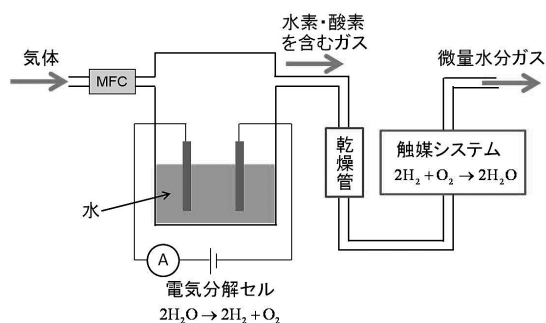


図13 クーロメトリック法

た、 M_w は水の分子量、 M_g はガスの分子量、 F はファラデー定数、 I は電解電流、 V_0 は理想気体のモル体積、 V は乾燥ガスの標準状態における流量を表す。ガス中の水分のモル分率 x_w は、混合比 r と乾燥ガス中の残留水分のモル分率 x_b を用いて次式で計算される。

$$x_w = \frac{r}{\frac{M_w}{M_g} + r} + x_b \quad (3.34)$$

クーロメトリック法の利点としては、ファラデーの法則に基づいて発生水分量の絶対値が決定できること、霜点発生法と比較し装置の構造がシンプルであることなどが挙げられる。しかし、水素と酸素を触媒システムで再化合させる前にガスを乾燥させ水分を十分に除去しておく必要があり、これが課題となる。クーロメトリック法を標準実現のために採用しているPTBによると、残留水分は不確かさの最大要因とも言われている⁵¹⁾。PTBの標準の実現法に関しては、4.3項で詳しく述べる。

3.6 希釈法^{17), 52), 53)}

これまでに述べた発生法に希釈法を組み合わせれば、発生可能な湿度の範囲を拡張することができる。図14に示すように、3.1項～3.5項のいずれかの方法により発生槽で湿潤ガスを発生させ、この湿潤ガスを乾燥ガスと混合することで、さらに濃度の低い微量水分ガスが得られる。希釈率は湿潤ガスと乾燥ガスの混合比で決まる。混合比の変更は複数のMFCによって行われるため、希釈法を用いれば水分濃度を素早く変えることが可能である。しかし、乾燥ガスを準備することや、湿潤ガスと乾燥ガスの流量を精度良く測定・制御することが必要となる。また、微量水分を発生させるために排気を伴う段階的な希釈を行う場合は、流量測定の不確かさが希釈によって増大することが課題となる。

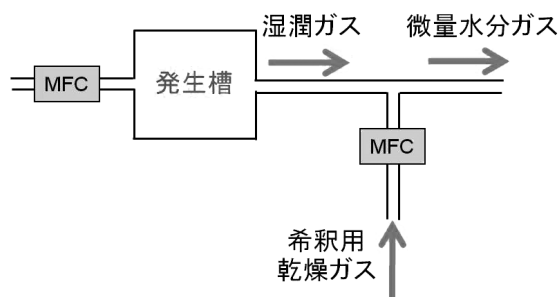


図14 希釈法

4. 各国の標準の実現法

各国の計量標準機関は、3章で述べた発生法に様々な工夫を施すことにより、ガス中微量水分の標準を実現している。各々の計量標準機関が標準実現のために採用している発生法を表1にまとめるとともに、装置の概要や報告されている到達湿度・不確かさ等について以下に示す。

4.1 NPL (National Physical Laboratory, 英国物理研究所)

NPLでは、温度湿度研究グループによる霜点発生法と化学分析グループによるパーミエーションチューブ法を使った研究が行われている。

4.1.1 霜点発生法による標準の実現^{54), 55)}

NPLの温度湿度研究グループでは、霜点発生法によって微量水分の発生を行っている。

NPLの発生装置の主飽和槽は、コイル状に巻かれた大小2つのパイプで構成されている。上流側にある大きい方のコイルは「温度調節用コイル」と呼ばれ、通過する気体の温度を発生霜点まで低下させる熱交換器の役割を果たしている。温度調節用コイルを出た気体は、内側にある一回り径の小さい「飽和用コイル」に導かれる。飽和用コイルの中には氷が張られており、この氷の水蒸気によって通過する気体を飽和させる。これらのコイルは、恒温槽外部にある循環型冷却器から供給される冷媒（アルコール）の入った恒温槽に浸されている。霜点-90℃における恒温槽内の最大温度勾配は、0.11℃となっている。

冷媒の蒸発や不純物の混入・外界の温度変化の影響を

表1 各国の計量標準機関における標準実現法

計量標準研究機関	標準実現法
NPL	霜点発生法 ^a パーミエーションチューブ法 ^b
NIST	二圧力法
PTB	クロメトリック法+希釈法
NMi	霜点発生法+希釈法
NMIJ	拡散管法+希釈法

a: 温度湿度研究グループ

b: 化学分析グループ

最小限に抑えるため、恒温槽は密閉されており、主飽和槽はこの中に4つのチューブで吊下げられるような構造になっている。さらに、飽和を完全に実現させるため、主飽和槽の前に前置飽和槽を導入している。前置飽和槽には希釈法が採用されており、20℃で飽和した湿潤ガスを乾燥ガスで希釈することにより、前置飽和槽を通過したガスの霜点の主飽和槽の温度より少し高くなるように調整されている。このようにして流す湿潤ガスの霜点と主飽和槽の温度の差を予め小さくしておくことで、通路の壁面で大量の水蒸気が凝結し飽和槽内の温度に影響が出るのを回避することができる。

この装置による到達湿度は、霜点-90℃、この時の不確かさは0.4℃ ($k=2$)で⁵⁵⁾、不確かさの最大要因は、吸着・脱離水分と推定されている⁵⁴⁾。

4.1.2 パーミエーションチューブ法による標準の実現⁵⁵⁾

NPLの化学分析グループでは、パーミエーションチューブ法に希釈法を組み合わせた微量水分発生を行っている。まず、残留水分濃度が1 nmol/mol (ppb)以下にまで精製された乾燥窒素ガスを分流し、0.05 L/minを発生用ガスとしてパーミエーションチューブの入った発生槽に、5 L/minを希釈用ガスとしてパイパスに導く。発生槽では、パーミエーションチューブを透過してきた水分を0.05 L/minの発生用ガスと混合させ、湿潤ガスを発生させる。このとき、パーミエーションチューブからの水分透過速度は、チューブの温度制御によって一定に保たれている。水分透過速度は、チューブの質量測定により得られる。NPLでは、このようにして発生させた湿潤ガスの流量を5つの音速ノズルの切り替えにより調整し、これをバイパス側からの5 L/minの希釈用乾燥ガスで希釈することで、霜点発生法の場合より低濃度となる30 nmol/mol (ppb)~1 μmol/mol (ppm)の範囲の微量水分ガスを発生させている。この範囲において、NPLは、4.1.1項で述べた霜点発生法による温度にトレーサブルな標準と、パーミエーションチューブ法による質量にトレーサブルな標準との間で比較を行った。両者の結果は概ね一致していることが確認されたが、詳しい検討は現在行われている。

4.2 NIST (National Institute of Standards and Technology, 米国標準技術研究所)^{56), 57)}

NISTでは、二圧力法を用いて標準を実現している。NISTの飽和槽は、直径195 mm、厚さ18.5 mmの高い伝導性を持つ円盤状の銅のプレートが7枚重なった構造をとっており、飽和槽内は300 kPaまで加圧可能

となっている。7枚のプレートのうち2段目から5段目にかけは、計4.88 mの長さの溝が渦巻き状に彫られている。ここに2.5 mmの高さまで水を注ぎ冷却して氷の層を形成し、この溝に気体を通すことによって、氷の水蒸気による飽和を実現させている。温度制御を行う熱電素子は1段目と7段目のプレートに取り付けられている。この2枚のプレートは、熱電素子と溝の部分とのスペーサーの役割を果たし、熱電素子と飽和槽の接続部分で起きる温度勾配を小さくしている。6段目のプレートは白金抵抗温度計と圧力タップを持っており、渦巻き状の溝を通過してきた気体の温度と圧力を測定できるようになっている。また、飽和槽は断熱容器と真空チャンバーに入れられており、これによって発生槽の温度を安定化させている。

この発生装置による到達湿度は霜点 -105°C 、 $k=2$ における不確かさは 0.013°C と報告されている⁵⁷⁾。このうち 0.012°C ($k=2$)を飽和槽の温度に関する不確かさが占めており、この不確かさは主に、飽和槽内の温度の不均一性に起因する。霜点発生法を用いて標準ガスを発生させる場合、飽和の実現とその確認が重要な課題となるが、先に述べた通り、NISTでは、飽和槽内に氷でコーティングされた十分な長さをもつ溝を作製することでこの課題に対応している。この溝の長さは、理論計算から得られた飽和実現に必要な長さの25倍以上あるので、平衡状態が実現されているものとされている⁵⁶⁾。TDLASを使い、この装置で発生させた $5\text{ nmol/mol (ppb)} \sim 2.5\text{ }\mu\text{mol/mol (ppm)}$ の範囲の微量水分の測定も行われており、微量水分の設定値とTDLASを使った測定値の差は5%程度と報告されている⁵⁶⁾。

4.3 PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, ドイツ物理工学研究所)⁵¹⁾

PTBでは、クーロメトリック法により微量水分標準を実現している。クーロメトリック法では、高純度な乾燥窒素が必要となる。まず、精製器によって、窒素ガス中の残留酸素と残留水分の濃度を 1 nmol/mol (ppb) 以下にまで減少させる。精製した乾燥窒素は $1\text{ L/min} \sim 5\text{ L/min}$ の範囲で流量制御を行い、このうち 5 L/h をキャリアガスとして電気分解セルに、残りをバイパスとして分流する。電気分解セルでは、水の電気分解により水素と酸素が発生する。ファラデーの電気分解の法則により、各電極で発生する物質の量は流した電流に比例するため、電流値を測定することにより、発生する水素と酸素の量を算出することができる。電気分解後、発生

した水素・酸素を含むキャリアガス(窒素)が電気分解セルを出ていくが、この中には水分も混入している。PTBでは、この水分を除去するために冷却トラップを導入している。冷却トラップでは、これらの混合ガスが温度約 -160°C に冷却され、この温度より沸点の低い水素・酸素・窒素のみが気体のまま通過でき、ガス中の水分は回収されるしくみになっている。その後、水素と酸素を含むキャリアガスは温度 150°C のパラジウム/白金触媒システムへと導入される。ここでは、触媒の働きにより水素と酸素が再結合し、所定の量の水蒸気を得られる。このようにして発生させた水蒸気を含む窒素を、バイパス側を流れてきた乾燥窒素と混合させることにより、微量水分ガスを発生させている。装置内での水分吸着を防ぐため、ガラス製の電気分解セルを除き、発生装置は全てステンレススチールの管で構成されている。

PTBでは、乾燥窒素の流量 1.5 L/min 、電流 0.02 mA として、この装置で微量水分を含む窒素を発生させ、モル分率 $93.92\text{ nmol/mol (ppb)}$ (霜点 -89.9°C)の到達湿度を得た。 $k=2$ における不確かさは $93.92\text{ nmol/mol (ppb)}$ で $0.79\text{ nmol/mol (ppb)}$ 、霜点 -89.9°C で 0.05°C と報告されている⁵¹⁾。主な不確かさの要因は、乾燥ガス中の残留水分と流量測定である。特に、乾燥ガス中の残留水分による不確かさに関しては、発生する水のモル分率が小さくなればなるほど大きくなるため、現状でも先述のように -160°C の冷却トラップを導入するなど工夫が施されてはいるが、今後研究を進めていく上で残留水分をいかに低減させるかがPTBの課題となっている。

4.4 NMi (NMi Van Swinden Laboratorium, オランダ計量研究所)⁵⁸⁾

NMi(現在のVSL)では、霜点発生法に希釈法を組み合わせることで標準を実現している。まず、霜点発生法により霜点約 -75°C の湿潤ガスを発生させる。次に、この湿潤ガスの一部を、流量制御された乾燥ガスと混合させる。

湿潤ガスの流量は、5方ボールバルブによって $0.75\text{ mL/min} \sim 100\text{ mL/min}$ の範囲で変化させることができる。希釈法では、霜点をモル分率に変換する必要があるが、霜点 T_{wet} のときの湿潤ガス中の水のモル分率 x_{wet} は、次式により求められる。

$$x_{\text{wet}} = \frac{e(T_{\text{wet}})}{P_{\text{sat}}} \quad (4.1)$$

ただし、 P_{sat} は飽和槽内の圧力を表す。また、 $e(T_{\text{wet}})$ はこの霜点における水蒸気圧であり、Sonntagの式から

算出される。乾燥ガスには、0.02 μm のフィルタと精製器により乾燥された窒素を用いている。湿潤ガスと乾燥ガスの総流量は約 1.5 L/min に制御され、このうち 0.5 L/min が露点計に導かれる。希釈後の窒素中に含まれる水のモル分率 x_w は、乾燥ガス中の水のモル分率 x_{dry} と上述の湿潤ガス中の水のモル分率 x_{wet} を用い、次式で計算される。

$$x_w = \frac{\phi x_{\text{wet}}(1 - x_{\text{dry}}) + (1 - \phi)x_{\text{dry}}(1 - x_{\text{wet}})}{x_{\text{wet}}(\phi - 1) - \phi x_{\text{dry}} + 1} \quad (4.2)$$

ϕ は湿潤ガスと乾燥ガスの流量比を表しており、湿潤ガスの流量 q_1 と乾燥ガスの流量 q_2 により式 (4.3) で定義する。

$$\phi = \frac{q_1}{q_1 + q_2} \quad (4.3)$$

ただし、 q_1 と q_2 には水蒸気の流量は含まれていないとする。

この装置における不確かさの最大要因は、乾燥ガス中の残留水分である。この問題に対し NMi は、上述のように、精製器の前にフィルタを導入することで対応した。フィルタの使用により、精製器だけでは除去しきれない液体窒素中の水の薄片を取り除くことができ、乾燥ガス中の残留水分を低減させることが可能となった。以上のような方法により、NMi は、霜点発生法単独による既存装置における発生下限霜点 -60 $^{\circ}\text{C}$ を、サブ $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) レベルにまで拡張することに成功した。到達湿度は霜点 -85 $^{\circ}\text{C}$ と報告されており、 $k = 2$ における不確かさは 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 程度となっている⁵⁸⁾。

4.5 NMII (National Metrology Institute of Japan, 計量標準総合センター)^{5), 40)-44)}

NMII は、ガス中微量水分の一次標準の実現法として、拡散管法に希釈法を組み合わせる方法を採用した。

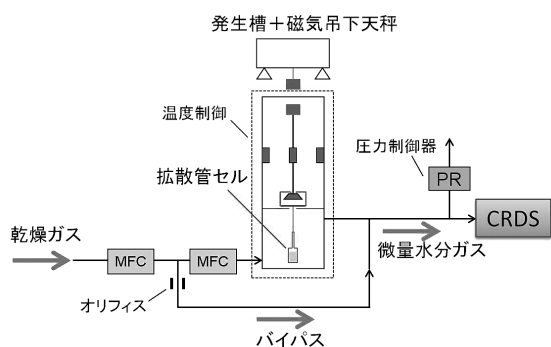


図 15 NMII の拡散管式微量水分発生装置

NMII の拡散管式微量水分発生装置の概要を図 15 に示す。3.3 項で述べたように、拡散管法で微量水分ガスを発生させるには乾燥ガスが必要となる。NMII では、液体窒素を蒸発させて生成した窒素を市販の精製器によりさらに乾燥させ、残留水分を 1 nmol/mol (ppb) 以下にまで低減したものを使用している。乾燥窒素は、目的とする水分濃度に応じて 1 L/min ~ 20 L/min の範囲で調節され、このうち 0.1 L/min (固定) が発生槽に、残りはバイパスに導かれる。発生槽内は、温度約 25 $^{\circ}\text{C}$ または 60 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力約 150 kPa に制御されており、この温度と圧力に応じて、拡散管セルから水蒸気が蒸発する。この水蒸気は流量 0.1 L/min の乾燥窒素と共に発生槽を出て、バイパス側を通過してきた残りの乾燥窒素により希釈される。発生する窒素中の微量水分のモル分率 x_w は次式で与えられる⁴⁴⁾。

$$x_w = \frac{N + N_b + Fx_b}{N + N_b + F} \approx \frac{N}{F} + \frac{N_b}{F} + x_b \quad (4.4)$$

ただし、 N は単位時間あたりに拡散管セルから蒸発する水蒸気の水蒸気質量、 N_b は単位時間あたりに吸着または脱離する水蒸気の水蒸気質量、 F は単位時間あたりに通過する乾燥窒素の物質質量、 x_b は乾燥ガス中に含まれる残留水分のモル分率とする。

式 (4.4) からわかるように、拡散管法では主に、乾燥窒素の流量と発生槽内での水分蒸発量で水のモル分率が決定されるので、ガス中微量水分の一次標準を確立するためには、これら 2 つを正確に測定することが不可欠である。NMII では、乾燥ガスの流量を測定するために、音速ノズルを用いた流量測定装置を導入した。音速ノズルは国内の気体流量の標準供給で特定二次標準器と

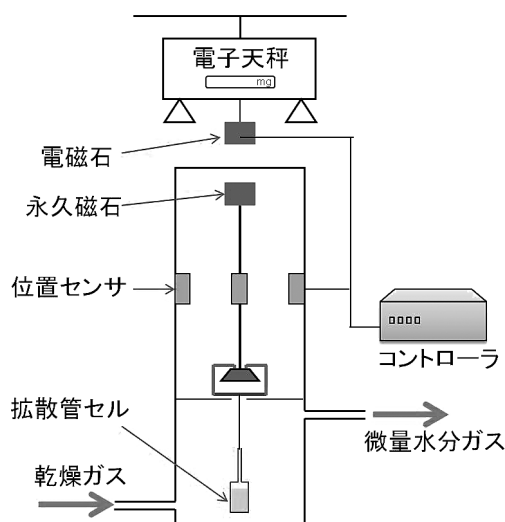


図 16 磁気吊下天秤

して使用されており、これを導入した音速ノズル式流量計は非常に信頼性の高い流量計である。水分蒸発量の測定には、図 16 に示すような磁気吊下天秤を導入した。磁気吊下天秤は、磁気カップリング部と電子天秤により構成されており、電磁石と永久磁石の間に働く磁力によって、発生槽内の拡散管セルを電子天秤の底部に吊り下げられる構造になっている。測定中はこの電磁石と永久磁石との距離が常に一定になるように位置センサで制御されており、拡散管セルの質量を、発生槽を大気開放することなく連続的に上部の電子天秤で測定できる仕組みになっている。水分蒸発速度は、拡散管セルの時間あたりの質量変化として求めることができる。磁気吊下天秤を使って測定した水分蒸発速度と式 (3.31) から予想される値はよく一致し、開発した装置における水分蒸発が拡散現象でよく説明できることが確認された。また、発生槽内の温度と圧力の精密な制御により、安定的な水分蒸発が実現していることも確認された。式 (4.4) に含まれる N_0 と x_0 、すなわち、吸着・脱離水分と乾燥ガス中の残留水分についても測定・評価する必要があるが、これらに関しては、CRDS 微量水分計を導入した。2.2 項で述べたように、CRDS 微量水分計は検量線の作成なしで水分濃度の測定ができる装置である。発生させた微量水分濃度の標準値と CRDS 微量水分計の指示値の比較も行ったところ、両値はよく一致していることが確認された。

NMIJ はこのようにして開発を進め、2007 年に、拡散管法による微量水分の一次標準の確立に世界で初めて成功した。現在校正サービスを行っているのは、モル分率 12 nmol/mol (ppb) ~ 1.2 μ mol/mol (ppm) の範囲の窒素中微量水分である。12 nmol/mol (ppb) における不確かさは 0.7 nmol/mol (ppb) ($k = 2$) で、不確かさの最大要因は乾燥ガス中の残留水分となっている⁵⁾。

5. 微量水分標準の今後の研究・開発の方向性

4 章で述べたように、窒素（あるいは空気）中の微量水分標準に関しては、各国の計量標準機関でこれまでに研究・開発が進められてきた。今後の方向性としては、(1) 窒素におけるさらに低い領域での微量水分標準の研究・開発、(2) 窒素以外のガス種における微量水分標準の研究・開発、の 2 つが主に考えられる。(1) に関しては、例えば NIST において、二圧力法に希釈法を組み合わせることにより pmol/mol (ppt) レベルの微量水分を発生させる研究が行われている⁵⁹⁾。しかし、ITS¹⁾を見ると、2001 年度版では窒素中の水分濃度の管理基準が

1 nmol/mol (ppb) 未満となっていたのに対し、2009 年度版では 5 nmol/mol (ppb) 未満となっており、以前より基準が緩和されているのがわかる。一方で、このロードマップには、まだ標準のない窒素以外の多くのガス種に対して、残留水分 1 μ mol/mol (ppm) 以下という管理基準が示されている。そのため、当面、半導体製造分野では、窒素中微量水分標準の低濃度領域への拡張よりも、1 章で述べたように、窒素以外の様々なガス種に対する微量水分標準・計測の需要が高まっていくと予想される。実際、NPL と VSL は、窒素以外のガス中微量水分の発生に関する研究を近年開始している^{60), 61)}。日本においても、経済産業省によって策定された技術戦略マップ (2010 年度版)⁶²⁾ の技術ロードマップを見ると、アルゴン中の水分濃度の管理基準 [< 5 nmol/mol (ppb)] など、他のバルクガスや特殊ガス中の水分濃度の管理基準が記載されており、様々なガス中の水分管理が重視されていると言える。これに対応するため、NMIJ も、今後はガス種を拡張する方向で研究・開発を進めていく予定である。次章ではこれについて説明する。

6. NMIJ における窒素以外のガス中微量水分標準の研究・開発

今後 NMIJ では、窒素以外の様々なガス種に関して微量水分標準の研究・開発を行っていく。ガス種としては、半導体製造でバルクガスとして用いられており需要が高く、ガスハンドリングも容易なアルゴンを、最初の対象とする。本研究は、NMIJ の第 3 期計量標準整備計画において、「産業の国際展開を支える計量標準」の中の「ナノデバイス・ナノ材料の開発・利用に資する計量標準」に指定されており (整理番号: N-53, 項目名: 微量水分)、2014 年度までにアルゴン中微量水分標準を確立すること、2020 年度までにアルゴン中微量水分測定用の変換係数情報を提供することを目指している⁶³⁾。変換係数については、6.2 項で説明する。

アルゴン中微量水分標準が確立されれば、その後はさらに他のガスへと研究・開発を進めて行く予定である。このことを視野に入れ、今後 NMIJ では、図 17 のような流れで研究を行っていく。研究は、「拡散管法と 2 段階希釈を組み合わせたガス中微量水分発生装置の開発」と、「変換係数を用いた測定法の開発」の、大きく 2 つに分けられる。ガス中微量水分発生装置で発生させた窒素以外のガス中微量水分を、新たに開発する CRDS 微量水分計に導入して測定を行う。得られたデータを解

析して、後に示す変換係数と呼ばれる値を決定し、変換係数を用いた測定法の確立とその有効性の検証を行う。これらの研究の詳細については、6.1項と6.2項で述べる。

6.1 拡散管法に2段階希釈を組み合わせたガス中微量水分発生装置の開発

今後 NMIJ では、拡散管法に2段階希釈を組み合わせたことにより、微量水分を含むガスを発生させることを考えている。まず、拡散管法により 100 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) 程度の低濃度水分を含む窒素を発生させる。次に、これを乾燥窒素と混合し希釈を行う。さらに、このうちの大部分を排気し、残った少量の湿潤窒素をアルゴンなど目的とする他の種類の乾燥ガスで希釈することで、窒素以外のガス種に対する微量水分標準を開発する。適当な希釈率を得るためには、希釈用乾燥窒素・排気する窒素・希釈用乾燥ガスの流量を高精度で測定・制御することが必要である。排気を伴う2段階の希釈を行うことで、100倍から10000倍という高い希釈率が得られ、約 10 nmol/mol (ppb)～1 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) の範囲の微量水分を含むガスを発生させることができる。

4.5項で述べたように、これまで NMIJ では、拡散管法を用いて湿潤窒素を発生させた後、これを乾燥窒素で希釈することにより、1 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) 以下の微量水分を含む窒素を発生させてきた。これまでの発生方法では、ガス種が変わると拡散係数が変化するため、最適な水分蒸発量を得るためには、拡散管のサイズや発生槽内の温度・圧力を毎回検討し直す必要がある。また、ガスの密度に応じた浮力補正やその不確かさ評価も、ガスが変わる度に行わなければならない。しかし、新たに開発予定の装置のように低濃度水分発生部分と目的のガスによる希釈部分を分離すれば、そのような問題を回避することが可能となり、将来様々なガス種について微量水

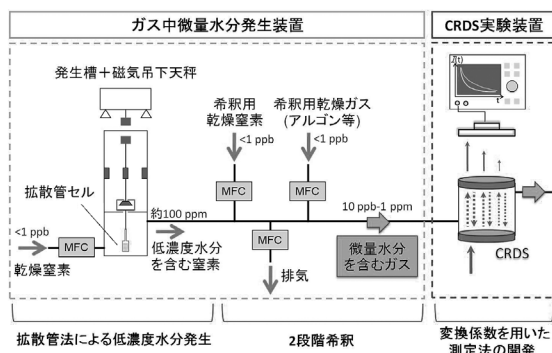


図 17 NMIJ の今後の研究の流れ

分標準を開発していくことを考えたとき、非常に効率的である。

モル分率 100 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) は大気圧での霜点約 -42°C に相当し、この温度であれば完全な飽和の実現とその確認も微量水分領域ほど難しくはないので、低濃度水分発生部分に霜点発生法を適用することも可能である。しかし、その場合、霜点をモル分率に変換するのに氷の蒸気圧式が必要となる。氷の蒸気圧式には複数の式が提案されており⁶⁴⁾、どの式を使うかによって結果が多少異なってしまうため、これによって生じる不確かさをどう見積もるかが問題となる。そのため、本研究では、蒸気圧式を必要とせず測定から直接モル分率を決定できる拡散管法を、低濃度水分発生法として採用することにした。

6.2 変換係数を用いた測定法の開発

上記のようにして発生させた微量水分ガスを、新たに開発する CRDS 微量水分計を使って測定する。この時、ガスの種類による信号強度の変化を調べ、以下に説明する変換係数を決める。変換係数の概念図を図 18 に示す。この図は、窒素中と対象とするガス中の、同じ濃度の水の吸収線を表している。水分濃度が同じであれば、マトリクスガスが変わっても、吸収線の面積は通常殆ど変化しない。しかし、水分子とマトリクスガス分子との衝突による影響で線幅が変わるため、これに伴いピーク強度が変化する。

現在市販されている CRDS 微量水分計は、吸収線のピークの高さから水分濃度を算出しているの、同じ水分濃度でもマトリクスガスが変わると、指示値が変化する。このため、マトリクスガスを変えて測定を行う場合、ガス種に依存して変化する見かけの水分濃度を実際の水分濃度に変換する必要が生じる。このときに用いる係数を変換係数と呼ぶ。変換係数 r は、ピークの高さの比の値により次式のように求められる。

$$r = \frac{\alpha_{\text{N}_2}}{\alpha_{\text{gas}}} \quad (6.1)$$

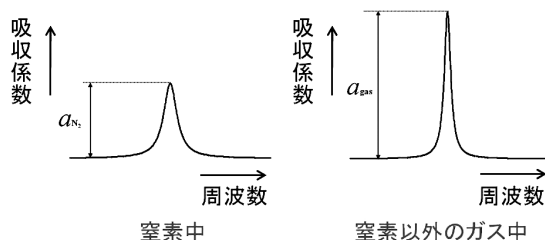


図 18 変換係数の概念図

ただし、 α_{N_2} は窒素中の水の吸収線のピークの高さ、 α_{gas} は窒素以外のガス中の同濃度の水の吸収線のピークの高さとする。

このようにして変換係数とその不確かさが決定されたガス種については、対象とするガス1つ1つについて実ガスを使った校正を行わなくても、窒素中水分に対して校正された市販のCRDS微量水分計に変換係数を適用することで、測定の信頼性が確保されることが期待できる。

6.3 予想される課題

NMIJで今後行う2つの主な開発のうち、筆者は「拡散管法に2段階希釈を組み合わせたガス中微量水分発生装置の開発」を担当する。ここではこの開発について、現時点で予想される4つの課題について述べる。

1つ目は、より大きな水分蒸発速度に対応できる拡散管セル・発生槽の設計である。従来の装置よりも高濃度の水分を発生させるために、拡散管の内径を大きく長さを短くした拡散管セルを新しく設計する必要がある。拡散管を太く短くすると外乱の影響を受けやすくなるため、適切なサイズの検討が重要な課題となる。また、適切な水分蒸発量を得るために発生槽の温度と圧力を変更することや、上述の外乱の影響を最小限に抑えられるような乾燥ガス導入方法を検討することも必要となる。これについては、従来装置を使って得られたNMIJの研究成果を十分に踏まえ、理論的考察と実験を行いながら各実験パラメータを最適化していく。

2つ目の課題は、新しい磁気吊下天秤の導入である。大きな水分蒸発速度を持つ拡散管セルを使って長期に亘る水分発生を行うには、拡散管セルの水溜め部分を大きくする必要がある。新しい装置では、これによって拡散管セルの質量がこれまでの5倍程度に増加すると想定されるが、このような拡散管セルを安定的に吊り下げられ、かつその質量変化を精度よく測定できる磁気吊下天秤が必要となる。この課題に対しては、電子天秤の安定性や磁力で吊り下げられる最大荷重について既に検討を行ってきており、現在、仕様がほぼ決定した状況にある。

3つ目の課題として、流量を安定的に制御し正確な希釈率を決定するための希釈・流量制御測定方法の確立が挙げられる。既存の装置では、発生水分濃度の決定と変更に必要な流量制御は1台のMFCで行っていたが、新しい装置では、乾燥窒素用・排気窒素用・目的とする希釈用乾燥ガス用の4台のMFCを使って流量を高精度で制御し、さらにそれらを正確に測定する技術を確立する必要がある。また、希釈後の対象ガスには窒素が混ざる

ことになるため、この窒素が微量水分計を使った測定にどの程度影響を与えるかについて検討・検証したり、その影響が無視できる適切な流量比を決定したりする必要がある。この課題については、現在研究室にある装置を組み合わせ、今後予備実験を開始する予定である。

4つ目は、ガスハンドリングの難しいガス種への対応である。特殊ガスにはガスハンドリングの困難なガス種が多く、我々だけでそれらに対応するのは、設備・知識・取り扱い技術の観点から、非常に難しいと考えられる。それらのガス種のうち微量水分標準のニーズが高いものについては、ガスハンドリングを得意とするガス会社等に協力を依頼することで対応していきたいと考えている。

7. おわりに

1章で述べたように、半導体材料ガス中の微量レベルの残留水分管理は、製造過程における重要な課題の一つである。管理を適切に行うには微量水分の測定が必要となり、その測定の信頼性を確保するには標準に基づく計測器の校正・性能試験が不可欠となる。窒素中の微量水分標準に関しては近年整備が進み、標準を利用した計測器の性能試験がようやく可能となったが、その結果、従来から行われていた微量水分測定には問題があったことが最近明らかになった⁵⁾。半導体製造では窒素以外のガス種も大量に使われているが、これらに対してはまだ微量水分標準がなく、国際単位系(SI)にトレサブルな方法による測定装置の妥当性の検証が行われていない状況にある。これらのガス中の残留水分の評価・管理は、現在も殆どが従来型微量水分計の測定結果をもとに行われているため、窒素以外のガス種に関しても、窒素中の水分測定と同等かそれ以上の問題が存在している可能性が高い。半導体デバイスの性能・歩留まりが社会に与える影響は極めて大きいため、この問題への早急な対応が必要と考えられる。しかし、6.3で述べたガスハンドリングの困難なガス種の例にもあるように、我々だけで様々な課題に対処していくのは、現実的には非常に難しい。従って、同様の問題意識を持つ仲間をできるだけ増やし、互いに協力して連携を深めていくことが重要と感じている。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、ご指導・ご助言を頂きました阿部恒主任研究員、北野寛室長、新井優温度湿度科

長、並びに湿度標準研究室の皆様には、深く感謝致します。

参考文献

- 1) H. H. Funke, B. L. Grissom, C. E. McGrew, and M. W. Raynor, Techniques for the measurement of trace moisture in high-purity electronic specialty gases, *Rev. Sci. Instrum.*, 74-9 (2003) 3909-3933.
- 2) O. Kermarrec, Y. Campidelli, D. Bensahel, C. -H. Ly, P. Mauvais: The detrimental effect of moisture in SiGe epitaxy: *Solid State Technology*, 45-3 (2002) 55-60.
- 3) 小林芳彦, 万行大貴, 小野宏之, 池田拓也, 池永利正, 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*, 26, (2007) 1-6.
- 4) ITRS (国際半導体技術ロードマップ), <http://www.itrs.net/>
- 5) 阿部恒: ガス中微量水分測定信頼性の飛躍的向上 - 計量トレーサビリティの確立と計測器の性能評価 -, *シンセシオロジー*, 2-3 (2009) 223-236.
- 6) 日本機械学会編: 湿度・水分計測と環境のモニタ (技報堂出版, 1992).
- 7) E. Flaherty, C. Herold, D. Murray, and S. R. Thompson, Determination of water in hydrogen chloride gas by a condensation technique, *Anal. Chem.* 58 (1986) 1903-1904.
- 8) A. O'Keefe, D. A. G. Deacon, Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 59 (1988) 2544-2551.
- 9) K. W. Busch, M. A. Busch: Introduction to cavity-ringdown spectroscopy, ed. K. W. Busch, M. A. Busch (American Chemical Society, Washington, DC, 1999) 7-19.
- 10) D. Romanini and K. K. Lehmann: Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 6287-6301.
- 11) G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer: Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19-4 (2000) 565-607.
- 12) M. Mazurenka, A. J. Orr-Ewing, R. Peverall, and G. A. D. Ritchie: Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 101 (2005) 100-142.
- 13) 川崎昌博, 江波進一: キャビティーリングダウン分光法による微量物質検出, *レーザー研究*, 34-4 (2006) 289-294.
- 14) H. Abe, K. M. T. Yamada: Performance evaluation of a trace-moisture analyzer based on cavity ring-down spectroscopy: Direct comparison with the NMIJ trace-moisture standard, *Sens. Actuators A: Phys.* 165 (2011) 230-238.
- 15) Tiger Optics 社, <http://www.tigeroptics.com/>
- 16) V. Vorsa, S. Dheandhanoo, S. N. Ketkar, J.T. Hodges, Quantitative Absorption Spectroscopy of Residual Water Vapor in High-Purity Gases: Pressure Broadening of the 1.39253-mm H₂O Transition by N₂, HCl, HBr, Cl₂, and O₂, *Appl. Opt.* 44 (2005) 611-619.
- 17) 阿部恒: 微量水分領域の標準に関する調査研究, 産総研計量標準報告, 1-1 (2002) 225-232.
- 18) 下坂琢哉: 微量ガス分析と標準ガス, *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, 57-9 (2008) 715-740.
- 19) K. Siefering, H. Berger and W. Whitlock: Quantitative analysis of contaminants in ultrapure gases at the parts per trillion level using atmospheric pressure ionization mass spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(4) (1993) 1593-1597.
- 20) Y. Mitsui, T. Irie, S. Iijima, K. Mizokami, K. Hasumi and K. Kurijama: Quantitative Analysis of Trace Water in Highly Purified Nitrogen Gas by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, Part1-9A (1995) 4991-4996.
- 21) A. D. J. Scott, E. J. Hunter, and S. N. Ketkar, Use of a Clustering Reaction To Detect Low Levels of Moisture in Bulk Oxygen Using an Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 70-9 (1998) 1802-1804.
- 22) 日本化学会編: 実験化学講座 6 分光I (丸善株式会社, 1991) 167-204.
- 23) P. Jaakkola, J. D. Tate, M. Paakunaine, J. Kauppinen, and P. Saarinen: Instrumental Resolution Considerations for Fourier Transform Infrared Gas-Phase Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 51-8 (1997) 1159-1169.
- 24) 鈴木範人編: 日本分光学会測定法シリーズ22 光の検出器とその使い方 (学会出版センター, 1994) 116-120.
- 25) B. R. Stallard, L. H. Espinoza, R. K. Rowe, M. J. Garcia, and T. M. Niemczyk: Trace Water Vapor Detection in Nitrogen and Corrosive Gases by FTIR Spectroscopy,

- J. Electrochem. Soc., 142-8 (1995) 2777-2782.
- 26) 日本化学会編: 実験化学講座 6 分光I(丸善株式会社, 1991) 101-130.
 - 27) 山口一郎・角田義人編: 日本分光学会測定法シリーズ25 半導体レーザーと光計測 (学会出版センター, 1992) 75-92.
 - 28) J. A. Silver and A. C. Stanton: Optical interference fringe reduction in laser absorption experiments, *Appl. Opt.* 27-10 (1988) 1914-1916.
 - 29) D. T. Cassidy and J. Reid: Harmonic detection with tunable diode lasers—two-tone modulation, *Appl. Phys. Part B* 29 (1982) 279-285.
 - 30) D. C. Hovde, J. T. Hodges, G. E. Scace, and J. A. Silver: Wavelength-Modulation Laser Hygrometer for Ultrasensitive Detection of Water Vapor in Semiconductor Gases, *Appl. Opt.* 40-6 (2001) 829-839.
 - 31) N. Goldstein, S. A-Golden, J. Lee, and F. Bien: Measurement of molecular concentrations and line parameters using line-locked second harmonic spectroscopy with an AlGaAs diode laser, *Appl. Opt.* 31-8 (1992) 3409-3415.
 - 32) F. A. Keidel: Determination of Water by Direct Amperometric Measurement, *Anal. Chem.* 31-12 (1959) 2043-2048.
 - 33) L. G. Cole, M. Czuha, R. W. Mosley, and D. T. Sawyer: Continuous Coulometric Determination of Parts per Million of Moisture in Organic Liquids, *Anal. Chem.* 31-12 (1959) 2048-2050.
 - 34) J. J. F. McAndrew, in *Specialty Gas Analysis: A Practical Guidebook*, edited by J. D. Hogan (Wiley-VCH, New York, 1997), 21-42.
 - 35) C. Ma, F. Shadman, J. Mettes, and L. Silverman: Evaluating the trace-moisture measurement capability of coulometric hygrometry, *Micro* 13 (1995) 43-48.
 - 36) 例えば, JIS K 0225 “希釈ガス及びゼロガス中の微量成分測定法” では, ガス中の微量水分濃度の測定装置として酸化アルミニウムセンサが取り上げられているが, 校正用ガスを使って校正を行った場合の測定下限を $2\mu\text{mol/mol}$ (ppm) (大気圧での霜点約 -72°C)と規定している.
 - 37) S. A. Bell, T. Gardiner, R. M. Gee, M. Stevens, K. Waterfield and A. Woolley: An evaluation of performance of trace moisture measurement method, *Proc. of the 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science* (Cavtat, Jun. 2004) 663-668.
 - 38) GE センシングジャパン社, <http://www.gesensing.jp/>
 - 39) Vaisala 社, <http://www.vaisala.co.jp/>
 - 40) 阿部恒: 微量水分領域における湿度の標準と測定, 計測標準と計量管理, 第56巻, 第4号 (2007) 2-7.
 - 41) H. Abe, H. Kitano, and C. Takahashi: Design of the NMIJ diffusion tube humidity generator, *Proc. of the 4th International Symposium on Humidity and Moisture*, (Taipei, Sep. 2002) 33-39.
 - 42) H. Abe and H. Kitano: Development of humidity standard in trace-moisture region: Characteristics of humidity generation of diffusion tube humidity generator, *Sens. Actuators A: Phys.*, 128 (2006) 202-208.
 - 43) H. Abe and H. Kitano: Improvement of flow and pressure controls in diffusion-tube humidity generator: Performance evaluation of trace-moisture generation using cavity ring-down spectroscopy, *Sens. Actuators A: Phys.*, 136 (2007) 723-729.
 - 44) H. Abe, H. Tanaka, and H. Kitano: Uncertainty Analysis of Evaporation Rate in Magnetic Suspension Balance/Diffusion-Tube Humidity Generator, *Int. J. Thermophys.*, 29-5 (2008) 1555-1566.
 - 45) R. B. Bird, E. N. Lightfoot, and W. E. Stewart: *Transport Phenomena*, 2nd Edition, (John Wiley & Sons, 2001) 495-527.
 - 46) ISO 6145-8, Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part8: Diffusion method (International Organization for Standardization, Geneva, 2005).
 - 47) W. J. Massman: A review of the molecular diffusivities of H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , O_3 , SO_2 , NH_3 , N_2O , NO , and NO_2 in air, O_2 , and N_2 near STP, *Atmo. Environ.*, 32-6 (1998) 1111-1127.
 - 48) G.D. Mitchell: A review of permeation tubes and permeators, *Sep. Purif. Rev.*, 29-1 (2000) 119-128.
 - 49) 青木伸行: 低濃度 VOC 混合標準ガスについての調査研究, 産総研計量標準報告, 6-1 (2007) 27-38.
 - 50) ISO 6145-10, Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 10: Permeation method (International Organization for Standardization, Geneva, 2005).
 - 51) P. Mackrodt and F. Fernandez: The PTB coulometric humidity generator as primary standard for trace humidity measurement in gases, *Proc. of the 8th International Symposium on Temperature and Thermal Mea-*

- surements in Industry and Science (Berlin, Jun. 2001) 589–596.
- 52) S. A. Bell, NPL Report CMAM 39: Study of conceptual design for flow-mixing stage of low-range humidity standard generator, (National Physical Laboratory, 1999).
- 53) ISO 6145-7, Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 7: Thermal mass-flow controllers (International Organization for Standardization, Geneva, 2001).
- 54) M. Stevens: The new NPL low frost-point generator, Proc. of the 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Delft, Jun. 1999) 191–196.
- 55) M. Stevens, S.A. Bell, R.M. Gee, T.Gardiner, and A. Woolley: Preliminary investigation of the agreement between the temperature-related and mass-related trace moisture standards held at NPL, Proc. of the 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Cavtat, Jun. 2004) 651–656.
- 56) G.E. Scace, D. Christian Hovde, Joseph T. Hodges, Peter H. Huang, Joel A. Silver, and James R. Whetstone: Performance of a precision low frost-point humidity generator, Proc. of the 3rd International Symposium on Humidity and Moisture (London, Apr. 1998) 180–190.
- 57) G.E. Scace and J.T. Hodges: Uncertainty of the NIST low frost-point humidity generator, Proc. of the 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Berlin, Jun. 2001) 597–602.
- 58) J. Nielsen and M.J. de Groot: A new set-up for the generation of humidity in the ppb range, Proc. of the 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Berlin, Jun. 2001) 345–350.
- 59) G.E. Scace: Generating parts per trillion levels of water vapor in nitrogen, Proc. of the 5th International Symposium on Humidity and Moisture (Rio de Janeiro, May 2006).
- 60) M. Steven, S. A. Bell, P. Carroll, and S. Mortimer: Towards a standard for multi-gas and multi-pressure humidity calibration, Joint International Symposium on Temperature, Humidity, Moisture and Thermal Measurements in Industry and Science, (Portorož, Jun. 2010).
- 61) R. Bosma and A. Peruzzi: Development of a dewpoint generator for gases other than air and nitrogen and pressure up to 7 MPa, Joint International Symposium on Temperature, Humidity, Moisture and Thermal Measurements in Industry and Science, (Portorož, Jun. 2010).
- 62) 経済産業省, 技術戦略マップ2010, http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu_kakushin/kenkyu_kaihatu/str2010.html
- 63) NMIJ (計量標準総合センター), 標準供給計画, <http://www.nmij.jp/info/planning/>
- 64) P. H. Huang: New equations for water vapor pressure in the temperature range $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for use with the 1997 NIST/ASME steam tables, Proc. of the 3rd International Symposium on Humidity and Moisture (London, Apr. 1998) 68–76.