# 酸素・ヘリウム中微量水分標準の開発

## Development of primary standard of trace moisture in $O_2$ and He

産総研　○天野 みなみ，阿部 恒
NMIJ/AIST
E-mail: minami-amano@aist.go.jp

半導体デバイスの製造工程では様々な種類の超高純度材料ガスが用いられている。水は最も代表的な不純物の 1 つであり、物質量分率でμmol/mol (ppm)や nmol/mol (ppb)レベルの微量な水分であっても製品の性能に悪影響を与えるため、材料ガス中の水分を測定・管理するために多数の微量水分計が使用されている。信頼性の高い測定結果を得るためには、高性能な水分計を開発・選定し、その指示値を標準に基づいて定期的に校正することが不可欠である。2007 年に窒素中微量水分の一次標準(10 ppb～1 ppm)が確立されたことで、市販されている微量水分計の多くが応答性や指示値の安定性に問題を抱えていること明らかとなった。

窒素以外の材料ガスについても同様の問題が見られることが予想されるため、様々なガス種について微量水分の一次標準を確立することを目指し、「多種ガス用微量水分発生装置」(図 1)の開発を行っている。本装置では、拡散管法により約 100 ppm の窒素中水分(流量 $Q_1$)を発生させ、これを流量 $Q_2$ の乾燥窒素で希釈(1 段階目の希釈)した後、流量の大部分に相当する $Q_3$ を排気し、残った小流量のガスに、流量 $Q_4$ の乾燥ターゲットガスを混合させる(2 段階目の希釈)。このような 2 段階希釈を行うことで、$Q_4$ ラインに導入するガス種を替えるだけで、1 台の発生装置で容易に対象ガス種を拡張していくことが可能となった。

本装置を用いて、2015 年にアルゴン中微量水分の一次標準(10 ppb～1 ppm)を確立し、2017 年には窒素中微量水分の一次標準の供給範囲を 10 ppb～5 ppm に拡張した。現在、酸素およびヘリウムについても微量水分標準の開発を進めている。標準の開発には、水分蒸発速度や流量等といった各値を精度良く制御・測定し、これらの不確かさを見積もることが必要である。中でも希釈に用いる乾燥ガス中の残留水分と配管内の吸着/脱離水分は、絶対値が 1 ppb 以下と小さい上、最終的な不確かさに大きく影響するため、評価が難しくかつ重要な不確かさ要素である。本研究では、キャビティリングダウン分光法(CRDS)を用いて得られた近赤外の水の吸収スペクトルを解析することでこれらを評価した。発生槽と $Q_1$・$Q_2$ ライン中の吸着/脱離水分の測定結果を図 2 に示す。ピークでの吸収係数$\alpha$は $5.9\times10^{-10}$ cm$^{-1}$ となり、これは水分濃度に換算すると約 0.6 ppb に相当する。乾燥酸素・乾燥ヘリウム中の残留水分についても同様に CRDS を用いて評価を行いこの結果について述べるとともに、その他の不確かさ要素についてもまとめる。

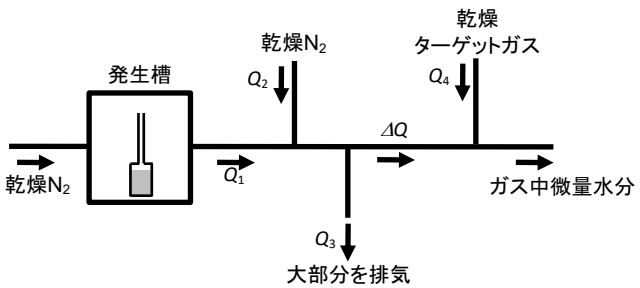


図 1　多種ガス用微量水分発生装置の概略図

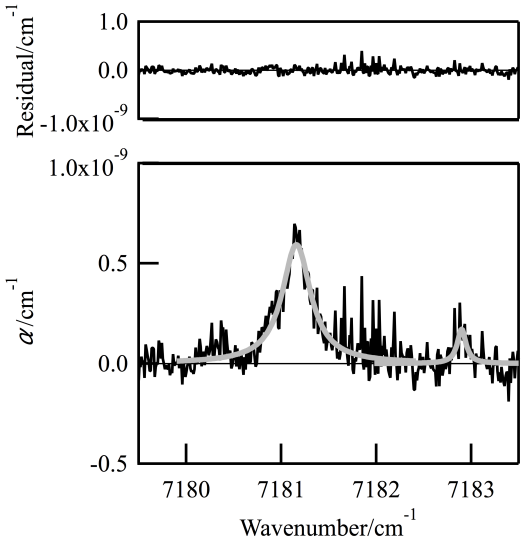


図 2　配管内の吸着/脱離水分