

Application Note

LD19-03

PlasmaDetek2 と MultiDetek2 GC を使用した 電子ガス産業向けの高純度亜酸化窒素(N₂O)中の微量不純物の測定



▲ MultiDetek2

▲ PlasmaDetek2
patent US 9,310,308 B2

笑気ガス—亜酸化窒素(N₂O)は、半導体、LCD ディスプレイ製造、ハイテク薄膜産業で使用されています。主な用途は、マイクロ電子半導体の電気絶縁体として使用される高品質酸化膜フィルム(SiO_x)の製造時に、シラン(SiH₄)または他のシリコン前駆体との反応で使用します。亜酸化窒素は、チタン、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウムのような他の元素とともに薄膜酸化物の製造用途の需要が増えています。また、半導体薄膜のエッチング処理にも使用されます。

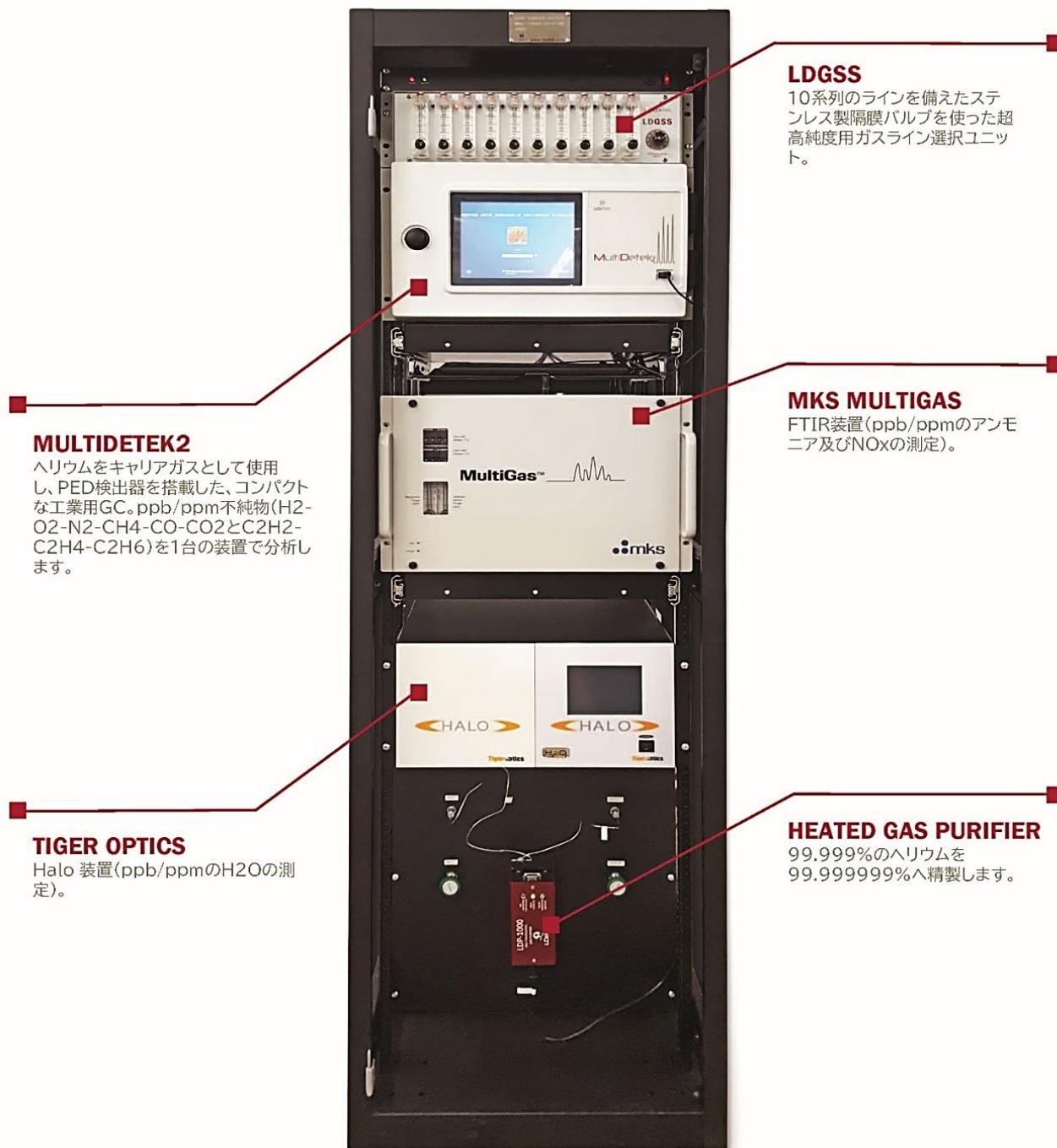
亜酸化窒素は、無色の室温では不燃性ガスであり、ほのかに甘い香りと味がある、酸素のように燃焼をサポートする酸化剤です。亜酸化窒素は、硝酸アンモニウム(硝安)を熱分解することで生成される電子高純度材料です。亜酸化窒素が半導体製造で使用される理由は、酸素よりも反応性が低く、より選択性が高いからです。この性質は、下記の用途でも多くの需要があります。:

- 薄膜で酸素量を制御する
- 副酸化反応を避ける
- 薄膜の1本をエッチングのみを選択し、他の薄膜を残す

10,000 メートルトン以上の亜酸化窒素の市場規模は、超高解像や有機発光半導体(OLED)のような大量の亜酸化窒素を必要とする高解像度表示器技術の躍進により、連続的に需要が高まっています。このような、電子機器製造用途の他に亜酸化窒素は、一般的に、麻酔薬、食品や飲料の圧縮不活性ガス用途(例:ホイップクリーム用)、産業用スプレーガス、発泡剤、ロケットやレースカーの燃料酸化剤などの用途でも使用されています。

LDetek 社のソリューション

このアプリケーションノートでは、LDrack(結合型ラックマウントシステム)の構成を示します。



LDGSS

10系列のラインを備えたステンレス製隔膜バルブを使った超高純度用ガスライン選択ユニット。

MULTIDETEK2

ヘリウムをキャリアガスとして使用し、PED検出器を搭載した、コンパクトな工業用GC。ppb/ppm不純物(H₂-O₂-N₂-CH₄-CO-CO₂とC₂H₂-C₂H₄-C₂H₆)を1台の装置で分析します。

MKS MULTIGAS

FTIR装置(ppb/ppmのアンモニア及びNO_xの測定)。

TIGER OPTICS

Halo 装置(ppb/ppmのH₂Oの測定)。

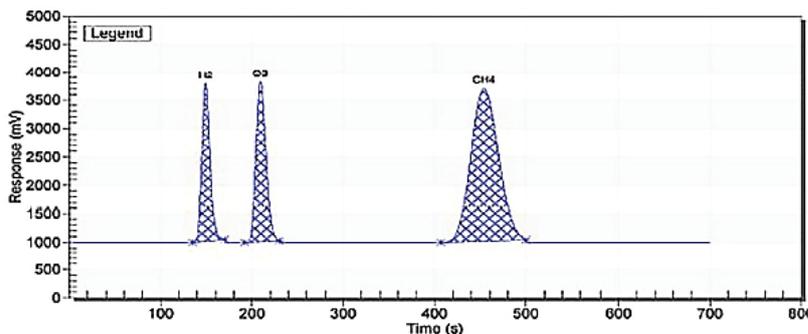
HEATED GAS PURIFIER

99.999%のヘリウムを99.999999%へ精製します。

結果:

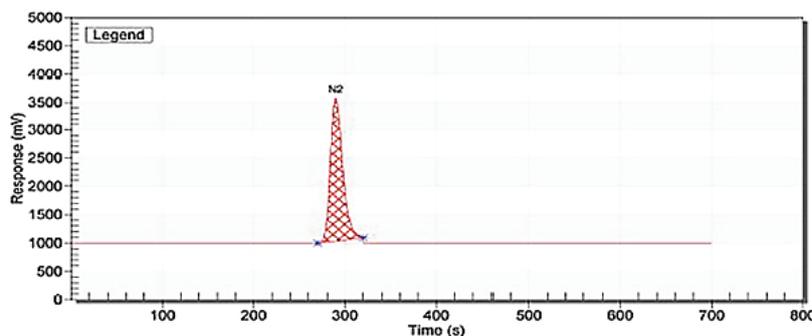
N2O 中の H2, O2, CH4 各 5ppm 測定データとクロマトグラム

| Peak | Unit | Calibration Value | Area Counts |
|------|------|-------------------|-------------|
| H2 | ppm | 5.69 | 28374 |
| CH4 | ppm | 5.90 | 94297 |
| O2 | ppm | 4.94 | 35973 |



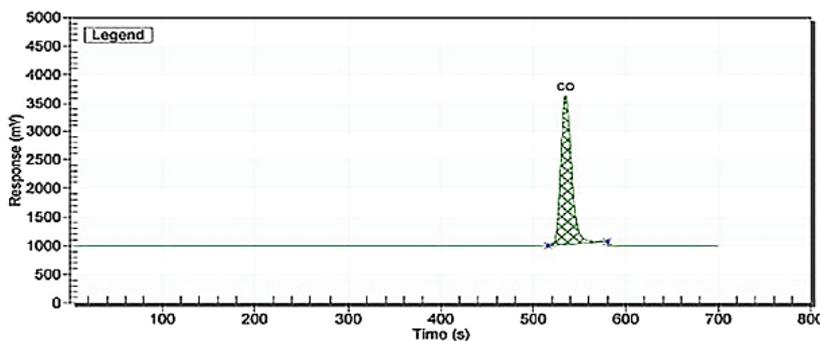
N2O 中の N2 5ppm の測定データとクロマトグラム

| Peak | Unit | Calibration Value | Area Counts |
|------|------|-------------------|-------------|
| N2 | ppm | 5.36 | 39445 |



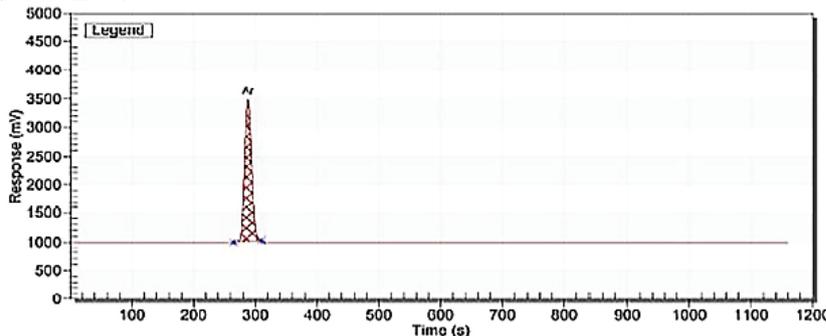
N2O 中の CO 5.32ppm の測定データとクロマトグラム

| Peak | Unit | Calibration Value | Area Counts |
|------|------|-------------------|-------------|
| CO | ppm | 5.32 | 34990 |



N2O 中の Ar 4.65 ppm の測定データとクロマトグラム

| Peak | Unit | Calibration Value | Area Counts |
|------|------|-------------------|-------------|
| Ar | ppm | 4.65 | 31373 |

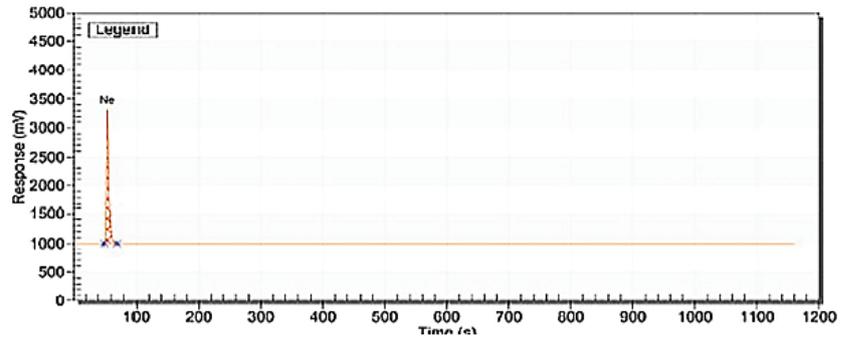


A Company of



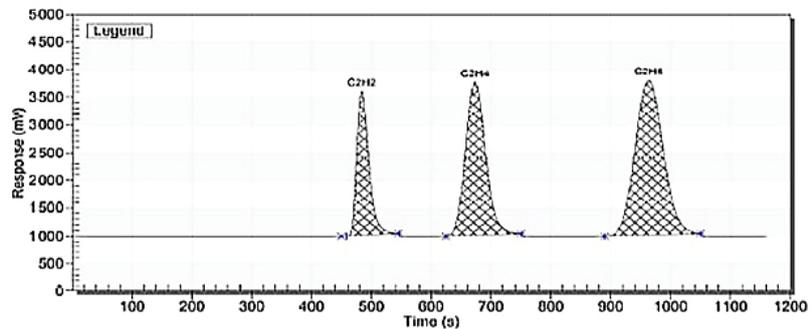
N2O 中の Ne 4.86 ppm の測定データとクロマトグラム

| Peak | Unit | Calibration Value | Area Counts |
|------|------|-------------------|-------------|
| Ne | ppm | 4.86 | 9891 |



N2O 中の C2H2(3.72ppm),C2H4(4.62ppm),C2H6(4.55ppm)の測定データとクロマトグラム

| Peak | Unit | Calibration Value | Area Counts |
|------|------|-------------------|-------------|
| C2H2 | ppm | 3.72 | 60461 |
| C2H4 | ppm | 4.62 | 107184 |
| C2H6 | ppm | 4.55 | 151170 |



検出限界:

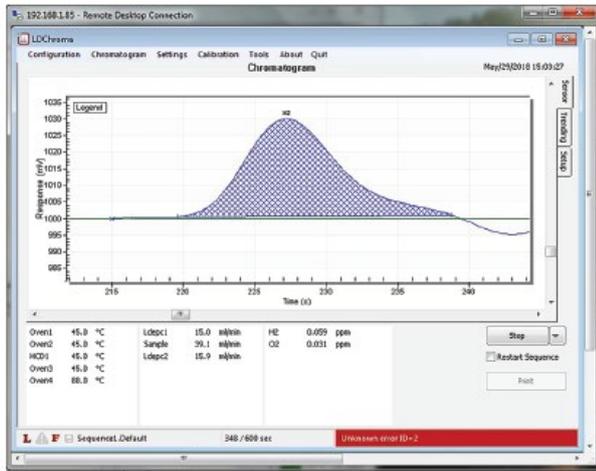
| COMPONENTS | CONCENTRATION | PEAK HEIGHT | NOISE | LDL (3X NOISE) |
|------------|---------------|-------------|--------|----------------|
| H2 | 0.05 ppm | 30 mV | 2.0 mV | 10 ppb |
| O2 | 0.053 ppm | 30 mV | 2.0 mV | 10.6 ppb |
| N2 | 0.05 ppm | 24 mV | 1.5 mV | 9.3 ppb |
| CH4 | 0.05 ppm | 33 mV | 2.0 mV | 9.0 ppb |
| CO | 0.05 ppm | 25 mV | 2.0 mV | 12.0 ppb |

*他の LDL は異なる注入量とクロマトグラフィー条件で取得できます

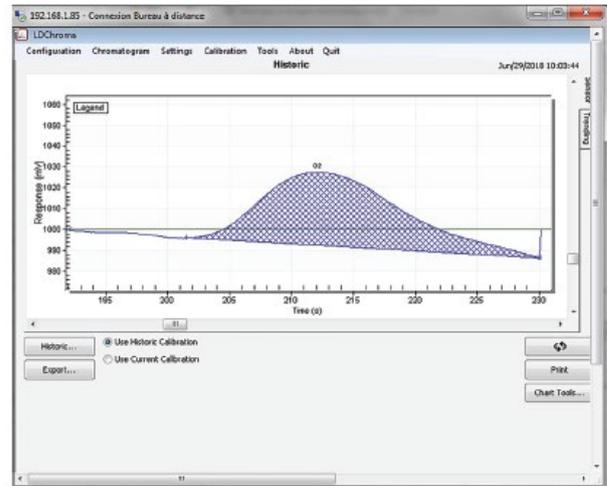
不純物(Ar-Ne-C2H2-C2H4-C2H6)の検出限界は、O2 及び CH4 を測定した IDL の場合と同様に PD2 検出器を使うとチャートに示されていないが、Ar-Ne は 10ppb、C2S は 9ppb であると見なされます。



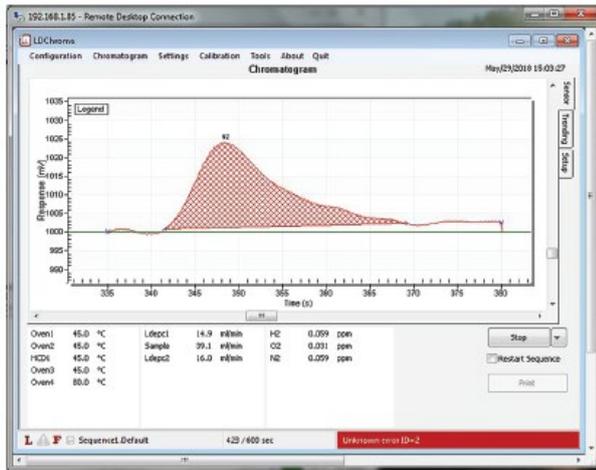
H2:0.05ppm



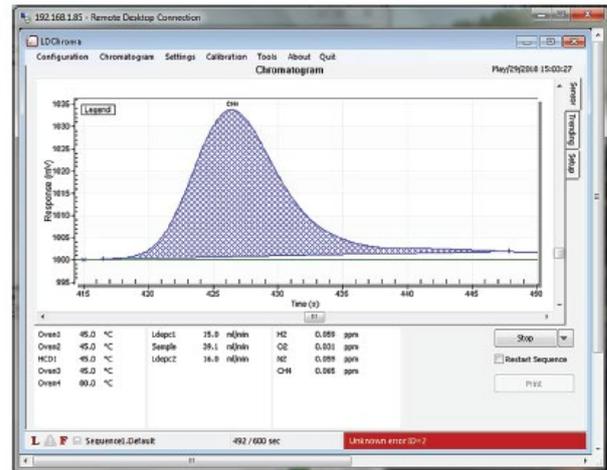
O2:0.053ppm



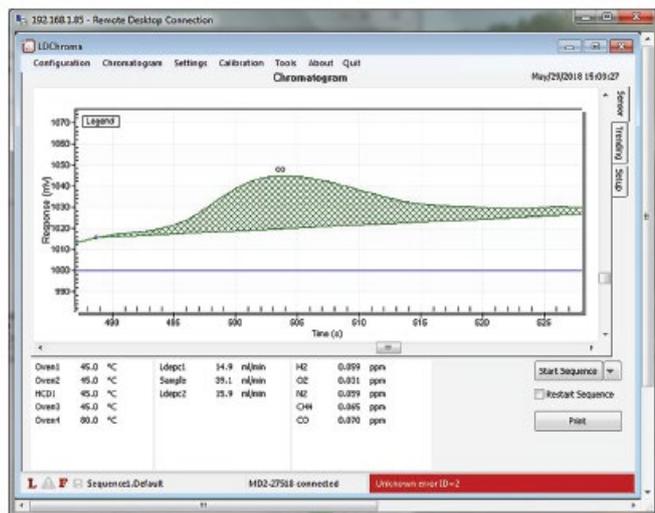
N2:0.05ppm



CH4:0.05ppm



CO:0.05ppm



A Company of

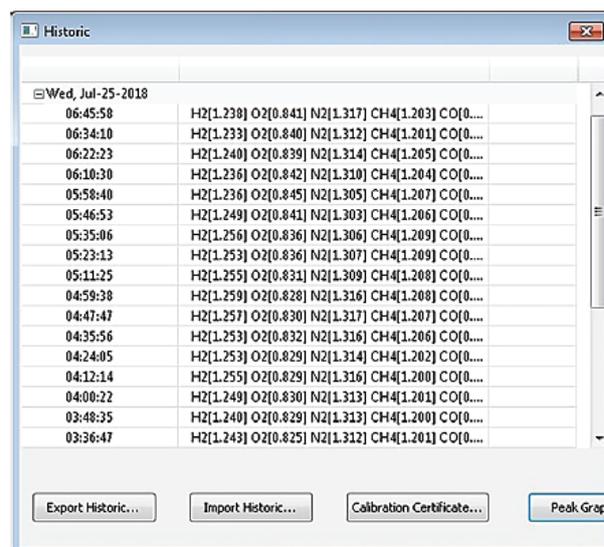
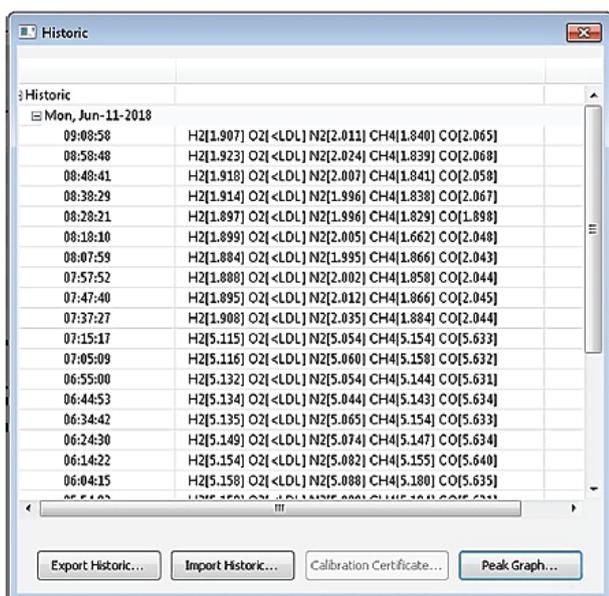


www.ldetek.jp
 Mail : info@ldetek.jp
 ミツシエルジャパン株式会社

再現性:固定濃度の亜酸化窒素ガスの連続分析で、CV% $\times 3 < 5\%$

| COMPONENTS | Repeatability (CV% x 3) |
|------------|-------------------------|
| H2 | 1.64% |
| O2 | 0.73% |
| N2 | 1.56% |
| CH4 | 2.05% |
| CO | 1.66% |

不純物(Ar-Ne-C2H2-C2H4-C2H6)の再現性については、同じ PlasmaDetek2 検出器を使用した場合の O2 と CH4 に基づくためチャートには表示されません。Ar-Ne に関しては 0.73%、C2 は 2.05%とみなされます。



(左)亜酸化窒素ガス中の不純物(H2-N2-CH4-CO)を一定濃度で連続分析した結果
 (右)亜酸化窒素ガス中の不純物(O2)を一定濃度で連続分析した結果



結論:

1 台の PlasmaDetek2 検出器を内蔵した MultiDetek2 GC を使用して、ppm/ppbレベルの微量不純物 (C₂H₂-C₂H₄-C₂H₆ を含む H₂-O₂-N₂-CH₄-CO-CO₂)の分析/測定を行いました。UHP グレードの亜酸化窒素中の不純物(H₂-O₂-N₂-CH₄- CO-CO₂)の分析時間は、13 分以内でした。不純物に更に Ar-N₂-C₂H₂-C₂H₄-C₂H₆ を加えると、分析時間は 20 分になります。MultiDetek2 GC は、ヘリウムをキャリアガスとして使用し、SUS 製ダイヤフラムバルブと MXT 型キャピラリーカラムで構成され、キャリアガスの消費を最小限に抑えます。MD2 は、各不純物に対して 4-20mA アナログ出力端子と Modbus プロトコル通信を介してデータを送信します。GC と LDGSS(ガスライン選択ユニット)は、どちらも Ethernet ポートを介してリモート制御を行うことができるので、遠隔地において装置の校正をリモートで実行できます。

システムの完全な統合は、標準のラックマウント筐体内で達成されています。Tiger Optics または MKS の機器をオプションで搭載する事で、微量水分や NO_x-NH₃ の分析が可能になります。

本資料に関する、詳細、質問については、お気軽に下記までお問い合わせください。

ミツセルジャパン株式会社 LDetek 事業部

WEB : www.ldetek.jp

Mail : info@ldetek.jp

A Company of



www.ldetek.jp
Mail : info@ldetek.jp
ミツセルジャパン株式会社