

## アルシン・ホスフィン中硫化水素の高感度分析法

## Highly Sensitive Analysis Method for Hydrogen Sulfide in Arsine and Phosphine

中村 久夫\*      小野 宏之\*\*  
NAKAMURA Hisao      ONO Hiroyuki

## 1. はじめに

半導体製造プロセスに使用する原料ガス中の不純物は、半導体素子の性能や歩留まりに悪影響を及ぼすことが知られており、更に半導体素子の微細化や高集積化が進むにつれて、これまで問題とされなかった極微量不純物の影響が問題視される可能性がある。

Ⅲ - V族化合物半導体を用いた発光・受光デバイス、高速電子デバイスは、さらに高い輝度と周波数が求められる、原料であるアルシン ( $\text{AsH}_3$ ) およびホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) に対して、極めて高いレベルの純度管理が要求されている<sup>1)</sup>。特に、N型不純物層を形成する硫黄 (S) やゲルマニウム (Ge) の存在は問題とされ<sup>2)</sup>、これら不純物の低減および厳密な品質管理が求められている。

当社では  $\text{AsH}_3$  および  $\text{PH}_3$  中の硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) について、規格値 0.1 wt ppm を満足できる精製技術と分析法を確立し対応してきた。しかし、当該分析法はガス製造事業所にとって操作、維持管理とも容易でなく、感度も余裕のあるものではなかった。

そこで我々は、従来からガス製造事業所で使用され、簡便な操作と容易な管理が特長であるガスクロマトグラフ (GC) 法とイオンクロマトグラフ (IC) 法による  $\text{AsH}_3$  および  $\text{PH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  の高感度分析法を検討した。その結果、高感度なパルス放電検出器と分離性のよいカラム充填剤を採用した GC 法による  $\text{AsH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  高感度分析法と、独自の吸収溶液を用い従来比 10 倍の高感度化を実現した IC 法による  $\text{PH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  分析法を開発したので報告する。

## 2. 従来技術とその課題

石油化学産業にて実施している水素中の  $\text{H}_2\text{S}$  分析は以前から GC 法が用いられているが、 $\text{AsH}_3$  あるいは  $\text{PH}_3$  中の  $\text{H}_2\text{S}$  分析は GC 分離の基本因子となるガス

相の沸点の差がないため、分離が困難であるとともに、検出器を劣化する等の問題から適応できなかった。そのため、当社は  $\text{AsH}_3$  および  $\text{PH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  をアルカリ溶液に吸収させ、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) で定量する湿式分析法<sup>2)</sup>を開発して品質管理に適用した。しかし、ICP-AES は高価で、操作性、維持管理とも容易ではない。また、感度は吸収液に通気する試料ガス量に依存するが、ガス製造事業所の日常分析作業で可能な通気量では、得られる検出下限が 0.1 wt ppm 程度でしかなく、より安価で操作、維持管理が容易で且つ高感度な分析方法が求められていた。

3.  $\text{AsH}_3$  中の  $\text{H}_2\text{S}$  分析

近年、高感度パルス放電検出器を用いた GC が工業ガス業界に普及してきたため<sup>3)</sup>、 $\text{AsH}_3$  と  $\text{H}_2\text{S}$  を完全分離するカラム充填剤を得れば GC 法も適用可能となる。

## 3.1 GC 用カラム充填剤の探索

分離カラムに使用する充填剤には、半導体材料ガスの分析に広く使用されるポラスポリマー系を選定した。また、プレカラムは  $\text{AsH}_3$  と  $\text{H}_2\text{S}$  を完全分離する相と、 $\text{H}_2\text{S}$  のみを後段のカラム (メインカラム) へ流通させ  $\text{AsH}_3$  を検出器に流通させない相の 2 段方式とした。

$\text{AsH}_3$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の分離に優れ、 $\text{H}_2\text{S}$  成分のピークが最もシャープになると予想されたカラム充填剤を選定し、実ガスを通気して評価した。GC 法による 250 vol ppb  $\text{H}_2\text{S}/\text{AsH}_3$  の分析チャートを図 1 に示す。

この分離カラムを使用した場合、プレカラムにより主成分である  $\text{AsH}_3$  と  $\text{H}_2\text{S}$  を保持時間で 2 分以上と大きく分離できることがわかった。

## 3.2 検量線の作成

$\text{H}_2\text{S}$  濃度とピーク面積の相関を表す検量線を図 2 に示す。ピーク面積と  $\text{H}_2\text{S}$  濃度は、相関係数 0.992 の指数関数の関係を示した。 $\text{AsH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  の検出下限は

\* ジャパンファインプロダクツ株式会社

\*\* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

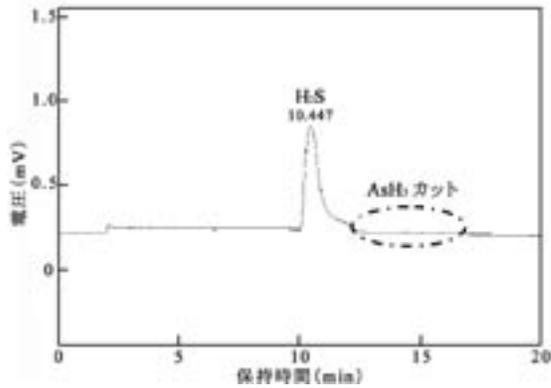


図1 250 volppb H<sub>2</sub>S/AsH<sub>3</sub>の GC チャート  
(AsH<sub>3</sub>: 95 ml/min, H<sub>2</sub>S 標準ガス: 5 ml/min)

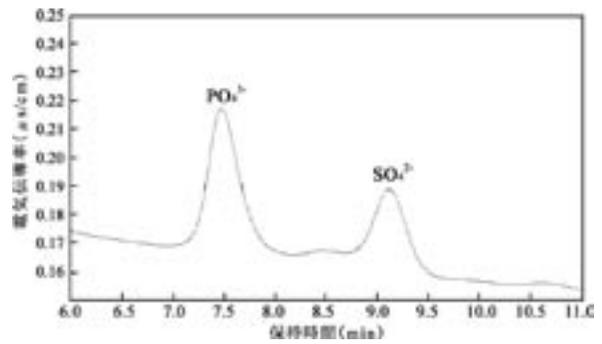


図3 32 volppm H<sub>2</sub>S/PH<sub>3</sub>の IC チャート  
(PH<sub>3</sub>: 298 ml/min, H<sub>2</sub>S 標準ガス: 2 ml/min)

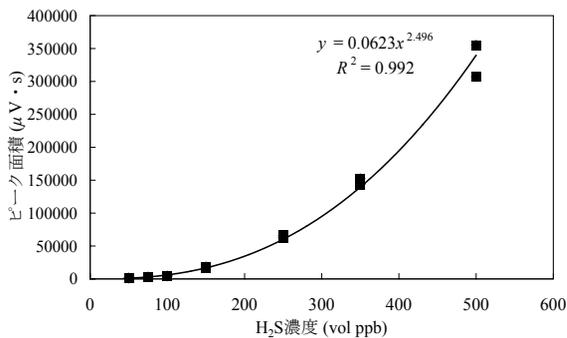


図2 検量線 (H<sub>2</sub>S 濃度範囲: 50~500 volppm)

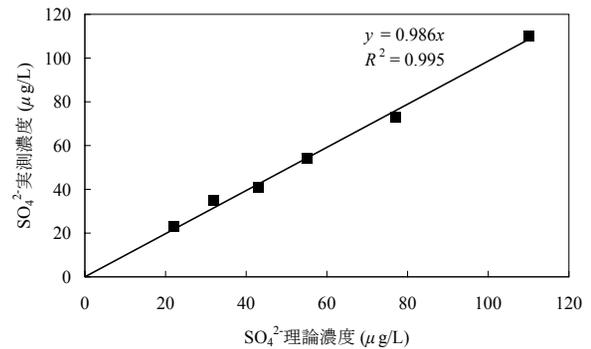


図4 硫酸イオン理論濃度と実測濃度の比較

50 volppb (S/N=3) となり、高感度分析が可能であることが明らかになった。

#### 4. PH<sub>3</sub> 中の H<sub>2</sub>S 分析

IC 法による硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) の感度は ppb レベルであり高感度な分析が可能である。そこで、H<sub>2</sub>S を安定な硫酸イオンに変換する手段に主眼をおき、IC 法による高感度分析を検討した。

##### 4.1 分析方法

PH<sub>3</sub> 中 H<sub>2</sub>S の捕集は、低濃度アルカリ溶液を吸収液とするバブリング法を用い、流量 300 ml/min、通気時間 60 min の条件でサンプリングした。得られた吸収液サンプルに少量の酸化剤を添加し、溶存した H<sub>2</sub>S を安定な (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) に変換させ、分析を行った。図3に 32 volppm H<sub>2</sub>S/PH<sub>3</sub> のチャートを示す。

アルカリ吸収液は H<sub>2</sub>S と同様に PH<sub>3</sub> も吸収するので、リン酸 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) を生じる。しかしながら、PH<sub>3</sub> の溶液吸収率は非常に低く、また、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の保持時間は、1 分以上の差があるため分離には影響しないことを確認した。

##### 4.2 分析値の信頼性

アルカリ吸収液に通気した H<sub>2</sub>S 濃度、流量、サン

プリング時間から算出した SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 理論値と実測値の関係を図4に示す。理論値と実測値は、原点を通る傾き 0.986 (相関係数 0.955) の一次直線の関係となり、サンプリング方法および分析手法の信頼性を確認した。

#### 5. まとめ

AsH<sub>3</sub> および PH<sub>3</sub> 中 H<sub>2</sub>S の分析法として、従来法に比べ高感度かつ簡便な操作の分析法を開発した。AsH<sub>3</sub> 中の H<sub>2</sub>S 分析では、最適なカラム充填剤の採用により従来困難であった GC 法を可能にし、従来法より 4 倍の感度向上を実現できた。また、PH<sub>3</sub> 中 H<sub>2</sub>S の分析は、IC 法の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に対する高感度性を利用し、従来法より 10 倍感度を向上することができた。

今回開発した技術は、当社製品の品質管理に活用するだけに留まらず、今後の高純度製品開発に役立てて行く予定である。

#### 参考文献

- 1) 松本功. 日本酸素技報. (20), 21-26 (2001).
- 2) 高橋康弘, 池田拓也, 生方映徳, 長谷川英晴. 日本酸素技報. (11), 31-38 (1992).
- 3) ガスレビュー. (522), 19-20 (2003).