

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14706

研究課題名（和文）高速濃度変更可能な小型ガス中微量水分発生装置の開発

研究課題名（英文）Development of a compact trace-moisture generator that is capable of rapid moisture-concentration changing

研究代表者

天野 みなみ (Amano, Minami)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：80586321

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：産業界や研究現場で用いられている湿度計を校正・性能試験するための基準となる、湿度の標準の発生装置を開発した。本装置では、水溜めの中に入れた水を細長い管を通して一定の速度で蒸発させ（拡散管法）、この水分を乾燥ガスで二段階希釈することにより、目的とする湿度を発生させる。発生可能な湿度範囲は、ガス中に含まれる水の物質質量分率がppb～ppmという非常に低い領域（微量水分領域）であり、対象ガス種は窒素・アルゴン・酸素・ヘリウムである。乾燥ガスの準備は標準を開発する上で最も大きな課題の一つである。本研究では、ガス精製器の性能のガス種依存性評価や乾燥ガス中残留水分の評価・低減等を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日常生活や気象観測・製造や研究の現場において、湿度は温度と並び非常に身近な計測対象の一つであるが、湿度の高精度計測や制御は容易ではない。特に、「微量水分領域」と呼ばれる物質質量分率でppb～ppmといった非常に低い領域の湿度の計測・制御は、半導体デバイスの製造工程や、フレキシブルデバイスの封止に用いられるハイバリアフィルムの性能評価等において、非常に難しい課題となっている。本研究は、微量水分領域を対象とした湿度計の校正・性能試験を行うための基準となる「ガス中微量水分標準」の研究・開発を行うことで、計測の信頼性向上に貢献する。

研究成果の概要（英文）：A novel humidity generator that can generate humidity standards which are used for calibrating or testing moisture analyzers was developed. In this generator, moisture is produced by the diffusion-tube method, where water contained in a water vessel constantly evaporates through a thin tube. The moisture is diluted with dry gas to obtain the target humidity level. The target humidity range is ppb-ppm in mole fraction of water in the gas, which is called "trace-moisture region", and the target gas type is nitrogen, argon, oxygen, and helium. Preparation of diluent dry gas is one of the most challenging issues in the development of the trace-moisture standards. In this study, performance of gas purifiers for various gases and residual moisture which is not removed with the purifier was analyzed.

研究分野：湿度の計測・標準

キーワード：微量水分 湿度 水分計測 拡散管 湿度標準

### 1. 研究開始当初の背景

(1) ガス中に含まれる水分の物質質量分率が ppb~ppm という極めて低い湿度のことを「微量水分」と呼ぶ。微量水分は微細な製品の性能や物質の表面状態に様々な影響を与えることが知られているため、研究・開発の現場では、ガス中微量水分を精度良く測定したり、水分濃度を適切な値に制御・管理したりすることが重要である。しかし、湿度の扱いは容易ではなく、我々が通常生活している室内の相対湿度を計測・制御するだけでも、数台の湿度計の間で指示がずれていてどれが信頼できるのか判断できなかつたり、思った値に制御できなかつたりということがしばしば生じる。まして、微量水分領域の湿度(通常環境下の室内の空気中に含まれる水分濃度に比べ約 1/10000 以下の濃度に相当)を精度良く測定したり簡易に制御したりすることは非常に難しく、このような測定・制御が可能な装置が殆どないのが現状である。

(2) 半導体デバイス製造、フレキシブル有機デバイスの封止膜として用いられるハイバリアフィルムの水蒸気バリア性評価をはじめとする産業界の様々な分野において、多数の微量水分計が使用されている。また、新規技術に基づく微量水分計の研究・開発、既存微量水分計の改良も進められている。しかし、測定対象とする水分濃度が非常に低いこと、水は大気中に大量に存在し、かつ様々な物質の表面に高い吸着性を示すことから、先に述べた通り、ガス中微量水分計測は難しい課題である。定期的な校正や性能試験を適切に行うことで、これら水分計の性能を予め十分に把握しておくことが不可欠である。校正や性能試験の基準となる「ガス中微量水分標準」が必要とされている。

(2) これまでの研究の中で、窒素ガスを対象とした微量水分発生装置を開発し、ppb~ppm レベルの任意の濃度の水分を含む標準ガスを発生させることに成功した。ただし、これらは最高精度の計測器を組み合わせることで開発された国家標準レベルの大型装置であり、水分計を申請者の研究室に持ち込んで校正することはできるが、発生装置自体を研究現場に移動させ、その場でガスを発生させることはできなかった。今後は簡易でポータブルな微量水分発生装置の需要が高まっていくと考えられる。

### 2. 研究の目的

100 ppb~100 ppm の間で任意の濃度の水分を含む窒素を素早く安定的に発生できる、小型湿度発生装置の開発を行うことを目標とし、本研究に着手した。水分発生方法としては、高分子素材のチューブ(パーミエーションチューブ)からの水分透過を利用することとした。本研究の実現に向け、研究期間内に、(1)パーミエーションチューブの作製と水分透過速度の測定、(2)ガス流量制御方法の確立、(3)当該装置による発生水分濃度の正確性・安定性・再現性等の評価、を行う。また、将来的には、小型湿度発生装置として組み上げ、研究や開発の現場に持ち込み、必要とされる湿度環境を実現することで、製品の生産効率のさらなる向上や表面科学分野の発展に貢献する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 発生槽における水分発生速度の評価

研究開始当初、水分発生方法としてパーミエーションチューブを用いることを予定していたため、まず異なる材料のチューブからの水分透過速度を測定した。チューブの材料としてはシリコン・PTFE・FEP・PE を選択した。水分透過速度の測定には既存の磁気吊下天秤を用いた。

#### (2) 窒素以外のガス種への応用

当初の予定では対象ガス種は窒素のみとしていたが、本研究を遂行している過程で他のガス種についても微量水分計測の信頼性確保が急務となったため、半導体材料ガスとして窒素に次いで需要の高いアルゴン・酸素・ヘリウムにも対象ガス種を拡張することとした。これら 4 種類のガスについて微量水分標準を確立することを目指し並行して開発を進めていた「多種ガス中微量水分発生装置」(図 1)を用いた研究を行った。本装置では、発生槽内で拡

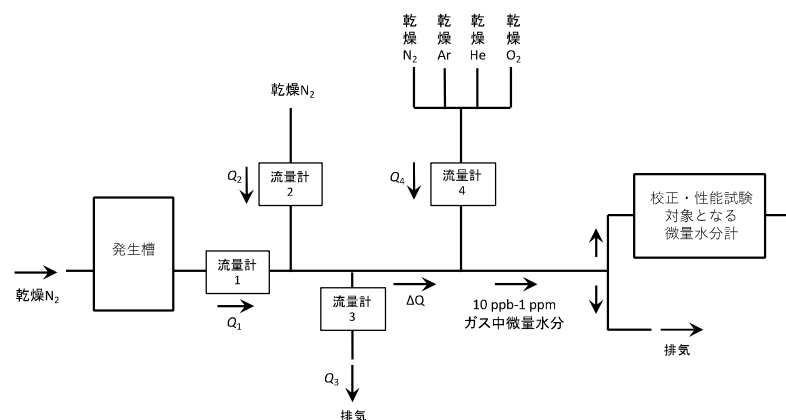


図1 多種ガス用微量水分発生装置

散管方式に基づく水分発生を行い、この水分を流量制御された乾燥ガスと混合させることで目的とする濃度まで二段階希釈する。目的の濃度のガス中水分をできるだけ小さな不確かさで発生させるためには、精製器を用いた乾燥ガスの準備、およびその乾燥ガス中残留水分の評価が最も重要な課題の1つとなる。これまで使用していたガス精製器は、窒素については高い水分除去能力を有していることが分かっていたが、他のガス種については使用経験がなく、性能が明らかになっていなかった。

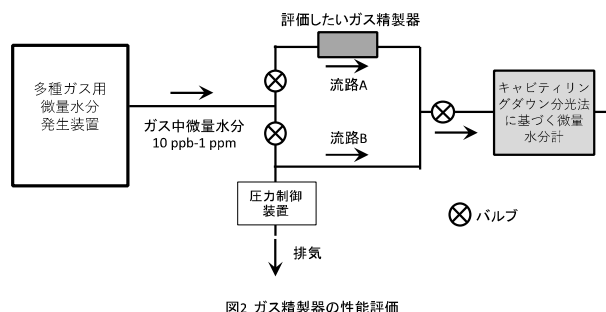


図2 ガス精製器の性能評価

そこで本研究では、窒素以外のガス種に対する精製器の水分除去能力の評価を行った。図2に示すように、多量ガス用微量水分発生装置を用いて、ガス精製器の上流で濃度既知の窒素・アルゴン・酸素・ヘリウム中微量水分(10 ppb-1 ppm)を発生・濃度変化させた。流路を配管とバルブを用いて2方向(流路A、流路B)に分岐し、流路Aには評価対象となるガス精製器を接続し、流路Bには何も接続せずに、キャピティリングダウン分光法に基づく微量水分計にガスが流れるようにした。精製器を通過した場合と通過しない場合、それぞれの水分濃度を測定・比較することで、ガス精製器の水分除去能力を調べた。次に、上流側の水分濃度は1 ppmに維持し、ガス種のみを切り替えることで、精製器通過後の水分濃度に差が出るかどうかの確認も行った。水分濃度測定には、キャピティリングダウン分光法に基づく微量水分計を用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1)水分発生方法の検討

当初の予定では、パーミエーションチューブを用いた水分発生を行うことを検討していた。チューブの材料としてシリコン・PTFE・FEP・PEを選択し、これらのチューブの中に水を入れ、水分透過速度を既存の磁気吊下天秤を用いて測定した。しかし、チューブ壁面における水分吸着の影響が予想以上に大きくそれをドライダウンするのに時間がかかること、適切な肉厚や径のチューブを準備するのが困難であったこと等の理由により、安定的な水分発生には従来採用していた拡散管方式の方が適切であると判断した。温度約79℃、圧力約625 kPaに制御した発生槽内に、内径2.2 mm、長さ51 mmの拡散管のついた水溜めを設置し、水溜めの中に入れた水を蒸発させることで水分発生を行った。水分蒸発に伴う拡散セルの質量減少の様子を磁気吊下天秤で測定したところ、図3に示す結果が得られた。直線の傾きから水分蒸発速度は約420 μg/hとなり、これはフィックの拡散の法則から得られる理論値(424 μg/h)ともよく一致した。

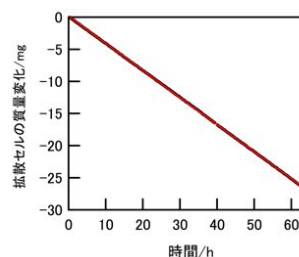


図3 水分蒸発速度測定

##### (2)使用するガスの純度の影響

多量ガス用微量水分発生装置では、1台で窒素・アルゴン・酸素・ヘリウムの4種類のガス種について微量水分を発生することが可能である。当初、ガス種の変更は流量計を対象ガス種に応じて切り替えるだけで容易に実現できると考えていたが、実際には使用するガスの純度に留意しなければならないことが明らかとなった。

当初、酸素については純度99.5%の酸素ボンベから採取したガスを使用していた。しかし、キャピティリングダウン分光法によりこの酸素中に含まれる約1 ppbの水の吸収線を取得したところ、本来ならば7181.14 cm<sup>-1</sup>付近に見えるはずの水の吸収線が、別の吸収線に埋もれて見えなかった(図4(a))。調査の結果、これはボンベガス中に不純物として含まれる微量なメタンの影響であることが明らかとなった。使用する酸素ボンベをG1グレード(純度99.99995%)のものに替え、再度水の吸収スペクトルを取得したところ、図4(b)に示すようにピークが見られるようになった。本研究により、ガス中微量水分の発生では、精製前の元ガスの純度が十分高くなければならないことが明らかとなった。

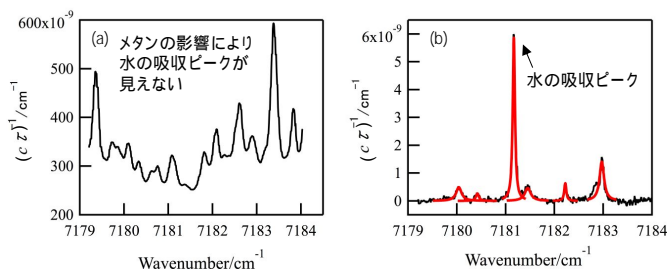


図4 酸素中の水の吸収線

### (3) 窒素以外のガス種におけるガス精製器の水分除去能力の評価

上流側で 10 ppb~1 ppm アルゴン・酸素・ヘリウム中水分を発生させ、図 2 に示した流路を精製器あり/なしの2方向に切り替えることで、ガス精製器による水分除去能力を評価した。図 5(a) は精製器なし(流路 B)の酸素中水分濃度、(b)は精製器あり(流路 A)の酸素中水分濃度(上流側は(a)と同様に水分濃度を制御)、(c)は精製器なし(流路 B)のアルゴン中水分濃度、(d)は精製器あり(流路 A)のアルゴン中水分濃度(上流側は(c)と同様に水分濃度を制御)を示している。図 5(b)はガスを流し始めてからの待機時間が短かったため、水分濃度が徐々に減少する傾向が見られるが、約 5 h 後には 1 ppb 以下にまで水分を除去できていることが分かる。これらの結果から、当該ガス精製器により、10 ppb~1 ppm の酸素中水分およびアルゴン中水分を 1 ppb 以下にまで除去できることが確認できた。ヘリウムについては現在測定を行っている。

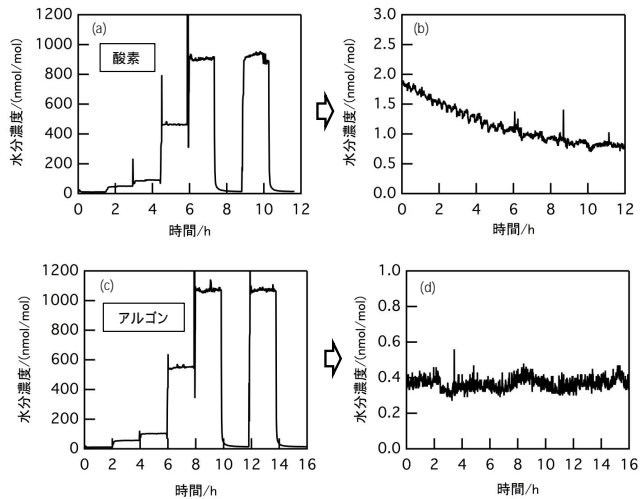


図5 ガス精製器の水分除去能力の評価

次に、上流側で発生させる水分濃度を 1 ppm に保ったまま、ガス種のみを切り替え、精製器を通過してきた乾燥ガス中残留水分濃度を測定した。結果を図 6 に示す。測定開始後約 1 h は流路 B に 1 ppm の窒素中水分を流した。約 1 h 経過後に流路を A 側に切り替え、精製器通過後の水分濃度を測定しながら、ガス種を窒素 アルゴン 酸素 窒素 ヘリウム 窒素 酸素の順に変更した。ガス種に関わらず、精製器通過後の水分濃度は常に 6 ppb 以下となっており、大幅な水分濃度の上昇は見られなかった。ガス種切替時に水分濃度が一時的に数 ppb 上昇する現象が見られているが、これは一瞬ガスの流れが停止したことによるものと考えている。今回の実験では、待機時間が短く、配管や微量水分計のサンプルセルの内面に吸着した水分が十分にドライダウンできていないが、当該精製器の下流側にもう 1 台精製器を導入することにより、短い待機時間でも確実な水分除去が実現可能になると考えている。

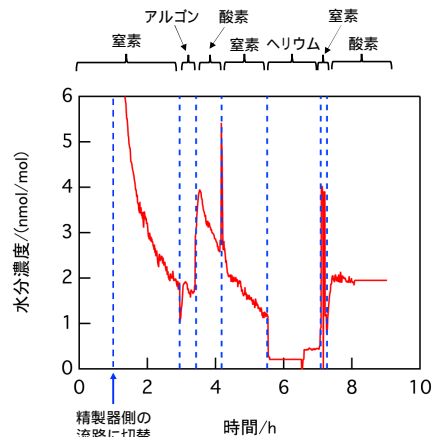


図6 ガス種切替時における精製器の水分除去能力

### (4) 研究成果のまとめと今後の展望

本研究では、複数のガス種について ppb~ppm レベルの任意の濃度のガス中微量水分を素早く発生することを目指し、拡散管法に基づく窒素・アルゴン・酸素・ヘリウム中微量水分標準の発生装置を開発した。特に、ガス中微量水分の発生で特に重要となる乾燥ガス中残留水分の評価を行った。従来使用していた精製器が、窒素以外のガス種に対しても十分な水分除去能力を有していることが分かった。また、ガス種切替時にもその影響を受けることなく、安定的に乾燥ガスを発生装置に供給できることが示唆された。このことは、素早いガス種の切替や水分濃度の切替につながる。今後は詳細な不確かさ評価を行っていく。また、当初の目的であった小型化、およびパーミエーションチューブ法など異なる水分発生方式の利用についても、継続して研究を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Minami Amano, Hisashi Abe
2. 発表標題 Development of primary measurement standards of trace moisture in argon, helium and oxygen
3. 学会等名 TEMPMEK02019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Minami Amano, Hisashi Abe
2. 発表標題 Development of primary measurement standards of trace moisture in argon, helium and oxygen using Multi-gas trace-moisture generator
3. 学会等名 Gas Analysis 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天野みなみ
2. 発表標題 パーミエーションチューブを用いた小型低湿度発生装置の開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天野みなみ
2. 発表標題 多種ガス用微量水分発生装置における希釈用ガス流量の安定性向上に関する研究
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----