

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6026875号
(P6026875)

(45) 発行日 平成28年11月16日 (2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日 (2016.10.21)

(51) Int.Cl.

B01D 7/00 (2006.01)

F I

B01D 7/00

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-264378 (P2012-264378)	(73) 特許権者	000109428
(22) 出願日	平成24年12月3日 (2012.12.3)		日本エア・リキード株式会社
(65) 公開番号	特開2014-108395 (P2014-108395A)		東京都港区芝浦三丁目4番1号 グランパ ークタワー
(43) 公開日	平成26年6月12日 (2014.6.12)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成27年7月8日 (2015.7.8)		特許業務法人 ユニ阿斯国際特許事務所
		(72) 発明者	亀岡 崇史
			東京都港区芝浦三丁目4番1号 グランパ ークタワー 日本エア・リキード株式会 社内
		(72) 発明者	小浦 輝政
			東京都港区芝浦三丁目4番1号 グランパ ークタワー 日本エア・リキード株式会 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体材料の気化量モニタリングシステムおよびモニタリング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体材料が配設される加熱可能な所定容量を有する容器と、該容器へのキャリアガスの供給を担うキャリアガス供給部と、固体材料を同伴した固体材料ガスの該容器からの供出を担う固体材料ガス供出部と、該容器内部を脱気し減圧状態とする減圧処理部と、該容器内部の圧力を検出する圧力検出器と、前記固体材料ガス供出部から供出される固体材料ガス中の供給成分濃度を検出する濃度検出器と、少なくとも前記圧力検出器および濃度検出器からの出力が入力され演算処理を行う演算部と、を備え、
予め減圧条件下において所定温度に加熱された前記容器内の固体材料から蒸発または昇華したガス成分の蒸気圧を前記圧力検出器によって検出し、所定流量のキャリアガスが導入された加熱状態の前記容器から供出される固体材料ガス中の供給成分の濃度を濃度検出器によって検出し、前記蒸気圧およびキャリアガスの流量から下式 1 に基づき固体材料の気化量を算出するとともに、

固体材料の気化量 = (固体材料の飽和蒸気圧 / 全圧) × (キャリアガスの流量) × (固体材料の分子量) ・ ・ ・ 式 1

予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定し、

所定温度に加熱された前記容器にキャリアガスが供給された固体材料ガスの供給状態において、検出された前記容器内の圧力と検出された前記供給成分の濃度から前記固体材料の気化量を算出し、

10

20

前記濃度検出器として、前記固体材料ガスが流通する試料セルと前記キャリアガスのみが流通する比較セルの２つの同一構成を有するセル部を備えた熱伝導度検出器を用い、前記固体材料ガスと前記キャリアガスが略同一圧力および同一流量条件で流通されるときに、最初に前記比較セルに導入し供出されたキャリアガスを、前記容器に導入し、前記供給成分を同伴した固体材料ガスとして前記試料セルに導入することによって、前記固体材料ガスと前記キャリアガスの熱伝導度の差量を検出することを特徴とする固体材料の気化量モニタリングシステム。

【請求項２】

固体材料が配設される加熱可能な所定容量を有する容器と、該容器へのキャリアガスの供給を担うキャリアガス供給部と、固体材料を同伴した固体材料ガスの該容器からの供出を担う固体材料ガス供出部と、該容器内部を脱気し減圧状態とする減圧処理部と、該容器内部の圧力を検出する圧力検出器と、前記固体材料ガス供出部から供出される固体材料ガス中の供給成分濃度を検出する濃度検出器と、少なくとも前記圧力検出器および濃度検出器からの出力が入力され演算処理を行う演算部と、を備え、
 予め減圧条件下において所定温度に加熱された前記容器内の固体材料から蒸発または昇華したガス成分の蒸気圧を前記圧力検出器によって検出し、所定流量のキャリアガスが導入された加熱状態の前記容器から供出される固体材料ガス中の供給成分の濃度を濃度検出器によって検出し、前記蒸気圧およびキャリアガスの流量から下式１に基づき固体材料の気化量を算出するとともに、

固体材料の気化量 = (固体材料の飽和蒸気圧 / 全圧) × (キャリアガスの流量) × (固体材料の分子量) …… 式１

予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定し、

所定温度に加熱された前記容器にキャリアガスが供給された固体材料ガスの供給状態において、検出された前記容器内の圧力と検出された前記供給成分の濃度から前記固体材料の気化量を算出し、

前記固体材料ガス中の供給成分の濃度およびキャリアガスの流量を監視し、予め求めた固体試料の残量と固体材料ガス中の供給成分の濃度との関係を基に、固体材料の残量を管理することを特徴とする固体材料の気化量モニタリングシステム。

【請求項３】

請求項１または２記載の固体材料の気化量モニタリングシステムを用い、以下の予備工程（１）～（７ - ２）、および実稼動工程（８）～（１１）を有することを特徴とする固体材料の気化量モニタリング方法。

（１）所定容量を有する容器内に粉状または顆粒状の固体材料を配設する工程

（２）前記容器を密閉し、該容器内部を脱気し減圧状態とするとともに、所定温度まで加熱する工程

（３）前記容器内の圧力を検出し、固体材料の蒸発または昇華による蒸気圧の上昇および安定を待機する工程

（４）前記容器内にキャリアガスを所定流量導入し、固体材料を同伴した固体材料ガスを供出させる工程

（５）供出された固体材料ガス中の供給成分の濃度を検出する工程

（６）安定した前記蒸気圧および前記キャリアガスの流量から、下式１に基づき固体材料の気化量を算出する工程

固体材料の気化量 = (固体材料の飽和蒸気圧 / 全圧) × (キャリアガスの流量) × (固体材料の分子量) …… 式１

（７）上記（１）～（６）の結果を基に、予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定する工程

（７ - ２）前記容器内の固体材料の残量と固体材料ガス中の供給成分の濃度との関係を求める工程

(8) 所定温度に加熱された前記容器にキャリアガスが、連続的あるいは非連続的に供給される工程

(9) 前記容器内の圧力および前記固体材料ガス中の供給成分の濃度を検出する工程

(1 0) 前記容器内の圧力および前記供給成分の濃度を基に、上記工程 (7) において設定された前記相関から、前記固体材料の気化量を算出する工程

(1 1) 前記固体材料ガス中の供給成分の濃度およびキャリアガスの流量を監視し、予め求めた固体試料の残量と固体材料ガス中の供給成分の濃度との関係を基に、固体材料の残量を管理する工程

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、固体材料の気化量モニタリングシステムおよびモニタリング方法に関し、例えば、固体材料を用いて半導体や太陽電池等の生産装置や研究設備等において使用される材料ガスや各種プロセスにおいて使用される特殊ガス等のガス供給装置において、蒸発または昇華された固体材料の気化量をモニタリングするシステムおよびモニタリング方法に関するものである。なお、本願にいう「固体材料」とは、広く工業的に用いられるキャリアガスにより所定量の蒸発または昇華（気化）・供給が可能な固体材料をいい、例えば、塩化ハフニウム等の無機金属化合物、トリメチルインジウム等の固体有機金属化合物、ピロメリット酸二無水物やアントラキノンあるいはフタル酸等のような固体有機化合物、または塩化アルミニウム等の固体無機化合物等を挙げることができる。

20

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

半導体や太陽電池等を生産する製造装置や新たな素材を開発する研究設備、あるいは高純度品が要求される半導体の材料等（例えば成膜材料等）として、気体材料や液体材料が多用されてきたが、近年では、蒸発または昇華させた上記のような固体材料をキャリアガスに同伴させて使用することも多い。こうした固体材料は、ヘリウムやアルゴン等の希ガス等の反応性が低く安定性の高い不活性ガスによって蒸発または昇華・搬送されたガス（以下「固体成分ガス」という）、上記製造装置等に供給されて消費される。

【 0 0 0 3 】

30

こうした固体材料は、従前より蒸発または昇華速度が遅いこと、安定した蒸発または昇華が難しく気化量が安定しないこと、精製された固体材料の入手が困難で固体成分ガスが限定されること等の課題があったが、利用範囲の拡大や関連技術の進歩により、安定した固体材料ガスの供給に関し、種々の検討がなされてきた。

【 0 0 0 4 】

例えば、微量から多量の供給原料を均一にしかも短時間に加熱すると共に、その加熱温度を精度高く制御でき、それによって熱安定性に乏しい固体材料を効率よく昇華精製する方法及び装置を提供することを目的として、図 4 に示すような昇華精製装置が提案されている（例えば特許文献 1 参照）。具体的には、昇華部 A の筒状の金属材料 1 0 2 の 1 層が磁性金属材料であり、外周には電磁誘導式で発熱させる誘導コイル 1 0 3 を有し、昇華部の下流側には温度の異なる複数のゾーンを有する捕集部 B、C が設けられ、1 つのゾーンは筒状の金属材料の 1 層が磁性金属材料であり、外周には電磁誘導式で発熱させる誘導コイル 1 0 8 とを有し、昇華部と捕集部との間には下流側に向かって温度がほぼ階段状に低下する温度勾配を設けてなる装置である。ここで、1 0 1 は昇華室、1 0 4 , 1 0 9 は熱電対、1 0 5 , 1 1 0 は温度調節計、1 0 6 はバタフライ弁、1 0 7 , 1 1 1 は筒状体、1 1 2 はトラップ、1 1 3 は真空ポンプを示す。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 9 3 7 0 1 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記のような昇華精製方法や昇華精製装置あるいは固体材料ガスの供給装置や供給方法においては、以下の課題が生じることがあった。

(i) 固体材料のキャリアガスによる均一な昇華・供給には、上記のような昇華温度の制御だけではなく、常態として粉状または顆粒状であることから、固体材料の偏在や粉体あるいは粒子からの蒸発または昇華速度のばらつきによる気化量の変動があった。その結果、実際の固体材料ガスの供給において、固体材料ガス中の供給成分濃度（以下「材料濃度」という）の安定性を確保することが困難であった。

10

(ii) 固体材料の残量は、材料濃度に大きな影響を与えるだけでなく、使用によって変化する固体材料の形状や形態が材料濃度に大きな影響を与える。特に、粉状または顆粒状の固体材料にあっては、所定の残量があっても、その表面でのキャリアガスとの接触状態の変化等から十分な材料濃度を得ることができないことがあることが判った。

(iii) また、固体材料ガスの供給装置が設置された上記のような半導体等の製造プロセスでは、材料濃度が最終製品に大きな影響を与えることから、インラインでの材料濃度の管理が必要となり、材料濃度の検出には、非常に高い精度、信頼性と安定性が要求される。

【0007】

本発明の目的は、固体材料ガスの供給装置において、簡便な手法・構成で、高い精度と信頼性および安定性の高い材料濃度の検出ができる固体材料の気化量モニタリングシステムおよびモニタリング方法を提供することにある。また、これらを用い、安定した濃度で固体材料ガスを供給することができる固体材料ガスの供給装置を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、以下に示す固体材料の気化量モニタリングシステム、モニタリング方法およびこれらを用いた固体材料ガスの供給装置によって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明は、固体材料の気化量モニタリングシステムであって、
固体材料が配設される加熱可能な所定容量を有する容器と、該容器へのキャリアガスの供給を担うキャリアガス供給部と、固体材料を同伴した固体材料ガスの該容器からの供出を担う固体材料ガス供出部と、該容器内部を脱気し減圧状態とする減圧処理部と、該容器内部の圧力を検出する圧力検出器と、前記固体材料ガス供出部から供出される固体材料ガス中の供給成分濃度を検出する濃度検出器と、少なくとも前記圧力検出器および濃度検出器からの出力が入力され演算処理を行う演算部と、を備え、

30

予め減圧条件下において所定温度に加熱された前記容器内の固体材料から蒸発または昇華したガス成分の蒸気圧を前記圧力検出器によって検出し、所定流量のキャリアガスが導入された加熱状態の前記容器から供出される固体材料ガス中の供給成分の濃度を濃度検出器によって検出し、前記蒸気圧およびキャリアガスの流量から下式1に基づき固体材料の気化量を算出するとともに、

40

固体材料の気化量 = (固体材料の飽和蒸気圧 / 全圧) × (キャリアガスの流量) × (固体材料の分子量) …… 式1

予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定し、

所定温度に加熱された前記容器にキャリアガスが供給された固体材料ガスの供給状態において、検出された前記容器内の圧力と検出された前記供給成分の濃度から前記固体材料の気化量を算出することを特徴とする。

【0010】

固体材料を蒸発または昇華させて固体材料ガスを供給することには、上記のように、材

50

料濃度の安定性等いくつかの課題があった。本発明は、固体材料の昇華による固体材料ガスの供給において、予め固体材料の気化量に影響を与える要素（容器内の温度・圧力、キャリアガスの流量等の変動要素）と気化量との相関を設定し、気化量と高い相関を有する固体材料ガス中の供給成分の濃度（材料濃度）を基に気化量を算出することによって、非常に精度の高い固体材料の気化量をモニタリングすることができ、こうした課題を解消することができることを見出したものである。つまり、気化量という安定したモニターが難しい物理量を、その変動の発生要因となる上記変動要素と変動した結果である材料濃度を指標とすることによって、より正確な気化量の把握を可能とした。具体的には、予め基準となる減圧条件を含む安定的な特定条件下で固体材料を蒸発または昇華させ、そのときの上記変動要素と材料濃度の相関関係を求め、その設定条件を基に実動条件での変動要素を指標として気化量を算出することによって、信頼性の高い気化量を得ることができる。このように、簡便な手法・構成で、高い精度と信頼性および安定性の高い材料濃度の検出ができる固体材料の気化量モニタリングシステムを提供することが可能となった。また、このシステムを用いることによって、安定した濃度で固体材料ガスを供給することができる固体材料ガスの供給装置を構成することが可能となった。

ここで、前記固体材料ガス中の供給成分の濃度およびキャリアガスの流量を監視し、予め求めた固体試料の残量と固体材料ガス中の供給成分の濃度との関係を基に、固体材料の残量を管理することが好ましい。固体材料Sの残量が所定量以下となり、気化された固体材料の総量だけではなく残量自体および固体材料Sの形状や形態等（性状）によって、材料濃度の低下を招来することがないように、得られた固体試料Sの残量情報を利用して、キャリアガスCの流量を調整することによって、安定した材料濃度を有する固体材料ガスGを供給することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記固体材料の気化量モニタリングシステムであって、前記濃度検出器として、前記固体材料ガスが流通する試料セルと前記キャリアガスのみが流通する比較セルの2つの同一構成を有するセル部を備えた熱伝導度検出器を用い、前記固体材料ガスと前記キャリアガスが略同一圧力および同一流量条件で流通されることを特徴とする。

固体材料は、一般に大きな分子量を有する物質が多く、これを同伴するために必要となるキャリアガスは、小さな分子量のヘリウムや窒素等不活性ガスを用いることが多い。つまり、こうした材料濃度の検出においては、熱伝導度検出器（以下「TCD」ということがある）を用いることが好ましい。また、種々の固体材料の気化量をモニターするためにはキャリアガスの物性の影響を排除することが好ましく、TCDの中でも、固体材料ガスとキャリアガスを同時に測定し、その差量を検出することができる比較式TCDが好ましい。本発明は、さらに上記のような気化量に影響を与える変動要素を略同一条件とすることによって、TCDの検出精度を上げるとともに、TCDを固体材料ガスの供給装置のインラインで使用した場合においても該供給装置の特性に影響を与えることなく、高い精度と信頼性および安定性の高い材料濃度の検出を確保することができる。

ここで、最初に前記比較セルに導入し供出されたキャリアガスを、前記容器に導入し、前記供給成分を同伴した固体材料ガスとして前記試料セルに導入することによって、前記固体材料ガスと前記キャリアガスの熱伝導度の差量を検出することが好ましい。使用されるキャリアガスを低減することができる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、上記固体材料の気化量モニタリングシステムを用いたモニタリング方法であって、以下の予備工程（１）～（７）、および実稼働工程（８）～（１０）を有することを特徴とする。

（１）所定容量を有する容器内に粉状または顆粒状の固体材料を配設する工程

（２）前記容器を密閉し、該容器内部を脱気し減圧状態とするとともに、所定温度まで加熱する工程

(3) 前記容器内の圧力を検出し、固体材料の蒸発または昇華による蒸気圧の上昇および安定を待機する工程

(4) 前記容器内にキャリアガスを所定流量導入し、固体材料を同伴した固体材料ガスを供出させる工程

(5) 供出された固体材料ガス中の供給成分の濃度を検出する工程

(6) 安定した前記蒸気圧および前記キャリアガスの流量から、下式 1 に基づき固体材料の気化量を算出する工程

固体材料の気化量 = (固体材料の飽和蒸気圧 / 全圧) × (キャリアガスの流量) × (固体材料の分子量) ・ ・ ・ 式 1

(7) 上記 (1) ~ (6) の結果を基に、予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定する工程

10

(8) 所定温度に加熱された前記容器にキャリアガスが、連続的あるいは非連続的に供給される工程

(9) 前記容器内の圧力および前記固体材料ガス中の供給成分の濃度を検出する工程

(10) 前記容器内の圧力および前記供給成分の濃度を基に、上記工程 (7) において設定された前記相関から、前記固体材料の気化量を算出する工程

【 0 0 1 3 】

上記のように、予め基準となる減圧条件を含む安定的な特定条件下で固体材料を蒸発または昇華させ、そのときの上記変動要素と材料濃度の相関関係を求め、その設定条件を基に実動条件での変動要素を指標として気化量を算出することによって、信頼性の高い気化量を得ることができる。本発明は、こうした機能を予備工程および実稼動工程という 2 段階の操作によって実現を図るものであり、高い精度と信頼性および安定性の高い材料濃度の検出ができる固体材料の気化量モニタリング方法を提供することが可能となった。

20

さらに、上記工程 (7) および (10) の後に、

(7 - 2) 前記容器内の固体材料の残量と固体材料ガス中の供給成分の濃度との関係を求める工程

(11) 前記固体材料ガス中の供給成分の濃度およびキャリアガスの流量を監視し、予め求めた固体試料の残量と固体材料ガス中の供給成分の濃度との関係を基に、固体材料の残量を管理する工程

30

を付加することが好ましい。固体材料 S の残量が所定量以下となり、気化された固体材料の総量だけではなく残量自体および固体材料 S の形状や形態等 (性状) によって、材料濃度の低下を招来することがないように、得られた固体試料 S の残量情報を利用して、キャリアガス C の流量を調整することによって、安定した材料濃度を有する固体材料ガス G を供給することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明に係る固体材料の気化量モニタリングシステムの基本構成例を示す概略図

40

【 図 2 】 本発明に係る固体材料の気化量モニタリングシステムの第 2 , 第 3 の構成例を示す概略図

【 図 3 】 固体材料の気化量のキャリアガスの流量に対する依存度を例示する説明図

【 図 4 】 従来技術に係る昇華精製装置を例示する概略図

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明に係る固体材料の気化量モニタリングシステム (以下「本システム」という) およびこれを用いた固体材料の気化量モニタリング方法 (以下「本方法」という) の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。本システムは、固体材料が配設される容器と、キャリアガス供給部と、固体材料ガス供出部と、容器内部を減圧状態とする減

50

圧処理部と、容器内部の圧力を検出する圧力検出器と、固体材料ガス中の供給成分濃度（材料濃度）を検出する濃度検出器と、少なくとも圧力検出器および濃度検出器からの出力が入力され演算処理を行う演算部と、を備える。予め減圧条件下において所定温度に加熱された容器内の固体材料から蒸発または昇華したガス成分の蒸気圧を検出し、所定流量のキャリアガスが導入された加熱状態の容器から供出される固体材料ガス中の材料濃度を検出し、該蒸気圧およびキャリアガスの流量から固体材料の気化量を算出するとともに、予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定し、所定温度に加熱された前記容器にキャリアガスが供給された固体材料ガスの供給状態において、検出された容器内の圧力と検出された材料濃度から固体材料の気化量が算出される。これによって、簡便な手法・構成で、高い精

10

【0016】

<本システムの基本構成例>

図1は、本システムの基本構成例（第1構成例）を示す概略図である。本システムは、固体材料Sが配設される加熱可能な所定容量を有する容器1と、容器1へのキャリアガスCの供給を担う開閉弁V1、V2と流量制御部2を有するキャリアガス供給部と、開閉弁Vsを介して固体材料Sを同伴した固体材料ガスGの供出を担う固体材料ガス供出部と、開閉弁V3を介して減圧ポンプ3によって容器1の内部を脱気し減圧状態とする減圧処理部と、容器1内部の圧力を検出する圧力検出器4と、固体材料ガス供出部から供出される固体材料ガスG中の供給成分の濃度（材料濃度）を検出する濃度検出器5と、少なくとも

20

【0017】

ここでいう「固体材料」は、既述のように、広く工業的に用いられる所定の温度で気化（蒸発または昇華）する固体の材料をいい、具体的には、例えば塩化ハフニウム（ HfCl_4 ）や塩化ジルコニウム（ ZrCl_4 ）等の無機金属化合物、トリメチルインジウム（ $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ ）、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム（ $\text{MgH}_2[(\text{CH}_2)_5]_2$ ）等の固体有機金属化合物、ピロメリット酸二無水物（以下「PMDA」ということがある）やアントラキノンあるいはフタル酸（ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ）やナフタレン（ C_{10}H_8 ）等の固体有機化合物、または塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）等の固体無機化合物を挙げることができる。一般に常温（20～30℃）常圧（約0.1MPa）で固体の材料に加え、ここでは、広く加圧条件下あるいは低温条件下において固体の材料をも含む。下表1に、固体材料、融点、設定温度およびそのときの蒸気圧を例示する。むろん、これらの物質および設定条件に限定されるものではない。

30

【0018】

【表1】

化合物	固体材料例	融点 (°C)	設定温度 (°C)	蒸気圧 (kPa)
有機化合物	ピロメリット酸二無水物	287	259	約 0.66
	アントラキノン	280	250	約 2.0
無機化合物	塩化アルミニウム	190 (昇華)	150	約10

40

【0019】

本システムにおいて、予め減圧条件下において所定温度に加熱された容器1内の固体材料Sから蒸発または昇華したガス成分の蒸気圧を圧力検出器4によって検出し、所定流量のキャリアガスCが導入された加熱状態の容器1から供出される固体材料ガス中の供給成分の濃度（材料濃度）を濃度検出器5によって検出し、演算部6によって蒸気圧およびキャリアガスCの流量から下式1に基づき固体材料の気化量を算出するとともに、

固体材料の気化量 = (固体材料の飽和蒸気圧 / 全圧) × (キャリアガスの流量) × (固体材料の分子量)・・・式1

予め所定の容器1内温度、所定のキャリアガスCの流量条件下における容器1内の圧力 -

50

供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定する。ここで、全圧とはキャリアガス C を容器 1 に導入した時の容器 1 内の圧力をいい、固体材料ガス G の供出圧力となる。減圧条件下での固体材料の気化量を算出することによって、固体材料ガス G の供給状態における固体材料の気化量の算出基準を明確にすることができる。

【 0 0 2 0 】

実稼動時の所定温度に加熱された容器 1 にキャリアガス C が供給された固体材料ガスの供給状態において、設定された容器 1 内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を検出された容器 1 内の圧力と検出された供給成分の濃度から、演算部 6 によって固体材料の気化量を算出することができる。基準となる上記の減圧条件下での固体材料の気化量を基にすることによって、より精度の高い固体材料の気化量をモニタリングすることができる。

10

【 0 0 2 1 】

容器 1 には、外部から加熱する加熱部 1 a が設けられることが好ましい。上表 1 のように、各固体試料 S の特性に応じた設定温度に加熱することによって、固体試料 S の気化を促し、所定の材料濃度の固体材料ガス G を供給することが可能となる。固体試料 S の気化は、融点以上に加熱し、再度液化した状態で蒸発させる場合、融点以下に加熱し、固体状態のままの状態では蒸発あるいは昇華させる場合のいずれも、キャリアガス C に同伴させることによって、安定的に行うことができる。

【 0 0 2 2 】

容器 1 内の固体試料 S の残量は、監視することが好ましい。固体材料 S の残量が所定量以下となると、気化された固体材料の総量だけではなく、残量自体および固体材料 S の形状や形態等（性状）によって、材料濃度の低下を招来するとの知見から、固体材料ガス G 中の材料濃度とキャリアガス C の流量を監視するとともに、予め求めた固体試料 S の残量と固体材料ガス G 中の材料濃度との関係を基に、固体試料 S 中の固体材料の残量を管理することができる。また、得られた固体試料 S の残量情報を利用して、キャリアガス C の流量を調整することによって、安定した材料濃度を有する固体材料ガス G を供給することができる。つまり、監視された容器 1 内の残量が設定量よりも少なくなり、補充までに所定の時間が必要な場合には、全体のキャリアガス C の流量を減少させることによって、所定の材料濃度を確保することができる。キャリアガス C の流量は、流量制御部 2 によって調整することができる。

20

30

【 0 0 2 3 】

濃度検出器 5 として、固体材料 S に対する選択性を有する測定原理を用いた検出器が好ましい。具体的には、キャリアガス C と固体材料 S に対する物理的特性の相違点、例えば熱伝導度や、紫外領域や赤外領域あるいはマイクロ波等の光吸収特性を利用した検出器を挙げることができる。また、濃度検出器 5 として熱伝導度検出器（TCD）を用いた場合には、減圧条件でも精度が高く、安定した測定をすることができる。

【 0 0 2 4 】

キャリアガス C は、反応性が低く安定性の高いガスが好ましく、例えばヘリウムやアルゴン等の希ガスあるいは窒素ガス等を用いることができる。また、濃度検出器 5 として TCD を用いた場合には、熱伝導度の小さなキャリアガス S が好ましく、窒素ガスやヘリウムガスが好適である。一般に大きな分子量を有する物質が多い固体材料 S の熱伝導度は大きく、その差を利用することによって、材料濃度の安定な検出を行うことができる。ここで、材料濃度の検出には、予めキャリアガス C の供給時からの濃度検出器 5 のパルス応答に対する立ち上がり特性を求め、そのピーク値を検出値とすることが好ましい。理想的には固体材料 S から気化した供給成分を、小流量のキャリアガス C で連続的に同伴させたときの値を検出値とすることが好ましく、該ピーク値は、これに該当する。

40

【 0 0 2 5 】

< 本システムを用いた固体材料の気化量モニタリング方法 >

次に、本システムを用いた固体材料 S の気化量モニタリング方法（本方法）として、本システムにキャリアガス C を導入し、所定の材料濃度の固体材料ガス G を取り出すプロセ

50

スについて詳述する。以下の予備工程（１）～（７）、および実稼働工程（８）～（１０）を有することを特徴とする。

【００２６】

〔予備工程〕

予備工程は、以下の工程を有する。

- （１）所定容量を有する容器内に粉状または顆粒状の固体材料を配設する工程
- （２）前記容器を密閉し、該容器内部を脱気し減圧状態とするとともに、所定温度まで加熱する工程
- （３）前記容器内の圧力を検出し、固体材料の蒸発または昇華による蒸気圧の上昇および安定を待機する工程
- （４）前記容器内にキャリアガスを所定流量導入し、固体材料を同伴した固体材料ガスを供出させる工程
- （５）供出された固体材料ガス中の供給成分の濃度を検出する工程
- （６）安定した前記蒸気圧および前記キャリアガスの流量から、下式１に基づき固体材料の気化量を算出する工程

固体材料の気化量＝（固体材料の飽和蒸気圧／全圧）×（キャリアガスの流量）×（固体材料の分子量）・・・式１

- （７）上記（１）～（６）の結果を基に、予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における容器内の圧力－供給成分の濃度－固体材料の気化量の相関を設定する工程

【００２７】

（１）容器内に固体材料を配設する工程

常態として粉状または顆粒状の固体材料Ｓを、所定量準備する。不揃いの粒状の固体材料Ｓの場合には、粉碎して粉状または顆粒状とすることが好ましい。また、反応性を有する固体材料Ｓの場合には、以下の操作は、不活性ガス雰囲気中で行なわれる。次に、固体材料Ｓを、容器１内に設置する。表面積を大きく得ることができる場合には、固体材料Ｓを成型することが好ましい。安定した気化の条件を確保することができる。成型にバインダーが必要な場合には、予め所定量のバインダーを準備してトレー内に投入し、固体材料と混合して成型する。

【００２８】

（２）容器内部を減圧状態で所定温度にする工程

開閉弁Ｖ２およびＶ５を閉状態として容器１を密閉し、開閉弁Ｖ３を開状態して減圧ポンプ３を作動させて容器１内部を脱気し、減圧状態とする。減圧度（容器１内部圧力）は圧力検出器４によって検出される。常温状態では、固体材料Ｓからの気化は殆ど生じることなく減圧ポンプ３の限界圧力まで減圧することができる。減圧状態で容器１内部圧力が安定すれば、固体材料Ｓの種類に応じて、例えば上表１に例示された設定温度まで加熱する。

【００２９】

（３）容器内圧力の安定を図る工程

固体試料Ｓに応じた設定温度に加熱され、所望の固体材料成分の蒸気圧となる。加熱によって固体材料Ｓの気化による蒸気圧の上昇が生じるため、容器１内の圧力を圧力検出器４によって検出し、その安定を待機する。安定時間は、容器１の容量や固体材料Ｓの充填量および性状によって異なるが、本方法では、検出された圧力の値について単位時間当りの上昇率が所定値以内の場合を、圧力の安定とする。

【００３０】

（４）キャリアガスの供給および固体材料ガスの供出工程

固体試料Ｓが設置された状態で、キャリアガスＣが、開閉弁Ｖ１と流量制御部２を介して容器１内に導入される。キャリアガスＣの圧力および流量は、流量制御部２によって所望の設定値に調整される。キャリアガスＣは、容器１内において飽和蒸気圧を有した固体材料を同伴して、開閉弁Ｖ２を介して固体材料ガスＧとして供出させる。固体試料Ｓの気

10

20

30

40

50

化は、融点以上に加熱し、再度液化した状態で蒸発させる場合、融点以下に加熱し、固体状のままの状態では蒸発あるいは昇華させる場合のいずれも、キャリアガスに同伴させることによって、安定的に行うことができる。予め所望の空間速度となるように、キャリアガスCの流量と容器1の容積を設定することによって、十分な接触時間を確保し、安定した材料濃度の固体材料ガスGを得ることができる。このときの容器1内の圧力を圧力検出器4によって検出する。固体材料ガスGの作製に伴い、固体試料Sの上表面から固体試料Sの減量が生じる。固体試料Sの減少は、監視窓による目視の監視あるいは光センサ出力による監視によって把握することができる（図示せず）。固体試料Sの減少に伴う材料濃度の低下は、所定量以上の固体試料Sを設置することによって防止することができる。

【0031】

10

(5) 材料濃度を検出する工程

容器1から開閉弁Vsを介して供出された固体材料ガスG中の供給成分の濃度（材料濃度）を、濃度検出器5によって検出する。濃度検出器5としてTCDを用いた場合には、減圧条件下においても高精度の材料濃度の検出を行うことができる。

【0032】

(6) 固体材料の気化量を算出する工程

演算部6によって、上記(3)において検出された蒸気圧および上記(4)において検出されたキャリアガスCの流量と容器1内の圧力から、下式1に基づき固体材料の気化量を算出する。

固体材料の気化量 = (固体材料の飽和蒸気圧 / 全圧) × (キャリアガスの流量) × (固体材料の分子量)・・・式1

20

ここで、全圧とはキャリアガスCを容器1に導入した時の容器1内の圧力をいい、固体材料ガスGの供出圧力となる。

【0033】

(7) 予め容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量の相関を設定する工程

上記(4)において検出された容器1内の圧力、上記(5)において検出された供給成分の濃度（材料濃度）および上記(6)によって得られた固体材料の気化量から、予め所定の容器内温度、所定のキャリアガス流量条件下における「容器内の圧力 - 供給成分の濃度 - 固体材料の気化量」の相関を設定する。

【0034】

30

〔実稼動工程〕

本方法における実稼動工程は、上記(1)～(7)の結果を基に、以下の工程を有する。

(8) 所定温度に加熱された前記容器にキャリアガスが、連続的あるいは非連続的に供給される工程

(9) 前記容器内の圧力および前記固体材料ガス中の供給成分の濃度を検出する工程

(10) 前記容器内の圧力および前記供給成分の濃度を基に、上記工程(7)において設定された前記相関から、前記固体材料の気化量を算出する工程

【0035】

40

(8) キャリアガスが供給される工程

所定温度に加熱された容器1に、所定の圧力・流量に調整されたキャリアガスCが、連続的あるいは非連続的に供給され、固体材料Sから気化された固体材料中の供給成分を同伴し容器1から供出される。キャリアガスC供給時の圧力は、圧力検出器4によって検出される。

【0036】

(9) 容器内圧力および材料濃度を検出する工程

上記(8)においてキャリアガスCが供給された状態における容器1内の圧力および固体材料ガス中の供給成分の濃度（材料濃度）を検出する。このとき、上記(5)と同様の条件で検出することによって、予備工程において得られた気化量の算出基準と同一とする

50

ことができ、より正確な換算を行うことができる。

【 0 0 3 7 】

(1 0) 固体材料の気化量を算出する工程

演算部 6 によって、上記 (8) において検出された容器 1 内の圧力、上記 (9) において検出された供給成分の濃度を基に、上記工程 (7) において設定された相関から、固体材料の気化量を算出する。これによって、本方法によって本システムから供出される固体材料の気化量を連続的にあるいはバッチ式等非連続的にモニタリングすることができる。

【 0 0 3 8 】

< 本システムの他の構成例 >

図 2 (A) , (B) は、本システムの第 2 構成例を示す概略図である。第 2 構成例は、濃度検出器 5 として、固体材料ガス G が流通する試料セルと キャリアガス C のみが流通する比較セルの 2 つの同一構成を有するセル部 (図示せず) を備えた熱伝導度検出器 (以下「 R - T C D 」という) を用い、固体材料ガス G と キャリアガス C が略同一圧力および同一流量条件で流通されることを特徴とする。固体材料ガス G とキャリアガス C とを同時に測定し、その差量を検出する R - T C D を用いることによって、キャリアガス C の物性の影響を排除し、気化量に影響を与える変動要素を略同一条件とすることによって、固体材料ガス G 中の供給成分の熱伝導度の検出精度を上げることができる。

【 0 0 3 9 】

具体的には、図 2 (A) に例示するように、キャリアガス C の供給流路を分岐し、一方を開閉弁 V 4 を介して R - T C D の比較セルに導入し (比較ガス) 、他方を開閉弁 V 2 を介して容器 1 に導入する。容器 1 に導入された キャリアガス C は、固体材料 S から気化した供給成分を同伴した後、固体材料ガス G として開閉弁 V 5 を介して R - T C D の試料セルに導入する (試料ガス) ことによって、固体材料ガス G とキャリアガス C の熱伝導度の差量を検出することができ、流量変動やベースガスの組成変動等の変動要素が排除された精度の高い検出することができる。

【 0 0 4 0 】

このとき、図 2 (B) に例示するように、キャリアガス C の供給流路を分岐せずに、最初に R - T C D の比較セルに導入し供出された キャリアガス C を、開閉弁 V 2 を介して容器 1 に導入する (比較ガス) 。容器 1 に導入された キャリアガス C は、固体材料 S から気化した供給成分を同伴した後、固体材料ガス G として開閉弁 V 5 を介して R - T C D の試料セルに導入する (試料ガス) ことによって、固体材料ガス G とキャリアガス C の熱伝導度の差量を検出することができる。使用されるキャリアガスを低減することができる。なお、比較ガスとしたキャリアガス C を全量試料ガスとして使用する必要がない場合には、比較ガスの一部を試料ガスとし、試料ガスの流量を比較ガスの流量よりも多く使用する場合には、試料ガスとして新たなキャリアガス C を追加する構成も可能である。

【 0 0 4 1 】

< 本システムおよび本方法の検証 >

固体材料 S としてピロメリット酸二無水物 (P M D A) およびアントラキノンを用い、本システムあるいは本方法の機能を、以下の通り検証した。

【 0 0 4 2 】

(i) 検証条件

(i - 1) 容器 1 内部に粉状の P M D A を約 7 0 g 充填し、容器 1 内部を減圧状態 (真空状態) にして、設定温度 2 5 9 まで加熱する。安定した圧力を圧力検出器 4 によって検出した。次に、流量を一定 (5 0 s c c m) にしたキャリアガス C (窒素) を、設定温度 2 5 9 に加熱した容器 1 内に導入し、略同温に加熱された T C D 5 を介して供出する。このときの T C D 5 の出力から P M D A の気化量を算出した。さらに、キャリアガス C の

10

20

30

40

50

流量を変動させて、T C D 5 の出力から P M D A の気化量を算出した。

(i - 2) 上記 (i - 1) と同一条件で、設定温度を 2 5 0 に変更し、同様の検証を行った。

(i - 3) 固体材料 S をアントラキノンに代え、アントラキノン約 7 0 g 充填し、容器 1 内部を減圧状態にして、設定温度 2 5 0 まで加熱し、安定した圧力を圧力検出器 4 によって検出した。次に、流量を一定 (5 0 s c c m) にしたキャリアガス C (窒素) を、設定温度 2 5 0 に加熱した容器 1 内に導入し、容器から供出された固体材料ガス G 中のアントラキノンを T C D 5 によって検出する。このときの T C D 5 の出力からアントラキノンの気化量を算出した。

【 0 0 4 3 】

10

(ii) 検証結果

(ii - 1) 予め求めた P M D A の設定温度 2 5 9 での蒸気圧は 7 T o r r であった。また、キャリアガス C 供給時の容器 1 内の圧力は 5 0 T o r r であり、キャリアガス流量 (5 0 s c c m) 、 P M D A の分子量 (2 1 8 g / m o l) の値から、気化量を算出し、下式 2 より、気化量 0 . 0 6 8 g / m i n を得た。このときの T C D の出力は 0 . 1 2 V であった。

$$(7 / 5 0) \times (0 . 0 5 / 2 2 . 4) \times 2 1 8 = 0 . 0 6 8 \text{ g / m i n } \cdot \cdot (\text{式 2})$$

ここで、「 2 2 . 4 」は、標準状態に換算する理想気体 1 モルの体積を示す。

また、この条件でキャリアガス C の流量を変動させた時の T C D の値から、各流量における P M D A の気化量を換算し、図 3 のような結果を得た。測定範囲において、略直線的に変動した結果を得た。

20

(ii - 2) 設定温度を 2 5 0 において、P M D A の蒸気圧は 5 T o r r であった。キャリアガス流量 (5 0 s c c m) 、 P M D A の分子量 (2 1 8 g / m o l) の値から、気化量を演算し、下式 3 より、気化量 0 . 0 4 8 g / m i n を得た。このときの T C D の出力は 0 . 1 0 V であった。

$$(5 / 5 0) \times (0 . 0 5 / 2 2 . 4) \times 2 1 8 = 0 . 0 4 8 \text{ g / m i n } \cdot \cdot (\text{式 3})$$

(ii - 3) 設定温度を 2 5 0 において、アントラキノンの蒸気圧は 1 5 T o r r であった。キャリアガス流量 (5 0 s c c m) 、アントラキノンの分子量 (2 0 8 g / m o l) の値から、気化量を演算し、下式 4 より、気化量 0 . 1 4 g / m i n を得た。このときの T C D の出力は 0 . 0 8 V であった。

30

$$(1 5 / 5 0) \times (0 . 0 5 / 2 2 . 4) \times 2 0 8 = 0 . 1 4 \text{ g / m i n } \cdot \cdot (\text{式 4})$$

【 0 0 4 4 】

(iii) まとめ

本システムおよび本方法によれば、固体材料が変わった場合でも、予め設定温度での蒸気圧および材料濃度を検出しておけば、設備変更なしに同一システムによって各個体材料の気化量を正確にモニタリングすることができることが実証された。

40

【 符号の説明 】

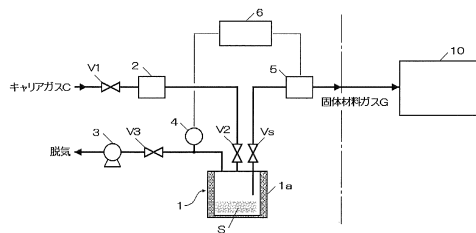
【 0 0 4 5 】

- 1 容器
- 1 a 加熱部
- 2 流量制御部
- 3 減圧ポンプ
- 4 圧力検出器
- 5 濃度検出器
- 6 演算部

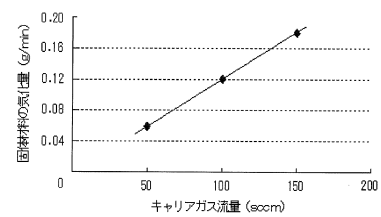
50

1 0 消費設備
 C キャリアガス
 G 固体材料ガス
 S 固体材料
 V 1 , V 2 , V 3 , V s 開閉弁

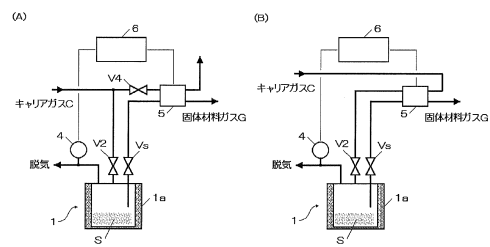
【図 1】



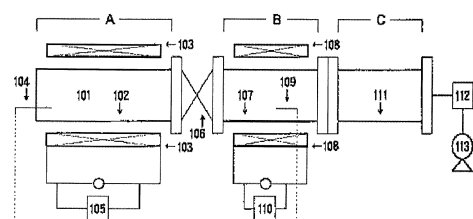
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開昭61-279678(JP,A)
特開平08-232069(JP,A)
特開平08-304372(JP,A)
特開2000-122725(JP,A)
特開2012-142355(JP,A)
実開昭61-091301(JP,U)
国際公開第2007/029558(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
B01J 7/00-7/02
C23C 14/00