(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3545881号
(P3545881)
(45)発行日　平成16年7月21日(2004.7.21)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G01N 31/22　G01N 31/22　121A
G01N 31/00　G01N 31/00　N
　　G01N 31/00　T

請求項の数 8　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-188938
(22)出願日　平成8年6月28日(1996.6.28)
(65)公開番号　特開平10-19872
(43)公開日　平成10年1月23日(1998.1.23)
審査請求日　平成14年12月25日(2002.12.25)

(73)特許権者　000229601
日本パイオニクス株式会社
東京都港区西新橋１丁目１番３号
(72)発明者　島田　孝
神奈川県平塚市田村５１８１番地　日本パイオニクス株式会社　平塚研究所内
(72)発明者　名和　洋二
神奈川県平塚市田村５１８１番地　日本パイオニクス株式会社　平塚研究所内

審査官　竹中　靖典

最終頁に続く

(54)【発明の名称】検知剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
変色成分としてモリブデン酸および／またはモリブデン酸塩を無機担体に担持したことを特徴とする燐、砒素、セレンの検知剤。
【請求項２】
変色成分としてモリブデン酸および／またはモリブデン酸塩と共に第二銅塩を無機担体に担持したことを特徴とする燐、砒素、セレンの検知剤。
【請求項３】
モリブデン酸がモリブデン酸、燐モリブデン酸、珪モリブデン酸、ホウモリブデン酸から選ばれる少なくとも１種である請求項１、２に記載の検知剤
【請求項４】
モリブデン酸塩がモリブデン酸、燐モリブデン酸、珪モリブデン酸、ホウモリブデン酸のナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩から選ばれる少なくとも１種である請求項１、２に記載の検知剤。
【請求項５】
第二銅塩が硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、臭化銅または酢酸銅から選ばれる少なくとも１種である請求項２に記載の検知剤。
【請求項６】
無機担体がシリカゲル、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア又はジルコニアから選ばれる少なくとも１種である請求項１、２に記載の検知剤。

【請求項７】
無機担体重量に対するモリブデン酸とモリブデン酸塩合計量中のモリブデン重量比（無機担体：モリブデン）で、１：０．０００００１　～０．２　である請求項１に記載の検知剤。
【請求項８】
無機担体重量に対する、モリブデン酸とモリブデン酸塩合計量中のモリブデン重量および第二銅塩中の第二銅重量比（無機担体：モリブデン：第二銅）で、１：０．０００００１　～０．２　：０．０００００１　～０．１　である請求項２に記載の検知剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は燐、砒素、およびセレンの検知剤に関する。さらに詳しくはガス中に含まれる燐、砒素、セレンの蒸気および燐、砒素、セレンの微細粉末の検知剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、半導体工業の発展とともにアルシン、フォスフィン、セレン化水素等の可燃性の水素化物系ガスの使用量が増加している。
これらの水素化物系ガスはシリコン半導体や化合物半導体の製造プロセスにおいて、ドーピングガスとして不可欠な物であるが、いずれも極めて毒性が高い。
半導体プロセス等から排出されるガスにはこれらの水素化物系ガスが含有されているため、排出に先立ち除害装置等を用いて浄化する必要がある。
しかしながら、これらの水素化物系ガスは、半導体プロセス等から排出された時、分解して単体状の燐、砒素、セレンとして排出されることがある。また、除害装置での除害中にも副生成物として単体状の燐、砒素、セレンを生成することがある。
【０００３】
燐、砒素、およびセレンはいずれも有毒であり、特に燐は極めて有毒である。燐の時間加重平均許容濃度は　０．１ｍｇ／ｍ^3　、また砒素、セレンはともに　０．２ｍｇ／ｍ^3　とされている。これらのうちでも燐は比較的高い蒸気圧を持っており、常温でも時間加重平均許容濃度を越える飽和蒸気圧を持っている。一方砒素、セレンは蒸気圧が低いことからアルシン、セレン化水素などが分解して単体状の砒素、セレンを生成した場合、低温度では主に微細粉末として存在する。
このことから半導体製造工程から排出されたガスの放出の際、場合によってはガス中に含まれる燐、砒素、セレンの有無を検知しなければならない。
また、フォスフィン、アルシン、セレン化水素などの水素化物系ガスを使用している作業環境においても、これら燐、砒素、セレンの有無を検知する必要がある。
これら燐、砒素、セレンは毒性が強いことから、ガスあるいは微細粉末を低濃度でも感度よく検知する必要があるが、これまでは燐、砒素、セレンを高感度で、しかも簡便に検知する検知剤は知られていない。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
半導体製造工程などでフォスフィン、アルシン、セレン化水素などを使用したのちこれらのガスを含む排ガスを放出するに際しては、燐、砒素、セレンを高感度で検出する必要がある。また、燐、砒素、セレン化合物を使用する作業環境では、燐、砒素、セレンを感度よく検知する必要がある。特に、半導体製造工程ではキャリアーガスとして多量の水素を用いることがあり、そのため水素ガスに影響を受けずに燐、砒素、セレンを感度よく検知する必要がある。また、水素中のみならず窒素、空気などの雰囲気ガスに影響を受けずに検知するものでなければならない。
以上のことから、簡便で、高感度で、しかも雰囲気ガスに影響されることのない検知剤の開発が望まれていた。
【０００５】

【課題を解決するための手段】
本発明者らは雰囲気ガスに影響を受けないと共に、感度が高く、変色速度の高い検知剤を得るべく鋭意研究を続けた結果、モリブデン酸またはモリブデン酸塩を無機担体に担持させることによって極めて優れた検知剤を得ることができることを見出し、本発明に到達した。また、本発明者らは変色成分にモリブデン酸またはモリブデン塩と第二銅塩を併用することにより更に優れた検知剤を得ることができることを見いだし、本発明を完成した。
即ち、本発明は変色成分としてモリブデン酸および／またはモリブデン酸塩を無機担体に担持したことを特徴とする燐、砒素、セレンの検知剤である。
また、本発明は、変色成分としてモリブデン酸および／またはモリブデン酸塩と共に第二銅塩を無機担体に担持したことを特徴とする燐、砒素、セレンの検知剤である。

【０００６】
【発明の実施の形態】
本発明の検知剤は、窒素、水素、アルゴン、ヘリウム、及び空気などに含まれる燐、砒素、セレンの検知に用いられる。
本発明において検知剤の変色成分としてモリブデン酸および／またはモリブデン酸塩が用いられる。また本発明はモリブン酸および／またはモリブン酸塩とともに第二銅塩が併用して用いられる。これらの変色成分は無機単体に担持されて検知剤とされる。　本発明の検知剤に燐、砒素、セレンの蒸気または微細粉末が接触すると検知剤の色が淡黄色から青緑～紺色に鋭敏に変色することにより高感度で検出することができる。

【０００７】
本発明で変色成分となるモリブデン酸およびモリブデン酸塩としては種々のものを使用することができる。例えばモリブデン酸としては、モリブデン酸そのもののみならず、種々のモリブデン含有の無機酸や有機酸などを用いることができる。これらの内でも特にモリブデン酸、燐モリブデン酸、ケイモリブデン酸、ホウモリブデン酸などが有用である。またモリブデン酸塩としては、これらモリブデン酸のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム）、アンモニウム塩などがあげられる。それらのうち、入手の容易さおよび水溶性などの点から、燐モリブデン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが好ましい。これらのモリブデン酸あるいはモリブデン酸塩はそれぞれ単独で用いることもできるが、混合して用いることもできる。なお、ここでモリブデン酸やその塩は、無水物および水和物のいずれをも包含する。

【０００８】
モリブデン酸および／またはモリブデン酸塩は無機単体に担持されるが、担体の種類としては広い範囲から選択することができる。例えばシリカゲル、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニアなどの担体、中でも白色ないしは無色のものが好適に使用され、これらの内でもシリカゲルが特に好ましい。シリカゲルとしては、乾燥剤用として一般に市販されているものは４５０～８００m^2　／ｇ程度の比表面積を有するものであり、これらを用いてもよいが本発明の目的をより高度に達成するためには水熱合成法などで得られる比表面積５０～４００m^2　／ｇの範囲のものが好ましい。比表面積が大きすぎると変色成分を担体に含浸させるときに担体に割れが生じ易くなり、一方、比表面積が小さすぎると変色速度が遅くなることがある。
また、担体の形状、大きさに特に制限はなく、形状として粒状、破砕状、ペレット状、板状などいずれ使用可能であり、大きさとし例えば球状の場合、通常は粒径０．１～１０ｍｍ程度のものが用いられる。

【０００９】
変色成分としてモリブデン酸またはモリブデン酸塩を無機担体に担持するだけでも高い検知能力を有する。モリブデン酸またはモリブデン酸塩の担持量に関しては、無機担体重量に対するモリブデン酸とモリブデン酸塩合計量中のモリブデン重量比（以下、無機担体に対するモリブデン重量比、とする）（無機担体：モリブデン）で、１：０．０００００１以下になると感度、変色速度は低くなり検出対象物によっては変色が認め難くなることがある。また、感度、変色速度を充分に高めるにはモリブデンの割合を多くすることが一般

的に好ましいが、無機担体に対するモリブデン重量比（無機担体：モリブデン）で、１：０．２　を越えてもそれ以上の効果は得られず、自己分解、水素ガスによる変色等が発生することがあることから、通常は無機担体に対するモリブデン重量比（無機担体：モリブデン）で１：０．０００００１　～０．２　、好ましくは１：０．０００２～０．０５である。
変色成分の担持方法としては、例えば変色成分を水や各種の有機溶媒などに溶解またはけん濁させた液に担体を浸漬させた後乾燥させても良く、また、担体をかき混ぜながら変色成分の溶液またはけん濁液を担体表面に散布含浸させた後乾燥させてもよい。
【００１０】
本発明において、変色成分としてモリブデン酸またはモリブデン酸塩に第二銅塩を添加すると、変色差が際立って明瞭となり検出が容易になる。第二銅塩は、モリブデン酸またはモリブデン酸塩の燐、砒素、セレンの蒸気または微細粉末の検知に対し一切の阻害することなく併用することができる。ここで第二銅塩としては無機酸および有機酸の塩が用いられる。例えば炭酸、珪酸、硝酸、硫酸、砒酸、硼酸、塩素酸、過塩素酸、次亜塩素酸、などの第二銅塩、ハロゲン化物の塩としては塩化第二銅、臭化第二銅、沃化第二銅など、また有機酸の第二銅塩としては蟻酸、酢酸、プロピオン酸、オレイン酸等の脂肪族モノカルボン酸やしゅう酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、乳酸、酒石酸のようなオキシ酸、安息香酸、トルイル酸などの芳香族やナフテン酸のような種々の酸の第二銅塩があげられる。
これらのうちでも硝酸第二銅、硫酸第二銅、塩化第二銅、臭化第二銅および酢酸第二銅などが水溶性であり、取扱い易さの点で好ましい。
【００１１】
検知剤中の第二銅塩の割合は、第二銅塩の割合を多くすること変色差を高めることができるが、無機担体重量に対するモリブデン酸とモリブデン酸塩合計量中のモリブデン重量、および第二銅塩中の銅重量の比（以下、無機担体に対するモリブデン及び第二銅重量比、とする）（無機担体：モリブデン：第二銅）で、１：０．００１　～０．０５：０．１　を越えてもさほどの効果は得られず、検知剤それ自体の色に青みが増し、変色後との変色差が少なくため好ましくない。又、第二銅の割合が多くなると自己分解、水素ガスによる変色等が発生する不都合があることから、通常は、無機担体に対するモリブデン及び第二銅重量比（無機担体：モリブデン：第二銅）で、１：０．０００００１　～０．２　：０．０００００１　～０．１　、好ましくは１：０．０００５～０．０１：０．０００１～０．００２　である。
モリブデン酸および／またはモリブデン酸塩と第二銅塩を変色成分とする場合の変色成分の担持方法としては、第二銅塩を含まない場合と同様に行なうことができる。例えば変色成分を水や各種の有機溶媒などに溶解またはけん濁させた液に担体を浸漬させた後乾燥させても良く、また、担体をかき混ぜながら変色成分の液を担体表面に散布含浸させた後乾燥してもよい。
【００１２】
これらの検知剤と燐、砒素、セレンを含むガスとを接触させる速度に特に制限はないが、通常、半導体プロセス装置内や排ガス処理装置内では、空筒線速度で０．０１～１００ｃｍ／ｓｅｃとされる。なお、これらの装置のパージ時などでは１００ｃｍ／ｓｅｃを越える空筒線速度となる場合があるが、特に不都合はない。接触時の温度は通常は－２０～２００℃である。また、圧力に特に限定はないが通常は０．００１～２０ｋｇ／ｃｍ^2　で行われる。
本発明の検知剤は固体であり、通常はガラス製の検知管や透明プラスチック製などの透明な容器、または透明な覗き窓部に充填して使用される。検知剤が燐、砒素、セレンの蒸気またはこれら燐、砒素、セレンの微細粉末と接触し、変色することにより、その存在を検知することができる。
本発明の検知剤を浄化剤などと共に使用する場合には、浄化筒内の浄化剤層の下流側または複数の浄化剤層の間に充填したり、検知剤を充填した検知筒を浄化筒の後ろに接続した

形態などで使用される。
次に本発明を実施例により具体的に説明するが、これにより本発明が限定されるものではない。
【００１３】
【実施例】
実施例１～２
（検知剤の調製）
粒の大きさが６～７ｍｅｓｈ、比表面積３２５ｍ^2　／ｇ、細孔容積０．９９ｍｌ／ｇ、充填密度０．４１６ｇ／ｍｌの粒状シリカゲル（富士シリシア化学（株）製　、キャリアクト－１０）１００ｇに、燐モリブデン酸水和物０．４ｇを水２００ｍｌに溶解した溶液を含浸させた後、７５℃の温度で減圧乾燥させて検知剤を調製した。得られた検知剤の色は淡黄色であった。
（検知感度の測定）
この検知剤２．０ｇを内径１９ｍｍのガラス管に充填し、これに１．３ｐｐｍ及０．６５ｐｐｍの燐蒸気を含有する窒素ガスを室温で、それぞれ１リットル／分で流通させ、紺色に変色し始めるまでの時間を測定した。
なお、燐の１．３ｐｐｍの蒸気は次のようにして調製した。ガラス製の平底三角フラスコ内の底部に燐の小片を全体に敷きつめ、２５℃で、窒素ガスを燐の表面に沿って１０ｍｌ／ｍｉｎの割合で流し、燐の飽和ガス（約１３０ｐｐｍ）を作り、そのガスを窒素ガス流量９９０ｍｌ／ｍｉｎで１００倍に希釈して調製した。
また、０．６５ｐｐｍについては、上記ガスを窒素でさらに１／２に希釈して調製した。
結果を表１に示すが、検知剤は青緑～紺色に変色した。
【００１４】
【表１】

表　１

実施例	燐ガス濃度 (ｐｐｍ)	変色までの時間 (ｍｉｎ)
１	１．３	１０
２	０．６５	３０

【００１５】
実施例３～４
（検知剤の調製）
実施例１と同様の粒状シリカゲル１００ｇに、硫酸第二銅５水和物０．２ｇおよび燐モリブデン酸水和物０．４ｇを水２００ｍｌに溶解した溶液を含浸させた後、７５℃の温度で減圧乾燥させて検知剤を調製した。得られた検知剤の色は淡黄色であった。
（検知感度の測定）
実施例１と同様の方法で検知剤をガラス管に充填し、これに１．３ｐｐｍ及び０．６５ｐｐｍの燐蒸気を含有する窒素ガスをそれぞれ１リットル／分で流通させ、実施例１と同様に変色し始めるまでの時間を測定した。
結果を表２に示すが、実施例３、４共に紺色～黒紺色に変色した。
【００１６】
【表２】

表　2

実施例	燐ガス濃度 (ｐｐｍ)	変色までの時間 (ｍｉｎ)
3	1．3	10
4	0．65	30

【００１７】
実施例　5
実施例３と同じ検知剤をガラス管に充填し、これに砒素の蒸気と微細粉末とを合わせてガス濃度１０ｐｐｍに相当する砒素を含有する窒素ガスを１リットル／分の流量で接触させ、変色しはじめるまでの時間を測定した。
１０ｐｐｍに相当する砒素を含む窒素ガスは次の様にして調製した。
直径３ｍｍの石英球状物が５０ｍｍ充填された、内径１９ｍｍ、長さ２５０ｍｍの石英管を４００℃に加熱し熱分解器とした。この熱分解器に１０ｐｐｍのアルシンを含む窒素ガスを１リットル／分の流量で流し、熱分解器出口ガスを１０ｐｐｍに相当する砒素を含む窒素ガスとした。
なお、熱分解器出口ガスを０．０１μの粉塵を捕集しうるフイルターを通したのち隔膜電極式アルシン検知器（バイオニクス機器（株）製、ＴＧ－４０００ＴＡ）を用いて測定し、アルシンが検出されなかったことにより、アルシンが熱分解器で完全に分解されていることを確認した。また、アルシン検知器の検出下限値は０．０１ｐｐｍである。
結果を表３に示すが、変色は極めて明瞭であった。
【００１８】
【表３】

表　3

実施例	砒素蒸気、粉末濃度 (ｐｐｍ)	変色までの時間 (ｍｉｎ)
5	10	5

【００１９】
実施例　6
実施例３と同じ検知剤をガラス管に充填し、これにセレンの蒸気と微細粉末とを合わせてガス濃度１０ｐｐｍに相当するセレンを含有する窒素ガスを１リットル／分の流量で接触させ、変色し始めるまでの時間を測定した。
１０ｐｐｍに相当するセレンの蒸気と微細粉末との混合ガスは実施例５と同様の方法で調製した。すなわち、１０ｐｐｍのセレン化水素を含む窒素ガスを４００℃に加熱した熱分解器に通し、出口ガスを蒸気と微細粉末とを合わせてセレンガス濃度１０ｐｐｍに相当するものとした。
なお、熱分解器出口ガスを０．０１μの粉塵を捕集しうるフイルターを通したのち隔膜電極式セレン化水素検知器（バイオニクス機器（株）製、ＴＧ－３２００ＴＡ）を用いて測定し、セレン化水素が検出されなかったことにより、セレン化水素が熱分解器で完全に分解していることを確認した。また、セレン化水素検知器の検出下限値は０．０２ｐｐｍである。
結果を表４に示す。
【００２０】
【表４】

表　4

実施例	セレンガス、粉末濃度 (ｐｐｍ)	変色までの時間 (ｍｉｎ)
6	１０	5

【００２１】
実施例　7
（水素ガスによる干渉有無の確認）
実施例３の検知剤２．０ｇを内径１９ｍｍのガラス管に充填し、これに１００％の水素ガスを１リットル／分の流量で１８００分間流通させ、変色の有無を確認した。その後実施例１と同じように燐蒸気を１．３５ｐｐｍ含む窒素ガスを流通させ、変色するまでの時間を測定した。
結果を表５に示すが、水素ガスとの接触による影響は認められなかった。
【００２２】
【表５】

表　5

実施例	水素ガス干渉試験			検知試験	
	ガス濃度 (%)	接触時間 (ｍｉｎ)	結果	燐濃度 (ｐｐｍ)	変色までの時間 (ｍｉｎ)
7	１００	１８００	変化なし	１．３	１０

【００２３】
実施例　8
（窒素ガスによる干渉有無の確認）
実施例３の検知剤２．０ｇを内径１９ｍｍのガラス管に充填し、これに１００％の窒素ガスを１リットル／分の流量で７２００分流通させ、変色の有無を確認した。
その後、実施例１と同じように、燐蒸気を１．３５ｐｐｍ含む窒素ガスを流通させ、変色するまでの時間を測定した。
結果を表６に示すが、窒素ガスとの接触による影響は認められなかった。
【００２４】
【表６】

表　6

実施例	窒素ガス干渉試験			検知試験	
	ガス濃度 (%)	接触時間 (ｍｉｎ)	結果	燐濃度 (ｐｐｍ)	変色までの時間 (ｍｉｎ)
8	１００	７２００	変化なし	１．３	１０

【００２５】
実施例　9
（空気による干渉の確認）
実施例３の検知剤２．０ｇを内径１９ｍｍのガラス管に充填し、これに空気を３．５ｌ／ｍｉｎで４３０００分間流通させ、変色の有無を確認した。その後実施例１と同じように、燐蒸気を１．３５ｐｐｍ含む窒素ガスを流通させ、変色するまでの時間を測定した。
結果を表７に示すが、空気との接触による影響は認められなかった。
【００２６】

【表７】

表　7

実施例	空気の干渉試験			検知試験	
	空気濃度	接触時間	結果	燐濃度	変色までの時間
	(%)	(ｍｉｎ)		(ｐｐｍ)	(ｍｉｎ)
9	１００	４３０００	変化なし	１．３	１０

【００２７】

【発明の効果】

本発明により、簡便に燐、砒素、セレンの検知ができるようになった。また、本発明の検知剤は以下のような優れた特長を有している。

▲１▼燐、砒素、セレンの蒸気および微細粉末を感度良く検知できる。

▲２▼窒素、大気、および水素ガスによる影響を受けないので、窒素、大気、又は水素中に含まれる場合であっても誤検知することがない。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－１２９００９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３６４５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０５９３９１（ＪＰ，Ａ）
特公平０３－０６４１６７（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G01N 31/22 121
G01N 31/00
G01N 31/00