

# 高純度水素酸素発生装置 (HHOG)

## A High-Purity Hydrogen and Oxygen Generator (HHOG)



技術開発本部 第二研究室  
小林 宏子  
Hiroko Kobayashi  
長尾 衛  
Mamoru Nagao

A high-purity hydrogen and oxygen generator (HHOG) in which deionized water is directly electrolyzed using a solid polymer electrolyte has been developed for IC (integrated circuit) manufacture. The impurity in the hydrogen and oxygen gas generated was analyzed, and it was found that they contained a few ppt of impurity. This generator is much safer and easier to use than the conventional generators, because it can supply gas in situ without any storage facilities.

### まえがき

電子工業において熱処理の雰囲気ガスやプロセスガス等として高純度の水素や酸素が使用されている。例えば、半導体の製造工程において、熱処理の際の雰囲気ガスとして高純度の水素が使用され、また酸化膜の生成処理の際のプロセスガスとして高純度の酸素が使用されている。このような水素や酸素の純度は、製品の良否に関係しており、電子工業、特にICの製造では高純度の水素及び酸素が必要とされている。

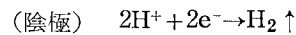
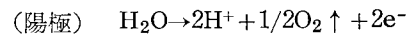
水素ガスは現在、食塩電解や石油精製の際に発生する副生ガスを、精留塔等の精製装置を用いてPSA (Pressure Swing Adsorption) 精製方法や触媒燃焼精製法等で一次精製し、ある程度高純度になっている。これをポンプ等に高圧に充填しユーザに供給している。酸素ガスは、空気をジュールトムソン法により液化し、深冷分離法により沸点差を利用して分離し、ある程度高純度になっている。これを液体酸素の状態で行の冷ドエバポレータに供給し、気化して使用している。しかし、このような製法により供給される水素及び酸素のガスは窒素、炭酸ガス、一酸化炭素、炭化水素等の不純物が完全に除去されず、そのため、半導体工場においてガス純化器により個別に二次精製し高純度にして使用している。また、水素はその引火性、爆発性のため特に半導体工場のクリーンルーム内での使用では安全性が問題である。

ここに紹介する高純度水素酸素発生装置 (HHOG) はこれらの課題を解決し、オンサイトで高純度ガスの供給を可能にした。

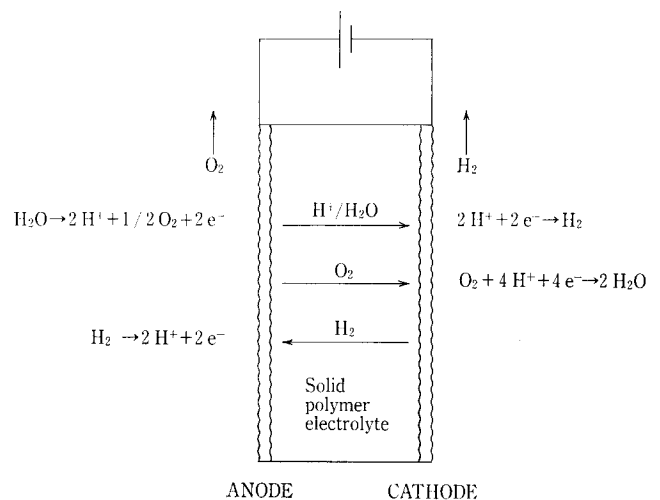
### 1. ガス発生の基本原理

高純度水素酸素発生装置 (HHOG) は超純水を直接電気分解して高純度水素と高純度酸素を発生させる装置である。超純水は電気抵抗が非常に高いため直接電気分解できないが、本装置では固体高分子電解質膜を用いることにより超純水の電気分解を可能にした<sup>1)</sup>。固体高分子電解質膜

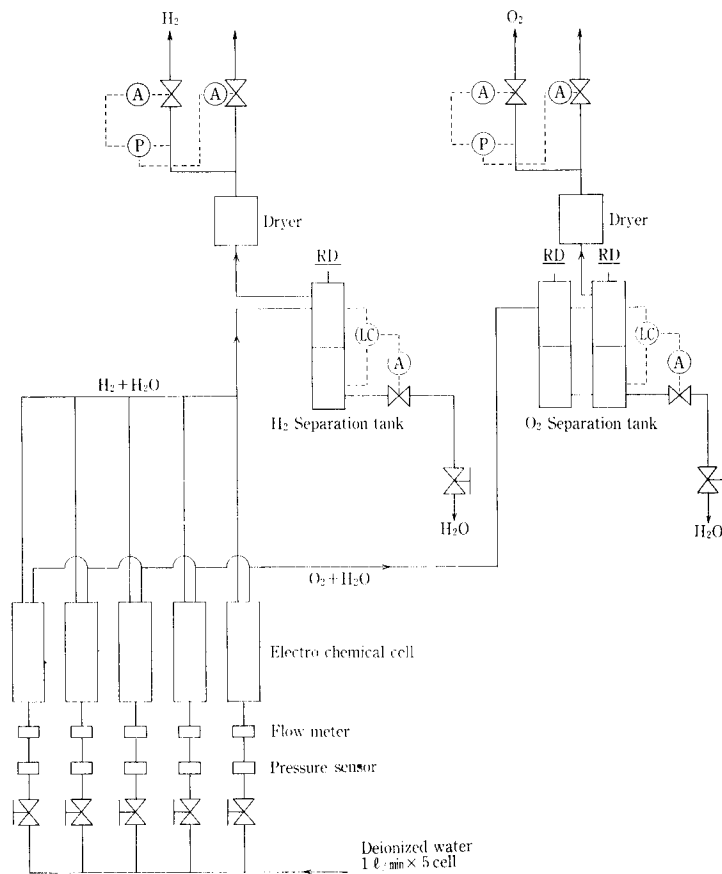
による電気分解の基本原理を第1図に示す。固体高分子電解質膜はフッ素樹脂系のスルホン酸カチオン交換膜の両面に白金族金属からなる陽極及び陰極を一体に接合した電気化学セルである。第1図に示すように陽極側に超純水を送り、両極間に直流電流を通電すると次式に従って陽極から酸素が発生する。陽極で生成した水素イオンはカチオン交換膜中を陰極側に引き寄せられ、陰極で電子を得て水素ガスとして発生する。



また、陽極で発生した酸素ガスが固体高分子電解質膜中を通過して陰極側に移動した場合、陰極側の水素イオンと結合して水になる。陰極側で発生した水素ガスが陽極側に移



第1図 固体高分子電解質膜による電気分解の原理  
Fig. 1 Principle of electrolysis using solid polymer electrolyte



(LC) = Level control  
 (A) = Air operate valve  
 (P) = Pressure sensor  
 RD = Rupture disk

第2図 試作機のフローシート  
 Fig. 2 Flow diagram test equipment

第1表 試作機の仕様

Table 1 Specific feature of test equipment

Cell number	3 cells	5 cells
H <sub>2</sub> gas	0~12 Nℓ/min	0~20 Nℓ/min
O <sub>2</sub> gas	0~6 Nℓ/min	0~10 Nℓ/min
Gas pressure	Maximum 5 kg/cm <sup>2</sup>	
DI water	3 ℓ/min	5 ℓ/min
Membrane area	430 cm <sup>2</sup> × 6 (2 membrans per a cell)	430 cm <sup>2</sup> × 10 (2 membrans per a cell)
Electric power	200 V × 3 φ × 5.4 kW	200 V × 3 φ × 9.0 kW
Dimension	Width 800 mm × Depth 900 mm × Height 1300 mm	
Weight	約 300 kg	

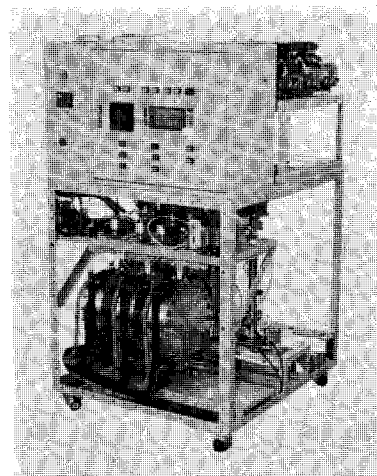
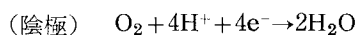
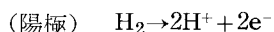


写真1 高純度水素酸素発生装置  
 Photo. 1 High-purity Hydrogen and Oxygen Generator

動した場合、陽極に電子を与えて水素イオンになる。

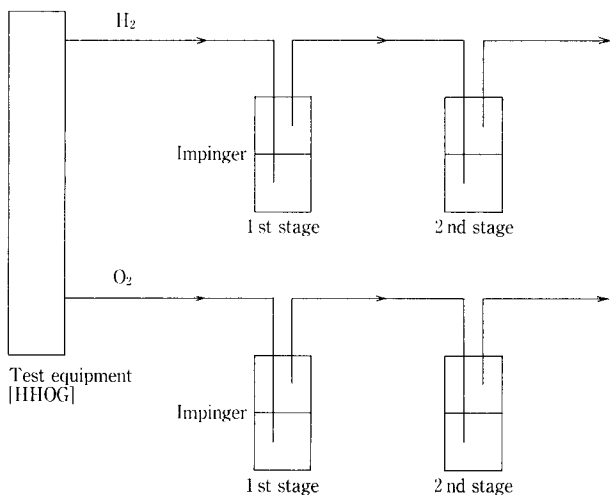


前述のように、イオン交換膜そのものが電解質として働くため、電気抵抗の高い超純水をKOH等の電解質の添加なしで直接電気分解でき、その結果発生する水素ガス、酸

素ガスには水以外の不純物は一切含まれず高純度のガスが得られる。

## 2. 実験装置

ラボテストで固体高分子電解質膜を用いると、超純水が電気分解されて水素ガスと酸素ガスが発生することが確認できたので、実際に超純水を供給して高純度の水素ガスと酸素ガスを発生する装置を試作した。試作機のフローシートを第2図、仕様を第1表、写真を写真1に示す。超純水



第3図 ガス純度分析における実験装置  
Fig. 3 Experimental flow for analysis of impurity in the generated gases

装置から供給された超純水を各電気化学セルの陽極側に流量1ℓ/minで供給する。電極に直流電流を通電すると、陽極側から酸素と超純水、陰極側から水素とわずかな超純水が発生し、それぞれ気液分離タンクでガスと水に分離され、一定圧の水素、酸素ガスが供給される。

試作機の電気化学セル数は3セルで、ガス発生量は水素ガスが12ℓ/min、酸素ガスが6ℓ/minである。ガス圧力は、水素も酸素も供給超純水の圧力とほぼ同じ3kg/cm<sup>2</sup>に設定している。供給超純水の圧力を上げると、さらに高圧のガスの供給が可能である。ただし、装置の耐圧は5kg/cm<sup>2</sup>である。今回の試作機の電気化学セル数は3セルだが、さらに2セル増設することができるように設計されている。またガスへのコンタミをできるだけ防ぐために、気液分離タンクとガス取り出し口までのステンレス鋼配管はGOLDEP WHITE（本誌別報第30頁参照）処理をした。

気液分離タンクではHIGHレベルとLOWレベルに付けられた赤外線センサーにより、液面がHIGHレベルになると電磁弁が開いて水を排出し、LOWレベルになると電磁弁が閉まる。また、ガス発生量は電気化学セルの電極の通電量でコントロールされている。出口側の使用量とともないガス圧が変化した場合、PID制御が整流器に働き、電極に流れる電流値がコントロールされ、常に一定圧のガスが供給される。また、安全面では拡散型の水素検知器を装置上部に取り付け、水素が検知されると自動的に装置の電源が切れて、ガスの発生が止まるようにしている。

### 3. 実験方法及び結果

#### 3.1 ガス純度

##### 3.1.1 金属イオン

水素、酸素中に含まれている金属の不純物イオンの測定は、第3図に示すようにそれぞれの発生ガスを吸収液の入ったインピンジャーを通してガス中の金属イオンを捕集し、その吸収液をICP質量分析装置(ICP-MS)(セイコー電子工業(株)製;SPQ8000)により行った。ICP-MSは現在の元素分析装置の中で最も感度が高い測定装置で極

第2表 ガス純度の実験装置の内容  
Table 2 Absorbent and stage number of impinger in Fig. 3

	Absorbent	Stage number of impinger
(a)	Deionized water	1
(b)	1% HNO <sub>3</sub>	1
(c)	1% HNO <sub>3</sub>	2

第3表 ガス中の不純物濃度  
Table 3 Impurity concentration of hydrogen and oxygen gas

	Hydrogen		Oxygen	
	ng/Nm <sup>3</sup>	ppt	ng/Nm <sup>3</sup>	ppt
Fe	<200	<2.2	<400	<0.56
Cr	<100	<1.1	<200	<0.28
Ni	<200	<2.2	<400	<0.56
Mn	<100	<1.1	<200	<0.28
Al	<100	<1.1	<200	<0.28
Pt	<50	<0.55	<100	<0.14
Na	<100	<1.1	<200	<0.28

第4表 ガス中の不純物濃度(濃縮を実施)  
Table 4 Impurity concentration of hydrogen and oxygen gas (in concentration)

	Hydrogen		Oxygen	
	ng/Nm <sup>3</sup>	ppt	ng/Nm <sup>3</sup>	ppt
Fe	59	0.65	34	0.024
Cr	0.79	0.0087	2.1	0.0015
Ni	17	0.19	60	0.042
Mn	5.5	0.061	27	0.019
Al	4.5	0.049	5.8	0.0041
Pt	0.53	0.0058	<0.53	<0.00037
Na	36	0.40	109	0.076
Ti	<1.8	<0.020	<3.7	<0.0026
Pb	0.53	0.0058	2.1	0.0015

ND: not detectable

第 5 表 水素ガス中の不純物ガス  
Table 5 Impurities in hydrogen gas

		High-purity Hydrogen Oxygen Generator (HHOG)	Conventional type
H <sub>2</sub>	%	≥99.9995	≥99.998
O <sub>2</sub>	ppm	1.4	0.1
N <sub>2</sub>	ppm	3.4	28
CnHm	ppm	0.01	≤0.1
CO	ppm	<0.01	≤0.1
CO <sub>2</sub>	ppm	0.30	<0.1

微量成分の分析が可能であり、しかも多元素の同時分析を行うことが出来る。検出下限は元素によって異なるがおよそ ng/l レベルであり、前処理として試料を濃縮することによりさらに下限値を下げる事が可能である。

第 3 図のインピンジャー及びガス配管はフッ素樹脂の中でも比較的溶出汚染の少ない PFA (テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体) を使用している。ガス中の金属イオンを完全に捕集できる実験条件を決定するために、使用した吸収液とインピンジャーの段数について、第 2 表の内容で実験を行った。その結果、一段のインピンジャーで吸収液に超純水 (a) と 1% HNO<sub>3</sub> (b) を用いた場合、金属イオンは 1% HNO<sub>3</sub> の方が捕集されやすいことがわかった。また、1% HNO<sub>3</sub> の吸収液で二段のインピンジャーを用いた場合(c)、二段目のインピンジャーに金属イオンは検出されなかったため、一段目のインピンジャーでほとんどの金属イオンが捕集出来ていることがわかった。そこで試作機により発生したガス中の不純物の定量を第 2 表の(b)で行ったところ、第 3 表に示したように金属イオンは定量下限以下と非常に低いレベルになった。そこで前処理として試料の濃縮を行ったときの定量結果を第 4 表に示す。これより第 3 表では定量出来なかった金属が、濃縮を行って下限値を下げることによって定量することが出来た。ここでわずかに検出される Fe, Cr, Ni, Mn は気液分離タンクやガス配管に使用しているステンレス鋼 (GOLDEP WHITE 処理) に、Na, Al, Fe, Pb はインピンジャー等の PFA に、Pt は固体高分子電解質膜に、そして Ti は電気化学セルの電極板に起因するものと考えられる。

今後は下限値を下げる方法として、濃縮以外に試作機を昼夜運転することによりガス発生量を多くして不純物の定量分析を行う予定である。

### 3. 1. 2 ガス

試作機で発生した水素ガス中の不純物ガスをガスクロマトグラフ質量分析計 ((株)島津製作所製; QP-300) で測定した。第 5 表に示すように、試作機で発生した水素の純度は、99.999% 以上 (5 NINE) であることがわかった。水素ガス中に含まれているわずかな酸素、窒素、二酸化炭素は試作機に供給された超純水中に混入した空気が原因と考えられる。酸素は本装置の原理上、水素中への混入はある程度避けられないが、供給超純水を脱気処理することに

第 6 表 試作機の電流効率  
Table 6 Current efficiency of test equipment

		cell No.	1	2	3
H <sub>2</sub>	Maximum gas volume [Nl/min]		4.03	4.00	4.03
	Current efficiency [%]		96.0	95.2	96.0
O <sub>2</sub>	Maximum gas volume [Nl/min]		2.03	2.03	2.03
	Current efficiency [%]		96.7	96.7	96.7

よりさらに高純度なガスを発生させることができると期待できる。超純水を直接電気分解して得た水素は原理上超純水中のガスと酸素以外のガスは混入しないために、従来の方法によって半導体工場にポンペで供給される水素と比較すると、高純度であることが明らかになった。

## 3. 2 試作機の性能

### 3. 2. 1 電流効率

発生ガス量はファラデーの法則に従い電解電流によって決定される。1 グラム当量の物質を析出するのに必要な電気量は 96 500 [C] である。I [A] の電流で t [sec] 電解すると、電極に析出する物質の量は m [g] は、電極に析出する物質の 1 グラム当量が Equ. のとき、

$$m = I t \text{ Equ.} / 96 500$$

となる。水素ガスの場合、1 グラム当量は 22.4/2=11.2 [l] であり、発生ガス流量を Q [l/min] とすると、

$$Q = m / t \times 60 = I \times 11.2 / 96 500 \times 60$$

となる。試作機の固体高分子電解質膜 1 セルの面積は 430 × 2 = 860 [cm<sup>2</sup>]、電流密度は 0.7 [A/cm<sup>2</sup>] であり、電流効率が 100% のとき、水素ガスの発生量は 4.2 l/min となる。同様に、酸素ガスは 2.1 l/min となる。ガスの発生量から求めた試作機の電流効率は第 6 表に示すように、わずかに電極の発熱に使われているが 96% 程度と非常に高いことがわかった。

### 3. 2. 2 運転

超純水を供給し試作機の電源を入れると、数秒後に設定圧力、設定流量のガスを発生させることができ、速やかに装置は立ち上がることが確認された。

気液分離タンクに流入したガスと水は液面レベルセンサーの検知により無人でも連続運転が出来ることを確認した。

また、出口側で必要に応じてガスの供給流量を変えたとき、直ちに PID 制御が働き電気化学セルの通電量がコントロールされ、数秒で発生ガス圧力は設定圧力に達し、ユースポイントでガスの使用条件を変えても、常に一定圧力でガスが供給されることが確認出来た。

装置上部に取り付けた水素検知器が 0.04% 以上の水素ガスを検知すると同時に、水素検知器の警報が鳴り、装置

は自動停止することを確認した。

#### 4. 特長

本製品は固体高分子電解質膜を隔膜として用い、超純水を直接電気分解することによって水素及び酸素を発生させる装置であり、LSI製造で必要とされるこれまでになかった安全でしかも高純度な水素及び酸素の発生装置である。本装置の特長を次に示す。

##### 1) 高純度のガス発生

超純水の直接電気分解による発生のため、高純度ガスが生成できる。ガス中の不純物は水素に対しては水分と酸素、また酸素に対しては水分と水素のみであり、重金属、有機物、他のガスは含まれていない。また装置はクリーン仕様のステンレス鋼(GOLDEP WHITE)やフッ素樹脂で構成されているので、装置内で発生ガスや超純水が汚染されることはない。

##### 2) 高い安全性

ガス発生方法が水電解であるので、電源を入れると直ちに高純度のガスが発生し、切ると直ちに停止する。超純水と本装置があれば必要ときに高純度ガスを発生出来るので、ガス貯蔵設備が不要で安全である。

##### 3) 操作が容易

運転及び停止はスイッチ一つで容易に操作出来る。ガス発生量やガス供給圧力は自由自在に調整することが出来る。

##### 4) メンテナンスが不要

装置の構成が簡単のため、日頃のメンテナンスが不要である。固体高分子電解質膜が寿命になると取り替えるのみである。

##### 5) クリーンルーム内に設置

本装置は安全でコンパクトなためクリーンルーム内に設置できる。ユースポイントの近くで高純度ガスを発生できるため、従来のガス貯蔵エリアからの配管が不要になり、ユースポイントまでガスの純度を保つ対策の必要がなくなる。

#### 5. 用途

半導体工業で本装置が使用される主な用途として、特に

純度を要求するプロセスおよび水素ガスが必要なプロセスに関連したものを上げると次のようなものが考えられる。

##### 1) 電気炉関係

ドライ酸化	酸素	5~10 l/min
ウェット酸化	酸素	5~10 l/min
	水素	5~20 l/min
ゲート酸化	酸素	5~10 l/min
電極水素処理	水素	1~4 l/min
	+窒素	20 l/min 程度

##### 2) CVD関係

エピタキシャル装置	水素	200 l/min
常圧CVD	酸素	5~10 l/min
減圧CVD	酸素	1 l/min 以下
プラズマCVD	酸素	1 l/min 以下

##### 3) その他

アッシング装置	酸素	1 l/min 以下+水素 1 l/min
窒素純化器	水素数	l/min,
	酸素除去触媒	再利用

前述以外に、集中供給設備等の大容量については、水素発生量 $3\text{Nm}^3/\text{hr}$ 程度のユニットを複数組み込むシステムを検討している。

#### むすび

水素ガスあるいは酸素ガスは、今後半導体工業をはじめファインセラミックス分野、原子力分野の反応ガスとしてさらにクリーンなエネルギーとして、高純度や安全性が要求される貴重なガスとして需要が増大すると思われる。本装置は、超純水を直接電気分解することでこれらの要求に応えられる装置であり、試作機テストの結果、広い分野への応用が可能なが判った。応用分野によっては大型化やコンパクト化が必要とされるが、今後は、実際の応用に即して検討していく予定である。

なお、本装置は三菱商事(株)と共同で開発されたものである。

#### 【参考文献】

- 1) 竹中啓恭：ソーダと塩素，Vol. 37 (1986)，p. 323