

明 細 書

発明の名称：

質量分析計によるハロゲンフッ化物含有ガス中のフッ素ガス濃度の測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度の測定方法に関する。

背景技術

[0002] ハロゲンフッ化物は、半導体製造プロセスにおいてエッチングガスおよびクリーニングガスなどに使用されている。近年、半導体の微細化が進行しており、半導体製造プロセスで使用されるエッチングガスおよびクリーニングガスなどには高純度のガスが求められている。高純度のガスを調製するためには、エッチングガスおよびクリーニングガスなどに含まれる不純物であるフッ素ガス濃度を精度よく測定する方法が必要とされている。

[0003] フッ素ガス濃度の測定方法として、例えば、非特許文献1では、半導体製造プロセス装置を NF_3 ガスでクリーニングした際に生じる F_2 、 NF_3 および SiF_4 の濃度を、四重極型質量分析計を用いた測定方法を開示している。

[0004] また、特許文献1は、半導体製造プロセスから生じるハロゲンガスを紫外－可視吸収分光法によって分析する方法を開示している。その中で、測定対象のガスを導入しUV－可視光を照射するサンプルセルを構成する部材として、フッ素ガスで不動態処理した金属を用いることを開示している。一方、質量分析計によるフッ素ガス測定は、高真空環境で行う必要があるため、使用する真空ポンプの設置場所およびセットアップにかかる時間の問題、ならびにイオン源、検出器、およびポンプなどのコンポーネントへの腐食の問題などを挙げ、フッ素ガス濃度の測定に質量分析計を使用することが適さないことを示唆している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第6 6 8 6 5 9 4号明細書

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Electrochemical Society Proceeding Volume99-8, p40-51

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 質量分析計を用いてフッ素ガス濃度を測定する際、フッ素ガス（ F_2 ）の反応性が非常に高いため、フッ素ガスがガス流路上の配管およびキャピラリー等の金属部材ならびに流路上の水などの微量不純物と反応する。そのため、ガス流路上のこうした反応により測定対象のフッ素ガスが消費され、フッ素ガス濃度を測定する際の測定誤差の原因となっている。

[0008] 従って、本発明の目的は、質量分析計を用いてハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定する際に、ガス流路上の配管およびキャピラリー等の金属部材ならびに不純物との反応によってフッ素ガスが消費されることに起因する測定誤差を減らし、精度の高い測定方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、質量分析計を用いてハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定する前に、分析装置内のガス流路上に存在する配管およびキャピラリーをフッ素含有ガスで予めパッシベーション処理し、配管およびキャピラリー内部にフッ素による不動態膜を形成させるとともに、内部の不純物を除去することで精度の高い測定ができることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は以下に示す〔1〕～〔9〕を含む。

[0010] 〔1〕ハロゲンフッ化物含有ガス供給源、フッ素含有ガス供給源、配管、キャピラリーおよび質量分析計を有する分析装置を用いてハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス（ F_2 ）濃度を測定する方法であって、前記フ

ッ素ガス濃度を測定する前に、前記配管および前記キャピラリーに対して、前記フッ素含有ガス供給源から供給されるフッ素含有ガスを含むパッシベーション用ガスによりパッシベーション処理を行うことを特徴とする、フッ素ガス濃度の測定方法。

〔２〕前記フッ素含有ガスが、 F_2 、 HF 、 NF_3 、 SF_6 、およびハロゲンフッ化物からなる群より選択される少なくとも１種のガスである、〔１〕に記載のフッ素ガス濃度の測定方法。

〔３〕前記パッシベーション処理を行う温度が $70 \sim 500^{\circ}C$ である、〔１〕または〔２〕に記載のフッ素ガス濃度の測定方法。

〔４〕前記パッシベーション処理を行う時間が $1 \sim 5$ 時間である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のフッ素ガス濃度の測定方法。

〔５〕前記パッシベーション用ガス中のフッ素含有ガスの濃度が $8 \sim 100$ 体積％である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のフッ素ガス濃度の測定方法。

〔６〕前記分析装置がさらに希釈ガス供給源を有し、かつ、前記パッシベーション用ガス中のフッ素含有ガスの濃度を、前記希釈ガス供給源から供給される希釈ガスを用いて調整する、〔５〕に記載のフッ素ガス濃度の測定方法。

〔７〕前記希釈ガスが、ヘリウム、アルゴン、窒素ガス（ N_2 ）、二酸化炭素、および四フッ化炭素から選択される少なくとも１種である、〔５〕または〔６〕に記載のフッ素ガス濃度の測定方法。

〔８〕前記ハロゲンフッ化物含有ガスを構成するハロゲンフッ化物が、フッ化塩素、三フッ化塩素、フッ化臭素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、フッ化ヨウ素、三フッ化ヨウ素、五フッ化ヨウ素および七フッ化ヨウ素からなる群より選択される少なくとも１種である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のフッ素ガス濃度の測定方法。

〔９〕ハロゲンフッ化物含有ガス供給源、フッ素含有ガス供給源、配管、キャピラリーおよび質量分析計を有し、前記配管および前記キャピラリーが

、前記フッ素含有ガス供給源から供給されるフッ素含有ガスを含むパッシベーション用ガスによりパッシベーション処理された、フッ素ガス濃度の測定装置。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度について、精度の高い測定をすることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明のフッ素ガス濃度の測定に使用する分析装置の一例の概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施態様について、図1を参照しつつ詳細に説明する。なお、本発明で使用する分析装置は、図1に示す分析装置に限定されない。本発明の一実施態様は、ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16、フッ素含有ガス供給源14、配管24、キャピラリー28および質量分析計30を有する分析装置10を用いてハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス(F_2)濃度を測定する方法であり、該フッ素ガス濃度を測定する前に、配管24およびキャピラリー28（以下「配管等」とも称する。）に対して、フッ素含有ガスを用いたパッシベーション処理を行う。

[0014] <分析装置10>

（ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16）

本発明の一実施態様に使用する分析装置10に含まれるハロゲンフッ化物含有ガス供給源16は、測定対象であるフッ素ガスを含むハロゲンフッ化物含有ガスを供給する。ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16は、ハロゲンフッ化物含有ガスを後述する配管等および質量分析計30に供給することできれば、供給方法、形態および大きさ等は特に制限されない。例えば、半導体製造プロセスにおけるエッチング装置に接続されているハロゲンフッ化物含有ガスの供給管から分岐している分岐管から、バルブ40を介して後述する配管24へハロゲンフッ化物含有ガスを供給してもよいし、エッチング装置

に供給するガスと同じハロゲンフッ化物含有ガスが貯留されたガスボンベ等の容器から配管 24 に供給してもよい。ハロゲンフッ化物含有ガス供給源 16 は、流量制御装置 (Mass Flow Controller ; MFC) 20 を介して配管 24 に接続されることが、ハロゲンフッ化物含有ガス供給源 16 からのハロゲンフッ化物含有ガスの流量を調節し、質量分析計 30 で測定する際のハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度を調整しやすくなる点で好ましい。

[0015] ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるハロゲンフッ化物は、構成元素に塩素、臭素およびヨウ素等のハロゲンを含むフッ素化合物である。ハロゲンフッ化物としては、例えば、フッ化塩素、三フッ化塩素、フッ化臭素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、フッ化ヨウ素、三フッ化ヨウ素、五フッ化ヨウ素、および七フッ化ヨウ素が挙げられる。このうち、使用頻度の点から三フッ化塩素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素、七フッ化ヨウ素が好ましく、三フッ化塩素、七フッ化ヨウ素および五フッ化臭素がより好ましく本発明に適用できる。ハロゲンフッ化物含有ガスには、ハロゲンフッ化物が一種単独で含まれてもよいし、複数種が含まれてもよい。

[0016] また、ハロゲンフッ化物含有ガス供給源 16 から供給されるハロゲンフッ化物含有ガスには、測定対象であるフッ素ガス、およびフッ素ガス以外の不純物ガスが含まれていてもよい。不純物ガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴン、酸素ガス (O_2)、窒素ガス (N_2)、二酸化炭素および四フッ化炭素が挙げられる。ハロゲンフッ化物含有ガスには一種単独または複数種の不純物ガスが含まれていてもよく、その含有量は特に制限されない。

[0017] (フッ素含有ガス供給源 14)

本発明の一実施態様に使用する分析装置に含まれるフッ素含有ガス供給源 14 は、後述の配管等を後述するパッシベーション処理するために使用するフッ素含有ガスを供給する。フッ素含有ガス供給源 14 は、フッ素含有ガスを配管等に供給することができれば、供給方法、形態および大きさ等は特に制限されない。例えば、フッ素含有ガスが貯留されたガスボンベから、もし

くはフッ素含有ガスが貯留されたガスボンベと希釈ガスが貯留されたガスボンベ等の容器から両者を合流させて、配管24にフッ素含有ガスを含むパッシベーション用ガスを供給してもよい。また、フッ素含有ガス供給源14としてフッ素発生装置を使用することもできる。

[0018] フッ素含有ガスは、構成元素にフッ素元素を含むガスであり、パッシベーション処理を行うことができれば特に制限されない。フッ素含有ガスとしては、例えば、 F_2 、 HF 、 NF_3 、 SF_6 、およびハロゲンフッ化物が挙げられる。このうち、不動態膜の形成の容易性の点から F_2 およびハロゲンフッ化物が好ましく、 F_2 がより好ましい。フッ素含有ガスは一種単独で使用してもよいし複数種で使用してもよい。

[0019] フッ素含有ガス供給源14は、流量制御装置36を介して配管24に接続されることが、フッ素含有ガス供給源14から供給されるフッ素含有ガスの流量を調節し、パッシベーション処理時のフッ素含有ガスの濃度を調整しやすくなる点で好ましい。フッ素含有ガス供給源14と流量制御装置36の間には、バルブ22を設けることが好ましい。

[0020] (希釈ガス供給源12)

本発明の一実施態様で使用する分析装置10は、希釈ガス供給源12を有することが好ましい。希釈ガス供給源12から供給される希釈ガスは、パッシベーション用ガス中のフッ素含有ガスの希釈および質量分析計30で測定されるハロゲンフッ化物含有ガスの希釈に使用されることが好ましい。希釈ガス供給源12は、配管等および質量分析計30に供給することができれば、供給方法、形態および大きさ等は特に制限されない。例えば、希釈ガスが貯留されたガスボンベ等の容器から配管24に希釈ガスを供給してもよい。

[0021] 希釈ガスは、上記ハロゲンフッ化物、フッ素含有ガスおよび不純物ガスに対して不活性なガスである。希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴン、 N_2 、二酸化炭素、四フッ化炭素が挙げられる。このうち、ヘリウムおよび N_2 が F_2 との分子量の差異が大きく分析精度が良好である点から好ましく、 N_2 がより好ましい。

[0022] 希釈ガス供給源 12 は、流量制御装置 18 を介して配管 24 に接続されることが、希釈ガス供給源 12 から供給される希釈ガスの流量を調節し、質量分析計 30 で測定する際のハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガスの濃度、およびパッシベーション処理時のフッ素含有ガスの濃度を調整しやすくなる点で好ましい。希釈ガス供給源 12 と流量制御装置 18 の間に、バルブ 38 を設けることが好ましい。

[0023] (配管 24 およびキャピラリー 28)

本発明の一実施態様に使用する分析装置 10 に含まれる配管 24 は、上記ハロゲンフッ化物含有ガス供給源 16、フッ素含有ガス供給源 14、好適には希釈ガス供給源 12 の一連のガス供給源と後述するキャピラリー 28 とを接続するガス流路用の管であり、ハロゲンフッ化物含有ガス、フッ素含有ガス、好適には希釈ガスをキャピラリー 28 へ導入するために使用される。配管 24 の内径は、ガスの流量に合わせて適宜設定することができるが、3～50mm が好ましく、6～25mm がより好ましい。

[0024] 配管 24 には上記ハロゲンフッ化物含有ガス供給源 16、フッ素含有ガス供給源 14、好適には希釈ガス供給源 12 が接続されている。接続部位は特に制限されないが、配管 24 に対してパッシベーション処理を充分行えるように接続されていることが好ましい。また、配管 24 はパッシベーション処理後のフッ素含有ガスなどを排気するためのバルブ 42 および排気口 26 を有してもよい。

[0025] 本発明の一実施態様に使用する分析装置 10 に含まれるキャピラリー 28 は、上記配管 24 と後述する質量分析計 30 とを接続するガス流路用の管であり、ハロゲンフッ化物含有ガスを質量分析計 30 へ導入する量を調整するために使用される。キャピラリー 28 の流路断面積は配管 24 よりも小さく、キャピラリー 28 の内径は、ガスの流量に合わせて適宜設定することができるが、0.1～5mm が好ましく、1～2mm がより好ましい。

[0026] 配管およびキャピラリーの材質は、ハロゲンフッ化物含有ガスおよびフッ素含有ガスに含まれる成分に対する耐食性、およびパッシベーション処理時

の加熱に対して耐熱性を有するものであれば、特に制限されない。配管等の材質としては、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、インコネル、およびモネルが挙げられる。

[0027] (質量分析計 30)

本発明の一実施態様に使用する分析装置 10 に含まれる質量分析計 30 は、ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定するのに使用される。質量分析計 30 は、単一または複数の微量成分の混合ガス、および単一または複数の微量成分と単一または複数の多量成分との混合ガスについて、定量的な分析ができれば特に制限されない。質量分析計 30 としては、例えば、四重極型質量分析計、二重収束型質量分析計、イオントラップ型質量分析計、飛行時間型質量分析計およびイオンサイクロトロン型質量分析計が挙げられる。質量分析計 30 には真空ポンプ 32 および排気口 34 が含まれていてもよい。

[0028] <パッシベーション処理>

(処理方法)

本発明の一実施態様においてパッシベーション処理は、上記フッ素含有ガスを含むパッシベーション用ガスを用いて配管等の内部表面にフッ素の不動態膜を形成させる処理をいい、同時に水などの不純物が除去される。パッシベーション用ガスは、フッ素含有ガスまたは上記希釈ガスによって希釈されたフッ素含有ガス（混合ガス）を含む、パッシベーション処理に使用されるガスである。パッシベーション処理は、配管等に任意に設けられたバルブ 26 を閉じることで、配管等の内部にパッシベーション用ガスを封入させた状態で行ってもよいし、バルブ 26 を開いたまま前記パッシベーション用ガスを配管等に流通させて行ってもよい。前記パッシベーション用ガスを流通させる場合の流量は、パッシベーション処理を行う時間および温度、配管等の内径に応じて適宜設定することができるが、例えば、配管 24 の内径が 3 ～ 8 mm、キャピラリー 28 の内径が 0.5 ～ 1.5 mm の場合、フッ素含有ガスおよび希釈ガスの合計流量は 40 ～ 60 mL / 分である。パッシベシ

ョン処理は、配管等の内部を外気に開放するといったような、配管等の内部表面に変化をもたらすような処理さえ行わなければ繰り返して実施する必要はないが、安定的に測定を行うという観点では、1日に一度、1か月に一度、または1年に一度のように定期的に行ってもよい。

[0029] (温度)

パッシベーション処理を行う温度は、ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定する際の温度より高いことが好ましく、具体的には70～500℃が好ましい。パッシベーション処理を行う温度が上記範囲の下限値より低い場合は、フッ素の不動態膜の形成が不十分となり、配管等においてハロゲンフッ化物中のフッ素が消費されてしまうため、測定精度が低下する場合がある。また、パッシベーション処理を行う温度が上記範囲の上限値より高いと、フッ素の不動態膜が剥離して配管等の金属表面が腐食されてしまう場合がある。パッシベーション処理を行うときの温度は、80～400℃がより好ましく、100～300℃がさらに好ましい。

[0030] (時間)

パッシベーション処理を行う時間は1～5時間が好ましい。パッシベーション処理を行う時間が上記範囲の下限値よりも短いと、不動態膜の形成が不十分となり、配管等においてハロゲンフッ化物中のフッ素が消費されてしまうため、測定精度が低下する場合がある。また、パッシベーション処理を行う時間が上記範囲よりも長いと処理時間に対する効果の割合が小さくなる場合がある。パッシベーション処理を行う時間は、2～4時間がより好ましい。

[0031] (フッ素含有ガス濃度)

パッシベーション処理を行う際のパッシベーション用ガス中のフッ素含有ガス濃度は8～100体積%が好ましい。パッシベーション用ガス中のフッ素含有ガス以外のガスとしては、前述の希釈ガスを用いることが好ましい。該フッ素含有ガス濃度が上記範囲の下限値よりも低い場合、フッ素の不動態膜の形成が不十分となり、配管等においてハロゲンフッ化物中のフッ素が消

費されてしまうため、測定精度が低下する場合がある。パッシベーション処理を行う際のパッシベーション用ガス中のフッ素含有ガス濃度は10～100体積%がより好ましく、30～100体積%がさらに好ましく、50～100体積%が特に好ましい。また、パッシベーション処理を行う際のフッ素含有ガス濃度は、ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるハロゲンフッ化物濃度と比べ同等以上であることが好ましく、さらにはハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定する際のフッ素ガス濃度よりも高いことが好ましい。

[0032] パッシベーション用ガス中のフッ素含有ガスの濃度調整は、フッ素含有ガス供給源14および希釈ガス供給源12から供給される各ガスの流量を調整することで行ってもよい。例えば、パッシベーション用ガス中のフッ素含有ガス濃度を、フッ素含有ガス供給源14のフッ素含有ガス濃度の70体積%とする場合は、フッ素含有ガス供給源14から供給されるフッ素含有ガスの流量と希釈ガス供給源12から供給される希釈ガスの流量の比が同等圧力下で7：3になるように各ガスの流量を調節する。

[0033] <フッ素ガス濃度の測定>

ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度の測定は、まず、上記パッシベーション処理を行い、配管24、キャピラリー28および質量分析計30から十分にフッ素含有ガスを除去したあと、フッ素含有ガス供給源14からフッ素含有ガスが供給されないようにする。次いで、ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16からハロゲンフッ化物含有ガスを配管等に供給し、必要に応じて希釈ガスで希釈し、質量分析計30に導入してハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定する。

[0034] 質量分析計30で測定する際のハロゲンフッ化物含有ガスは、希釈ガスを用いて1～90体積%に希釈されていることが好ましく、5～70体積%に希釈されていることがより好ましく、10～50体積%に希釈されていることがさらに好ましい。

[0035] 上記ハロゲンフッ化物含有ガスの希釈は、ハロゲンフッ化物ガス供給源1

6および希釈ガス供給源12からの供給される各ガスの流量を調整することで行う。例えば、ハロゲンフッ化物含有ガスを、40体積%に希釈する場合は、ハロゲンフッ化物ガス供給源16から供給されるハロゲンフッ化物ガスの流量と希釈ガス供給源12から供給される希釈ガスの流量の比が同等圧力下で4:6になるように各ガスの流量を調節し、ハロゲンフッ化物含有ガスと希釈ガスとの混合ガスを調製する。

[0036] ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16から供給されるハロゲンフッ化物含有ガス、または上記のようにして調整したハロゲンフッ化物含有ガスと希釈ガスとの混合ガスを、配管24およびキャピラリー28を経て質量分析計30に導入する。ハロゲンフッ化物含有ガスに含まれるフッ素ガス濃度は、使用する質量分析計30のマニュアルに従って測定する。

実施例

[0037] 以下、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

[実施例1]

ハロゲンフッ化物含有ガスとして三フッ化塩素ガスを用い、パッシベーション用ガス中のフッ素含有ガスとして F_2 を用い、図1に示す分析装置10を用いて、本発明の測定方法に従って、三フッ化塩素ガスに含まれるフッ素ガスの濃度測定を行った。分析装置10に含まれる配管24はSUS316製で内径が6mmのものを使用した。また、キャピラリー28はSUS316製で内径が1mmのものを使用した。質量分析計30は、四重極型質量分析計（ハイデンアナリティカル社製：HPR-20）を使用し、製品付属のマニュアルに従ってフッ素ガス濃度を測定した。

[0038] パッシベーション処理用のフッ素含有ガス供給源14である F_2 ボンベから、流量制御装置36（商品名：デジタルマスフローコントローラSEC-N100、堀場エステック社製）を介して流量を50mL/分に調整した F_2 を配管等に供給した。また希釈ガスとして N_2 を用い、希釈ガス供給源12である N_2 ボンベから流量制御装置18（商品名：デジタルマスフローコントローラ

ラSEC-N100、堀場エステック社製）を介して流量を50 mL／分に調整したN₂を配管等に供給した。両ガスを上記流量で配管24に供給した状態で、配管24およびキャピラリー28を200℃で3時間加熱し、配管等の内部をパッシベーション用ガスであるF₂およびN₂の混合ガス（1）によってパッシベーション処理を行った。

[0039] F₂ボンベおよびN₂ボンベからの配管等へのガス供給を停止してパッシベーション処理を終了させた。配管等から上記混合ガス（1）を、排気口26を開いて排気してからN₂で置換し、排気口26を閉じて真空ポンプ32にて配管やキャピラリー中のパッシベーション用ガスを充分排気した後、ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16である三フッ化塩素ガスボンベおよび希釈ガス供給源12であるN₂ボンベから、流量制御装置20（商品名：デジタルマスフローコントローラSEC-N100、堀場エステック社製）および18を介して流量をそれぞれ50 mL／分に調整した三フッ化塩素ガスおよびN₂の混合ガス（2）を配管等に供給し、25℃の条件でN₂で50体積％に希釈された三フッ化塩素ガス中のフッ素ガス濃度を質量分析計30で測定した。その結果、N₂で希釈後のフッ素ガス濃度は4体積ppmであった。従って、N₂で希釈される前の、三フッ化塩素含有ガス供給源16から供給される三フッ化塩素ガスに含まれるフッ素ガス濃度は8体積ppmであった。

[0040] [実施例2]

ハロゲンフッ化物含有ガスを三フッ化塩素ガスに代えて七フッ化ヨウ素ガスにした以外は、実施例1と同様にしてフッ素ガス濃度を測定した。その結果、ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16から供給される七フッ化ヨウ素ガスに含まれるフッ素ガス濃度は6体積ppmであった。

[0041] [実施例3]

ハロゲンフッ化物含有ガスを三フッ化塩素ガスに代えて五フッ化臭素ガスにした以外は、実施例1と同様にしてフッ素ガス濃度を測定した。その結果、ハロゲンフッ化物含有ガス供給源16から供給される五フッ化臭素ガスに含まれるフッ素ガス濃度は10体積ppmであった。

[0042] [比較例 1]

パッシベーション処理を実施しないこと以外は実施例 1 と同様にして三フッ化塩素ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定したが、フッ素ガスは検出されなかった。

[0043] [実施例 4 ～ 9]

パッシベーション処理時の温度条件を、下記表 1 に記載の温度にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして三フッ化塩素ガスに含まれるフッ素ガス濃度を測定した。ハロゲンフッ化物含有ガス供給源 16 から供給される三フッ化塩素ガスに含まれるフッ素ガス濃度の結果を表 1 に示す。

[0044] [表1]

	パッシベーション 処理温度(°C)	フッ素ガス濃度 (体積ppm)
実施例1	200	8
実施例4	150	8
実施例5	120	8
実施例6	100	8
実施例7	80	8
実施例8	60	1
実施例9	40	1
比較例1	パッシベーション処理なし	検出されず

[0045] [実施例 10 ～ 15]

パッシベーション処理に用いる F_2 の濃度を、下記表 2 に示した濃度にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして希釈される前の三フッ化塩素ガスに含まれるフッ素ガス濃度を得た。結果を表 2 に示す。なお、実施例 10 においては、パッシベーション処理時に N_2 による F_2 の希釈を行わなかったため、フッ素ガス濃度の測定値をそのまま表 2 に示した。

[0046]

[表2]

	パッシベーション処理時 F ₂ 濃度(体積%)	フッ素ガス濃度 (体積ppm)
実施例1	50	8
実施例10	100	8
実施例11	70	8
実施例12	30	8
実施例13	10	8
実施例14	5	1
実施例15	1	1
比較例1	パッシベーション処理なし	検出されず

符号の説明

- [0047] 1 0 . . . 分析装置
 1 2 . . . 希釈ガス供給源
 1 4 . . . フッ素含有ガス供給源
 1 6 . . . ハロゲンフッ化物含有ガス供給源
 1 8、2 0、3 6 . . . 流量制御装置
 2 2、3 8、4 0、4 4 . . . バルブ
 2 4 . . . 配管
 2 6 . . . 排気口
 2 8 . . . キャピラリー
 3 0 . . . 質量分析計
 3 2 . . . 真空ポンプ
 3 4 . . . 排気口