

PARTICLES IN HIGH PRESSURE CYLINDER (H.P.G.C.) GASES

高壓氣筒釋放出氣體內之微粒濃度研究

陳 福 麟*

ABSTRACT

一種新的實驗裝置，設計用來測量 H. P. C. G. 內的粒子濃度(PC)，同時用 Screening Method 來收集 H. P. C. G. 內的粒子和分析其性質和來源。常用的氬、氮和氦被選來做此研究。實驗證實 H. P. C. G. 內的 organic vapor 經過 orifice plate，一種使高氣體壓力降至大氣壓力的設備，在 orifice plate 下端由於 Gas to Particle Conversion 會聚集和形成可被測量的 fine particles，此實驗亦研究何種方法可減少 P. C.。實驗發現用 Purifier 可以使 P. C. 減少千分之一倍，即用 purifier 來 clean organic vapor，P. C. 由 $10^7/\text{C. F. T.}$ 降到 $10^4/\text{C. F. T.}$ 。

INTRODUCTION

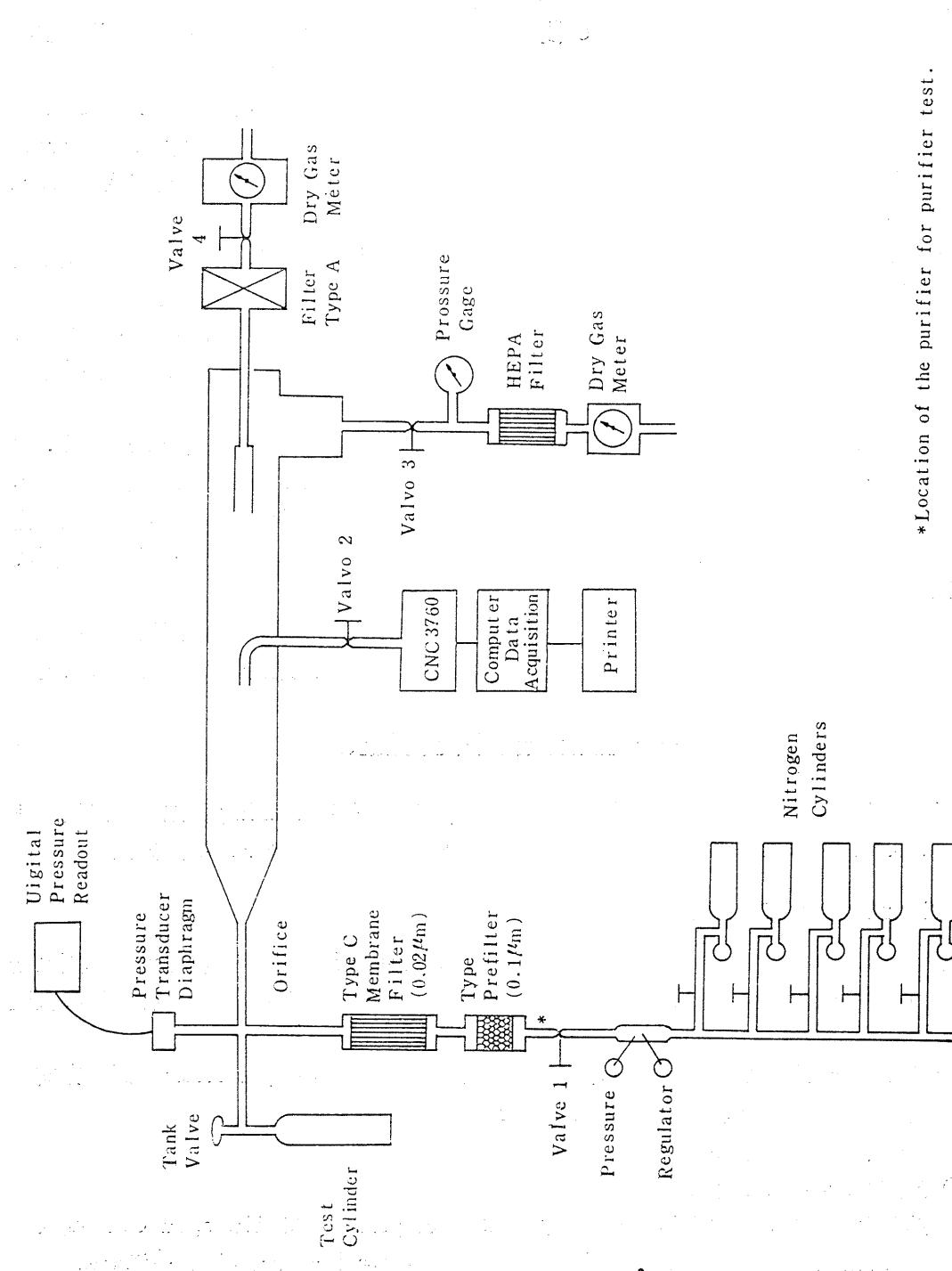
爲了要滿足 Semiconductor Industry 對純淨氣體日益嚴格的需求，因此有必要精確的測量和控制 H. P. C. G. 內的粒子濃度，H. P. C. G. 內的粒子來源如下①製造 cylinder 的材料，方法和過程②cylinder 已使用之時間長短③裝填氣體進入 cylinder 的過程④輸送氣體至使用場所途中所經過的 pipe, tank valve 和 pressure regulator 的純淨程度。爲了要能夠準確的測量 H. P. C. G. 的 P. C.，必須有效的控制實驗中氣體輸送過程，務使污染程度降至最低。

在這個實驗中，討論了 H. P. C. G. 內的 P. C. 和壓力的關係，particle 可能的形成原因，收集和分析 particle 的來源和特性，也討論了降低 P. C. 的方法。

Experimental Setup (實驗裝置)

圖一顯示了實驗裝置，整個實驗系統包括了 Test High Pressure Cylinder gases, a low pressure type A membrane filter, High pressure type B and type C filters, a pressure transducer and digital readout, a critical orifice plate, a expansion

* 美國三角研究所研究員 (Research Triangle Institute RTI)



*Location of the purifier for purifier test.

Figure 1. A schematic diagram of the sampling system for particle analysis in cylinder gases.

chamber, particle measuring instrument 和 Dry gaes meter.

Low pressure type A membrane 裝置在 expansion chamber 的最下端，用來收集 particle sample 以供研究和分析 particle 特性。High Pressure type B 和 type C filters 是設計在壓力高達 5,000 PSIG 仍能使用的 filter, type B filter 能收集 0.1 micrometer 以上的粒子而 type C filter 則能收集 0.02 micrometer 以上的粒子，Type B 和 type C filters 是裝置在 High Pressure Gas Cylinder 和 Orifice Plate 之間用來先濾除從 H. P. C. G. 出來的粒子。

Pressure transducer 和 Digital Readout 裝置在 orifice plate 前面用來測量顯示當時氣體壓力，Critical orifice plate 是一種器具可以使氣體從高壓降至大氣壓力。

整個 expansion sampling chamber 是由不鏽鋼製成，並經過多次測試，確定 chamber 本身並無任何洩漏。其作用是使氣體維持大氣壓力以供實驗測量。在膨脹室內有等速採樣管，它和氣流平行，並連接到粒子測定設備用來收集測試氣體。

TSI, Condensation Nucleus Counter (CNC), Model 3760 用來測量 H. P. C. G. 內的 P. C., CNC Model 3760 是光被粒子反射原理來測量 0.02 micrometer 以上的粒子濃度其收集速率是每分鐘 1.4 liter, CNC 3760 不能用來測試 particle size，只能用來測量 total particle concentration CNC 也連接到 computer 和 printer，在一定收集時間內印出 P. C.。

至於 Dry Gas. Meter 是用來觀察氣體流向，確定氣體不會由外界倒流入實驗系統，HEPA filter 是用來過濾排出的氣體，同時也可防止外界氣體內的粒子由出口倒流入系統。

Experimental Procedure

實驗過程包含了兩個步驟，第一個步驟是檢查整個系統是否 leaking 第二個步驟則是測量 H. P. C. G. 的 P. C. 和探討 particle 可能產生原因及如何減少 P. C. 的方法。

一、cleaning and leaking test

在做實驗以前，先把 expansion chamber 和 orifice plate 澈底清洗乾淨，此實驗是用 ultrasonic bath 來清洗 orifice plate 同時用顯微鏡檢視其是否乾淨，孔口沒有被阻塞。

Isokinetic probe 亦清洗乾淨，必須注意的是 probe 必須和 gas stream 同一方向，經過了這些清洗步驟，就可以開始 leaking test。

洩漏測試程序：(見圖一)

- ①先把閥 2、3 和 4 關掉。
- ②打開壓力調節器，將釋放出氣體壓力控制在 250 psig，再將 Nitrogen Gas 輸入膨脹槽若使用 0.0254 公分的 orifice，大約需要一個小時才能將整個 chamber 充滿氣體。

③經過一個小時，關掉閥 1，檢視減壓閥看壓力是否下降，若下降則表示尚未充滿，再打開閥 1，繼續將 Nitrogen Gas 填入 chamber，直到 pressure readout 顯示壓力不再

下降為止。

④用肥皂水檢查每一處接縫，看是否 leak，若 leaking 則有氣泡產生。

⑤等候30分鐘至一個小時，若壓力不再發生變化則表示整個系統並無漏氣現象發生。

經過洩漏測試，若整個系統正常，則打開閥 3，讓氮氣慢慢放出，當壓力降到接近大氣壓力時，約 15 psig，則將閥 3 關掉，此時整個系統再度完全封閉。打開閥 2，打開 CNC，抽取膨脹槽內的氣體，同時電腦印出一定時間的 P. C. readout 亦應該降為零。用此種方法亦可檢驗此系統是否洩漏，因為若有 leak 現象，則 P. C. 不會降至零。

二、實際測試

當確定整個系統一切良好時，關掉閥 2，打開預備測試的 H. P. C. G. 再打開閥 3，等系統內氣體壓力大於大氣壓力時，再打開閥 2，CNC 3760 開始做實驗。尚未使用過的 High Pressure Gas Cylinder 壓力應接近於 2500 psig，利用電腦程式控制一定的收集氣體時間，每到一定時間，就會印出來一定容積的粒子數目，這時就要由 pressure readout 紀錄當時壓力。在十分高的壓力時，氣體流速很快，壓力下降率亦很快，但當壓力 (cylinder) 降低時，氣體流速就變慢，壓力下降率亦變得緩慢。所以實驗剛開始時，壓力下降得很快，以後就變得緩慢了。

實驗結果

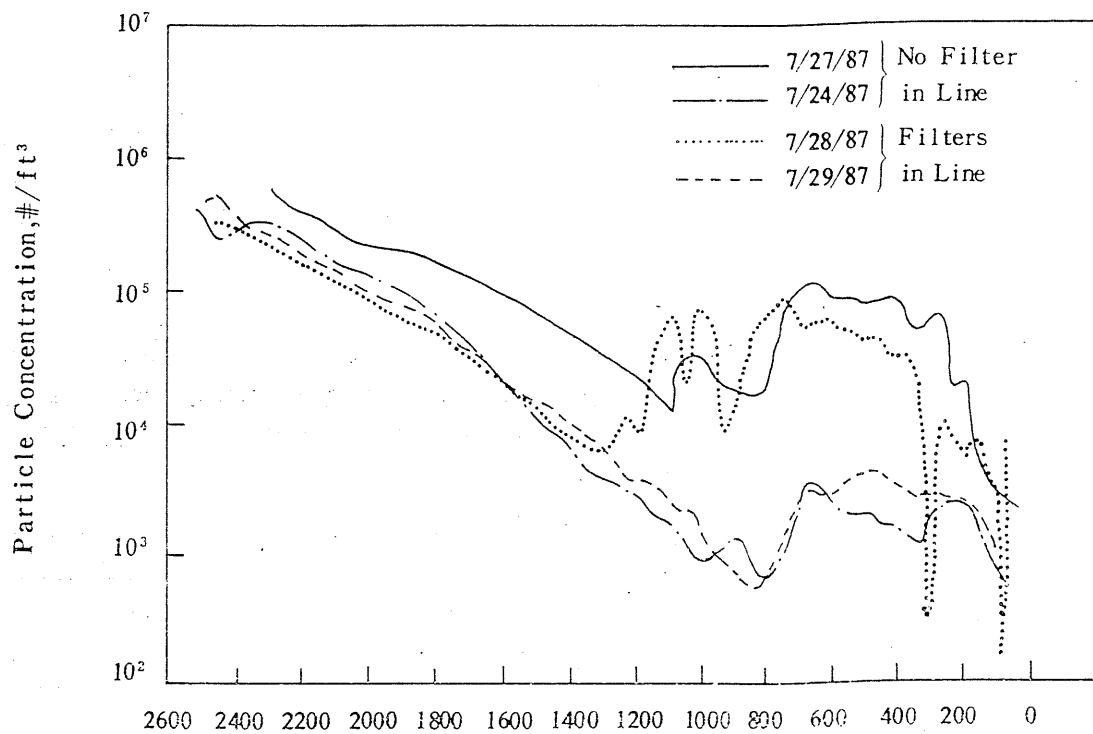
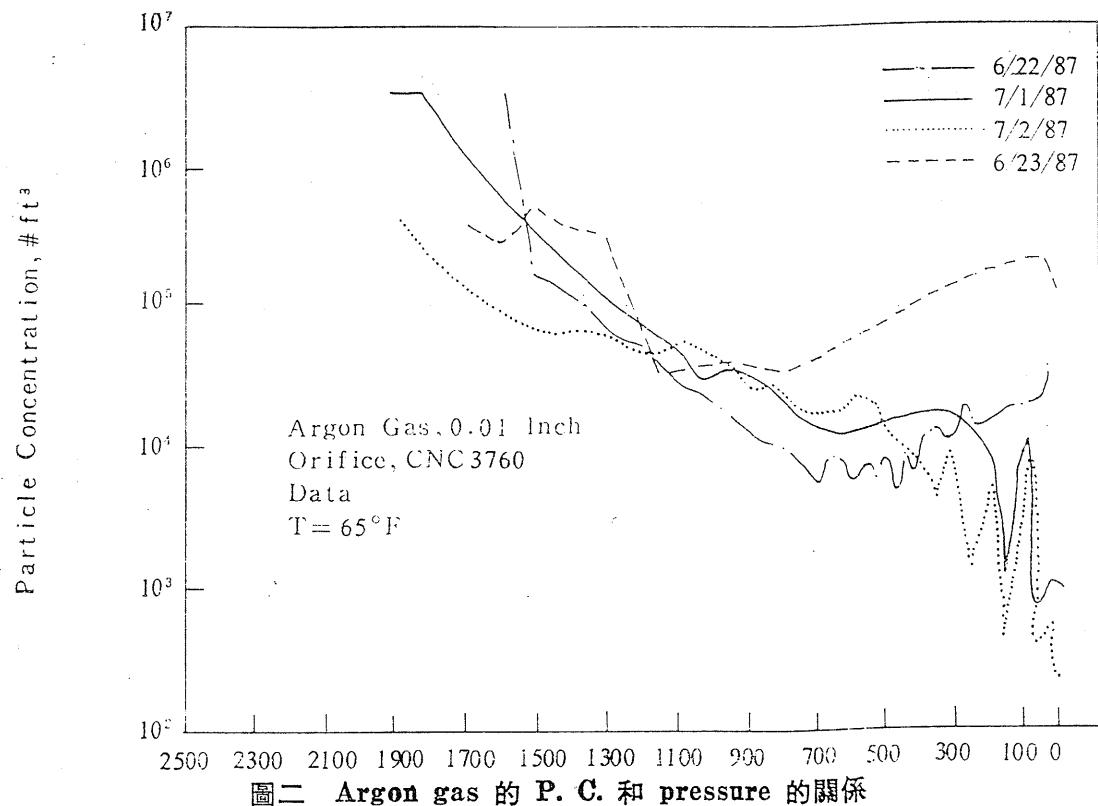
一、High Pressure background tests

圖 2 顯示氬氣瓶的 P. C. 和壓力的關係，從此實驗可以看出 P. C. 是隨著壓力下降而下降，但在某些壓力範圍則有較高的 P. C.，在 100 psig 時仍有相當高的 P. C. 如果 type B 和 type C filters 正常時，則不應有此現象發生。圖 3 是用氮氣做實驗，比較氮氣經過 filters 和未經過 filters 的 P. C. 和壓力關係，結果發現有沒有 filters，對 H. P. C. G. 的 P. C. 影響並不是很大，即仍得到相當高的 P. C.

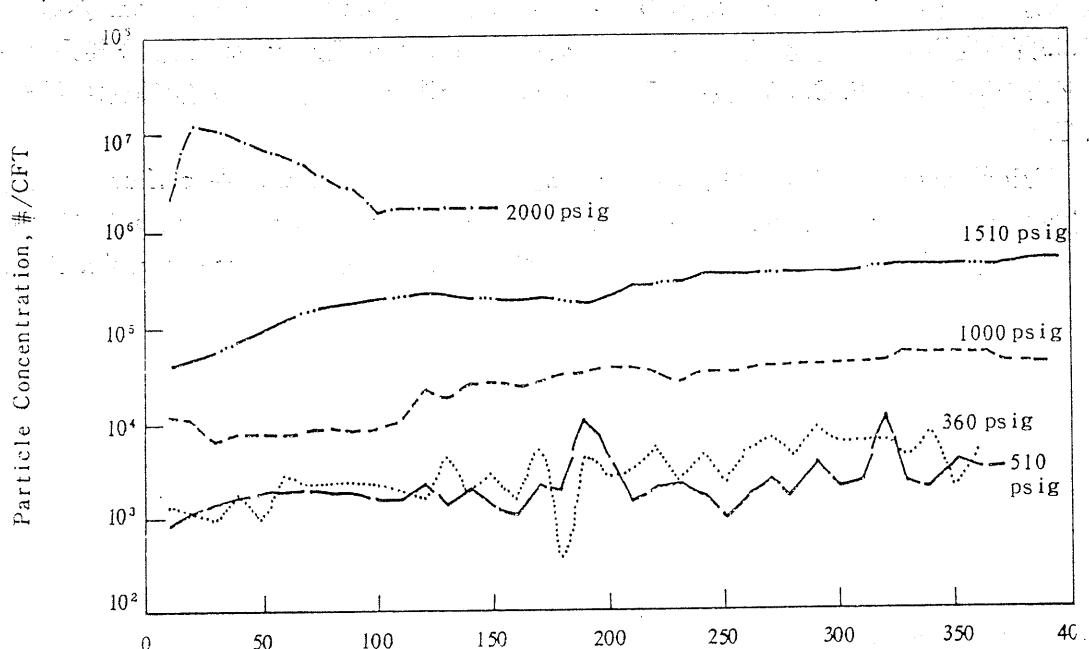
當然有可能是 Type B 和 Type C filters 在高壓力時收集效率就變得很低，曾和製造 filter 的廠商討論過，他們並未過在高壓時 filter collecting efficiency test，但他們認為可能性不大，因此不易證明是否 filter efficiency 的原因，才得到如此高 P. C. 因當在低壓力時，從此實驗中仍得到相當高的 P. C.。

假設 High pressure 的 type B 和 type C filter 操作正常，有可能是採樣系統，本來就有粒子附在內部表面，當高壓氣體經過時，由於機械應力會使金屬管的內部表面伸張，而使原來附於內部表面的粒子再進入氣流，才會造成在高壓時有如此高的 P. C.。

如果這個假設是真，則若能維持高壓一段時間，則附於內部表面的粒子會隨著時間而減少，則所測量的 P. C.，亦應隨時間而減少。為了要證明這個假設，把五個尚未使用過的 H. P. G. C. 連在一起，同時打開，用 pressure regulator 來控制壓力，如此就可長時間保



持一定壓力。圖 4 顯示了在五種不同壓力下，P. C. 和 pressure 的關係。此實驗結果顯示在非常高的壓力時，有很高的 P. C. 但在低於 500 psig 時，P. C. 並不和壓力成正比，同時此實驗亦推翻了原先假設，即 P. C. 在一定壓力下並不隨時間而減少。反而趨向於一定的 P. C.，顯然附在 sampling system 內部表面的 particle retrain into gas stream 造成高的 P. C. 並不是事實。



圖四 Nitrogen gas 的 P. C. 在不同操作壓力下和時間的關係

二、經過氣體膨脹後所產生的冷卻效應 (Joule Thompson Effect)

另有一種可能解釋為何在高壓時會產生如此高的 P. C. 的假設，就是在做氮氣和氬氣試驗時，發現高壓氣體經過 orifice，降到大氣壓力，會造成 orifice plate 附近溫度急劇下降，此實驗觀察到從 2000 Psig 降到大氣壓力時溫度從 70°F 變成 43°F，降了華氏 27 度。因此若 cylinder gas 內有水氣存在，則有可能經過冷卻效應，使水氣凝聚成水分子，體積大到足以被 CNC 測量到。

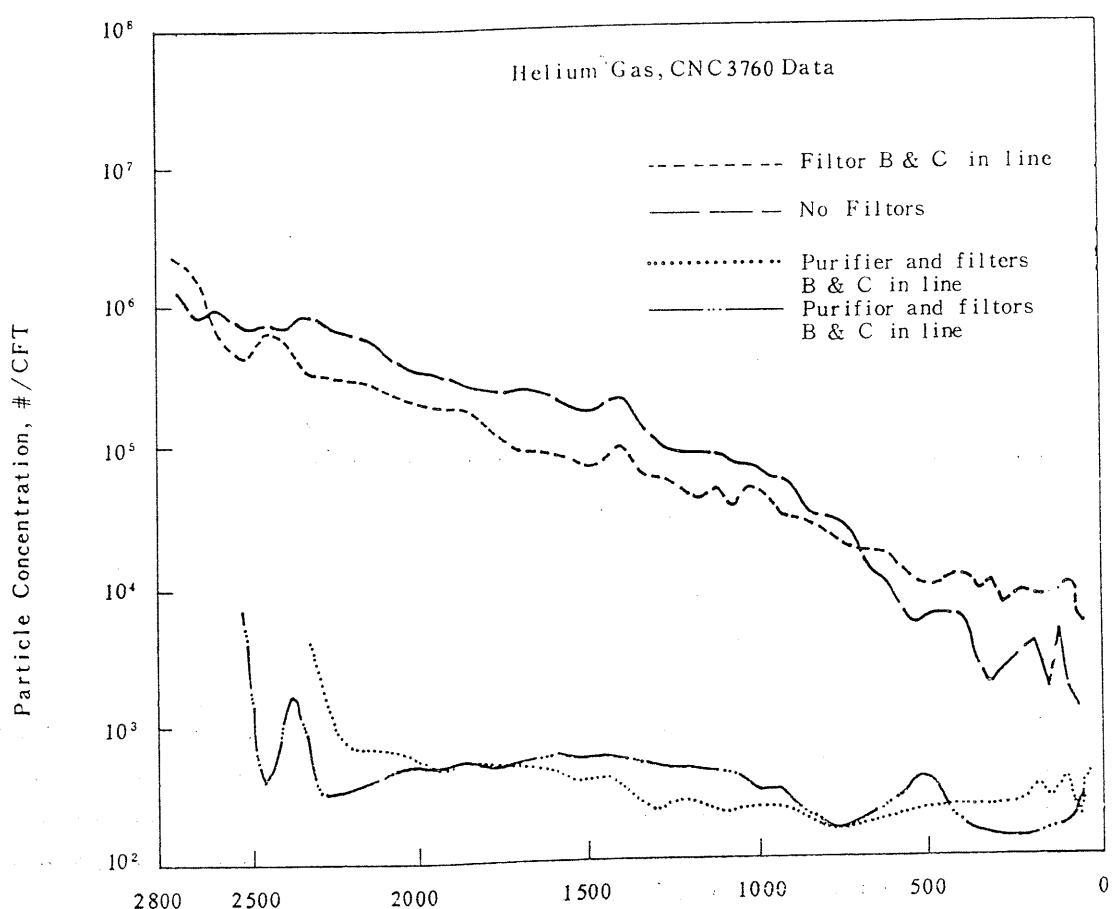
當高壓氣體經過 orifice 時，由於氣體擴散，造成膨脹槽溫度降低，同時在氣瓶內部，亦由於壓力逐漸減少，使氣瓶內部氣體迅速擴散，亦造成氣瓶內部溫度下降，因此氣瓶內部的水氣亦凝結，而逸出的氣體溫度亦顯著降低。因此在 orifice plate 附近溫度降低是由以下兩種因素構成①在 orifice psig 附近，由於 isotropic expansion 造成溫度下降②在氣瓶內部，由於 isotropic cooling 亦使逸出氣體溫度下降。

由於以上兩種冷卻淨效應，使原來存在於 cylinder gas 的水氣，由於冷卻效應，在 orifice plate 下端形成凝結性成長 (condensational growth)，產生了較大顆粒的水分子

，但是對某些氣體，氣體擴散反而會形成溫度上升。這種決定氣體經過擴散後，會增加或減少氣體溫度的 parameter，叫做 Joule-Thompson coefficient 對氮氣和氬氣，這個參數是正值，表示溫度下降。但對氦氣來說，這個參數是負值，表示氣體擴散後，氣體溫度會上升。實驗證實若用氦氣做試驗，溫度上升了約華氏 5 度。

如果我們用氦氣做實驗，則應該不會產生水氣經過 condensational growth 形成大水粒子現象才是。首先用氦氣做系統洩漏，同時也驅除其它氣體出此實驗 system 然後使用 99.99% 純度的氦氣重覆此實驗，圖 5 顯示經過 filters 和未經過 filters 的實驗結果，在高壓力仍得到高的 P. C.，同時在低壓力時，P. C. 仍是十分的高，所以並不是水氣構成的 P. C.。

Friedlander, 1977 年在他的書中指出，hydrocarbon impurities 在 orifice 下端因為過飽和，會有 molecular cluster formation，再轉變成 particle formation，而且壓力愈大，形成粒子的頻率就變大，particle size 也愈大，從先前分析 particle sample, Argon

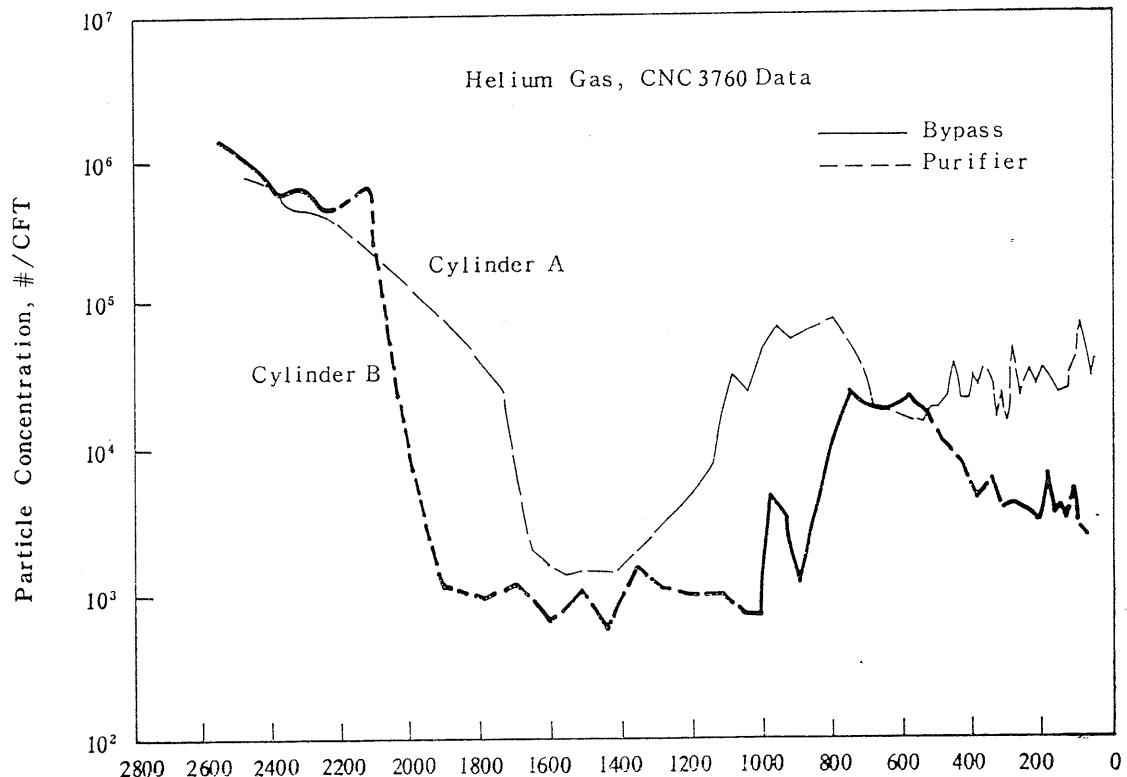


圖五 Helium gas 的 P. C. 在各種不同的條件下，和 pressure 的關係

cylinder gas 內含有 Fe, Si, Cu, Cr, Na, Al, Ca, Zn 和 Pb, 所以在 High pressure gas cylinder 內不可避免的含有 organic vapor, 同時實驗結果也一再說明在愈高壓力, 就得到愈高的 P. C., 因此是不是可能由於 organic vapor 造成那麼高的 P. C. 呢?

為了要證實這個假設, 把一個 purifier 放在 High Pressure regulator 和閥 1 之間, 這個 purifier 可以用來清除氣體中的 organic vapor 用氮氣重覆此實驗, 讓 gas 經過 purifier 再進入 orifice, 圖 5 顯示 P. C. 大為降低, 約減少了千分之一。

進一步要證實 purifier 確實清除了 test gas 可經過 purifier, 也可不經過 purifier, 用閥來控制 test gas 流向, 因為不同的 High pressure cylinder gas 可能會有不同的 particle concentration 因此若用一個 H. P. C. G. 做實驗, 數據也較可靠些。圖 6 顯示了這個實驗結果, 使用一筒新的氮氣, 起始壓力為 2500 psig, 先不使氣體經過 purifier, 紀錄 P. C. 過了數分鐘後使氣體轉向, 經過 purifier, 這樣順序重覆幾次, 也重覆了一次這實驗, 發現若 test gas 經過 purifier, 則 P. C. 就大為降低, 若不經過purifier, 則 P. C. 又逐漸增加, 由此可以證明 H. P. C. G. 內的 organic vapor 是造成粒子的原因。



圖六 Helium gas 的 P. C. 在經過 purifier 和未經過 purifier 對 pressure 的關係

結論

這個實驗是設計用來測量 H. P. C. G. 的 P. C. 同時也找尋減少 P. C. 的方法。實驗結果也許可以說明一般商用的 High pressure filter 在高壓時， efficiency 並不是很好， H. P. C. G. 內的 organic vapor 是形成大量粒子的主因，若使用 purifier 預先清除掉 organic vapor，就可使粒子大量減少。

REFERENCE

Friedlander, S. K., "Smoke, Dust, and Haze", John Wiley and Sons, New York, 1977.

H.P.C.G.: High Pressure Cylinder Gases

P.C.: Particle Concentration

GPC: Gas to Particle Corversion

CFT: Cubic feet