(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월03일
(11) 등록번호 10-0809149
(24) 등록일자 2008년02월25일

(51) Int. Cl.
G01N 27/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7008247
(22) 출원일자 2003년06월19일
심사청구일자 2006년08월02일
번역문제출일자 2003년06월19일
(65) 공개번호 10-2003-0072567
(43) 공개일자 2003년09월15일
(86) 국제출원번호 PCT/IT2001/000629
국제출원일자 2001년12월12일
(87) 국제공개번호 WO 2002/52255
국제공개일자 2002년07월04일
(30) 우선권주장
MI00A002830 2000년12월22일 이탈리아(IT)
(56) 선행기술조사문헌
EP1154268 A
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
사에스 게터스 에스.페.아.
이탈리아 아이-20020(밀라노)라이나떼 비알레 이 딸리아 77
(72) 발명자
푸스터라, 루카
이탈리아 아이-20129 밀라노 비아 아르치메데 42
수치, 마르코
이탈리아 아이-20131 밀라노 비아 로 모나코 9
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남상선

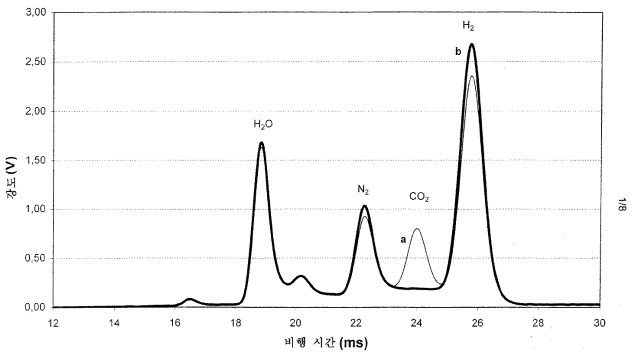
심사관 : 민정임

(54) 이온 유동 분광분석법에 의한 질소, 수소 및 산소에서의불순물 농도 측정방법

(57) 요 약

이온 유동 분광분석기에 의한 질소, 수소 및 산소에 함유된 불순물의 정량적인 분석에 대한 방법이 기술되어 있는데, 이온 유동 분광분석기의 분리구역에서 반대 흐름 가스로서 아르곤, 또는 불순물을 함유하지 않고 불석될 가스와 아르곤을 포함하는 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 한다.

대표도



(72) 발명자

본누치, 안토니오

이탈리아 아이-20151 밀라노 비아 안토니오 세쵸브 21

스티맥, 로버트

미국 33418 플로리다 팜 비치 가든스 섀디 레이크스 써클 10 58

특허청구의 범위

청구항 1

이온 유동 분광분석법(Ion Mobility Spectrometry)에 의해 질소, 수소 및 산소에서의 불순물 농도를 측정하기 위한 방법으로서,

이온 유동 분광분석기(Ion Mobility Spectrometer)의 분리구역(separation zone)의 대향류(counterflow) 가스로서 순수 아르곤 또는 분석중인 샘플(sample)의 캐리어(carrier)인 가스와 아르곤의 혼합물을 사용하는 단계를 포함하며, 상기 혼합물은 불순물을 함유하지 않고 아르곤/질소 혼합물의 경우 체적당 80% 이상의 아르곤을 함유하고, 또는 아르곤/수소의 혼합물의 경우 체적당 50% 이상의 아르곤을 함유하고, 그리고 아르곤/산소 혼합물의 경우에 체적당 50% 이상의 아르곤을 함유하며,

상기 분석중인 샘플에 따라 달라지는, 상기 샘플의 유량과 상기 대향류 가스의 유량 사이의 비율은;

질소 분석의 경우 5 이상이며,

수소 분석의 경우 10 이상이며,

산소 분석의 경우 0.3 내지 1.5 또는 6 내지 10 사이 둘 중의 하나인

불순물 농도 측정방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

분석될 가스는 수소이고, 상기 수소의 유량과 상기 대향류 가스의 유량 사이의 비율은 15 내지 25인

불순물 농도 측정방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

분석될 가스는 질소이고, 상기 질소의 유량과 상기 대향류 가스의 유량 사이의 비율은 5 내지 10인

불순물 농도 측정방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

분석될 가스는 산소이고, 상기 산소의 유량과 상기 대향류 가스의 유량 사이의 비율은 0.5 내지 8인

불순물 농도 측정방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 이온 유동 분광분석법에 의해 질소, 수소 및 산소에서의 불순물의 농도를 측정하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 질소, 수소 및 산소는 집적회로 업계에서 반응매개체로서 또는 실제 반응물로서 사용되는 가스들이다. 알려진 바와 같이, 이런 디바이스들의 생산에서 반응물의 순도는 매우 중요하며; 사실상, 반응물이나 반응환경에서 존재할 가능성이 있는 오염물질은 고체상태 디바이스에 삽입될 수 있고, 그래서 디바이스들의 전기적 특성을 변화시키고 불량품을 야기할 수 있다. 생산에 사용되는 가스들의 순도에 대한 요구 사양은 제조업체별로, 그리고 가스가 사용되는 특정 공정에 따라 다를 수 있다. 일반적으로, 가스는 불순물 함유량이 10 ppb(parts per billion)보다 높지 않을 때 생산에 사용될 수 있다고 여겨지는데; 바람직하게는, 불순물 함유량이 1ppb보다 낮아야 한다. 결론적으로, 가스에서의 불순물의 매우 낮은 농도를 정밀하고 재현할 수 있는 방식으로 측정하는 것은 중요하다.

<3> 상기의 목적을 위해 사용되는 기술이 약어 IMS로 업계에서 알려진 이온 유동 분광분석측정법인데; 또한 같은 약어가 상기 기술을 수행하는 기기에 대해, "이온 유동 분광분석기(Ion Mobility Spectrometer)"를 가리키는 경우에, 사용될 수 있다. 이 기술은, 상기 기기의 제한된 크기와 가격에 비해, 매우 높은 감도를 가져 관심을 불러일으켰는데; 적절한 조건에서 작동함으로써 피코그램(pg, 즉 10^{-12}그램)의 단위의 양으로, 또는 1조당 입자의(ppt, 10^{12} 샘플가스 분자마다 분석될 물질 한 분자에 해당하는) 단위의 농도로 기체 매체에 있는 가스 또는 기체상태의 종들(species)을 구별하는 것이 가능하다. IMS 기기 및 기기가 사용되는 분석법들이, 예를 들어, PCP Inc라는 미국 회사의 명의의 미국특허 제 5,457,316호 및 제 5,955,886호와 본 출원인 명의의 미국 특허 제 6,229,143호에 기술되어 있다.

<4> IMS 기기는 반응구역(reaction zone), 분리구역(separation zone) 및 대전 된 입자의 수집기(collector)로 본질적으로 구성된다.

<5> 캐리어(carrier) 가스내의 분석될 가스나 증기를 포함하는 샘플의 이온화가 상기 반응구역에서 일어나고, 이는 일반적으로 ^{63}Ni에서 방출된 베타(beta) 방사선에 의해 행해진다. 상기 이온화는 주로 소위 "반응물(reagent) 이온"의 형태를 가진 캐리어 가스에서 일어나고, 반응물 이온의 전하가 전자 또는 양자 친화력이나 이온화 포텐셜에 따라 존재하는 화학 종에 분포된다.

<6> 상기 반응구역은, 적당한 포텐셜이 유지될 때 반응구역에서 생산된 이온이 분리구역으로 들어가는 것을 막아주는, 그리드(grid)에 의해 분리구역과 나누어진다. 상기 그리드 포텐셜이 제거되어 이온이 분리구역으로 들어가는 순간이, 분석의 "타임 제로(time zero)"이다.

<7> 상기 분리구역은 이온이 반응구역으로부터 수집기로 캐리어되도록 전계를 생성하는 일련의 전극을 포함한다. 대기압이 유지되는 상기 구역에서, 이온 운동의 방향에 대해 상반되는 방향의 가스 흐름이 나타난다. "드리프트(drift) 가스"로서 본 기술분야에서 정의된, 상기 반대 흐름 가스는 보통 불순물 함유량이 결정되어야 할 가스에 대응하는 매우 순수한 가스이다; 예를 들어 질소에서의 불순물 함유량을 결정하기 위한 IMS 분석에서, 드리프트 가스는 보통 순수한 질소이다. 이온의 운동속도는 가스 매개체내의 같은 이온들의 단면적과 전계에 의존하고, 다른 이온은 분리구역을 가로질러 입자 수집기에 도달하는데에 다른 시간이 걸린다. "타임 제로"에서 입자 수집기에 도달하는 시간까지의 경과 시간은 "비행 시간(time of flight)"로 불린다. 상기 수집기는 신호처리 시스템에 연결되고, 이 시스템은 감지된 전류 값을 최종 그래프에서 시간의 함수로 전환시키며, 상기 최종 그래프에는 비행시간의 함수로서 다양한 이온들에 상응하는 피도시되며; 이 시간을 결정하고, 시험 조건을 알게 됨으로부터 분석의 대상인 물질의 존재 여부를 결정할 수 있게 되고, 반면에 적당한 계산 알고리즘으로 계산된 피크면적으로부터 대응하는 화학 종의 농도를 계산할 수 있게 된다.

<8> 개념상의 단순성에도 불구하고, 본 기술의 응용은 분석 결과의 해석에서 몇 가지 문제점을 내포하고 있다. 이는 먼저 다양하게 존재하는 화학 종 사이에서 순수 전하 분포는 다양한 인자들에 따른 평형의 결과이며, 즉 하나의 불순물에 대응하는 피크는 다른 불순물의 존재에 따라 강도가 변화거나, 심지어 없어질 수 있는 결과라는, 사실에 기인한다. G.A.Eiceman 과 Z.Karpas에 의해 쓰여지고 CRC Press에 의해 1994년에 출판된 "이온 이동도 분석법"이라는 책이 본 기술의 기초인 (다소 복잡한) 전하 운반 원리를 설명하기 위해 참조 될 수 있다. 나아가, 가스의 화학적 조성이 일정하게 유지된다면, 분석 결과는 분리구역에 인가된 전계, 분석될 가스의 유량 및 드리프트 가스의 유량과 같은, 분석 파라미터들에 의존하게 된다.

<9> 이런 현상의 결과로서, IMS 분석으로부터 나오는 그래프의 모양은 분석 조건들에 크게 의존한다. 분석 결과를 해석하기 위해 사용되는 계산 알고리즘은 전체 그래프의 디컨볼루션(deconvolution) 및 모든 피크 면적의 비교 측정에 기초를 두고 있다. 가장 좋은 결과는 존재하는 각각의 이온종이 그래프에서 별개의 피크를 야기할 때 얻어진다. 상기 분석은, 단일 피크들이 중첩된 몇 개의 피크를 야기하여, 제한된 숫자의 다른 화학 종들의 비행시간이 유사할 때에도, 더 큰 어려움은 있지만, 여전히 가능하며; 이런 경우에는 분석에 에러(error)를 유발할 위험성은 어쨌든 있지만, 얼마만큼의 피크면적이 다른 종들 사이에서 공유되는지에 대해 추측을 하는 것이 필요하다. 마지막으로, 상기 IMS 분석은(또한 정성적인 분석조차도) 다른 화학 종들에 대응하는 피크들 사이에 대규모 중첩이 발생할 때는 불가능하다.

<10> 다룰 현상의 복잡성 때문에, IMS 기술을 사용하는 표준 방법은 없고, 분석중인 가스에서 존재할 수 있는 다른 화학 종들에 대응하는 모든 피크들을 잘 분리하기 위한 조건들을 정의하기 위해서 각각의 분석이 개별적으로 연구되어야 한다.

발명의 상세한 설명

<11> 본 발명의 목적은 이온 이동도 분석법에 의해 질소, 수소 및 산소에서의 불순물의 농도를 측정하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

<12> 상기 목적은 본 발명에 의한 방법에 따라 얻어지는데, 이 방법은 이온 이동도 분석기의 분리구역 내에 대향류(counterflow) 가스로서 순수 아르곤 또는 아르곤 및 분석중인 가스의 불순물을 포함하지 않는, 혼합물을 사용하고, 상기 혼합물은 아르곤/수소 혼합물의 경우 체적당 적어도 80% 이상의 아르곤을 함유하고, 아르곤/수소 또는 아르곤/산소 혼합물의 경우 체적당 적어도 50% 이상의 아르곤을 함유하는 것을 특징으로 한다.

<13> 특히, 본 발명에 따른 방법을 사용함에 있어, 가장 좋은 결과는 아르곤의(또는 아르곤이 풍부한 혼합물의) 유량과 분석중인 가스의 유량 사이의 비율로서 분석중인 가스의 성질에 따라 변화하는 비율을 사용하여 얻어진다.

<14> 본 발명은 도 1 내지 도 8을 참조하여 다음에 기술될 것이고, 상기 도면들은 본 발명의 절차에 따라 수행된 IMS 분석의 결과 및 본 발명에 따르지 않는 조건에서 수행된 비교 분석의 결과를 보여준다.

<15> IMS 분석을 수행하는 표준 방식은, 드리프트 가스로서, 불순물 함유량을 결정할 샘플 내의 메인(main) 가스와 같은 종류의 (분명히 순수한) 가스의 사용을 요구한다.

<16> 반대로, 본 발명가들은, 질소, 수소 또는 산소가스에서의 불순물 분석의 경우에, 드리프트 가스로서 순수 아르곤, 또는 적당한 아르곤/질소, 아르곤/수소 또는 아르곤/산소 혼합물로 된 가스를 사용하면, 훌륭하고 재현가능한 결과를 가지는 정량적인 분석을 수행할 수 있다는 것을 발견하였는데; 상기 적당한 혼합물은 질소에서의 불순물 분석의 경우에는 체적당 적어도 80%의 아르곤이 함유되는 아르곤/질소 혼합물, 또는 수소 및 산소에서의 불순물 분석의 경우에는 체적당 적어도 50%의 아르곤이 함유되는 아르곤/ 수소 또는 아르곤/산소 혼합물인 것을 각각 발견하였다.

<17> 아르곤 또는 아르곤이 풍부한 혼합물을 사용하면 별개의 화학 종에 대응하는 피크가 분리되는 그래프가 얻어져서, 위에 기술된 바와 같이 신뢰할 수 있는 정량적 분석을 할 수 있도록 한다. 반대로, 드리프트 가스로서 결정할 불순물과 같은 종류의 가스를 사용하는 경우에는, 일반적으로 하나 또는 이상의 중첩된 피크를 가진 그래프가 얻어진다. 간략히 말하면, 본문의 나머지에서 드리프트 가스로서 아르곤 가스 단독으로 사용하는 것에 대해 언급할 것이고, 이는 또한 상기 정의된 아르곤이 풍부한 혼합물을 의미하게 될 것이다.

<18> 본 발명의 목적달성을 위해 불순물을 함유하는 가스의 유량 및 아르곤(드리프트 가스)의 유량 사이의 비율은 분석중인 가스의 화학적 성질에 따라 다르게 결정되는 것이 적절하다는 것이 또한 발견되었다. 특히, 상기 비율은 수소의 경우에는 적어도 10, 질소의 경우에는 적어도 5와 같고, 산소의 경우에는 0.3 내지 1.5사이 또는 6 내지 10 사이의 둘 중의 하나로 이루어지는 것이 바람직하다. 본 발명자들은, 수소와 질소의 경우에는, 드리프트 가스와 분석중인 가스의 상기 유량비에서 별개 피크들이 가장 잘 분리된다는 것을 발견하였다. 산소의 경우에는, 드리프트 가스와 분석중인 가스의 유량 사이의 1 보다 낮은 비율은 신호에서, 피크의 면적을 감소시키는 피크의 모양에서의 불규칙성 같은, "노이즈(noise)"를 야기하고(분석의 감도를 떨어뜨리면서), 같은 면적의 결정을 더 복잡하게 하고, 결과적으로 정량적인 분석에서 에러를 만들 수 있다.

<19> 다른 한편으로는, 아르곤의 유량과 분석될 가스의 유량 사이의 너무 높은 비율은 후자를 희석시키는 효과를 가지고, 이는 본 방법에서 감도를 감소시킬 위험성을 가진다.

<20> 상기 설명된 상반되는 요구 사이의 타협으로서, 아르곤의 유량과 분석중인 가스의 유량 사이의 비율은 상대적으로 낮은 값에 유지되는 것이 바람직하며; 상기 비율은 그래서 수소의 경우에는 15 내지 25 사이, 질소의 경우에는 5 내지 10 사이가 바람직하고 산소의 경우에는 약 0.5 또는 약 8이 바람직하다.

<21> 본 발명은 다음 실시예들에 의해 더 자세히 설명될 것이다. 상기 실시예들은, 본 발명의 조건에서 작동함으로써, 본 발명에 따르지 않는 조건에서 얻어진 그래프에 대해 IMS분석에 의해 더 좋은 피크의 분리를 가지는 그래프를 얻는 것이 어떻게 가능한지를 설명할 목적을 가지고 있는데; 위에서 논의된 것처럼, 분리된 피크를 가진 그래프가 더 신뢰할 수 있는 분석 결과를 야기하는 것으로 더 쉽게 이해될 수 있을 것이다. 본 시험을 위해, 적당한 혼합물은 베이스(base) 가스에 선택된 불순물을 부가함으로써 준비되는데; 특히, 수소에는 이산화탄소(CO_2)가, 질소에는 산소가 그리고 산소에는 물이 부가된다.

<22> 상기 시험 결과는 그래프로 기록되는데, 밀리 초(ms) 단위로 측정된 대응하는 이온의 비행 시간의 함수로서 피크들을 보여주며; 상기 피크들은 별개 이온들의 농도에 대응하는 면적을 가지고 있다. 이런 이온들은 일반적으로 복잡한 화학 종이고, 그것은 하나, 둘 또는 이상의 이온화된 가스 분자들을 포함할 수 있으며, 아마도 캐리어 가스의 하나 또는 이상의 분자와 결합되는데(이 현상은 또한 업계에서 "클러스터링(clustering)"으로 언급된다); 단순히 말하면, 도면에서의 메인 피크들은 대응하는 실제 이온식 대신에 그들이 속하는 화학 종의 분자식으로 인정된다. 상기 피크 강도는 볼트(V)단위로 주어지는데; 수집기에 의해 직접적으로 측정된 전류(단위시간에서 수집기에 충돌한 이온들의 수)를 세로축 상의 그래프에 기록된 볼트 값으로 전환하는 것이 전자기기에 의해 수행된다. 샘플의 이온화는 Ni^{63}의 방사성 소오스(source)에 의해 수행된다. 사용되는 기기의 분리구역은 8cm 길이인데; 모든 시험에서 상기 분리구역에서의 전계는 128V/cm이다.

실 시 예

<31> **실시예 1**

<32> 두 개의 IMS 분석이 수소 샘플에 대해 수행된다.

<33> 제1시험은 본 발명의 방법의 바람직한 실시예에 따라 80℃에서, 드리프트 가스로서 아르곤을 사용하고 아르곤의 유량과 수소 샘플의 유량 사이의 비율 16을 사용하여 수행된다. 상기 시험에서 샘플 가스로서 사용되는 수소에, 질량 유량계에 기반을 둔 교정(calibration) 시스템에 의해, 5ppb의 질소와 10ppb의 이산화탄소가 의도적인 불순물로서 추가되는데; 이 샘플은 수 ppb의 물을 더 함유할 수도 있고, 이는 실제적으로 제거할 수 없는 베이스를 나타낸다. 상기 시험의 결과는 도 1의 그래프에 곡선 a로서(도면에서 가는 선) 기록되어 있다. 비교로서, 상기 도면에는 또한 수소 샘플에 이산화탄소가 부가되지 않은 것을 제외하고는 같은 조건에서 수행된 제2 시험의 결과가 기록되어 있다(곡선b, 도면에서 굵은 선).

<34> **실시예 2**

<35> 실시예 1의 시험들이 아르곤의 유량과 수소 샘플의 유량 사이의 비율 8을 사용하여 반복된다. 10ppb의 이산화탄소를 함유하는 수소의 분석의 결과가 도 2의 그래프에서 곡선 c(가는 선)로 주어져 있고 반대로 이산화탄소가 부가되지 않은 수소에 대해 수행된 시험의 결과가 같은 도면에서 곡선d(굵은 선)로 주어져 있다.

<36> **실시예 3(비교)**

<37> 실시예 1의 시험들은 본 발명에 따른 조건과 다른 조건, 이를테면 드리프트 가스로서 순수 수소를 사용하여, 반복되는데; 드리프트 가스의 유량과 샘플가스의 유량의 비율은 12이다. 두 개의 시험이, 하나는 10ppb의 이산화탄소를 함유하는 수소를 가지고서 그리고 다른 하나는 이런 불순물이 추가되지 않은 수소를 가지고서, 수행되지만, 두 개의 분석결과는 도 3의 그래프에 기록된 하나의 곡선으로 완전히 중첩되어 있다.

<38> **실시예 4**

<39> 두 개의 IMS분석이 수소 샘플에 대해 수행된다.

<40> 제 1 시험은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 110℃에서, 드리프트 가스로서 아르곤 가스를 사용하고 아르곤의 유량과 질소 샘플의 유량 사이의 비율 5.7을 사용하여 수행된다. 상기 샘플 가스는 질소에 의도적인 불순물로서 15ppb의 산소를 추가하여, 실시예 1의 측정 시스템과 같은 것을 사용하여, 준비되는데; 이 경우에는 또한 샘플은 수십 ppb의 제거될 수 없는 물을 함유한다. 이 시험의 결과는 도 4의 그래프에서 곡선 e(가는 선)로서 기록되어 있다. 그리고 나서 상기 시험은 산소가 추가되지 않은 질소를 가지고 반복되고 그 결과는 같은 도면

에서 곡선 f(굵은 선)으로 주어져 있다.

<41> **실시예 5**

<42> 실시예 4의 시험은 아르곤의 유량과 질소의 유량 사이의 비율 1을 사용하여 반복된다. 산소가 추가된 질소를 사용한 시험의 결과도 5의 그래프에서 곡선 g(가는 선)로 기록되어 있고 반면에 산소가 추가되지 않고 수행된 시험의 결과는 같은 도면에서 곡선h(굵은 선)으로 주어져 있다.

<43> **실시예 6(비교)**

<44> 실시예 4의 시험은 본 발명에 따른 것과 다른 조건, 이를테면 드리프트 가스로서 순수 질소를 사용하여, 반복되는데; 드리프트 가스의 유량과 분석될 가스 샘플의 유량 사이의 비율은 2.5이다. 산소가 추가된 질소에 대한 시험의 결과는 도 6의 그래프에서 곡선 i(가는 선)으로 주어져 있고, 반면에 산소를 함유하지 않은 질소에 대해 수행된 시험의 결과는 같은 도면에서 곡선I(굵은 선)으로 주어져 있다.

<45> **실시예 7**

<46> IMS 분석이 산소 샘플에 대해 수행된다. 상기 시험은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 80℃에서, 드리프트 가스로서 아르곤을 사용하고 아르곤의 유량과 산소의 유량 사이의 비율 1을 사용하여 수행된다. 실시예 1의 측정 시스템에서 5ppb의 물이 산소에 추가된다. 시험결과는 도 7의 그래프에서 주어져 있다.

<47> **실시예 8(비교)**

<48> 실시예 7의 시험은 본 발명에 따른 것과 다른 조건, 이를테면 드리프트 가스로서 불순물을 포함하지 않는 산소 흐름을 사용하여 반복되는데; 드리프트 가스의 유량과 분석될 가스의 유량 사이의 비율은 1이다. 시험 결과는 도 8의 그래프에서 주어져 있다.

<49> 수소에서의 불순물의 분석 결과는 도 1 내지 도 3에 요약되어 있다. 다양한 도면에서의 비행 시간이 다른데, 이는 드리프트/샘플 유량비를 변화시킬 때, 또한 이온들의 클러스터링이 변화되는 결과로서 분리구역 내의 클러스터 이온들의 운동 속도들이 변화되기 때문이다.

<50> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 이를테면 드리프트 가스로서 아르곤을 사용하고 드리프트 가스의 유량과 샘플 가스의 유량 사이의 바람직한 범위의 비율을 사용하는, 분석 작업에 관한 것이다. 도 1에서 곡선 a는 이산화탄소와 질소를 함유하는 수소의 샘플에 관한 것이고, 반대로 곡선 b는 이산화탄소가 없는 같은 샘플의 분석에 관한 것이다. 이 두 곡선을 비교함으로써 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 수행된 분석이 잘 구별된, 각각을 쉽게 구별할 수 있는, 피크로서 별개의 불순물을 나타낼 수 있다는 것을 결정하는 것이 가능하고, (불순물의 농도와 상호 관련된) 곡선의 면적이 쉽게 결정될 수 있다.

<51> 도 2는 두 개의 곡선을 더 보여주는데, 여전히 본 발명에 따라(드리프트 가스로서 아르곤을 사용하여) 얻어지지만 덜 바람직한, 이를테면 드리프트의 유량과 샘플의 유량 사이의 비율이 10보다 낮은, 실시예에서 얻어진 것이다. 다시 말하면, 제 1 시험은 10ppb의 이산화탄소와 5ppm의 질소를 함유하는 수소를 가지고 수행되고, 제 2 시험은 이산화탄소가 없는 수소에 대해 수행된다. 이 두 가지 경우에서 얻어진 곡선으로부터(각각 c와 d) 질소만을 함유하는 샘플의 경우에 이 가스에 대한 피크의 모양이 도 1의 곡선에서보다 덜 분명하고 한가지 불순물, 이산화탄소를 추가함으로써 이산화탄소의 피크와 질소의 피크가 중첩된다는 것이 관찰되며; 이런 조건에서 분석을 수행하는 것도 역시 가능하나, 불순물 농도의 정량적인 계산과 피크의 해석에서 더 큰 어려움이 있다.

<52> 마지막으로, 도 3은 종래 기술의 표준 양식, 이를테면 드리프트 가스로서 수소를 사용하여 수행된, 분석에 관한 것이다. 쉽게 관찰되는 것처럼 이런 시험 방식은 본질적으로 단일 피크로 구성되는 스펙트럼(spectrum)을 야기하고, 이로부터 별개 화학 종의 존재를 인식하는 것은 불가능하므로; 명백히, 이런 조건에서는 다른 불순물의 정성적 및 정량적인 분석이 불가능하다.

<53> 또한 질소의 분석에서(도 4 내지 도 6), 드리프트 가스로서 아르곤을 사용함으로써 분리된 피크를 가진 스펙트럼을 얻을 수 있게 된다.

<54> 도 4는 본 발명의 바람직한, 이를테면 드리프트 가스의 유량과 샘플의 유량 사이의 비율이 5보다 더 높은, 실시예에 따라 수행된 분석에 관한 것이다. 곡선 e와 f는 의도적으로 추가된 불순물로서 산소를 함유한 질소 샘플과 산소를 함유하지 않은 샘플의 분석을 각각 보여주는데; 이 경우에 또한 수 ppb의 농도를 가진 제거할 수 없는 베이스로서 존재하는 물에 기인한 피크가 나타난다. 도시된 바와 같이, 곡선에서 불순물 산소에 대한 피크는 잘 구별되고 명확하게 되어 있고, 그래서 이 불순물의 농도를 쉽게 결정할 수 있게 한다.

<55> 도 5는 본 발명(아르곤 드리프트)에 따른 시험에 의해, 하지만 덜 바람직한 (드리프트의 유량과 샘플의 유량 사이의 비율이 5보다 낮은) 실시예에 의해, 수행된 분석을 설명하는데, 산소와 물의 피크가 중첩되어 있어서; 산소의 양을 결정하는 것은 여전히 가능하지만, 이 경우에는 물의 양에서 차이가 있다(물의 농도는 약 23ms에서의 피크 값으로부터 측정될 수 있다).

<56> 도 6의 곡선은 종래 기술의 방법, 이를테면 드리프트 가스로서 순수 질소를 사용하는, 시험에 의해 얻어진다. 각각 산소를 함유하는 질소 및 산소를 함유하지 않는 질소에 대한 곡선 i와 I는 거의 완전히 중첩되고 더 작은 수치의 피크를 나타내는데; 이런 조건에서 산소 피크 면적을 정확히 구하는 것은 불가능하여, 이 불순물의 분석은 사실상 불가능하다.

<57> 마지막으로, 도 7 과 도 8은 각각 본 발명 및 종래 기술에 따른 산소 샘플에서 물의 영향의 분석에 관한 것이다. 도 7에 기록된 (본 발명에 따라 드리프트 가스로서 아르곤을 사용한) 그래프는 두 개의 균형잡히고 좀 더 잘 분리된 피크를 보여주는데; 다른 한편으로는, 도 8의 (종래기술에 따라 드리프트 가스로서 산소를 사용한) 그래프는, 19 내지 23ms의 구역에서 그래프의 분해를 복잡하게 하는, 정량적인 분석에서 에러의 가능한 소오스인, 일련의 가짜 신호들을 보여준다.

도면의 간단한 설명

<23> 도 1은 실시예 1의 결과를 표시한다.

<24> 도 2는 실시예 2의 결과를 표시한다.

<25> 도 3은 실시예 3의 결과를 표시한다.

<26> 도 4는 실시예 4의 결과를 표시한다.

<27> 도 5는 실시예 5의 결과를 표시한다.

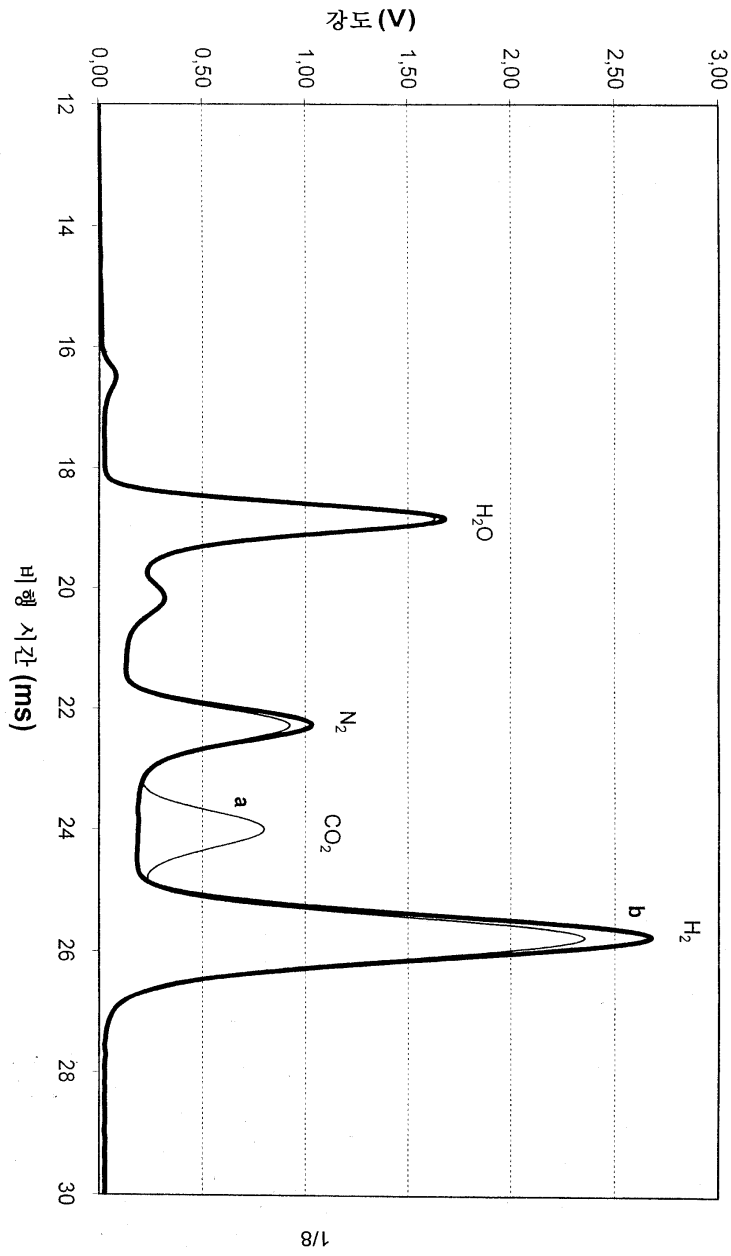
<28> 도 6은 실시예 6의 결과를 표시한다.

<29> 도 7은 실시예 7의 결과를 표시한다.

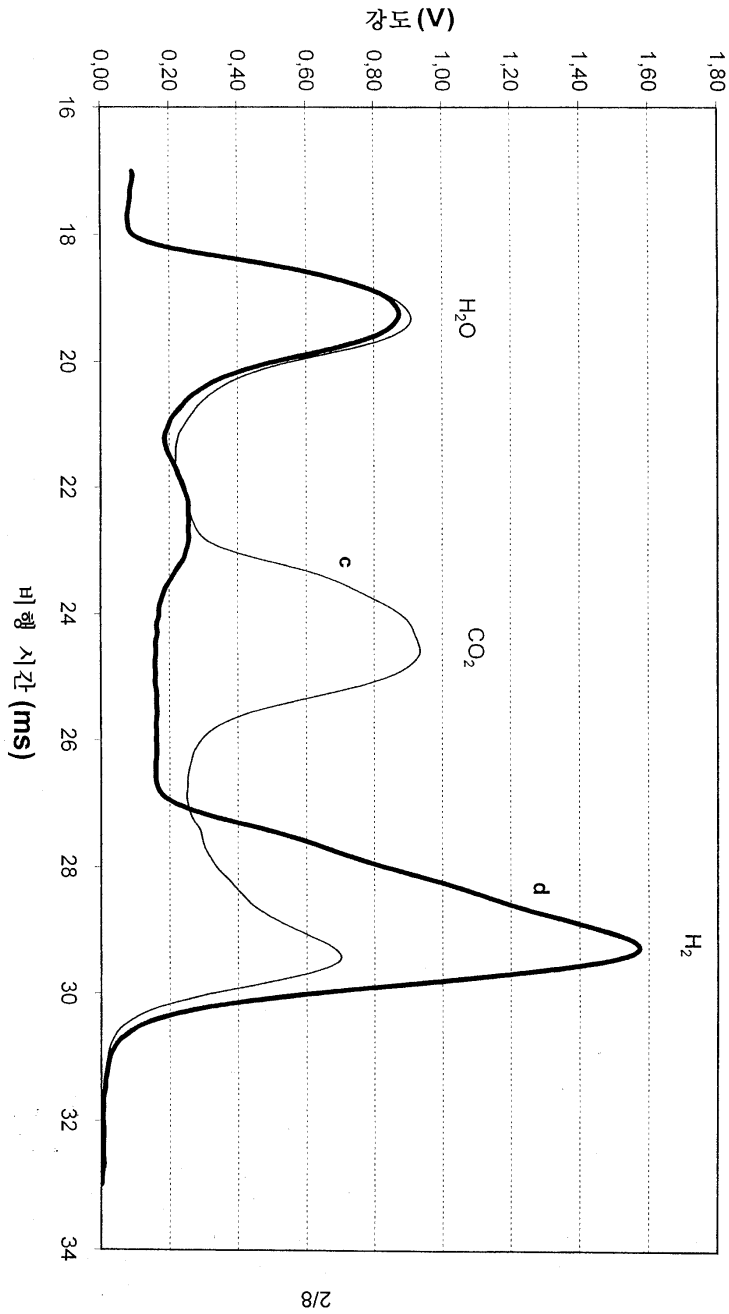
<30> 도 8은 실시예 8의 결과를 표시한다.

도면

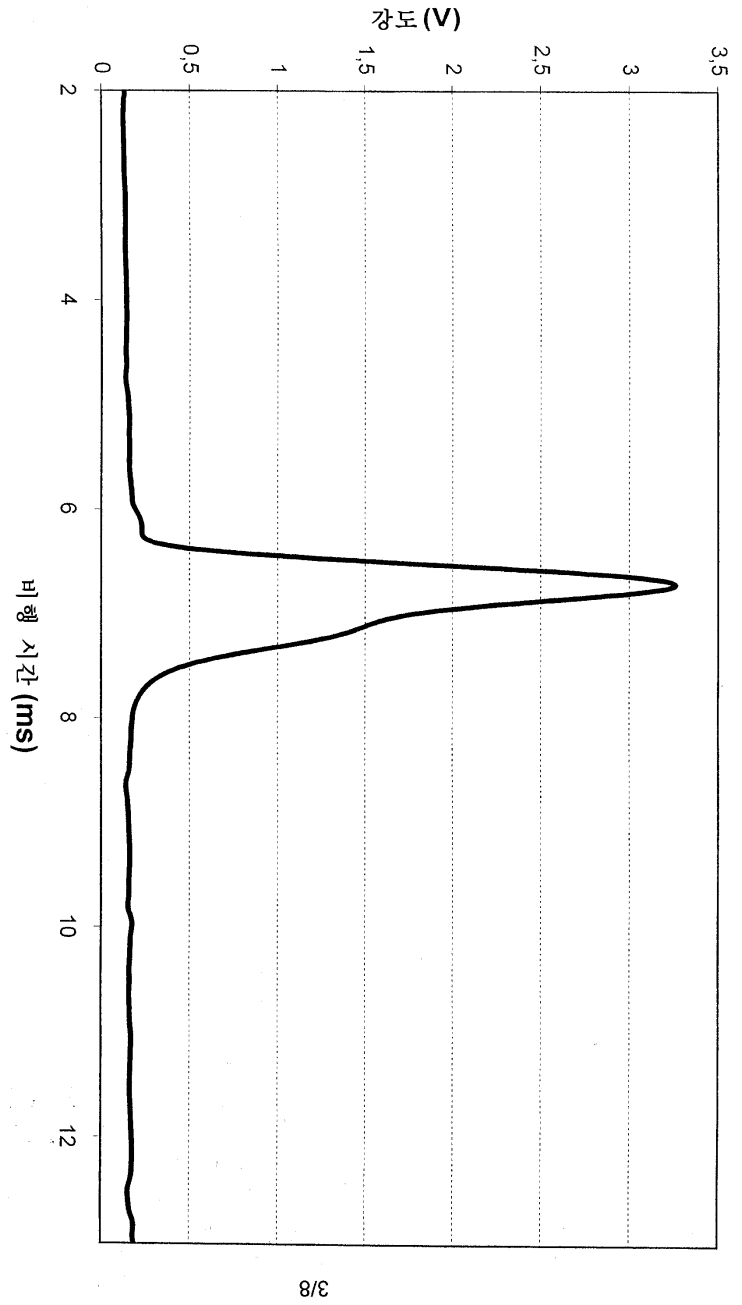
도면1


강도 (V)
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
비행 시간 (ms)
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
H_2O
N_2
CO_2
a
b
H_2

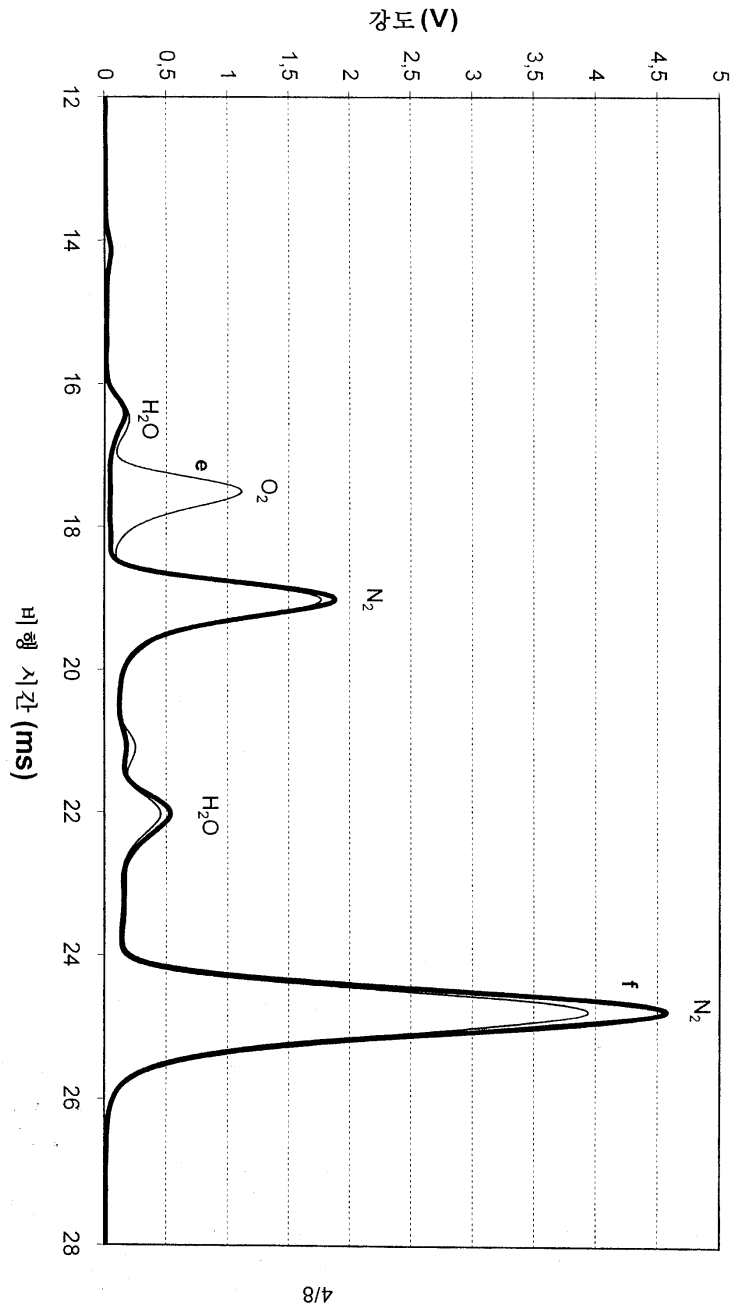
도면2


강도 (V)
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
1,20
1,40
1,60
1,80
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
비행 시간 (ms)
H2O
CO2
H2
c
d
2/8

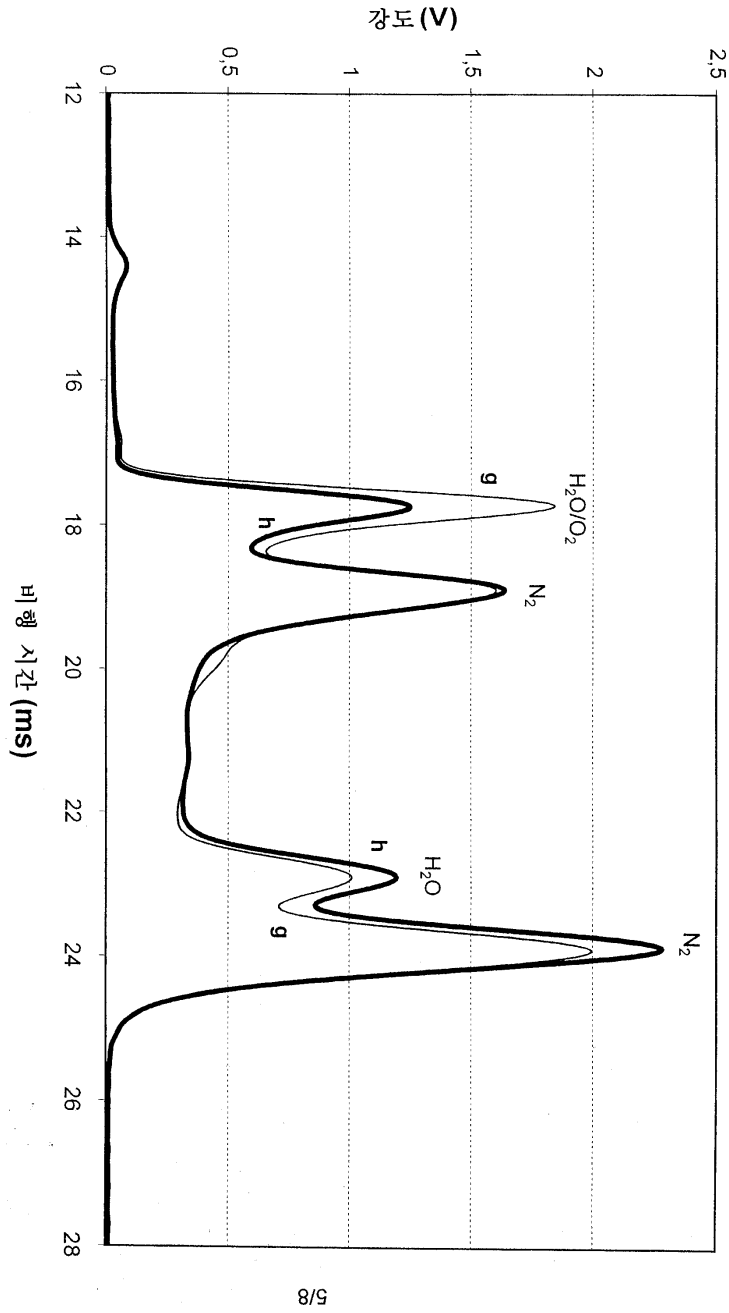
도면3



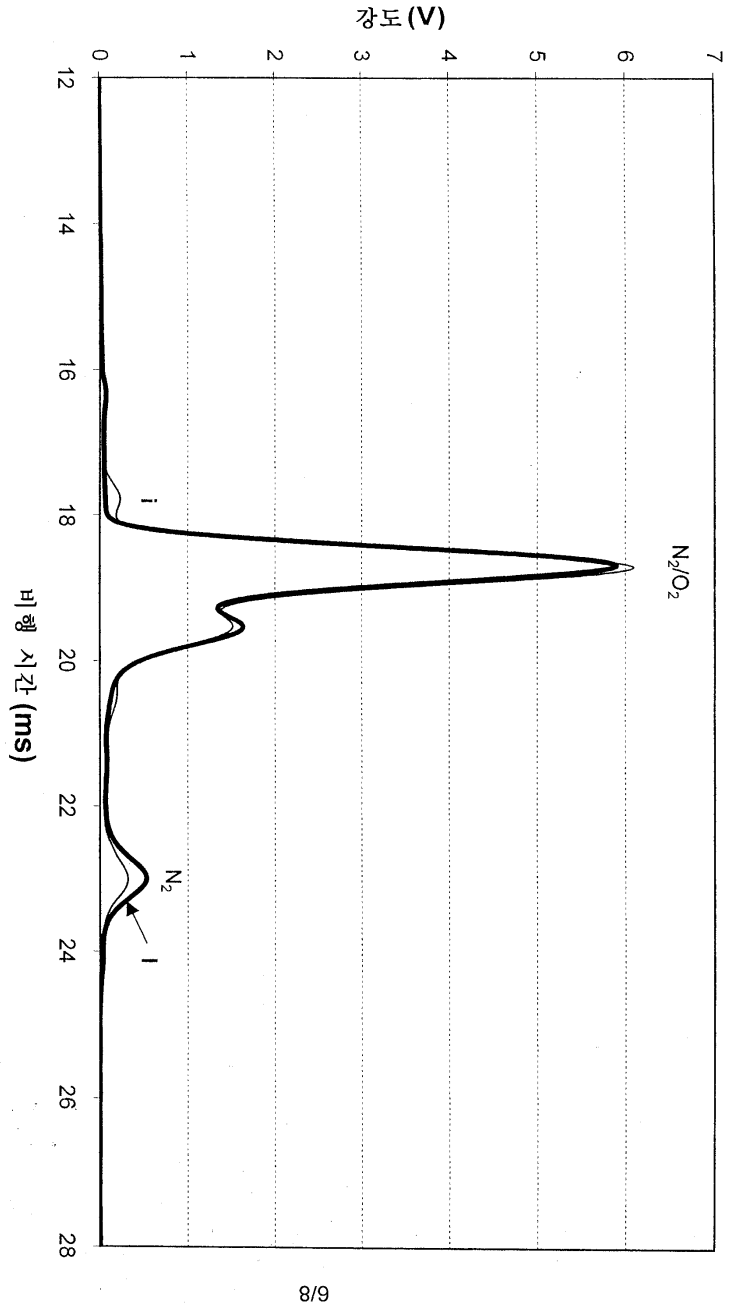
도면4


강도 (V)
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
5
비행 시간 (ms)
12
14
16
18
20
22
24
26
28
H2O
e
O2
N2
H2O
f
N2

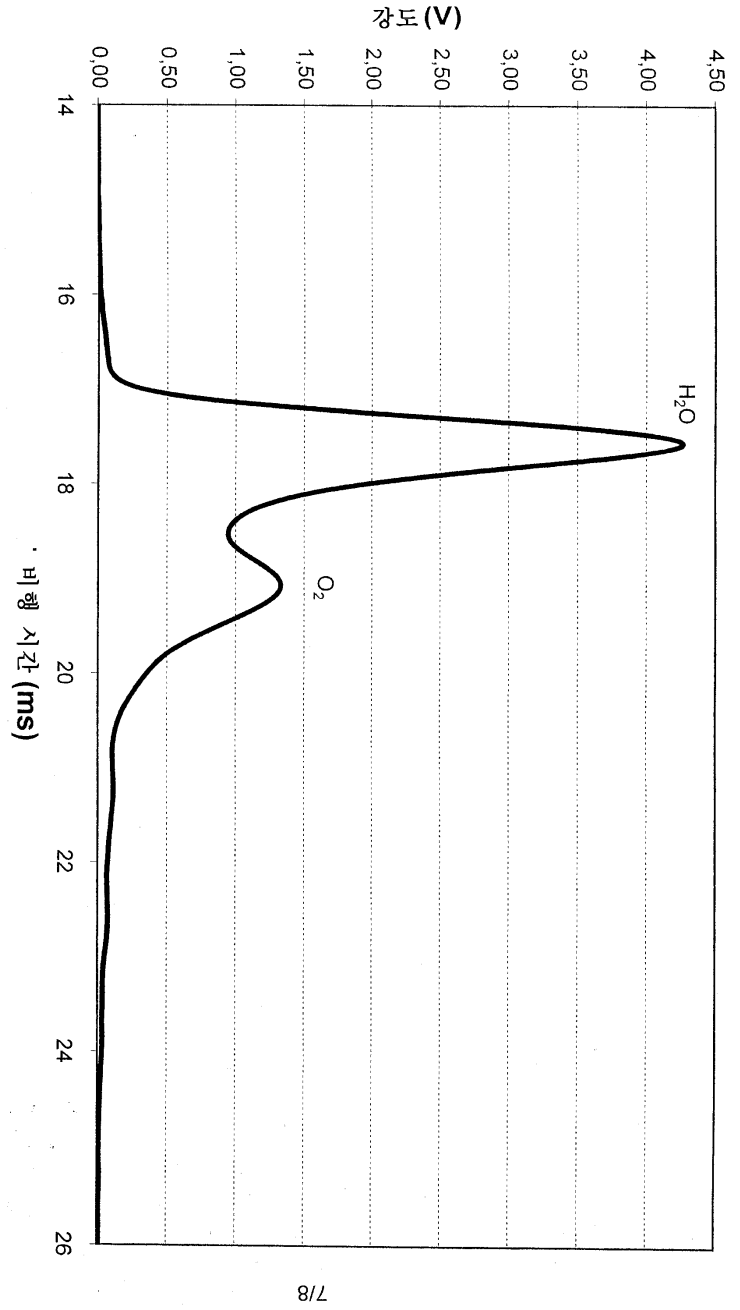
도면5


강도 (V)
0
0,5
1
1,5
2
2,5
비행 시간 (ms)
12
14
16
18
20
22
24
26
28
g
h
H_2O/O_2
N_2
h
H_2O
g
N_2
5/8

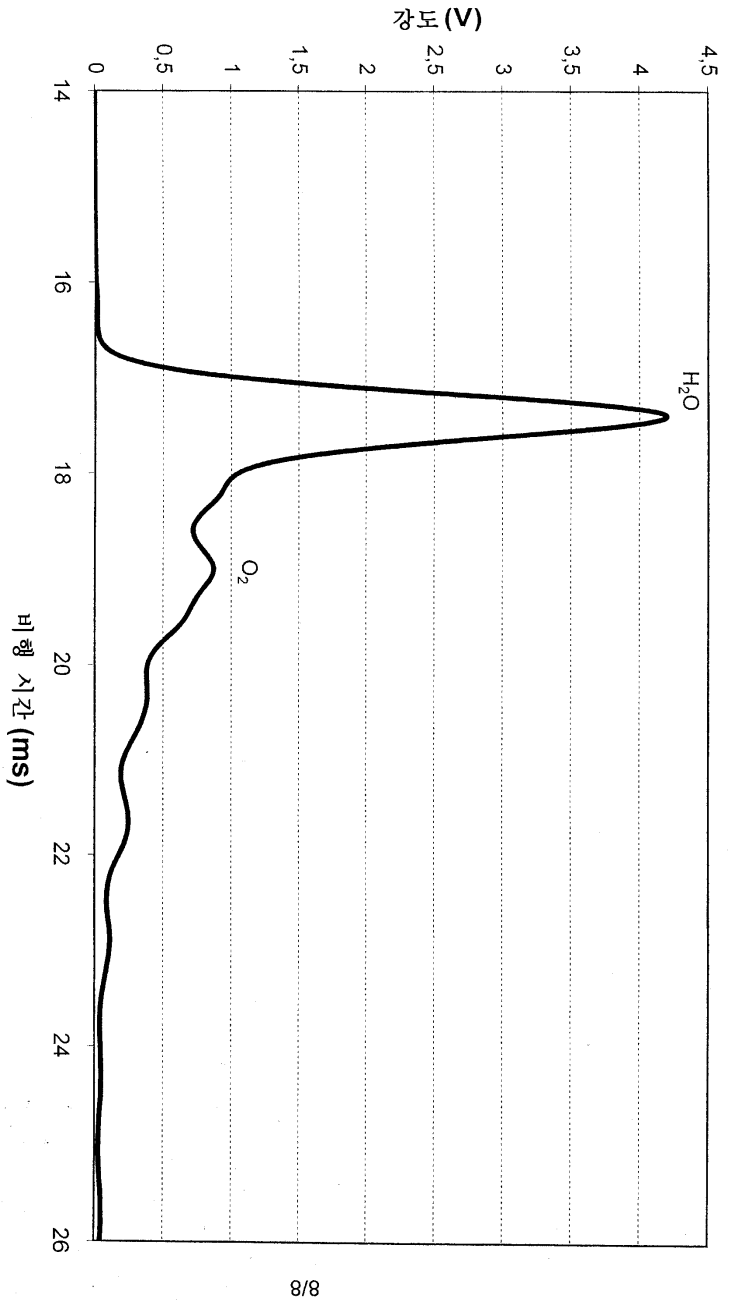
도면6



도면7


강도 (V)
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
3,50
4,00
4,50
14
16
18
20
22
24
26
비행 시간 (ms)
H_2O
O_2
7/8

도면8



8/8