

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5268265号
(P5268265)

(45) 発行日 平成25年8月21日 (2013. 8. 21)

(24) 登録日 平成25年5月17日 (2013. 5. 17)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 27/62 (2006. 01)

GO 1 N 27/62

V

請求項の数 29 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-34668 (P2007-34668)
 (22) 出願日 平成19年2月15日 (2007. 2. 15)
 (65) 公開番号 特開2007-218916 (P2007-218916A)
 (43) 公開日 平成19年8月30日 (2007. 8. 30)
 審査請求日 平成21年10月13日 (2009. 10. 13)
 (31) 優先権主張番号 06/01320
 (32) 優先日 平成18年2月15日 (2006. 2. 15)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (31) 優先権主張番号 11/402, 230
 (32) 優先日 平成18年4月11日 (2006. 4. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 510225292
 コミサリア ア レネルジー アトミック
 エ オ ゼネルジー アルテルナティブ
 COMMISSARIAT A L' EN
 ERGIE ATOMIQUE ET A
 UX ENERGIES ALTERNA
 TIVES
 フランス, パリ エフー75015, リュ
 ー ルブラン 25, パティマン ル ポ
 ナン デ
 Batiment Le Ponant
 D, 25 rue Leblanc, F-
 75015 Paris, FRANCE
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透過測定のための方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物質 (M) を通過する気体の透過を測定する方法において、

混合筐体 (14) 内で同位体気体の混合物を形成する工程であって、各同位体気体は物質 (M) を通過する透過が追求される異なるターゲット気体に対応し、同位体気体は対応するターゲット気体の質量数と異なる質量数を有している工程と、

第一チャンバ (11) と第二チャンバ (12) を含む透過筐体 (10) の第一チャンバ (11) を同位体気体の混合物で満たす工程であって、第一チャンバ (11) は物質 (M) によって第二チャンバ (12) から分離されている工程と、

対応するターゲット気体の各々の物質 (M) を通過する透過を同時に計算するために、物質 (M) を通過して透過し、第二チャンバ (12) 内に存在する同位体気体を解析する工程と、

第一チャンバ (11) をヘリウムで満たし、物質 (M) を通過したヘリウムの透過が所定の閾値より大きい場合には、連続した解析から物質 (M) を排除することによって物質 (M) を予め選択するために、物質 (M) を通過したヘリウムの透過を計算する準備テスト工程と、

を備えたことを特徴とする方法。

【請求項 2】

同位体気体の混合物を形成する工程は、気体源 (16) から生成される少なくとも一つの同位体気体で混合筐体 (14) を満し、混合筐体 (14) を閉じ、相調整手段 (15)

10

20

を用いて混合物内の重水蒸気を調整し、混合気体が平衡に達するのを待つこと、を有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

混合筐体 (14) は、ターゲット気体の一つが $^{16}\text{O}_2$ のとき、 $^{18}\text{O}_2$ または $^{17}\text{O}_2$ から選択される同位体気体で満たされることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

第一チャンバ (11) を満たす工程は、第一ポンプ手段 (18) によって第一チャンバ (11) を真空にし、同位体気体の混合物で第一チャンバ (11) を満たすために混合筐体 (14) を開けること、を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 5】

解析工程の前に熱調整工程をさらに備え、

当該熱調整工程は、透過筐体 (10) と混合筐体 (14) の温度を、温度調整手段 (33) によって調整することを有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

解析工程は、測定筐体 (20) 内に配置された気体分析器 (21) によって第二チャンバ (12) 内の同位体気体の存在を同時に決定することを有し、

当該測定筐体 (20) は、第二チャンバ (12) に連結され、第二ポンプ手段 (22, 23) を用いて連続的な真空下において続けることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 7】

解析工程より前であって、第二ポンプ手段 (22, 23) を用いて、第二チャンバ (12) および測定筐体 (20) 内を真空にする工程を、さらに備えたことを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

透過解析が終わったら、第一チャンバ (11) から同位体気体の混合物を回収し、混合物の気体を乾燥するために、当該混合物をフィルタ手段 (19) に移動させる気体回収工程を、さらに備えたことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

気体回収工程は、対応する気体源 (16) 内で、対応する気体を回収するために適用された回収手段 (17) によって、混合物から乾燥した気体をトラップする工程を、さらに含むことを特徴とする請求項 8 項に記載の方法。

30

【請求項 10】

同位体気体の混合物を形成する前であってヘリウムの準備テスト工程の後に、第一チャンバ (11) 内に存在するヘリウムを回収する工程があることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

物質 (M) を通過した気体の透過を測定するための装置において、

第一チャンバ (11) と、物質 (M) によって分離された第二チャンバ (12) とを含む透過筐体 (10) と、

40

物質 (M) を通過して透過し、第二チャンバ (12) 内に存在する気体を解析する解析手段と、を備え、

同位体気体の混合物を形成するための混合筐体 (14) をさらに備え、

各同位体気体は、物質 (M) を通過する透過が追求される異なるターゲット気体に対応し、

同位体気体は、対応するターゲット気体の質量数と異なる質量数を有し、

混合筐体 (14) は、解析手段が対応するターゲット気体の各々の物質 (M) を通過した透過を同時に計算するよう、第一チャンバ (11) を同位体気体の混合物で満たすために、第一チャンバ (11) に連結され、

50

第一端部および第二端部を含む気体供給ライン（２５）をさらに備え、
第一端部は、少なくとも同位体気体源（１６）に連結され、
第二端部は、第一チャンバ（１１）および／または混合筐体（１４）を満たすために、
第一チャンバ（１１）および混合筐体（１４）に連結され、
気体供給ライン（２５）の第一端部にバルブを介して連結されたヘリウム源をさらに備え、

物質（Ｍ）を通過したヘリウムの透過が所定の閾値より大きい場合には、連続した解析から物質（Ｍ）を排除することによって物質（Ｍ）を予め選択するために、前記ヘリウム源は、物質（Ｍ）を通過したヘリウムの透過を測定するための第一チャンバ内にコントロールされたヘリウムガス体を形成することができることを特徴とする装置。

10

【請求項１２】

供給ライン（２５）は、第一バルブ（１）を介して混合筐体（１４）に連結され、第二バルブ（２）を介して第一チャンバ（１１）に連結され、第三バルブ（３）を介して気体源（１６）に連結されていることを特徴とする請求項１１記載の装置。

【請求項１３】

気体源（１６）は、対応する気体を回収するために適用される回収手段（１７）にさらに連結されていることを特徴とする請求項１１または１２のいずれかに記載の装置。

【請求項１４】

回収手段（１７）は極低温トラップであることを特徴とする請求項１３記載の装置。

【請求項１５】

供給ライン（２５）は、供給ライン（２５）内で循環する乾燥気体のためのフィルタ手段（１９）にさらに連結されていることを特徴とする請求項１１乃至１４のいずれか１項に記載の装置。

20

【請求項１６】

フィルタ手段（１９）は、供給ライン（２５）内で循環する気体内の水分子をトラップするために適用される分子ふるいであることを特徴とする請求項１５記載の装置。

【請求項１７】

フィルタ手段（１９）は入口と出口を含み、
当該入口は第四バルブ（４）を介して供給ライン（２５）に連結され、
当該出口は第五バルブ（５）を介して供給ライン（２５）に連結され、
供給ライン（２５）は、供給ラインを迂回させるために、第四バルブ（４）と第五バルブ（５）との間に配置された第六バルブ（６）をさらに含むことを特徴とする請求項１５または１６のいずれかに記載の装置。

30

【請求項１８】

供給ライン（２５）は、供給ライン（２５）を、混合筐体（１４）および透過筐体（１０）の第一チャンバ（１１）から分離するために、第一バルブ（１）と第二バルブ（２）の前の第二端部に挿入された第七バルブ（７）をさらに含むことを特徴とする請求項１７記載の装置。

【請求項１９】

供給ライン（２５）は、供給ライン（２５）内を真空にするために、第一端部で第九バルブ（９）を介して第一ポンプ手段（１８）にさらに連結されていることを特徴とする請求項１１乃至１８のいずれか１項に記載の装置。

40

【請求項２０】

混合筐体（１４）は、混合筐体（１４）内の種の相を調整するための相調整手段（１５）にさらに連結されていることを特徴とする請求項１１乃至１９のいずれか１項に記載の装置。

【請求項２１】

相調整手段（１５）は、重水内で飽和した食塩水の温度を調整するペルチェ効果モジュールである請求項２０記載の装置。

【請求項２２】

50

透過筐体(10)と混合筐体(14)の温度を調整するための温度調整手段(33)をさらに備えたことを特徴とする請求項11乃至21のいずれか1項に記載の装置。

【請求項23】

解析手段は、第一端部と第二端部とを含む測定筐体(20)内に配置された分析器(21)を備え、

第一端部は第二チャンバ(12)に連結され、

第二端部は測定筐体(20)内を真空にする第二ポンプ手段(22, 23)に連結されていることを特徴とする請求項11乃至22のいずれか1項に記載の装置。

【請求項24】

測定筐体(20)の第一端部は、第十バルブ(31)を介して、第二チャンバ(12)に連結されていることを特徴とする請求項23記載の装置。

【請求項25】

第二ポンプ手段(22, 23)は、順番に配置された第一ポンプ(23)と第二ポンプ(22)とを含むことを特徴とする請求項24に記載の装置。

【請求項26】

分析器(21)は質量分析計であることを特徴とする請求項23乃至25のいずれか1項に記載の装置。

【請求項27】

質量分析計は、第二チャンバ(12)と前記ポンプ(22, 23)との間の気体流路内に配置されていることを特徴とする請求項26記載の装置。

【請求項28】

請求項24乃至27のいずれか1項に記載の透過測定装置の使用方法であって、

透過筐体(10)内に測定される物質(M)のサンプルフィルム(F)をセットし、装置の全てのバルブを閉じる工程と、

第十バルブ(31)と第十一バルブ(32)とを開け、第二ポンプ手段(22, 23)を用いて、第二チャンバ(12)内を真空にする工程と、

混合筐体(14)内に重水内で飽和した食塩水を配置し、ペルチェ効果モジュール(15)を用いて当該食塩水を凍結させる工程と、

第一バルブ(1)、第二バルブ(2)、第四バルブ(4)、第五バルブ(5)、第六バルブ(6)、第七バルブ(7)および第九バルブ(9)を開け、第一ポンプ手段(18)を用いて、第一チャンバ(11)、供給ライン(25)、混合筐体(14)およびフィルタ手段(19)内を真空にする工程と、

第二バルブ(2)、第四バルブ(4)、第五バルブ(5)および第九バルブ(9)を閉じる工程と、

混合筐体(14)を同位体気体源(16)からの同位体気体で満たすために、第三バルブ(3)を開ける工程と、

第一バルブ(1)を閉じ、回収手段(17)を用いて、供給ライン(25)から同位体気体を回収する工程と、

第三バルブ(3)、第六バルブ(6)および第七バルブ(7)を閉じ、混合物が平衡に達するまで待つ工程と、

第一バルブ(1)と第二バルブ(2)を開け、解析手段を用いて、各ターゲット気体の物質(M)を通過した透過を同時に計算する工程と、

を備えたことを特徴とする使用方法。

【請求項29】

ペルチェ効果モジュール(15)を用いて、食塩水を凍結させる工程と、

第六バルブ(6)を閉じ、第三バルブ(3)、第四バルブ(4)、第五バルブ(5)および第七バルブ(7)を開け、フィルタ手段(19)によって気体を乾燥する工程と、

回収手段(17)を用いて乾燥気体を回収し、第三バルブ(3)を閉じる工程と、

をさらに備えたことを特徴とする請求項28の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体透過の分野に係り、とりわけ、固体物質を通過する気体の透過を測定するための装置および方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば包装や電子機器などのいくつかの応用のための物質の選択は、これらの物質を通過するいくつかの気体の透過を調査する必要がある。透過は、複数の工程を経て、すなわち、物質内で気体を吸収し、物質を通過するこの気体を拡散し、物質の他方側で気体を脱着させることを経て、気体が物質を通過する機構を参照とする。最も一般的に用いされる透過測定は、一般的に、選択される物質を通過する酸素や水蒸気のような気体に関してい

10

【0003】

例えば、農業食品の包装に用いられるための物質のためには、物質を通過する一般的な気体、特に酸素と水蒸気、の透過を調査することが重要である。これらの気体に要求される浸透性のレベルは極端に低く、結果として、透過調査は高い感度の透過測定装置を必要とする。

【0004】

多くの透過測定装置がこの問題に対応して開発され、複数の気体をモニターする原理に基づいているが、各々が欠点を有している。

20

【0005】

特に、超真空内の測定筐体を備え、 O_2 、 Ar または He の透過流れを測定するために、装置が開発されている。しかしながら、この測定方法の感度は、真空測定筐体内のモニターされる気体、および真空筐体内であっても最大の汚染物質の中に通常あるガス体内に存在する酸素と水蒸気の残存汚染レベルによって限られている。

【0006】

この重大な欠点を克服するために、物質を通過する透過を決定することが必要となるターゲット気体の同位体、すなわち、ターゲット気体に対応するが異なる質量数を有する気体、を用いることが提案されている。このように、例えば、測定筐体内で分析器として質量分析計を用いることによって、透過検知閾値を、数オーダーの大きさに減らすことができる。これらの分子の自然同位体の存在量はとても小さいので、これらの種によって筐体の汚染はあまり重要でなくなる。

30

【0007】

この測定方法は、透過測定の感度を増加させる。それでもやはり、水蒸気や酸素のようなターゲット気体のための測定時間は、従来の方法よりも全く短くならない。これらの方法は、フィルムを通過するたった一つのターゲット気体の浸透性を測定することができる。フィルム（特に薄いコーティングを有するフィルム）はとても壊れやすいので、あらゆる操作がフィルムのバリア特性を変える原因となる（例えば、引っ掻き傷による）。ターゲット気体を変えることによって計測装置を変える必要がある場合には、各測定のためのフィルムを交換する必要性がしばしばあり、このことによって測定の再現性および信頼性がなくなる。

40

【0008】

このため、本発明の目的は、透過測定のための改善された装置と方法を提供することにある、とりわけ、感度と短い測定時間を兼ね備えた装置と方法を提供することにある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

この目的のために、本発明は、物質を通過する気体の透過を測定するための方法に関連しており、後述する工程、すなわち、

混合筐体内で同位体気体の混合物を形成する工程であって、各同位体気体は物質を通過

50

する透過が追求されるターゲット気体に対応し、同位体気体は対応するターゲット気体の質量数と異なる質量数を有する工程と、

第一チャンバと第二チャンバを含む透過筐体の第一チャンバを同位体気体の混合物で満たす工程であって、第一チャンバが物質(M)によって第二チャンバ(12)から分離されている工程と、

対応するターゲット気体の各々の物質を透過する透過を同時に計算するために、物質を透過して透過し、第二チャンバ内に存在する同位体気体を解析する工程と、

を備えていることを特徴としている。

【0010】

混合筐体内で気体の混合物を準備して形成することによって、複数の同位体気体を含む混合物で第一チャンバを満たすことができ、各同位体気体は物質を透過する透過を調査することができる一つのターゲット気体に相当している。このように、混合物の全ての同位体気体は物質を透過し、それゆえ、解析手段は物質を透過した気体を同時に解析することができる。

【0011】

この同時解析の利点は、より多くの気体が測定されるときにより短くなる測定時間にある。この利点の重要性は、例えば、物質を透過した O_2 の透過測定が、物質の浸透性に依拠して、数日または数ヶ月かかりうるということを考慮すれば、明白である。

【0012】

さらに、測定が同時に行われるという事実は、もしあれば、フィルムによる水蒸気の吸収と、一つ以上の気体に対するこのフィルムの浸透性との間の相互依存を示す。水蒸気の吸着は、すなわち、フィルムを透過する、例えば酸素のような他の気体の拡散特性を修正する。水蒸気と酸素の透過の同時測定は、酸素透過測定の間、水蒸気の中身を単に固定する代わりに、行われる。

【0013】

さらに、測定の行われる実験条件(特に、温度、物質の劣化などの観点)は、解析が平衡に行われるよう、各気体に対して同一であり、このため、特定物質の透過解析は、さらに信頼できるようになっている。

【0014】

本発明による方法の好ましいが限定するものでない態様は後述のようなものである。

【0015】

同位体気体の混合物を形成する工程が、気体源から生成される少なくとも一つの同位体気体で混合筐体を満し、混合筐体を閉じ、相調整手段を用いて混合物内の重水蒸気を調整し、混合気体が平衡に達するのを待つこと、を有している。

【0016】

混合筐体が、ターゲット気体の一つが $^{16}O_2$ のとき、 $^{18}O_2$ または $^{17}O_2$ から選択される同位体気体で満たされる。

【0017】

第一チャンバを満たす工程が、第一ポンプ手段によって第一チャンバを真空にし、同位体気体の混合物で第一チャンバを満たすために、混合筐体を開けること、を有している。

【0018】

方法が、解析工程の前に熱調整工程をさらに備え、当該熱調整工程は、透過筐体と混合筐体の温度を、温度調整手段によって調整することを有している。

【0019】

解析工程が、測定筐体内に配置された気体分析器によって第二チャンバ内の同位体気体の存在を同時に決定することを有し、

当該測定筐体が、第二チャンバに連結され、第二ポンプ手段を用いて連続的な真空下にあり続けている。

【0020】

10

20

30

40

50

方法が、解析工程より前であって、第二ポンプ手段を用いて、第二チャンバ（１２）および測定筐体内を真空にする工程を、さらに備えている。

【００２１】

方法が、透過解析が終わったら、第一チャンバから同位体気体の混合物を回収し、混合物の気体を乾燥するために、当該混合物をフィルタ手段に移動させる気体回収工程を、さらに備えている。

【００２２】

気体回収工程が、対応する気体源内で、対応する気体を回収するために適用された回収手段によって、混合物から乾燥した気体をトラップする工程を、さらに備えている。

【００２３】

方法が、第一チャンバをヘリウムで満たし、物質を通過したヘリウムの透過が所定の閾値より大きい場合には、連続した解析から物質を排除することによって物質を予め選択するために、物質を通過したヘリウムの透過を計算する準備テスト工程を、さらに含んでいる。

【００２４】

本発明は、物質を通過した気体の透過を測定するための装置に関わり、
当該装置が、第一チャンバと、物質によって分離された第二チャンバとを含む透過筐体と、

物質を通過して透過し、第二チャンバ内に存在する気体を解析する解析手段と、を備え、

同位体気体の混合物を形成するための混合筐体をさらに備え、
各同位体気体が、物質を通過する透過が追求されるターゲット気体に対応し、
同位体気体が、対応するターゲット気体の質量数と異なる質量数を有し、
混合筐体が、解析手段が対応するターゲット気体の各々の物質を通過した透過を同時に計算するよう、第一チャンバを同位体気体の混合物で満たすために、第一チャンバに連結されている。

【００２５】

後述するものは、本発明による装置の好ましいが限定しない態様である。

【００２６】

装置は、第一端部および第二端部を含む気体供給ラインをさらに備え、
第一端部が、少なくとも同位体気体源に連結され、
第二端部が、第一チャンバおよび／または混合筐体を満たすために、第一チャンバおよび混合筐体に連結されている。

【００２７】

供給ラインが、第一バルブを介して混合筐体に連結され、第二バルブを介して第一チャンバに連結され、第三バルブを介して気体源に連結されている。

【００２８】

気体源が、対応する気体を回収するために適用される回収手段にさらに連結され、回収手段が極低温トラップである。

【００２９】

供給ラインが、供給ライン内で循環する乾燥気体のためのフィルタ手段にさらに連結されている。

【００３０】

フィルタ手段が、供給ライン内で循環する気体内の水分子をトラップするために適用される分子ふるいである。

【００３１】

フィルタ手段が入口と出口を含み、
当該入口が第四バルブを介して供給ラインに連結され、
当該出口が第五バルブを介して供給ラインに連結され、
供給ラインが、供給ラインを迂回させるために、第四バルブと第五バルブとの間に配置

10

20

30

40

50

された第六バルブをさらに含む。

【0032】

供給ラインが、供給ラインを、混合筐体および透過筐体の第一チャンバから分離するために、第一バルブと第二バルブの前の第二端部に挿入された第七バルブをさらに含む。

【0033】

供給ラインが、供給ライン内を真空にするために、第一端部で第九バルブを介して第一ポンプ手段にさらに連結されている。

【0034】

混合筐体が、混合筐体内の種の相を調整するための相調整手段にさらに連結されている。

10

【0035】

相調整手段が、重水内で飽和した食塩水の温度を調整するペルチェ効果モジュールである。

【0036】

装置が、透過筐体と混合筐体の温度を調整するための温度調整手段をさらに備えている。

【0037】

解析手段が、第一端部と第二端部とを含む測定筐体内に配置された分析器を備え、第一端部が第二チャンバに連結され、第二端部が測定筐体内を真空にする第二ポンプ手段に連結されている。

20

【0038】

測定筐体の第一端部が、第十バルブを介して、第二チャンバに連結されている。

【0039】

第二ポンプ手段が、順番に配置された第一ポンプと第二ポンプとを含む。

【0040】

分析器が質量分析計であり、質量分析計が、第二チャンバと前記ポンプとの間の気体流路内に配置されている。

【0041】

最後に、本発明は、透過測定装置の使用方法に関わり、当該方法は、透過筐体内に測定される物質のサンプルフィルムをセットし、装置の全てのバルブを閉じる工程と、

30

第十バルブと第十一バルブとを開け、第二ポンプ手段を用いて、第二チャンバ内を真空にする工程と、

混合筐体内に重水内で飽和した食塩水を配置し、ペルチェ効果モジュールを用いて当該食塩水を凍結させる工程と、

第一バルブ、第二バルブ、第四バルブ、第五バルブ、第六バルブ、第七バルブおよび第九バルブを開け、第一ポンプ手段を用いて、第一チャンバ、供給ライン、混合筐体およびフィルタ手段内を真空にする工程と、

第二バルブ、第四バルブ、第五バルブおよび第九バルブを閉じる工程と、混合筐体を同位体気体源からの同位体気体で満たすために、第三バルブを開ける工程と、

40

第一バルブを閉じ、回収手段を用いて、供給ラインから同位体気体を回収する工程と、第三バルブ、第六バルブおよび第七バルブを閉じ、混合物が平衡に達するまで待つ工程と、

第一バルブと第二バルブを開け、解析手段を用いて、各ターゲット気体の物質を通過した透過を同時に計算する工程と、

を備えている。

【0042】

この使用方法是、ペルチェ効果モジュールを用いて、食塩水を凍結させる工程と、第六バルブを閉じ、第三バルブ、第四バルブ、第五バルブおよび第七バルブを開け、フィルタ手段によって気体を乾燥する工程と、

50

回収手段を用いて乾燥気体を回収し、第三バルブを閉じる工程と、
をさらに備えてもよい。

【 0 0 4 3 】

本発明の他の特徴や特別な特徴は、説明の目的だけのために示された、後述する限定しない記載から明白になり、添付された図面を参照として読まれるべきである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 4 】

物質 M を通過する気体の透過は、一般的にフィルム F の形態でサンプルされる物質 M の両側のこの気体の部分的な圧力の間の差、いわゆる浸透、による。

【 0 0 4 5 】

図 1 にブロック図が示されている透磁率計は、第一チャンバ 1 1 と、物質 M のフィルム F によって分離された第二チャンバ 1 2 とを備えている。装置内の上流側の第一チャンバ 1 1 と、装置内の下流側の第二チャンバ 1 2 との間の部分的な浸透圧の差を検査するとき、下流の部分的な圧力をゼロまたは上流の圧力と比較して無視できる程度に維持することが重要である。浸透の決められた上流の圧力を有するコントロールされたガス体は、テストされるフィルム上で生成される。フィルムの方では、内部で高い真空が維持される第二チャンバ 1 2 は、下流の圧力を、ゼロか上流の圧力と比較して無視できる程度に維持することができる。

【 0 0 4 6 】

フィルム F の過度の変形を防止するため、透過筐体 1 0 は、多孔性の焼結された金属物質のような、支持手段 1 3 を含んでいる。このように、フィルム F は、支持手段 1 3 上にあり、当該支持手段 1 3 は、第一チャンバ 1 1 と第二チャンバ 1 2 との間に配置され、気体が移動することができるように形成されている。

【 0 0 4 7 】

図 2 および図 3 は、サンプルフィルム F を透過筐体 1 0 内で固定するために、透過筐体 1 0 の内部に設けられている固定機構を図示している。

【 0 0 4 8 】

固定機構は、略対象な回転をし、回転軸に沿った通過開口を有するフレーム 2 7 を含んでいる。フレーム 2 7 は、第一チャンバ 1 1 を第二チャンバ 1 2 から分離するために、焼結された金属物質 1 3 を保持する形状からなっている。例えば、焼結された金属物質 1 3 はディスク形状であってもよく、このディスクはフレーム 2 7 の内部周縁に設けられたクランプ部によって支持される。次に、物質 M のサンプルフィルム F は、この焼結された金属物質 1 3 上に配置される。例えば、それは、焼結された金属物質 1 3 を完全に覆うために、焼結された金属物質 1 3 の表面よりも大きな表面積を有するサンプルディスクを有することができる。実際、サンプルフィルム F の大きさは、 12 cm^2 のオーダーからなっている。

【 0 0 4 9 】

さらに、第一チャンバ 1 1 と第二チャンバ 1 2 との間を完全に密封するために、焼結された金属物質 1 3 と、サンプルフィルム F の周縁の周りのサンプルフィルム F との間に、シールが設けられている。クランプリング 2 8 は、シールを圧縮し、第一チャンバ 1 1 と第二チャンバ 1 2 との間の結合で漏れないようにするために、フィルム F と接触して支持している。例えば、O リング 2 9 およびインジウムシール 3 0 を用いることができる。

【 0 0 5 0 】

解析手段は、フィルム F の下流側で第二チャンバ 1 2 に連結され、この解析手段は浸透の下流の部分的な圧力をモニターするために用いられる。測定装置の解析手段は、バルブ 3 1 を介して第二チャンバ 1 2 に連結された測定筐体 2 0 を含み、当該バルブ 3 1 は、必要であれば、第二チャンバ 1 2 から測定筐体 2 0 を分離する。真空は、測定筐体 2 0 内において、第一ポンプ 2 3 (すなわち、真空ポンプ) と第二ポンプ 2 2 (すなわち、高真空ポンプ) とを含むポンプシステムによって形成され、これらは、互いに順番に配置されることが好ましい。測定筐体とポンプシステムはバルブ 3 2 を介して連結されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

さらに、解析手段は、真空下の測定筐体 2 0 内に配置された残存気体分析器 2 1 を含み、気体がポンプ 2 2 , 2 3 により吸引される前に、第二チャンバから最も感度よく気体を解析するように配置されている。例えば、分析器 2 1 は測定筐体 2 0 内に配置された質量分析計であり、当該測定筐体 2 0 内は、順番に配置された乾燥真空ポンプ 2 3 とターボポンプ 2 2 により真空が形成されている。より感度よくするために、分析計は、第二チャンバ 1 2 とポンプ 2 2 , 2 3 との間の気体の流れの通路内に配置されている。圧力センサー 2 4 は、測定筐体 2 0 内の総圧力を測定するために設けられることもできる。用いられる質量分析計 2 1 は、低圧でのみ作動することができるので、測定筐体 2 0 を第二真空下（最大で 10^{-4} torr のオーダー）にする必要がある。この結果、測定筐体 2 0 は、サンプルフィルム F を通過する透過によって気体が移動している間、ポンプ 2 2 , 2 3 によって永久的にポンプで吸われている。

10

【 0 0 5 2 】

このように、サンプルを透過した気体の各々の部分的な圧力は、透過流れがポンプによる流れと等しくなり安定するまで、増加する。質量分析計 2 1 は、測定された種の原子のイオン化から得られた電流であり、この種内の部分圧力に比例する信号を出力する。ポンピングが有効であり、サンプルを通過する透過が低いので、サンプルフィルム F の下流面における圧力が長時間、部分的にゼロのままであることが考えられるよう、安定圧力もとても低い。このため、安定状態に達すると、サンプルフィルムを通過する透過する流れは、部分的なモニターされた浸透圧に比例している。極端に低い透過流れのために、バルブ 3 2 を閉じることによって、解析手段 2 1 によって固定された総圧力の限度内、すなわち、下流圧力が上流圧力と比較して無視することができる基準を考慮することができる 10^{-4} torr のオーダー内、で累積測定が可能となる。

20

【 0 0 5 3 】

このように計算された透過流れから始めることで、考えられた気体に対する物質 M の浸透性は、サンプルフィルム F の厚み e を考慮することによって導き出される。

【 0 0 5 4 】

さらに、拡散係数は、既知の“タイムラグ”方法を用いた全体的な実験によって、累積透過流れを調査することにより決定することができる。この方法は、時間の関数として気体の累積された透過流れを追跡し、安定状態に対応した値から始まるゼロ蓄積作用を有する直線回復の補外法を行うことにある。得られる時間 T_L は、後述する式による拡散係数 D に直接関連している。

30

【数 1】

$$D = \frac{e^2}{6T_L}$$

【 0 0 5 5 】

測定感度は、真空下の測定筐体 2 0 内の分光分析によってモニターされた質量の残存汚染レベルによって決定される。各々の質量数が 1 8 と 3 2 に等しい水 H_2O と酸素 O_2 は、最も重要な汚染物質の中で一般的であるが、物質 M の透過を調査するためには最も重要な種である。調査される水と酸素と、他の気体に対する残存汚染の問題は、例えば、質量数が 2 0 に等しい水蒸気に対する重水素や質量数が 3 6 に等しい酸素に対する酸素 1 8 ($^{18}O_2$) のような、同位体ガスを用いて測定することによって克服される。

40

【 0 0 5 6 】

上述されたように、特定気体に対する物質 M の浸透性を決定するために、解析している間、安定状態に達することが必要である。しかしながら、物質 M のバリア特性が優れている場合には、水蒸気や酸素のような気体がこの安定状態に達する前には、かなり長い時間が必要となる。このように、考えられる一連の気体に関する透過と、酸素および水蒸気の特別な透過について、物質 M の特徴を完全にするためには、数週間が必要となる。

50

【 0 0 5 7 】

例えば、カプセル化に対する物質として連続した使用のために物質 M を選択する工程において、解決法は、実際に考えられた物質を通過するヘリウム H e の透過を測定することによって、物質の事前選択をすることである。実際、短い拡散時間によって特徴づけられるよう、ヘリウムだけが物質とわずかに相互作用し、かつ小さな分子半径を有している。短い拡散時間は、それに対応して、安定状態にかなり早く達し、バリア特性において最も高い性能を有する物質に対しては数時間もありうるが通常は数分で安定状態に達するので、測定時間を減らすことができる。ヘリウムの透過機構が水蒸気や酸素の透過機構とかなり異なっている、ヘリウム測定は大まか物質のバリア特性を画定し、水蒸気および / または酸素の透過を測定することが必要となる物質を事前選択するために用いることができる。例えば、気体に対してかなり低い透過性を有する物質を探している場合 (水蒸気や酸素の許容できる流れが 10^{-6} g / m^2 および 10^{-3} g / m^2 に等しくなるカプセル化の場合) には、ヘリウムに対する物質の透過性が高い場合には、補償測定をする必要はない。このため、ヘリウムの透過を測定することによって、とても長い、水蒸気および酸素に対する物質の透過性の実質的な測定を行う必要を避ける事前測定が可能となる。それでもやはり、この解決方法は、物質選択工程の間だけで用いることができるという欠点を有し、特に水と酸素透過について、物質の完全に特徴づけるときに、測定時間を減らすために用いることができない。この選択工程は、圧力減少マノメータに嵌め込まれたヘリウムシリンダーである気体保存部 3 5 を用いることによって達成することができ、この気体保存部 3 5 は、バルブ 8 を介して供給ラインに連結されている。ヘリウムはバルブ 8 を開け、バルブ 2 を閉じた後に、保存部 3 5 を介して、気体供給ライン 2 5 内に直接射出される。射出圧力は、圧力コントロール手段 2 6 を用いて測定される。

【 0 0 5 8 】

補完的な解決法は、異なる気体の透過測定をシミュレーション的に行うことである。この目的のために、複数の同位体気体の混合物を含むガス体が、透過筐体 1 0 の第一チャンバ 1 1 内に射出され、これらの気体は調査される物質 M を同時に透過することができる。それでもやはり、複数の異なる気体を含むガス体を生成することは、後に詳細に記載される特定の気体供給手段を必要とする。

【 0 0 5 9 】

測定装置内で用いられる気体供給手段は、主気体供給ライン 2 5 を含み、この主気体供給ライン 2 5 を通過して同位体気体の混合物が形成され、次に、この同位体気体の混合物が透過筐体 1 0 の第一チャンバ 1 1 内に射出される。

【 0 0 6 0 】

すなわち、気体供給ライン 2 5 は、第一および第二端部を有し、バルブ 2 を介して第二端部は透過筐体 1 0 の第一チャンバ 1 1 に連結され、このバルブ 2 は第一チャンバ 1 1 が気体供給ライン 2 5 から分離されるか否かに応じて、閉じたり開いたりする。

【 0 0 6 1 】

混合筐体 1 4 も、混合筐体 1 4 の気体供給ライン 2 5 からの分離ができるように、バルブ 1 を介してこの第二端部に連結されている。同位体気体の混合物は、第一チャンバ 1 1 内に射出される前に、この混合筐体 1 4 内で形成される。

【 0 0 6 2 】

ペルチェ効果モジュール 1 5 は、さらに、この混合筐体 1 4 に連結され、同位体気体を混合することができる。このペルチェ効果モジュール 1 5 は、混合筐体 1 4 内に存在する種の相を調整するための相調整手段として用いられ、混合するために必要なポンピング工程の間で特に有益である。同位体気体を混合するために、例えば、混合筐体 1 4 内のバケツ内に配置された重水の食塩水を、水蒸気透過を測定するために、用いることが可能である。ペルチェ効果モジュール 1 5 を用いることは、バケツ内の重水の食塩水の温度をより良くコントロールすることができ、同時に、重水の相変化 (固体または液体) をより良くコントロールすることができる。さらに、食塩水内で用いられる食塩の性質によって、好ましい混合物に適用される水蒸気内容の広い範囲を得ることができる。このことによって

、水蒸気の上流の部分的圧力をコントロールすることができ、水蒸気の透過価値に明白に影響を与えるが、物質上の様々な効果のため、例えば酸素のような他の透過の透過価値にも影響を与える。

【 0 0 6 3 】

相調整手段 1 5 とは関わりなく、特に温度の関数として透過機構を調査するため、物質 M のフィルム F を含む上流アセンブリが、測定の間、温度においてコントロールされるよう、温度調整手段 3 3 も混合筐体 1 4 と透過筐体 1 0 に連結されてもよい。すなわち、温度は、物質のバリア特性に大きく影響する。温度プローブ 3 4 は、この目的のため、フィルム F のできるだけ近くに配置されている。

【 0 0 6 4 】

供給ライン 2 5 の第一端部は気体源 1 6 に連結され、当該気体源 1 6 は、例えば、酸素 $17(^{17}\text{O}_2)$ または酸素 $18(^{18}\text{O}_2)$ のような同位体気体源となってもよい。この気体源 1 6 は、気体が供給ライン 2 5 内、このため混合筐体 1 4 内または直接第一チャンバ 1 1 内、に射出されることができるよう、バルブ 3 を介して気体供給ラインの第一端部に連結されている。射出された圧力は、圧力測定手段 3 6 を用いてコントロールされる。

【 0 0 6 5 】

気体源 1 6 は、気体供給ライン 2 5 内に存在する対応する気体をトラップするために、考えられる気体に適用される回収手段 1 7 に連結されている。例えば、極低温トラップのような冷却トラップを用いることができる。

【 0 0 6 6 】

他の気体源（図示せず）は、供給ライン 2 5 の第一端部に連結されてもよいことに注意すべきである。例えば、物質 M を介した透過が直接決定される他の気体のための気体源が設けられるが、あらゆる他の同位体または非同位体気体源も、第一チャンバ 1 1 内に射出される混合物を作るために用いられることができる。

【 0 0 6 7 】

ポンプ手段 1 8 も、バルブ 9 を介した供給ライン 2 5 の第一端部に連結されている。このポンプ手段 1 8 は、必要な場合には、気体供給ライン 2 5 内を真空にするために用いることができる。例えば、これは同位体気体の混合物が第一チャンバ 1 1 内に射出される前に必要となるが、新しい物質 M を解析することが必要なときも必要となる。ポンプ手段 1 8 は乾燥真空ポンプであってもよい。

【 0 0 6 8 】

最後に、供給ライン 2 5 上にフィルタ手段 1 9 を設けることもさらに可能であり、フィルタ手段 1 9 は、特に物質 M 上で行われた測定の後で、供給ライン 2 5 内を循環する気体を乾燥するよう設計されている。このように、フィルタ手段 1 9 は、各々がバルブ 4 およびバルブ 5 を介して供給ライン 2 5 に連結された入口と出口を含んでいる。必要な場合に気体供給ラインを迂回させるために、バルブ 4 とバルブ 5 との間の供給ライン 2 5 上に、バルブ 6 も配置されている。例えば、フィルタ手段 1 9 は、供給ライン 2 5 内を循環する気体の水分子をトラップするために適用される分子ふるいであってもよい。

【 0 0 6 9 】

解析される物質 M を通過する水蒸気および酸素の透過の混合物測定の以下に示された詳細な記載は、測定装置の操作を示し、とりわけ、同位体気体の混合物を第一チャンバ 1 1 内に射出することができる特定の気体供給手段の操作を示している。

【 0 0 7 0 】

測定に先立ち、物質 M のあらゆる解析に必要な一つの工程は、透過筐体 1 0 内で解析される物質 M のサンプルフィルム F を配置することを含んでいる。これを行うための第一工程は、測定装置の全てのバルブを閉じることにある。続く工程は、焼結された金属部 1 3 に解析されるサンプルフィルム F を配置し、固定機構のクランプリング 2 8 によって透過チャンバ 1 0 内にそれを固定することにある。一度、サンプルフィルム F が透過筐体 1 0 内に固定されると、この筐体を閉じることができる。

【 0 0 7 1 】

次に、解析手段の第一ポンプ 2 3 と第二ポンプ 2 2 を用いて、サンプルフィルム F の下流側に、第二真空を形成する必要がある。サンプルフィルム F が交換されると、筐体内の第二真空を維持し、その汚染を限定するために、バルブ 3 1 を閉じることができる。このシステムは、第二ポンプを加熱しすぎることを避けるよう、チャンバ 1 2 内に第一真空が作られる前に第一真空が筐体 2 0 内で崩れる場合であっても、解析チャンバの汚染を限定する。このように、サンプルフィルム F の下流側において第一真空 (10^{-3} torr のオーダー) を作るために必要なこと全ては、第二ポンプ 2 2 を止めて、バルブ 3 1 を開けることである。第一真空が筐体 2 0 およびチャンバ 1 2 内で一度達成されると、第二ポンプ 2 2 は、筐体 2 0 とチャンバ 1 2 によって形成されたアセンブリ内で、 10^{-7} torr オーダーの第二真空を形成することができる。

10

【 0 0 7 2 】

このように、第二真空がサンプルフィルム F の下流側において形成される間、同位体気体の混合物が、透過筐体 1 0 の第一チャンバ 1 1 内に射出される前に、混合筐体 1 4 内で形成される。我々の例では、重水蒸気と酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ の透過解析がサンプルフィルム F を通過して同時に行われるよう、重水蒸気と酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ を含むガス体が形成される。

【 0 0 7 3 】

第一工程は、混合筐体 1 4 内に配置されたバケツ内に重水で満たされた食塩水を置くことにある。次に、この溶液は、混合筐体 1 4 に連結されたペルチェ効果モジュール 1 5 を用いて凍らされる。次に、バルブ 1 , 2 , 4 , 5 , 6 , 7 , 9 が開けられ、混合筐体 1 4 、フィルタ手段 1 9 および第一チャンバ 1 1 だけでなく気体供給ライン 2 5 内を真空にするために、乾燥真空ポンプが駆動され始める。

20

【 0 0 7 4 】

次に、混合筐体 1 4 を所定量の酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ で満たすよう、バルブ 2 , 4 , 5 , 9 が閉じられ、気体源、この場合では酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ の気体源、を開けるためにバルブ 3 が開けられる。射出される圧力は、圧力測定手段を用いてコントロールされる。

【 0 0 7 5 】

次に、バルブ 1 が閉じられ、供給ライン 2 5 内にとどまった酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ を回収し、それを酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ の源内にトラップするために、気体源 1 6 に連結された極低温トラップ 1 7 が稼働される。

30

【 0 0 7 6 】

次に、バルブ 3 , 6 , 7 が閉じられ、ペルチェ効果モジュール 1 5 を用いたバケツの水が解けた後、我々は、混合物が混合筐体 1 4 内で平衡に達するのを待つ。重水 / 酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ の混合物に対して、約 2 4 時間で平衡に達する。

【 0 0 7 7 】

同位体気体の混合物が形成され、混合筐体 1 4 および透過チャンバ 1 0 が温度調整手段 3 3 を用いて要求される温度に温度自動調節されるとすぐに、測定を開始することができる。これは、混合筐体 1 4 の混合物が第一チャンバ 1 1 を満たし、サンプルフィルム F を通過する透過工程が開始するよう、バルブ 1 , 2 を開けることにより行われる。第一チャンバ 1 1 内に配置された圧力センサー 2 6 が、第一チャンバ 1 1 内の同位体気体の混合物の総圧力をコントロールするために用いられる。

40

【 0 0 7 8 】

分析計 2 1 が、重水と酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$ の異なる透過流れを同時に測定するために用いられる。

【 0 0 7 9 】

上述のように、安定するまで透過流れは増加し、一度、安定状態に達すると、同位体気体の各々の部分圧力を決定することができる。

【 0 0 8 0 】

図 4 は、時間 (h h : m m) の関数として、重水 (曲線 C 1) および酸素 $18 (^{18}\text{O}_2)$

50

2) の部分圧力 (torr) の変化を示す曲線の例を示している。これらの結果を示す曲線は、80% の含水率を維持している NaCl の飽和した食塩水と、700 torr の圧力に対応した酸素 18 ($^{18}\text{O}_2$) の量とから発生した同位体気体の混合物を含むガス体のもとで、無機層でコーティングされたポリマー物質からなるフィルム上の重水 / 酸素 18 ($^{18}\text{O}_2$) の組み合わせられた測定から得られる。アセンブリは、23 (810 F) まで温度自動調節される。装置は、以前は、既知の浸透性を有するフィルムを参照として調整されていた。

【 0081 】

一度、物質 M を通過する重水と酸素 18 ($^{18}\text{O}_2$) の流れが安定すると、同位体気体の混合物は第一チャンバ 11 から浄化される。これは、第一チャンバ 11 を浄化するあらゆる手段、例えば、同位体気体の混合物を周りのガス体内に解放する手段を提供することによって実施される。

10

【 0082 】

好ましいが完全でない別の方法は、同位体気体の混合物を回収し、この混合物を形成する気体の各々を分離する。この回収は、第一フィルタ手段 19 によって可能となる。

【 0083 】

このように、同位体気体の混合物は、まず、ペルチェ効果モジュール 15 を用いて、混合筐体 14 内の溶媒を凍結させることによって、回収されることができる。

【 0084 】

次に、例えば、混合物内に存在する水分子を引き抜くよう設計された分子ふるいである第一フィルタ手段 19 を同位体気体の混合物が通過するよう、バルブ 6 が閉じられ、バルブ 3, 4, 5, 7 が開けられる。

20

【 0085 】

気体混合物が乾燥すると、この特定の例の中で存在する全ては、バルブ 3 を閉じる前に、この目的のために提供された極低温トラップ 17 を用いて、気体源 16 内でトラップされることができる酸素 18 ($^{18}\text{O}_2$) である。

【 0086 】

この気体回収工程によって、用いられる気体を保全するだけでなく、気体を環境内に解放することによる汚染も減らすことができる。

【 0087 】

乾燥真空ポンプ 18 の駆動も、気体供給ライン 25、第一フィルタ手段 19 および第一チャンバ 11 を完全に浄化するための手段を提供する。

30

【 0088 】

すでに述べたように、一体化された重水 / 酸素 18 ($^{18}\text{O}_2$) の測定は、解析される物質 M のサンプルフィルム F を通過するヘリウムの透過の準備解析による。物質 M を通過するヘリウム透過の解析が、物質 M の特性が十分でないと示した場合には、物質をさらに詳細に、とりわけ水および酸素に対する物質 M の浸透性について、解析することができない。

【 0089 】

しかしながら、ヘリウム透過測定が十分な場合には、測定装置の構成を修正することなく、同じサンプルフィルム F を通過する水と酸素についての連続した解析を実施するために、当該測定装置を用いることができる。

40

【 0090 】

すなわち、バルブを介して気体供給ライン 25 の第一端部に連結されたヘリウム源を提供することだけが必要である。このヘリウム源によって、サンプルフィルム F を通過するヘリウムを測定するために、第一チャンバ 11 内のコントロールされたヘリウムガス体を形成することができる。後述する工程は、ヘリウムの透過解析の後で第一チャンバ 11 内に存在するヘリウムを回収し、乾燥真空ポンプ 18 を用いて、気体供給ライン 25 および第一チャンバ 11 を浄化することにある。次に、必要ならば、重水および酸素 18 ($^{18}\text{O}_2$) を一体として測定すること、および、特に同位体気体の混合物を形成するための相

50

の準備を始めることができる。

【 0 0 9 1 】

透過を測定するための上述された装置は、商業的な道具よりも小さなサンプルを用いるために有益であり、連続した透過解析のための実験的な条件と過度に異なることなく、単一のサンプルフィルム F の全ての透過測定をするために用いることができる。

【 0 0 9 2 】

さらに、この装置によって、人は、結果を関連させることによって、連続的な解析の間、フィルム F 内で生じる構造変化を考慮に入れるよう、重水および酸素 $18(18\text{O}_2)$ に対する一体化された透過解析の後、同じサンプルフィルム F を通過したヘリウムの透過の別の解析を行うことができる。

10

【 0 0 9 3 】

例えば、有機太陽電池のカプセル化のために物質を選ぶときに、物質を通過する同位体気体の混合物を同時に透過測定するためのこのような方法および装置は、特に便利であり、この装置によって、水蒸気に対して、高い感度で一日あたり 10^{-5} g/m^2 のオーダーの測定をすることができる。明らかに、記載された測定方法および装置を用いることは、太陽電池のカプセル化に限定されず、とても低い閾値の流れ濃度の測定を必要とするあらゆる応用に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 4 】

【図 1】本発明による透過測定装置を示した概略図。

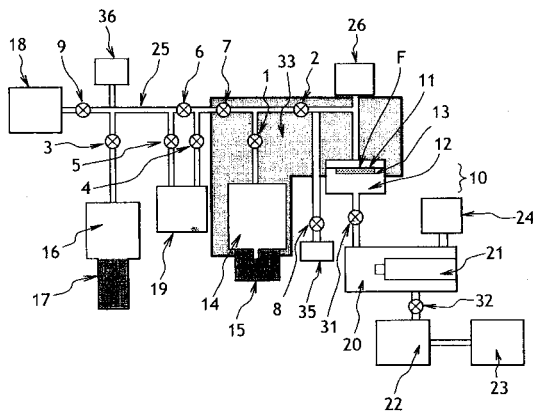
20

【図 2】本発明による透過装置内のフィルムの固定機能の断面図。

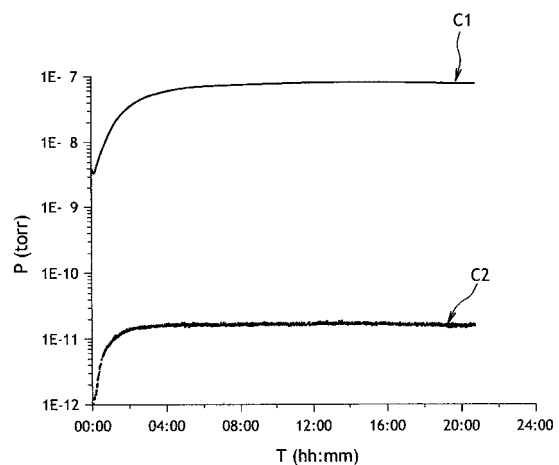
【図 3】図 2 の機構の平面図。

【図 4】一体化された測定の例を示す曲線を示した図。

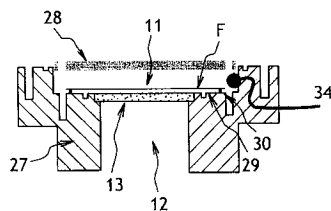
【図 1】



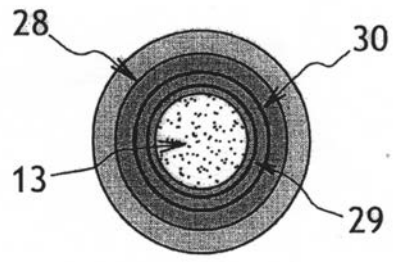
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100091982
弁理士 永井 浩之
- (74)代理人 100096895
弁理士 岡田 淳平
- (74)代理人 100117787
弁理士 勝沼 宏仁
- (72)発明者 ステファンヌ、クロ
フランス国シャンベリー、プラス、サン、レジエ、254
- (72)発明者 ミュリエル、フィロン
フランス国エグリ、グラント、リュ、21
- (72)発明者 フィリップ、トゥルスラール
フランス国シュブルーズ、リュ、パストゥール、12

審査官 上田 泰

- (56)参考文献 特開2004-219407(JP,A)
特開昭63-172942(JP,A)
特開2004-157068(JP,A)
特開2004-061350(JP,A)
特開2002-195931(JP,A)
特開2004-279281(JP,A)
特表2004-528563(JP,A)
特開2000-214069(JP,A)
特開2005-017172(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/60 - 27/70
G01N 15/08