

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年4月17日(17.04.2025)



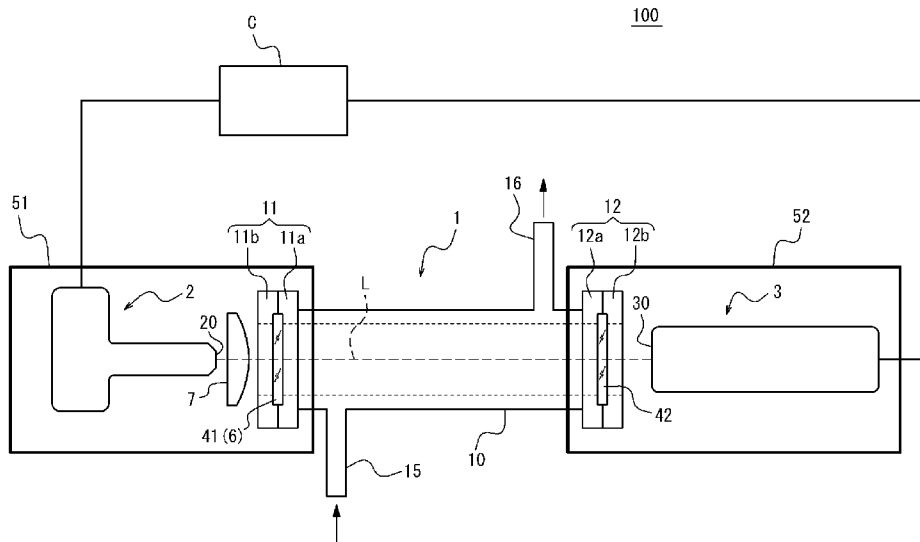
(10) 国際公開番号

WO 2025/079328 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/33 (2006.01) *G01N 21/61* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/028495
- (22) 国際出願日: 2024年8月8日(08.08.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-177817 2023年10月13日(13.10.2023) JP
特願 2023-218578 2023年12月25日(25.12.2023) JP
- (71) 出願人: 大陽日酸株式会社 (TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 (JP).
- (72) 発明者: ▲高▼ 洋志 (TAKA Hiroshi); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 (JP).
- (74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) **Title:** GAS CONCENTRATION MEASURING INSTRUMENT AND GAS CONCENTRATION MEASURING METHOD

(54) 発明の名称: ガス濃度測定器及びガス濃度測定方法



(57) **Abstract:** Provided are a gas concentration measuring instrument and a gas concentration measuring method that achieve both high sensitivity and noise resistance in measurement where ultraviolet light having a wavelength of 115 nm - 320 nm inclusive is used as a measurement light source. A gas concentration measuring instrument 100 comprises: a cell 1 through which a gas to be measured containing a component to be measured and a carrier gas flows; a light source unit 2 for irradiating the gas to be measured flowing through the cell 1 with ultraviolet light having a wavelength of 115

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

nm - 320 nm inclusive; a light receiver 3 for receiving transmitted light resulting from transmission of the ultraviolet light through the gas to be measured; and an optical filter 6 as an optical filter disposed on an optical path L of the ultraviolet light between the light source unit 2 and the light receiver 3. The optical filter 6 transmits only a specific wavelength band in the ultraviolet light.

- (57) 要約: 波長が115nm以上320nm以下の紫外光を測定用の光源として用いる場合において、測定時の高い感度とノイズ耐性とを両立させたガス濃度測定器及びガス濃度測定方法を提供する。ガス濃度測定器100は、測定対象成分とキャリアガスとを含む測定対象ガスが通流するセル1と、セル1を通流する測定対象ガスに波長が115nm以上320nm以下の紫外光を照射する光源ユニット2と、測定対象ガスを透過した紫外光の透過光を受光する受光器3と、光源ユニット2と受光器3との間における、紫外光の光路上に配置された光学フィルタとしての光学フィルタ6と、を備え、光学フィルタ6は、紫外光における特定の波長帯のみを透過する。

明 細 書

発明の名称： ガス濃度測定器及びガス濃度測定方法

技術分野

[0001] 本開示は、ガス濃度測定器及びガス濃度測定方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスでは、製造装置へ供給される各種の原料ガスの高精度な濃度管理が重要である。例えば、ジボランガスのような半導体製造用の材料ガスでは、より一層の、高精度な濃度管理が要請される。しかし、ジボランガスのような高反応性のガスは、タンクやボンベのような貯留容器への貯留後から半導体製造に使用される時までの貯留期間や供給時においても分解などの化学変化が生じやすく、半導体製造時の濃度管理が難しい。そこで、例えば、半導体製造時における供給中にガス濃度をオンライン又はインラインで計測して濃度管理を行うニーズがある。ガス濃度の測定では、超音波を利用した方法や赤外光を利用した方法、真空紫外光を利用した方法などが知られている。

[0003] 特開 2 0 1 4 - 7 4 6 2 9 号公報（特許文献 1）には、ガスセンサが開示されている。このガスセンサは、ガスが導入される筒と、筒内に光を照射する光源と、第一検出素子と、第二検出素子と、測定環境の温度を測定する温度測定素子とを備え、第一検出素子及び第二検出素子の出力値や温度測定素子による測定値などを用いて演算処理するための演算部を備える。光源は、赤外光を照射する赤外光源である。

[0004] 特開 2 0 1 6 - 1 8 3 9 7 2 号公報（特許文献 2）には、真空紫外吸収分光システムが開示されている。この分光システムは、真空紫外光の光源モジュールと、フローセルと、検出器モジュールとを含む。フローセルを通過した光ビームは、分光計の入射アパーチャに集光される。アパーチャを通過した光は、グレーティングによって回収、回折され、検出器に集光されてコンピュータによって記録される。この分光システムでは、光源モジュール内の

環境は、真空紫外光の吸収種（酸素、水など）の濃度が、真空紫外光の光子束をあまり吸収しないように十分に低くなるように維持される。これは、真空や、窒素、ヘリウム、水素のような真空紫外光の非吸収性ガスパージにより達成できるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-74629号公報

特許文献2：特開2016-183972号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 超音波を利用した方法や赤外光を利用したガス濃度の測定では、十分な感度とノイズ耐性（高いS/N比）とを得られず、半導体製造プロセスにおける、更なる高精度なガスの濃度管理の需要を満たせない。

[0007] 真空紫外光や深紫外光のような短波長の紫外光、具体的には波長が115nm以上320nm以下の紫外光（以下、便宜的に特定波長帯の紫外光と称する場合がある）は、多くの物質に強く吸収されるため、測定用の光としての利用に適している。しかし、特定波長帯の紫外光は、この多くの物質に強く吸収されるという特徴により、測定用の光としての使用時に、例えば大気中の酸素のような真空紫外光の吸収性ガスの影響を受けやすい。そのため、測定用の光源として特定波長帯の紫外光を用いた場合に、その測定時において、十分な感度とノイズ耐性（高いS/N比）とを得られない場合がある。

[0008] 例えば特許文献2に開示された真空紫外吸収分光システムのような真空紫外光を利用したガス濃度測定器では、光源モジュール内での真空紫外光の吸収を抑制するために、光源モジュール内を真空にしたり真空紫外光の非吸収性ガスに置換したりするような操作を行っている。真空紫外光のような特定波長帯の紫外光を利用したガス濃度測定器で特に分光器を用いる場合、光源モジュールの場合と同様に、この分光器内にも同様の操作を行わないと、分

光器内で特定波長帯の紫外光の吸収が生じ、その測定時において、十分な感度を得られない場合がある。しかし、分光器内における雰囲気操作に適するように分光器の構成に制約を加えると、特定波長帯の紫外光を用いた測定時において、やはり十分な感度を得られない場合がある。そのため、特定波長帯の紫外光をガス濃度測定用の光源として用いたガス濃度測定器及びガス濃度測定方法における、測定時の感度の向上が要請される。

[0009] 本開示は、かかる実状に鑑みて為されたものであって、その目的は、波長が115nm以上320nm以下の紫外光を測定用の光源として用いる場合において、測定時の高い感度とノイズ耐性とを両立させたガス濃度測定器及びガス濃度測定方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するための本開示に係るガス濃度測定器は、
測定対象成分とキャリアガスとを含む測定対象ガスが通流するセルと、
前記セルを通流する前記測定対象ガスに波長が115nm以上320nm以下の紫外光を照射する光源と、
前記測定対象ガスを透過した前記紫外光の透過光を受光する受光器と、
前記光源と前記受光器との間における、前記紫外光の光路上に配置された光学フィルタと、を備え、
前記光学フィルタは、前記紫外光における特定の波長帯のみを透過する。

[0011] 上記目的を達成するための本開示に係るガス濃度測定方法は、
波長が115nm以上320nm以下の紫外光の波長帯に吸収波長のある測定対象成分が前記紫外光の波長帯に吸収波長のないキャリアガスに混合された測定対象ガスをセルに通流させる通流工程と、
前記セルを通流する前記測定対象ガスに前記紫外光を照射する照射工程と、
、
前記測定対象ガスを透過した前記紫外光の透過光を受光する受光工程と、
を含み、
前記照射工程又は前記受光工程は、特定の波長帯を選択するフィルタ工程

を有する。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、波長が115nm以上320nm以下の紫外光を測定用の光源として用いる場合において、測定時の高い感度とノイズ耐性とを両立させたガス濃度測定器及びガス濃度測定方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態に係るガス濃度測定器の構成の説明図である。

[図2]実施例1から5の結果を示すグラフである。

[図3]実施例6から8の結果を示すグラフである。

[図4]比較例1から4の結果を示すグラフである。

[図5]比較例5の結果を示すグラフである。

[図6]別のガス濃度測定器の構成の説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 図面に基づいて、本開示の実施形態に係るガス濃度測定器及びガス濃度測定方法について説明する。

[0015] 図1には、本実施形態に係るガス濃度測定器100の構成の説明図を示している。ガス濃度測定器100は、測定対象成分とキャリアガスとを含む測定対象ガスが通流するセル1と、セル1を通流する測定対象ガスに波長が115nm以上320nm以下の紫外光を照射する光源ユニット2と、測定対象ガスを透過した紫外光の透過光を受光する受光器3と、光源ユニット2と受光器3との間における、紫外光の光路上に配置された光学フィルタとしてのフィルタ窓6と、を備え、フィルタ窓6は、紫外光における特定の波長帯のみを透過する。

[0016] 本実施形態に係るガス濃度測定方法は、波長が115nm以上320nm以下の紫外光の波長帯に吸収波長のある測定対象成分が、この紫外光の波長帯に吸収波長のないキャリアガスに混合された測定対象ガスをセル1に通流させる通流工程と、セル1を通流する測定対象ガスにこの波長帯の紫外光を照射する照射工程と、測定対象ガスを透過した紫外光の透過光を受光する受

光工程と、を含み、照射工程又は受光工程は、特定の波長帯を選択するフィルタ工程を有する。

[0017] ガス濃度測定器 100 は、上記のガス濃度測定方法を実現することができる。ガス濃度測定器 100 及びこのガス濃度測定方法によれば、紫外光を測定用の光源として用いる場合において、測定時の高い感度とノイズ耐性とを両立を向上させることができる。

[0018] 以下、ガス濃度測定器 100 及びガス濃度測定方法について詳述する。

[0019] ガス濃度測定器 100 は、上述のごとく、セル 1 と、光源ユニット 2 と、受光器 3 と、フィルタ窓 6 と、を備えている。ガス濃度測定器 100 は、一例として、更に、光源ユニット 2 とセル 1 との間における紫外光の光路 L を含む空間を囲う第一容器 51 と、セル 1 と受光器 3 との間における透過光の光路 L を含む空間を囲う第二容器 52 と、光源ユニット 2 とセル 1 との間における、紫外光の光路 L 上に配置された集光レンズ 7 とを備えてよい。ガス濃度測定器 100 では、測定対象成分とキャリアガスとを含む測定対象ガス中の、測定対象成分における紫外光の吸収に基づいて、測定対象ガス中の測定対象成分の濃度を測定する。以下では、115 nm 以上 320 nm 以下の波長の範囲を、特定波長帯、と称する場合がある。

[0020] キャリアガスは、測定対象成分が混入されるガスである。ガス濃度測定器 100 では、特定波長帯において、キャリアガスが測定対象成分と重複する吸収波長を持たない場合を前提として、測定対象ガス中の測定対象成分の濃度を測定する。

[0021] キャリアガスは、特定波長帯、特に、波長が 130 nm 以上 320 nm 以下での吸収波長を持たないものであることが好ましい。また、キャリアガスは、安価に入手可能であるものが好ましい。このようなキャリアガスの一例は、N₂（窒素）や H₂（水素）、CO₂（二酸化炭素）である。

[0022] 測定対象成分は、特定波長帯で吸収波長を持つ気体状のものであればよい。特定波長帯で吸収波長を持つ気体状の成分であり、且つ、半導体製造プロセスにおいて高精度な濃度管理が要請される測定対象成分（ガス）の一例は

、 B_2H_6 （ジボラン）、 N_2H_4 （ヒドラジン）、 Si_2H_6 （ジシラン）、 Ge_2H_6 （ジゲルマン）及び MoO_2Cl_2 （気化した二塩化モリブデン二酸化物）である。これらガスは、半導体製造プロセスにおいて原料ガスとして用いられる。これら B_2H_6 、 N_2H_4 、 Si_2H_6 、 Ge_2H_6 及び MoO_2Cl_2 は、特定波長帯において、それぞれ概ね、115 nmから140 nm、130 nmから195 nm、125 nmから170 nm、120 nmから185 nm、245 nmから315 nmの波長帯で大きな吸収を生じる。

[0023] 測定対象成分は、原料となるようなガスに限られず、不純物であってもよい。例えば、キャリアガスとしての二酸化炭素に混入した不純物ガスとしてのIPA（イソプロパノール）のような場合を例示できる。

[0024] セル1は、測定対象ガスを通流させ、且つ、測定対象ガスに特定波長帯の紫外光を透過させる容器である。セル1は、光源ユニット2から照射された特定波長帯の紫外光をセル1内に導入し、測定対象ガスに透過させ、更に、測定対象ガスを透過した特定波長帯の紫外光の透過光をセル1外に導出して受光器3に受光させる。光源ユニット2及び受光器3については後述する。

[0025] セル1は、直線状の内部空間を有する筒部10と、筒部10の一方の端部に配置された入射部11と、筒部10における入射部11とは反対側の端部に配置された出射部12と、筒部10に測定対象ガスを供給する流入口15と、筒部10から測定対象ガスを排出する流出口16とを有する。セル1において、入射部11は、光源ユニット2の側に配置され、出射部12は、受光器3の側に配置される。

[0026] セル1では、筒部10内に測定対象ガスを通流させながら、測定対象ガスに特定波長帯の紫外光を透過させる。測定対象ガスは流入口15を介して筒部10に供給される。筒部10に供給された測定対象ガスは、流出口16から排出される。

[0027] たとえば、測定対象ガスが半導体製造装置に供給される原料ガスを含む製造用のガスである場合、流入口15は、製造用のガスの供給配管の上流側に接続され、流出口16は、製造用のガスの供給配管の下流側に接続される。

この場合、流入口１５、筒部１０及び流出口１６は、製造用のガスの供給配管の一部であってもよいし、製造用のガスの供給配管のバイパス管であってもよい。つまり、ガス濃度測定器１００は、インライン計測にもオンライン計測にも使用可能である。

[0028] 流入口１５と流出口１６とは、それぞれ、筒部１０における、一方の端部と他方の端部とに偏らせて配置するとよい。これにより、筒部１０内に、筒部１０の軸方向に沿う、測定対象ガスの一様な流れが形成されやすくなる。図１では、流入口１５を、筒部１０における、入射部１１が配置された側の端部に寄せて配置し、流出口１６を、筒部１０における、出射部１２が配置された側の端部に寄せて配置した場合を示している。なお、流入口１５と流出口１６との配置は、図１に示す例と逆であってもよい。

[0029] 入射部１１は、光源ユニット２から照射された特定波長帯の紫外光をセル１内（セル１の内部空間）に導入する、光の入口である。入射部１１は、特定波長帯の紫外光の全ての波長帯又は特定波長帯の紫外光における特定の波長帯のみを選択して透過させてセル１内に導入する窓部４１を有する。窓部４１は、一例として、円板状などの平板状形状であってよい。なお、特定の波長帯のみを選択して透過させる、とは、特定の波長帯以外の波長帯の光をカットすると言い換えることができる。

[0030] 入射部１１は、例えば、窓部４１を挟み込んで固定するフランジ状に形成されてよい。図１では、一例として、入射部１１が、筒部１０の端部に内周部を固定された、環状で板状の座部１１ａと、座部１１ａに例えばボルトやナットで固定される、環状で板状の蓋部１１ｂとを備え、座部１１ａと蓋部１１ｂとで窓部４１を挟み込み、窓部４１を入射部１１に固定する場合を示している。

[0031] 出射部１２は、セル１内から透過光をセル１の外に導出する、光の出口である。出射部１２は、特定波長帯の紫外光の全ての波長帯又は特定波長帯の紫外光における特定の波長帯のみを選択して透過させてセル１の外に導出する窓部４２を有する。窓部４２は窓部４１と同様に平板状形状であってよい。

。

[0032] 出射部 1 2 は、入射部 1 1 と同様に、窓部 4 2 を挟み込んで固定するフランジ状に形成されてよい。図 1 では、一例として、出射部 1 2 が、筒部 1 0 の端部に内周部を固定された、環状で板状の座部 1 2 a と、座部 1 2 a に例えばボルトやナットで固定された、環状で板状の蓋部 1 2 b とを備え、座部 1 2 a と蓋部 1 2 b とで窓部 4 2 を挟み込み、窓部 4 2 を出射部 1 2 に固定する場合を示している。

[0033] 窓部 4 1, 4 2 が平板状である場合、窓部 4 1, 4 2 は、その板面が筒部 1 0 の軸方向と直交するように配置されるとよい。

[0034] 窓部 4 1 及び窓部 4 2 のうち少なくとも一方は、特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された基板（窓）と、基板上に配置された光学フィルタとを有するフィルタ窓 6 であってよい。光学フィルタは、特定波長帯における、さらに特定の波長帯のみを選択して透過させるバンドパスフィルタであってよい。本実施形態において、光学フィルタ（フィルタ窓 6）が透過させる特定の波長帯には、少なくとも測定対象成分の吸収波長が含まれる。

[0035] この光学フィルタ（フィルタ窓 6）が透過させる波長帯の帯域幅は 5 nm 以上 50 nm 以下であってよく、好ましくは 10 nm 以上 40 nm 以下である。これにより、ガス濃度測定器 100 は、高い感度と高いノイズ耐性とを両立させることができる。なお、本実施形態における帯域幅とは、光学フィルタ（フィルタ窓 6）が透過させる波長帯域の最大透過率の 50% の値となる長波長側と短波長側との間の波長幅のことである。また、本実施形態において、光学フィルタが透過させる波長帯（以下、単に透過波長帯と称する場合がある）とは、光学フィルタが透過させる波長帯域の最大透過率の 50% の値となる、長波長側の波長以上で短波長側の波長以下の帯域のことである。窓部 4 1 と窓部 4 2 とは、両方がフィルタ窓 6 であってもよいし、一方のみがフィルタ窓 6 であってもよい。フィルタ窓 6 により、ガス濃度測定器 100 では、後述する受光器 3 での受光のノイズを減少させる（S/N 比を向上させる）ことができる。

- [0036] 窓部4 1 及び窓部4 2 の他方は、特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された窓であってよい。
- [0037] 特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された基板又は特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された窓は、一例として、 MgF_2 （フッ化マグネシウム）で形成されたものであってよい。 MgF_2 は、特定波長帯の紫外光の透過率が高く、特定波長帯の紫外光を透過させるための素材として好適である。
- [0038] なお、図1では、窓部4 2 が特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された窓であり、窓部4 1 が特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された基板と、基板上に配置された光学フィルタとを有するフィルタ窓6である場合を例示している。
- [0039] 光源ユニット2は、特定波長帯の紫外光を発する光源を備えたユニットである。光源ユニット2は、重水素ランプなどの特定波長帯の紫外光の光源と、窓部4 1 に特定波長帯の紫外光を照射する、照射窓2 0を有する。照射窓2 0は、一例として、窓部4 1 の板面に対して平行に配置される。照射窓2 0は、窓部4 1 の板面に対して光路Lが垂直となるように、窓部4 1 に特定波長帯の紫外光を照射することが好ましい。
- [0040] 光源ユニット2の光源は、特定波長帯の紫外光の全ての波長の光を発することができるものである（特定波長帯において連続スペクトルである）必要はないが、特定波長帯において、少なくとも100nmの幅の波長帯（半値幅が50nm）で発光するものであることが好ましい。このような光源は、重水素ランプ以外に、単波長ではないLED光源や水銀キセノンランプのようなキセノンランプが挙げられる。光源ユニット2の光源は、波長が115nm以上320nm以下の範囲の波長の光を連続して含むもの、すなわち、波長が115nm以上320nm以下の範囲で連続スペクトルであることが好ましい。また、光源ユニット2は、特定波長帯以外の波長の光（例えば、特定波長帯の近傍の波長帯の光）を含めて発する物であっても許容される。なお、測定対象ガスに含まれる測定対象成分が特定の成分に限られる場合は

、光源ユニット2の光源として、特定波長帯において単波長のもの、例えばレーザー光源のような輝線スペクトルの発光特性を有する光源や、光学フィルタにより特定の波長のみを取り出したもの、或いは特定波長帯において20nm程度の幅の狭い波長帯（半値幅が10nm）の光源を用いてもよい。この場合、測定対象成分の吸収波長と光源の波長とを重複させる。

[0041] 光源ユニット2は、照射窓20から照射する特定波長帯の紫外光を、集光レンズ7を介して窓部41に照射してよい。集光レンズ7は、入射した光を屈折させて、平行光又は焦点に向けて集中させる光学機構である。集光レンズ7は、一つのレンズであってもよいし、レンズや反射板を複数組み合わせた光学的な機構であってもよい。集光レンズ7が一つのレンズである場合、集光レンズ7は特定波長帯の紫外光を透過可能な素材、例えば、 MgF_2 （フッ化マグネシウム）で形成してよい。

[0042] 光源ユニット2は、集光レンズ7に照射窓20から照射する特定波長帯の紫外光を入射させ、集光レンズ7で集光した特定波長帯の紫外光を窓部41に照射してよい。集光レンズ7は、この集光レンズ7で集光した特定波長帯の紫外光が平行光になるもの又は集光した光の焦点が後述する受光器3に位置するようになるものであることが好ましい。これにより、受光器3での受光の感度を向上させることができる。

[0043] 受光器3は、透過光を受光して、受光した透過光の強度の強弱に対応する電圧や電流のような電気信号に変換し、AD変換器やコンピュータなどの解析装置を含む制御部Cに向けて送出する光電変換機能を有するセンサ装置である。受光器3の一例は、光電子増倍管を備えたセンサ装置である。

[0044] 受光器3には、フィルタ窓6を経た特定の波長帯のみを含む透過光が入射する。これにより、受光器3での受光の感度を向上させ、また、ノイズを減少させる（ノイズ耐性、すなわちSN比を向上させる）ことができる。

[0045] 受光器3は、透過光のスペクトルを検出したり、スペクトルに対応する信号を発信したりすることができるものでなくてよい。受光器3は、特定波長帯の透過光を受光して、受光した透過光の強度の強弱に対応する信号を発信

できれば足りる。これにより、ガス濃度測定器 100 は、高い感度でガス濃度測定を行うことができるようになる。なお、受光器 3 は、特定波長帯以外の波長帯に対して感度を持たないことが好ましい。受光器 3 は、波長が 115 nm 以上 320 nm 以下の全波長帯で感度を有するものであることが好ましい。

[0046] 受光器 3 は、フィルタ窓 6 が透過させる波長帯（透過波長帯）で感度を有し、それ以外の波長帯で感度を有しないものであると更に好ましい。これにより、ガス濃度測定器 100 は更に高い感度と高いノイズ耐性とを両立させてガス濃度測定を行うことができるようになる。

[0047] 受光器 3 が光電子増倍管である場合、受光器 3 は、透過光を管内へ導く導光窓 30 を有する。導光窓 30 は、一例として、窓部 42 の板面に対して平行に配置される。導光窓 30 は、光路 L が垂直に交差するように配置されることが好ましい。

[0048] なお、光源ユニット 2 と受光器 3 との間、すなわち、光路 L 上には分光器は配置されていない。すなわち、本実施形態に係るガス濃度測定方法では、受光器 3 での受光において分光しない。

[0049] 照射窓 20、集光レンズ 7、窓部 41、筒部 10、窓部 42（フィルタ窓 6）及び導光窓 30 は、この順に、光路 L に沿って、光路 L と重複させて（すなわち、光路 L 上に）配置するとよい。なお、本実施形態において、反射板のようなものを用いて光路 L を屈折させることは許容される。筒部 10 の筒の軸方向は、図 1 に示すように、光路 L に沿って配置することが好ましい。これにより、特定波長帯の紫外光が測定対象ガス中を透過する距離を長くすることができるので、ガス濃度測定器 100 での測定時の感度が向上する。

[0050] 照射窓 20 と窓部 41 とは、当接させず、一定の距離を隔てて配置するとよい。集光レンズ 7 を配置する場合は、照射窓 20 と窓部 41 との間に配置するとよい。照射窓 20 と集光レンズ 7 とは一定の距離を隔て配置するとよい。また、集光レンズ 7 と窓部 41 とは一定の距離を隔て配置するとよい。

同様に、窓部 42 と導光窓 30 とは、当接させず、一定の距離を隔てて配置するとよい。

[0051] 第一容器 51 は、光源ユニット 2 とセル 1 との間における特定波長帯の紫外光の光路 L を含む空間を囲う容器である。第一容器 51 は、容器内部を真空にしたり、容器内部に特定のガスを封入又は容器内部に特定のガスを通流させた状態として特定のガス以外のガスが容器外部に侵入しないようにしたりして、内部雰囲気、真空又は特定のガスに満たされた状態に制御可能とされる。

[0052] 第一容器 51 は、必要に応じて光源ユニット 2 やセル 1 が載置された台座などに固定し、また取り外し可能であることが好ましい。第一容器 51 は、例えば金属製のような、光（特に特定波長帯の紫外光）が透過しない素材で形成されていることが好ましい。

[0053] 第一容器 51 の容器内部に容器内部に特定のガスを封入したり、容器内部に特定のガスを通流させた状態としたりする場合、この特定のガスは、特定波長帯において測定対象成分と重複する吸収波長、特に、波長が 130 nm 以上 320 nm 以下での吸収波長をもたないガスである非干渉ガスであることが好ましい。第一容器 51 の容器内部に非干渉ガスが封入され、又は非干渉ガスを通流させた状態として、第一容器 51 の容器内部が非干渉ガスで満たされた状態とすることで、セル 1 内での測定対象成分で生じる吸収以外の吸収による減衰、すなわち、光源ユニット 2 とセル 1 との間における特定波長帯の紫外光の光路 L 上での特定波長帯の紫外光の減衰を抑制することができる。これにより、ガス濃度測定器 100 での測定時の感度が向上する。

[0054] 第一容器 51 は、少なくとも照射窓 20 と入射部 11 との間における光路 L を含む空間を囲うことができれば足りるが、この範囲を超えて囲うものであってもよい。第一容器 51 は、照射窓 20 と、照射窓 20 と入射部 11 との間における光路 L と、入射部 11（光源ユニット 2 の側のセル 1 の端部）とを含む空間を囲うものであることが好ましい。これにより、照射窓 20 と入射部 11 との間における光路 L を含む空間を、確実に、真空にし、又は非

干渉ガスで満たすことができる。図1では、第一容器51が、入射部11と集光レンズ7と光源ユニット2とを含んで囲う容器である場合を例示して示している。

[0055] 第二容器52はセル1と受光器3との間における特定波長帯の紫外光の光路Lを含む空間を囲う容器である。第二容器52は、容器内部を真空にしたり、容器内部に特定のガスを封入又は容器内部に特定のガスを通流させた状態として特定のガス以外のガスが容器外部に侵入しないようにしたりして、内部雰囲気、真空又は特定のガスに満たされた状態に制御可能とされる。

[0056] 第一容器51は、必要に応じてセル1や受光器3が載置された台座などに固定し、また取り外し可能であることが好ましい。第一容器51は、例えば金属製のような、光（特に特定波長帯の紫外光）が透過しない素材で形成されていることが好ましい。

[0057] 第二容器52は、第一容器51と同様にして、容器内部が非干渉ガスで満たされた状態とされる。これにより、ガス濃度測定器100での測定時の感度が向上する。

[0058] 第二容器52は、少なくとも出射部12と導光窓30との間における光路Lを含む空間を囲うことができれば足りるが、この範囲を超えて囲うものであってもよい。第二容器52は、出射部12と、出射部12（受光器3の側のセル1の端部）と導光窓30との間における光路Lと、導光窓30とを含む空間を囲うものであることが好ましい。これにより、出射部12と導光窓30との間における光路Lを含む空間を、確実に、真空にし、又は非干渉ガスで満たすことができる。図1では、第二容器52が、出射部12と導光窓30とを含んで囲う容器である場合を例示して示している。

[0059] 非干渉ガスの一例は、窒素、水素、ヘリウム、アルゴン又は二酸化炭素である。窒素、水素又は二酸化炭素は、特定波長帯で吸収波長を持たず、安価に入手可能である。非干渉ガスは、特に、キャリアガスと同種のガスであることが好ましい。非干渉ガスがキャリアガスと同種のガスであれば、万一セル1中に第一容器51や第二容器52の容器内部のガスが侵入するリークが

生じた場合であっても、測定対象ガスへの影響を最小限に留めることができる。特に、ガス濃度測定器 100 をインライン計測で用いる場合には、下流側の製造プロセスでの影響を最小限に食い止めることができる。

[0060] 以上説明したガス濃度測定器 100 では、以下のようにして、特定波長帯に吸収波長のある測定対象成分が特定波長帯に吸収波長のないキャリアガスに混合された測定対象ガスにおける、測定対象成分の濃度の計測を行える。この測定は、以下の手順で行うことができる。

[0061] まず、測定対象ガスをセル 1 に通流させ（通流工程の一例）、このセル 1 を通流する測定対象ガスに、集光レンズ 7 と窓部 41 とを介して光源ユニット 2 から特定波長帯の紫外光を照射する（照射工程の一例）。そして、受光器 3 で、測定対象ガスを透過した透過光を、窓部 42 を介して受光する（受光工程の一例）。

[0062] この際、光源ユニット 2 が照射した特定波長帯の紫外光を集光レンズ 7 で集光して測定対象ガスに照射することで、受光器 3 での受光の感度を向上させることができる。

[0063] この際、窓部 41 又は窓部 42 をフィルタ窓 6 とする（フィルタ工程の一例）ことで、特定の波長帯を選択して受光器 3 に受光させ、受光器 3 での受光のノイズを減少させる（ノイズ耐性、すなわち S/N 比を向上させる）ことができる。たとえば、窓部 42 をフィルタ窓とした場合、セル 1 で生じた発光（例えば、特定波長帯の紫外光により励起されて生じた発光）や、セル 1 に入射した光源ユニット 2 以外からの光をフィルタ窓としての窓部 42 でカットすることができるため、受光器 3 での受光のノイズを減少させることができる。また、窓部 41 をフィルタ窓とした場合、特定波長帯の紫外光によって生じるセル 1 内での測定対象成分の分解や発光を減少させて受光器 3 での受光のノイズを減少させることができる。

[0064] また、この際、光路 L 上に分光器を配置したり受光器 3 に分光機能を持たせたりしないことで、受光器 3 での受光の感度を向上させ、また、ノイズを減少させることができる。

- [0065] また、この際、特定波長帯の紫外光の光路L（ただし、セル1内を除く）を、真空とし、又は、特定波長帯において測定対象成分と重複する吸収波長をもたないガスである非干渉ガスで満たしておくことで、測定対象ガスを透過した透過光が、測定対象ガスの吸収以外で減衰することを抑制し、受光器3での受光の感度を向上させ、また、ノイズを減少させる（S/N比を向上させる）ことができる。なお、非干渉ガスは、キャリアガスと同種のガスであることが好ましい。例えば、キャリアガスや非干渉ガスは、特定波長帯に吸収波長のない窒素、水素、ヘリウム又はアルゴンであることが好ましい。
- [0066] 測定対象ガスに含まれる測定対象成分は1種であることが好ましい。測定対象成分を1種とすることで、感度が高く、また、ノイズに強くS/N比の高い測定を行える。
- [0067] また、ガス濃度測定器100では、分光器を用いず、また、分光による吸収波長の特定を行わないことで、受光器3での受光の感度をそのまま活かし、ガス濃度測定器100での測定感度の増大を実現している。また、本実施形態に係るガス濃度測定方法は、このガス濃度測定器100の特徴を活かし、特定波長帯に吸収波長のある測定対象成分が特定波長帯に吸収波長のないキャリアガスに混合された測定対象ガスを測定対象とすることで、高い感度での測定を実現している。
- [0068] 上述のように、本実施形態に係るガス濃度測定器及びガス濃度測定方法では、感度が高く、また、ノイズに強くS/N比の高い測定を行える。このように感度が高く、また、ノイズに強くS/N比の高い測定を行えることにより、本実施形態に係るガス濃度測定器及びガス濃度測定方法は、特に、半導体製造プロセスにおける半導体製造用の材料ガスの濃度管理、特にインライン計測やオンライン計測による濃度管理に適したものとなる。詳述すると、本実施形態に係るガス濃度測定器及びガス濃度測定方法は、感度が高くS/N比の高い測定を実現することから、インライン計測やオンライン計測による材料ガスの濃度管理を行う場合に、精密な濃度管理や短時間での異常（予定しない濃度の変動）検知を実現することができる。これにより、これら測定結果

を製造プロセスへ迅速にフィードバックし、もって、製造歩留まりの向上に寄与することができる。例えば、感度が低く、また、S/N比の低い測定器又は測定方法では、精密な濃度管理が行えず、また、測定結果がノイズの影響を受けた異常値であるのか否かの判定に時間がかかり、製造プロセスへの迅速なフィードバックの実現が困難となる。

実施例

[0069] 以下では、実施例に基づいて、ガス濃度測定器及びガス濃度測定方法について説明する。

[0070] (実施例1)

本実施例では、上述のガス濃度測定器に従う測定器により、特定波長帯に吸収波長のある測定対象成分である N_2H_4 （ヒドラジン）が特定波長帯に吸収波長のないキャリアガスである N_2 （窒素）に混合された混合ガスを測定対象ガスとして、混合ガス中における測定対象成分の濃度と受光器からの電圧との関係を求めた。なお、本実施例において、光源ユニットの光源には、波長帯が115nm以上400nm以下の光源（浜松ホトニクス製、型式：L7293）を用いた。すなわち、この光源からの光は、波長が115nm以上320nm以下の範囲の波長の光を連続して含む。また、入射部の窓は、フッ化マグネシウムで形成された透明基板とその基板上に配置された光学フィルタとを有するフィルタ窓とした。フィルタ窓の光学フィルタは、ヒドラジンの中心吸収波長（大きな吸収を生じる波長帯の中心波長）である147nm付近の波長のみの真空紫外光を透過させるもの（中心波長：147nm、帯域幅：20nm、透過波長帯：137nm以上157nm以下）を用いた。また、受光器として、115nm以上320nm以下の光に感度を有する光電子増倍管（浜松ホトニクス製、型式：R6836）を備えたものを用いた。第一容器と第二容器との容器内部、すなわち、光源ユニットの照射窓とセルの入射部との間における光路を含む空間と、セルの入射部を含む空間と、セルの出射部を含む空間と、セルの出射部と受光器の導光窓との間における光路を含む空間とは窒素で満たした窒素雰囲気とした。

[0071] 本実施例では、測定対象成分の濃度を0.1体積%（以下、体積%を単に%と表記する）から1.0%の範囲で変化させ、これに対応する、受光器からの電圧出力を測定し、測定対象成分の濃度と電圧出力の関係を求めた。そして、測定対象成分の濃度と電圧出力との値に最小二乗法を適用し、一次関数で、測定対象成分の濃度と電圧出力との近似直線（近似式）を求め、測定器の測定の感度としての検出下限値と、測定のノイズとしての R^2 値（決定係数）とを求めた。なお、本実施例では、測定対象成分の濃度を0.1%、0.2%、0.5%、0.8%及び1.0%の5水準で変化させて、電圧出力を求めた。

[0072] 図2には、本実施例における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を示す。図2中、黒塗りの丸印が本実施例の結果のグラフである。この結果では R^2 値が0.9999を超えており、ノイズに強く、SN比の高い測定を行えることがわかった。また、この近似直線に基づいて算出した検出下限値は10体積ppm（以下、単にppmと記載する）であって、実用上十分に高い検出感度であることがわかった。なお、本実施例では、検出感度が20ppm以上であれば、実用上十分に高い検出感度であると評価する。

[0073] （実施例2）

本実施例は、測定対象成分を気化した MoO_2Cl_2 （二塩化モリブデン二酸化物）とし、また、測定器のフィルタ窓の光学フィルタを、ヒドラジンの中心吸収波長である296.7nmの波長のみの特定波長帯の紫外光を透過させるもの（中心波長：296.7nm、帯域幅：40nm、波長帯：276.7nm以上316.7nm以下）に代えた点で実施例1とは異なり、その他は実施例1と同じとして、測定器の測定の感度としての検出下限値と測定のノイズとしての R^2 値とを求めた。なお、測定対象ガスとする混合ガスは、固体状の二塩化モリブデン二酸化物を200℃に加熱して気化させ、これを窒素ガスで希釈して調製した。図2には、本実施例における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を併せて示

す。図2中、白抜きの丸印が本実施例の結果のグラフである。この結果でも R^2 値が0.9999を超えており、ノイズに強く、SN比の高い測定を行えることがわかった。また、検出下限値は5 ppmであって、実施例1の場合と同様に実用上十分に高い検出感度であることがわかった。

[0074] (実施例3)

本実施例は、測定対象ガスを、測定対象成分である B_2H_6 （ジボラン）を1体積%含む、ジボランを H_2 （水素）で希釈した希釈ガスをキャリアガスである窒素に混合した混合ガスとし、また、測定器のフィルタ窓の光学フィルタを、ジボランの中心吸収波長である125 nm付近の波長のみの真空紫外光を透過させるもの（中心波長：125 nm、帯域幅：20 nm、波長帯：115 nm以上135 nm以下）に代えた点で実施例1とは異なり、その他は実施例1と同じとして、測定器の測定の感度としての検出下限値と、測定のノイズとしての R^2 値とを求めた。すなわち、本実施例において測定対象ガスとする混合ガスには、測定対象ガスであるジボランと、キャリアガスとなる水素及び窒素が含まれている。図2には、本実施例における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を併せて示す。図2中、黒塗りの三角印が本実施例の結果のグラフである。この結果でも R^2 値が0.9999を超えており、ノイズに強く、SN比の高い測定を行えることがわかった。また、検出下限値は5 ppmであって、実施例1の場合と同様に実用上十分に高い検出感度であることがわかった。

[0075] (実施例4)

本実施例は、測定対象成分を気化させたIPA（イソプロパノール）に代え、また、キャリアガスを CO_2 （二酸化炭素）に代え、さらに、測定器のフィルタ窓の光学フィルタを、イソプロパノールの中心吸収波長である135 nm付近の波長のみの真空紫外光を透過させるもの（中心波長：135 nm、帯域幅：10 nm、波長帯：130 nm以上140 nm以下）に代えた点で実施例1とは異なり、その他は実施例1と同じとして、測定器の測定の感度としての検出下限値と、測定のノイズとしての R^2 値とを求めた。なお、本

実施例では、キャリアガス（二酸化炭素）と第一容器と第二容器との容器内部の雰囲気（窒素）とが異なっている。図2には、本実施例における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を併せて示す。図2中、白抜きの三角印が本実施例の結果のグラフである。この結果でも R^2 値が0.9999を超えており、ノイズに強く、S/N比の高い測定を行えることがわかった。また、検出下限値は5 ppmであって、実施例1の場合と同様に実用上十分に高い検出感度であることがわかった。

[0076]（実施例5）

本実施例は、測定器の光源ユニットとセルの間に集光レンズを設置した点で実施例3とは異なり、その他は実施例3と同じとして、測定器の測定の感度としての検出下限値と、測定のノイズとしての R^2 値とを求めた。図2には、本実施例における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を併せて示す。図2中、白抜きの四角印が本実施例の結果のグラフである。この結果でも R^2 値が0.9999を超えており、ノイズに強く、S/N比の高い測定を行えることがわかった。また、検出下限値は1 ppmであって、実施例3よりも高い検出感度であることがわかった。

[0077]（実施例6から8）

実施例6から8は、測定器の第一容器と第二容器とを用いず（取り払い）、光源ユニットの照射窓とセルの入射部との間における光路を含む空間と、セルの出射部と受光器の導光窓との間における光路を含む空間とを大気環境に代えた点で、実施例6から8の順にそれぞれ実施例1、2及び4とは異なり、その他は実施例1、2及び4と同じとして、測定器の測定の感度としての検出下限値と、測定のノイズとしての R^2 値とを求めた。図3には、これら実施例6から8における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を示す。これらの結果でも R^2 値が0.9999を超えており、ノイズに強く、S/N比の高い測定を行えることがわかった。また、検出下限値は実施例6から8の順に、10 ppm、5 ppm及び5 ppmであって、実施例1、2及び4の場合と同様に高い検出感度であること

がわかった。

[0078] (比較例 1 から 4)

比較例 1 から 4 は、測定器の光学フィルタを用いず、また、出射部の窓をフッ化マグネシウムで形成された透明の窓とした点で実施例 1 から 4 と異なり、その他は実施例 1 から 4 と同じである。図 4 には、これら比較例における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を併せて示す。図 4 中、黒塗りの丸印、白抜きの丸印、黒塗りの三角印及び白抜きの三角印がこの順に比較例 1 から 4 の結果のグラフである。比較例 1、2 及び 4 における R^2 値は、高々 0.999 を超える程度で、0.999 未満であり、上述の実施例 1、2 及び 4 の R^2 値には及ばなかった。また、比較例 3 における R^2 値は 0.99993 であり 0.9999 を超えてはいるが、実施例 3 の R^2 値である 0.99997 には及ばなかった。なお、検出下限値は比較例 1 から 4 の順に、1 ppm、0.5 ppm、0.5 ppm 及び 1 ppm であった。

[0079] (比較例 5)

本比較例は、測定器の光学フィルタを用いず、出射部の窓をフッ化マグネシウムで形成された透明の窓とし、また、第一容器と第二容器とを取り払い、光源ユニットの照射窓とセルの入射部との間における光路を含む空間と、セルの出射部と受光器の導光窓との間における光路を含む空間とを大気環境に代えた点で実施例 1 とは異なり、その他は実施例 1 と同じとして、測定器の測定の感度としての検出下限値と、測定のノイズとしての R^2 値とを求めた。図 5 には、本実施例における、測定対象成分の濃度、これに対応する電圧出力、これらの近似直線及び R^2 値を示す。この結果では、 R^2 値が 0.999 未満となり、ノイズの影響を受けやすく、SN 比の低い測定となってしまうことがわかった。また、検出下限値は高々 100 ppm であって、各実施例の場合とは異なり、検出感度が低くなった。

[0080] 以上実施例、比較例の結果より、特定波長帯の紫外光を測定用の光源として用いる場合において、各実施例のごとく、本実施形態に係るガス濃度測定

器及びガス濃度測定方法に従う場合、すなわち、光源ユニットと受光器との間における、特定波長帯の紫外光の光路上に光学フィルタが配置された場合は、実用上十分に感度が高く、また、ノイズに強くＳＮ比の高い測定を行えることがわかる。

[0081] 特に実施例５では実施例３よりも高い検出感度が得られており、集光レンズが感度向上に寄与したものと考えられる。

[0082] 特に実施例６から８の結果について比較例５の結果を加味して考慮すると以下のようである。実施例６から８では、第一容器と第二容器とを取り払われており、光源ユニットの照射窓とセルの入射部との間における光路を含む空間と、セルの出射部と受光器の導光窓との間における光路を含む空間とが大気環境である。このため、大気中の酸素や水により、光源ユニットからの特定波長帯の紫外光（特に１２５ｎｍ近傍の帯域の真空紫外光）がある程度吸収されると考えられる。しかし、これら実施例で測定対象としたヒドラジン、二塩化モリブデン二酸化物及びイソプロパノールは１２５ｎｍ近傍に強い吸収波長を有さない。そのため、第一容器と第二容器とが取り払われた状態であっても、ヒドラジン、二塩化モリブデン二酸化物及びイソプロパノールの吸収波長帯の紫外光は光路上で減衰しない。そして、光源ユニットと受光器との間における、特定波長帯の紫外光の光路上に光学フィルタが配置された場合には、ヒドラジン、二塩化モリブデン二酸化物又はイソプロパノールの吸収波長帯以外の波長帯の紫外光はカットされる。そのため、ヒドラジン、二塩化モリブデン二酸化物及びイソプロパノールのように大気中の酸素や水と重複する吸収波長を持たない成分を測定対象成分とする場合には、第一容器と第二容器とを取り払われた場合であっても実用上十分に感度が高く、また、ノイズに強くＳＮ比の高い測定を行えたと考えられる。

[0083] 以上のようにして、特定波長帯の紫外光を測定用の光源として用いる場合において、測定時の感度を向上させたガス濃度測定器及びガス濃度測定方法を提供することができる。

[0084] 〔別実施形態〕

(1) 上記実施形態では、ガス濃度測定器 100 において、セル 1 が、直線状の内部空間を有する筒部 10 と、筒部 10 の端部に配置された入射部 11 及び出射部 12 と、を有し、セル 1 では、筒部 10 内に測定対象ガスを通流させながら、入射部 11 から導入した特定波長帯の紫外光を測定対象ガスに透過させ、出射部 12 からセル 1 の外に導出する場合を説明した。しかしガス濃度測定器 100 やそのセル 1 の態様はこの態様に限られない。

[0085] 例えば、セル 1 を、特定波長帯の紫外光を透過する透明基板に構築してもよい。この場合、透明基板は、フッ化マグネシウムで形成されたものであってよい。また、セル 1 は、いわゆる MEMS (微小電気機械システム、Micro Electro Mechanical Systems) であってよい。

[0086] セル 1 を MEMS として形成した場合のガス濃度測定器 100 の一態様は以下のものである。セル 1 としての透明基板内には、測定対象ガスを通流させる微細流路が形成されてよい。そして、セル 1 の板面の一方側からこの微細流路を透過する光路で光源ユニット 2 から特定波長帯の紫外光を照射し、セル 1 の板面の他方側で透過光を受光器 3 で受光すれば、測定対象成分の濃度を測定することができる。

[0087] この場合、光源ユニット 2 の照射窓 20 とセル 1 全体と受光器 3 の導光窓 30 とを、容器で覆い、これにより光源ユニット 2 とセル 1 との間における特定波長帯の紫外光の光路 L とセル 1 と受光器 3 との間における特定波長帯の紫外光の光路 L とを囲って、その容器の内部雰囲気、真空又は特定のガスに満たされた状態に制御してよい。

[0088] 上記実施形態で説明したように本実施形態に係るガス濃度測定器及びガス濃度測定方法では測定時の感度を向上させることができるため、セル 1 やセル 1 内の測定対象ガスの通流路が小型化されるなどして測定対象ガス中を透過する特定波長帯の紫外光の光路長を短くしても、実用性のある測定精度を担保可能となるのである。すなわち、本実施形態に係るガス濃度測定器及びガス濃度測定方法は、インライン計測で必要なレベルで測定対象ガスを通流

させるスケール（大きなスケール）にも、MEMSと称されるような微小なスケールにも適用可能である。

[0089] （２）上記実施形態では、図１に示すように、ガス濃度測定器１００において、集光レンズ７が、光源ユニット２とセル１との間における、特定波長帯の紫外光の光路Ｌ上に配置される場合を説明した。そして、照射窓２０、集光レンズ７及び窓部４１は、この順に、光路Ｌに沿って、光路Ｌと重複させて配置し、集光レンズ７と窓部４１とは一定の距離を隔て配置するとよいことを説明した。しかし、集光レンズ７の配置は、この例示に限られない。

[0090] 例えば、図６に示すように、ガス濃度測定器１００において、窓部４１が集光レンズ７を兼ねてもよい。なお、図６では、窓部４２がフィルタ窓６である場合をさらに例示している。窓部４１が集光レンズ７を兼ねることで、ガス濃度測定器１００を小型化することができる場合がある。

[0091] （３）上記実施形態では、図１や図６に示すように、窓部４１及び窓部４２のうち少なくとも一方が特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された基板（窓）と、基板上に配置された光学フィルタとを有するフィルタ窓６である場合を説明した。しかし、光学フィルタは必ずしも窓部４１上や窓部４２上に配置されなくてもよい。光学フィルタは、光源ユニット２と受光器３との間における、特定波長帯の紫外光の光路Ｌ上に配置されていればよい。

[0092] （４）上記実施形態では、図１に示すように、ガス濃度測定器１００において、照射窓２０、集光レンズ７及び窓部４１が、この順に、光路Ｌに沿って、光路Ｌと重複させて配置することを説明した。そして、窓部４１が特定波長帯の紫外光を透過可能な素材で形成された基板と、基板上に配置された光学フィルタとを有するフィルタ窓６である場合を例示して説明した。しかし、光学フィルタの配置は、これら例示に限られない。例えば、照射窓２０と集光レンズ７との間に、光学フィルタを配置してもよい。すなわち、照射窓２０、光学フィルタ、集光レンズ７及び光学フィルタを有しない窓部４１が、この順に、光路Ｌに沿って、光路Ｌと重複させて配置されてもよい。

[0093] なお、本明細書において開示された実施形態は例示であって、本開示の実

施形態はこれに限定されず、本開示の目的を逸脱しない範囲内で適宜改変することが可能である。

産業上の利用可能性

[0094] 本開示は、ガス濃度測定器及びガス濃度測定方法に適用できる。

符号の説明

[0095] 1 : セル
1 0 : 筒部
1 0 0 : ガス濃度測定器
1 1 : 入射部
1 1 a : 座部
1 1 b : 蓋部
1 2 : 出射部
1 2 a : 座部
1 2 b : 蓋部
1 5 : 流入口
1 6 : 流出口
2 : 光源ユニット(光源)
2 0 : 照射窓
3 : 受光器
3 0 : 導光窓
4 1 : 窓部
4 2 : 窓部
5 1 : 第一容器
5 2 : 第二容器
6 : フィルタ窓
7 : 集光レンズ
C : 制御部
L : 光路

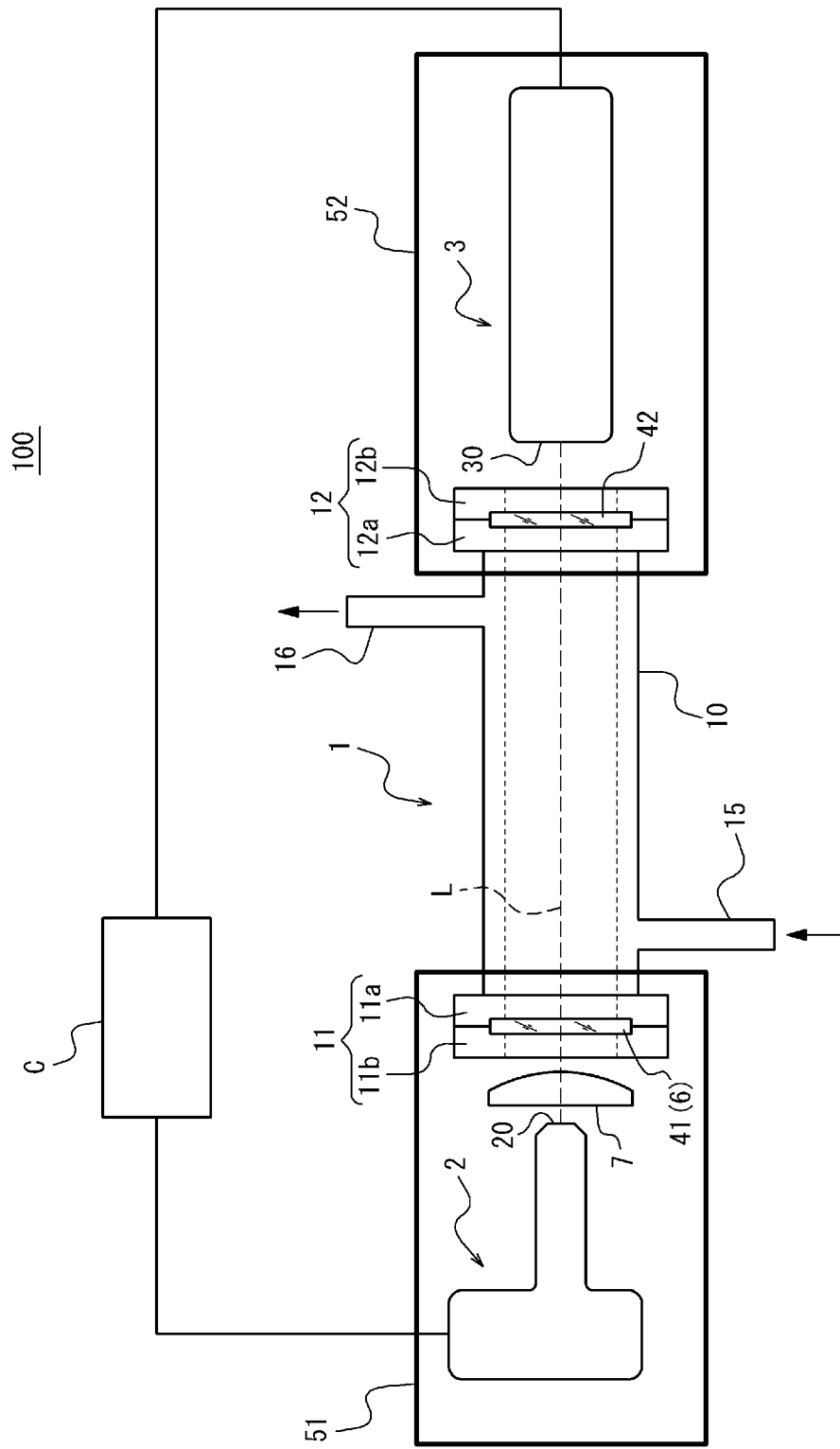
請求の範囲

- [請求項1] 測定対象成分とキャリアガスとを含む測定対象ガスが通流するセルと、
- 前記セルを通流する前記測定対象ガスに、波長が115nm以上320nm以下の紫外光を照射する光源と、
- 前記測定対象ガスを透過した前記紫外光の透過光を受光する受光器と、
- 前記光源と前記受光器との間における、前記紫外光の光路上に配置された光学フィルタと、を備え、
- 前記光学フィルタは、前記紫外光における特定の波長帯のみを透過するガス濃度測定器。
- [請求項2] 前記光源と前記セルとの間における、前記紫外光の光路上に配置された集光レンズを更に備えた請求項1に記載のガス濃度測定器。
- [請求項3] 前記光源と前記セルとの間における前記紫外光の光路を含む空間を囲う第一容器と、
- 前記セルと前記受光器との間における前記透過光の光路を含む空間を囲う第二容器と、を更に備え、
- 前記第一容器と前記第二容器とは、真空とされ、又は、前記紫外光の波長帯において前記測定対象成分と重複する吸収波長をもたないガスである非干渉ガスで満たされている請求項1又は2に記載のガス濃度測定器。
- [請求項4] 前記非干渉ガスは、前記キャリアガスと同種のガスである請求項3に記載のガス濃度測定器。
- [請求項5] 前記非干渉ガスは、窒素、水素、ヘリウム又はアルゴンである請求項3に記載のガス濃度測定器。
- [請求項6] 前記紫外光は、波長が115nm以上320nm以下の範囲の波長の光を連続して含み、
- 前記光学フィルタが透過させる波長帯の帯域幅は5nm以上50nm

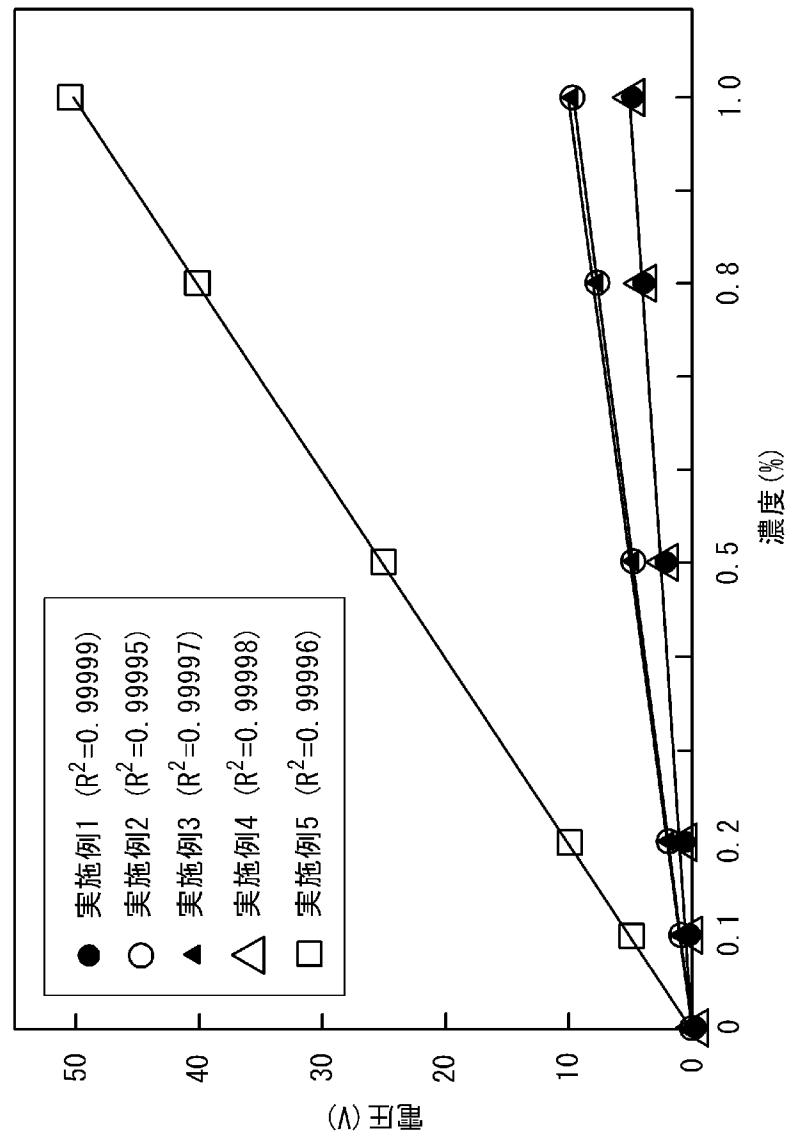
m以下である請求項1又は2に記載のガス濃度測定器。

- [請求項7] 波長が115nm以上320nm以下の紫外光の波長帯に吸収波長のある測定対象成分が前記紫外光の波長帯に吸収波長のないキャリアガスに混合された測定対象ガスをセルに通流させる通流工程と、
前記セルを通流する前記測定対象ガスに前記紫外光を照射する照射工程と、
前記測定対象ガスを透過した前記紫外光の透過光を受光する受光工程と、を含み、
前記照射工程又は前記受光工程は、特定の波長帯を選択するフィルタ工程を有するガス濃度測定方法。
- [請求項8] 前記照射工程では、前記紫外光を集光して前記測定対象ガスに照射する請求項7に記載のガス濃度測定方法。
- [請求項9] 前記紫外光の光路を、真空とし、又は、前記紫外光の波長帯において前記測定対象成分と重複する吸収波長をもたないガスである非干渉ガスで満たす、請求項7又は8に記載のガス濃度測定方法。
- [請求項10] 前記非干渉ガスは、前記キャリアガスと同種のガスである請求項9に記載のガス濃度測定方法。
- [請求項11] 前記非干渉ガスは、窒素、水素、ヘリウム又はアルゴンである請求項9に記載のガス濃度測定方法。
- [請求項12] 前記紫外光は、波長が115nm以上320nm以下の範囲の波長の光を連続して含み、
前記フィルタ工程で選択する波長帯の帯域幅は5nm以上50nm以下である請求項7又は8に記載のガス濃度測定方法。
- [請求項13] 前記測定対象ガスは、前記紫外光の波長帯に吸収波長のない不純物ガスを含む請求項7又は8に記載のガス濃度測定方法。
- [請求項14] 前記測定対象ガスに含まれる前記測定対象成分は1種である請求項7又は8に記載のガス濃度測定方法。

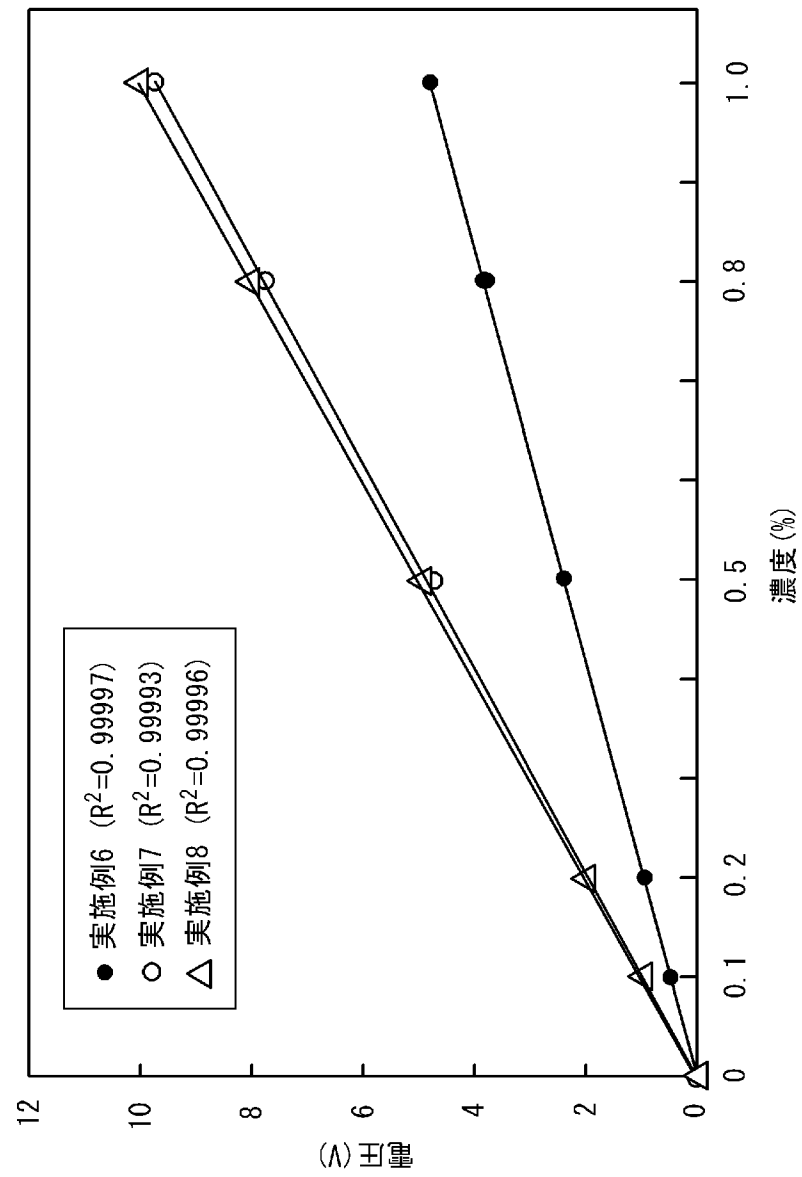
[図1]



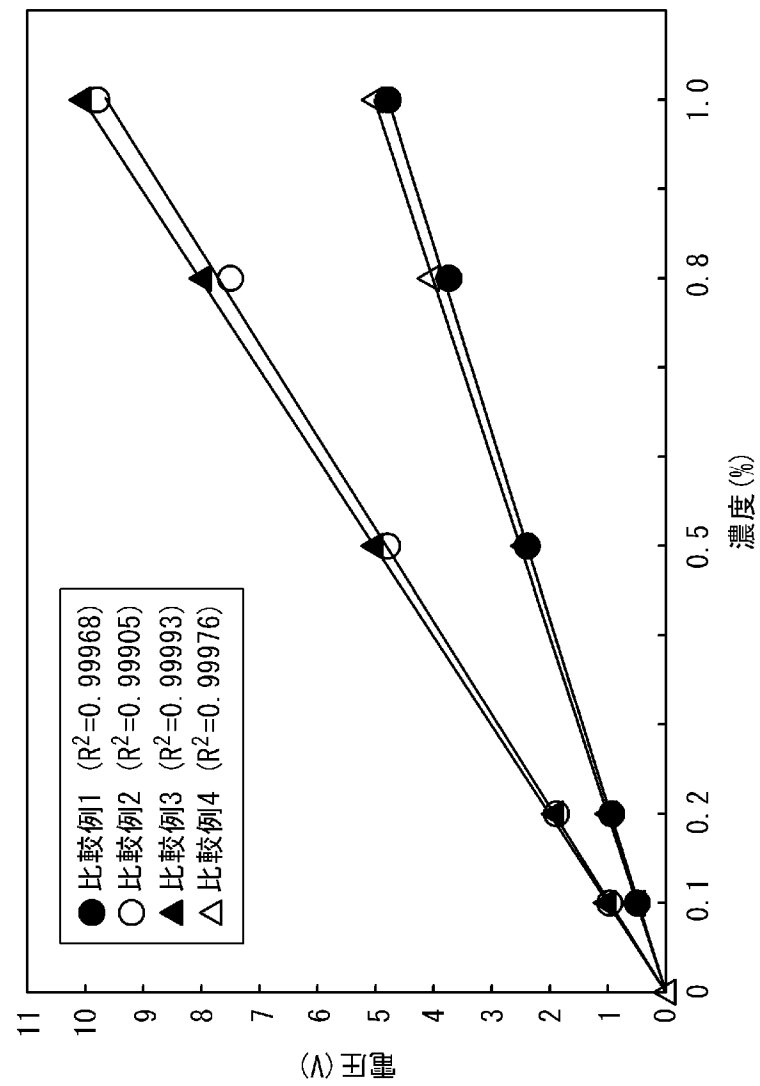
[図2]



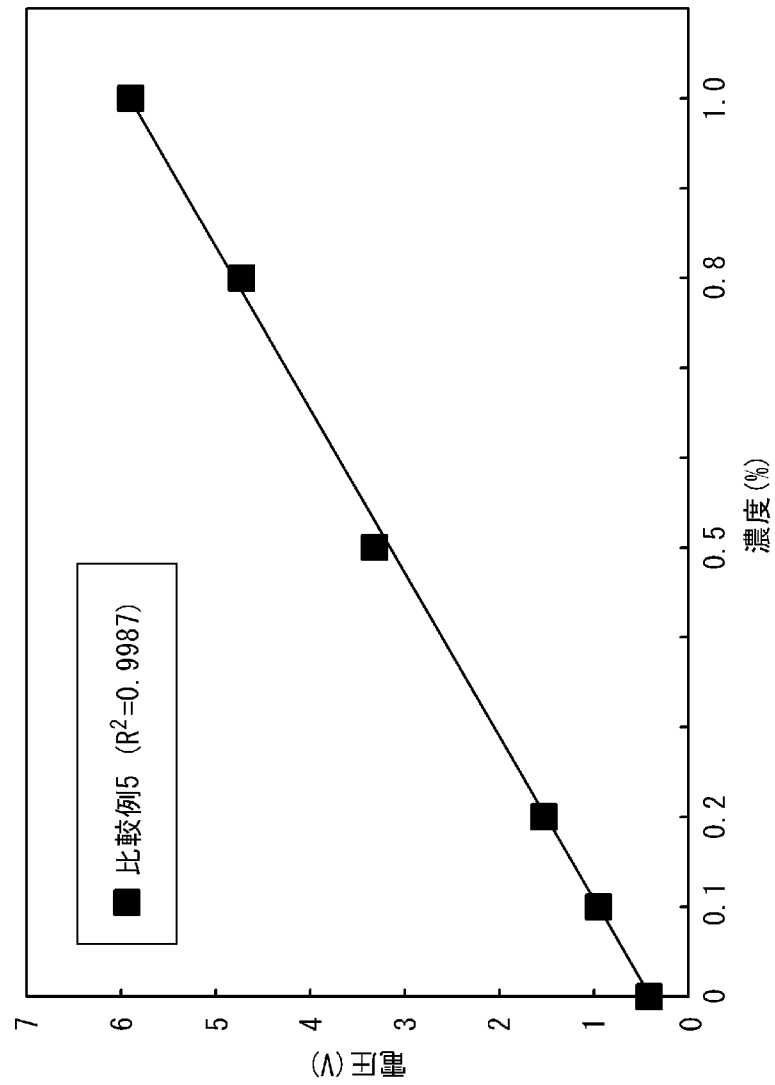
[図3]



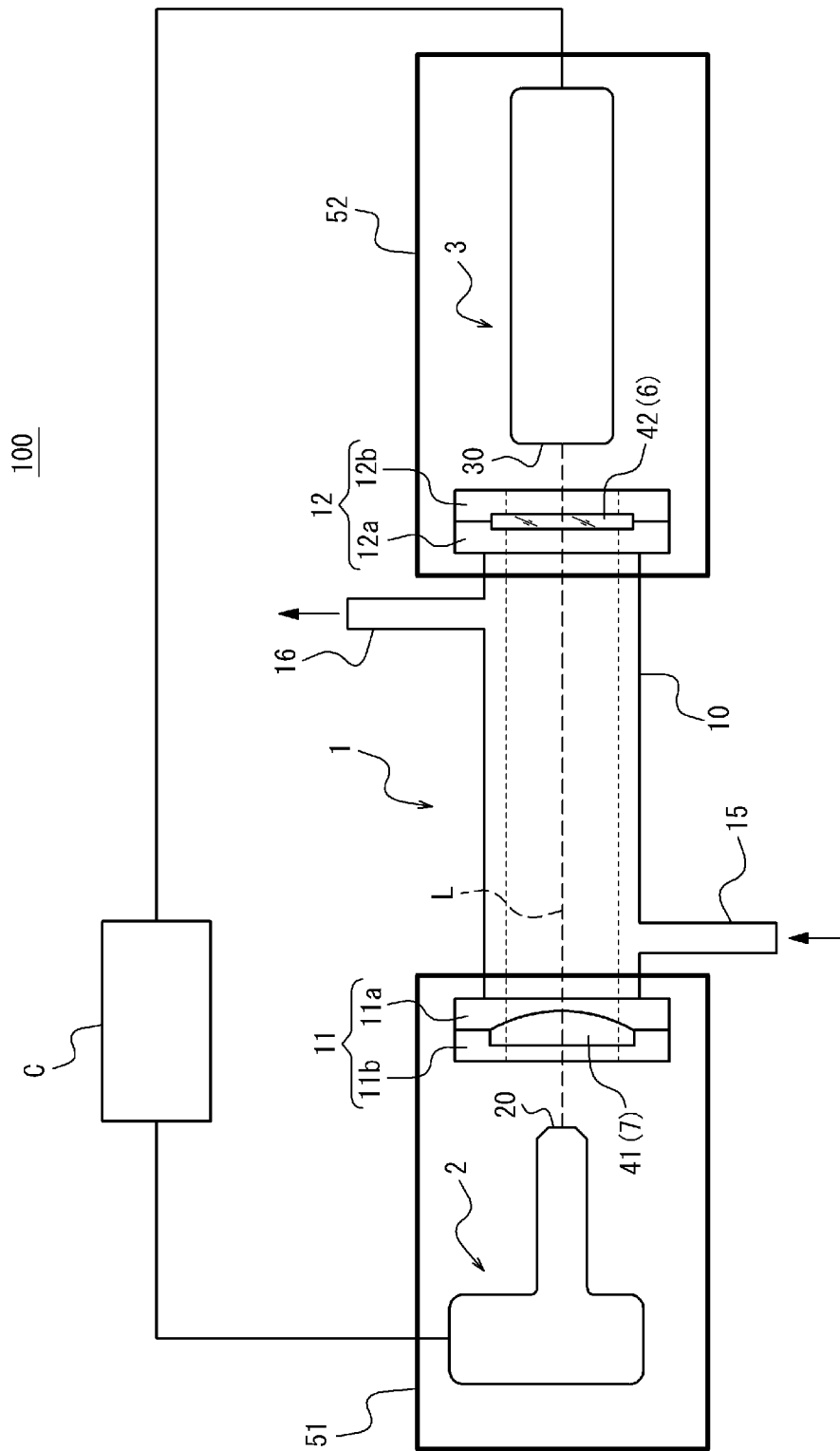
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/028495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 21/33 (2006.01)i; G01N 21/61 (2006.01)i FI: G01N21/33; G01N21/61 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N21/00-G01N21/61 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-532433 A (VUV ANALYTICS, INC.) 09 November 2015 (2015-11-09) paragraphs [0009]-[0023], [0123]-[0125], fig. 1-2, 8	1-14
Y	JP 2023-503433 A (THERMO FISHER SCIENTIFIC (ECUBLENS) SARL) 30 January 2023 (2023-01-30) paragraphs [0016], [0042]	1-14
Y	JP 2000-298094 A (TRACE ANALYTICAL) 24 October 2000 (2000-10-24) paragraphs [0034]-[0035], fig. 4-5	1-14
A	JP 55-063744 A (FUHA, Keiichirou) 14 May 1980 (1980-05-14) page 2, upper right column, line 19 to page 3, lower left column, line 6, fig. 1, 2	1-14
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/028495

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
JP	2015-532433	A	09 November 2015	US 2014/0192343 A1	paragraphs [0028]-[0042], [0117]-[0118], fig. 1-2, 8	
				US 2015/0059440 A1		
				US 2016/0377531 A1		
				US 2016/0377581 A1		
				US 2017/0030828 A1		
				US 2017/0030874 A1		
				US 2019/0293614 A1		
				WO 2014/062419 A1		
				EP 2909600 A1		
				EP 3410097 A1		
				CN 104736989 A		
				JP 2016-183972 A		
				JP 2018-169408 A		

				JP		2023-503433
GB 2589367 A						
WO 2021/104809 A1						
EP 4065960 A1						
CN 114729881 A						

JP	2000-298094	A	24 October 2000	US 6368560 B1	col. 7, l. 35-60, fig. 4-5	
				EP 1037036 A1		
				CN 1271858 A		
				KR 10-2000-0062705 A		

JP	55-063744	A	14 May 1980	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G01N 21/33(2006.01)i; G01N 21/61(2006.01)i

FI: G01N21/33; G01N21/61

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

G01N21/00-G01N21/61

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-532433 A（ブイユー・ブイ・アナリティクス・インコーポレイテッド） 09.11.2015（2015-11-09） [0009] - [0023]、[0123] - [0125]、図1 - 図2、図8	1-14
Y	JP 2023-503433 A（サーモ フィッシャー サイエンティフィック（エキュブラン） エスアーエールエル）30.01.2023（2023-01-30） [0016]、[0042]	1-14
Y	JP 2000-298094 A（トレイス アナリティカル）24.10.2000（2000-10-24） [0034] - [0035]、図4 - 図5	1-14
A	JP 55-063744 A（不破 敬一郎）14.05.1980（1980-05-14） 第2頁右上欄第19行 - 第3頁左下欄第6行、第1図、第2図	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.2024

国際調査報告の発送日

15.10.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

横尾 雅一 2W 3716

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/028495

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-532433	A	09.11.2015	US 2014/0192343 A1	
				[0028]-[0042], [0117]-	
				[0118], FIG.1-FIG.2,	
				FIG.8	
				US 2015/0059440 A1	
				US 2016/0377531 A1	
				US 2016/0377581 A1	
				US 2017/0030828 A1	
				US 2017/0030874 A1	
				US 2019/0293614 A1	
				WO 2014/062419 A1	
				EP 2909600 A1	
				EP 3410097 A1	
				CN 104736989 A	
JP	2023-503433	A	30.01.2023	JP 2016-183972 A	
				JP 2018-169408 A	
				US 2023/0008231 A1	
				[0016], [0049]	
				GB 2589367 A	
				WO 2021/104809 A1	
				EP 4065960 A1	
				CN 114729881 A	
				US 6368560 B1	
				Col.7, L.35-60, FIG.4-	
				FIG.5	
				EP 1037036 A1	
				CN 1271858 A	
				KR 10-2000-0062705 A	
JP	2000-298094	A	24.10.2000	(ファミリーなし)	
JP	55-063744	A	14.05.1980		