

申請日期	90 年 12 月 4 日
案 號	90130027
類 別	G01N 2/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	藉由離子淌度光譜測定法測量氮氣、氫氣及氧氣中雜質濃度之方法
	英 文	A method for measuring the concentration of impurities in nitrogen, hydrogen and oxygen by means of ion mobility spectrometry
二、發明 創作人	姓 名	(1) 露卡·布斯特拉 Pusterla, Luca (2) 瑪可·蘇奚 Succi, Marco (3) 安東尼奧·波納西 Bonucci, Antonio
	國 籍	(1) 義大利 (2) 義大利 (3) 義大利
	住、居所	(1) 義大利米蘭阿基默德路四十二號 Via Archimede 42, 20129 Milano, Italy (2) 義大利米蘭樓瑪娜可九號 Via Lo Monaco, 9, Milano Italy (3) 義大利米蘭安東尼奧可喬夫路二十一號 Via Antonio Cechov 21, 20151 Milano, Italy
	代 表 人 姓 名	(1) 美希模·波特 Della Porta, Massimo
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 沙斯格特斯有限公司 Saes Getters S.p.A.
	國 籍	(1) 義大利
	住、居所 (事務所)	(1) 義大利米蘭拉納特維拉義大利路七十七號 Viale Italia, 77, Lainate (Milano), Italy
	代 表 人 姓 名	(1) 美希模·波特 Della Porta, Massimo

申請日期	90 年 12 月 4 日
案 號	90130027
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 羅伯特·史帝麥克 Stimac, Robert
	國 籍	(4) 美國
二、發明 創作	住、居所	(4) 美國佛羅里達州西棕櫚灘印地安路二一五五號 2155 Indian Road, West Palm Beach, FL 33409-3287, U.S.A.
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
三、申請人	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

義大利 2000 年 12 月 22 日 MI2000A002830 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域：

本發明係相關於一種藉由離子淌度光譜測定法測量氮氣、氬氣及氧氣中雜質濃度之方法。

發明背景：

氮氣、氬氣及氧氣為在積體電路工業中，作為反應介質或實際試劑使用之一些氣體。誠如周知，生產此等裝置時試劑之純度是最為重要的；事實上，污染物可能出現在試劑或能結合在固態裝置之反應環境中，因而改變其電的性質及使生產廢棄物量上升。使用在生產中氣體純度之規格，能夠因各製造廠依其使用到氣體之各自特別製程而變化。通常，一氣體當它的雜質含量不高於 10 ppb 時，即認為生產上可接受的；較佳者雜質含量低於 10 ppb 。結果，能夠精密及再現性佳之測定氣體中極低雜質濃度，極為重要。

一種技術其能夠使用在此目的者為離子淌度光譜測定法，在此領域中所知簡稱為 IMS ； IMS 亦可使用在實施該技術之儀器，即離子淌度光譜儀 (Ion Mobility Spectrometer)。此技術引人關注的為源自它的非常高的靈敏度、伴隨有限的尺寸及儀器價格成本；在適當條件下操作，它可能感應到一兆分之一克 ($\text{pg} = 10^{-12} \text{ g}$) 序位量氣態介質中氣體或蒸汽相的物種，或一兆分之一 ($\text{ppt} = \text{試樣每 } 10^{12} \text{ 個氣體分子中分析物質之分子數}$)。所使用之 IMS 儀器及其分析方法係描述於 US

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

patents 5,457,316 and 5,955,886 in the name of the US company Inc., and in US patent 6,229,143 in the name of the Applicant.

I M S 儀器主要是由反應帶、分離帶及帶電粒子之集電器所構成。

在反應帶發生試樣之離子化作用，包含在載體氣體待分析的氣體或蒸汽，普通藉 β 粒子輻射以發射 ^{63}Ni 。離子化作用主要發生在載體氣體上形成所謂的“試劑離子”，它的電荷然後依它們的電子或質子親和力或離子電位，分配在出現之物種上。

反應帶是藉一柵極從分離帶分開，當其保持在一適當電位時，防止離子在反應帶產生進入分離帶。當柵極電位取消無效之片刻，而容許離子進入分離帶時，是分析之“零時間”。

分離帶包含一系列的電極其產生一電場如此離子係從反應帶載運向集電極器。在此帶，其保持在大氣壓力下，出現關於離子移動具反對方向之氣體流動。普通逆流氣體，在本領域中定義為“漂流氣體”，係一種極純的氣體，相當於它的雜質含量必須測定的氣體；如一實施例，在一 I M S 分析中測定氮氣雜質含量時，普通漂流氣體是純氮氣。離子移動的速度依電場及在氣體介質中相同離子之橫剖面而定，使得不同離子花不同時間橫過分離帶及到達粒子集電器。時間從“零時間”經過至到達粒子集電器時間是稱為“飛越時間”。集電器係連接到信號處理系

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（3）

統，其轉換電流值感應為以時間函數在最終的圖，其中高峰相當於各種離子作為“飛越時間”之函數顯示於圖中；從此時間之測定，知道它可能測定物質出現的測試條件，其為分析之目標，其實從高峰面積以適當的計算法即可計算出相當物種的濃度。

不管它的觀念之簡易性，本技術之應用涉及在分析結果解釋的一些困難。這是首先事實上由於在各種出現物種中淨電荷分配為依各因子平衡之結果，以此結果其高峰相當於一個雜質強度能夠改變，或甚至依其他雜質之出現而消失。” Ion Mobility Spectrometry” by G.A.Eiceman and Z.Karpas, published in 1994 by CRC Press 一書，可以作為本技術基礎電荷轉移原理說明之參考。此外，維持氣體化學成份之恆定，依分析參數諸如應用在分離帶之電場，其必須分析的氣體之流動率及漂流氣體之流動率的結果。

此等現象結果，從 I M S 分析結果之圖形係強度依分析條件而定。使用於解釋分析結果之計算法，係基於完整圖之去迴旋及所有出現高峰面積相對量測。最佳結果係當各出現的離子類屬在圖分離高峰中讓它升高而得之。當不同類種限制數目“飛越時間”是相似，衍自重疊單一高峰上面讓它升高少數高峰，雖然有較大的困難，分析仍然可能；在此等情形，它是需要訴諸假設關於高峰面積如何在不同類種中共有之，無論如何有導致誤差於分析之危機。最終，當相當於不同類種高峰間發生大的重疊時，I M S 分析（定性分析亦然）是不可能的。

五、發明說明（ 4 ）

因為現象扮演複雜，並沒有標準方法可應用於 I M S 分析技術，而為定義給與所有高峰相當於不同類種其在分析時能夠出現在氣體中，獲得良好的分離條件，各分析必須研究分離。

本發明之目的為提供一種藉由離子淌度光譜測定法測量氮氣、氬氣及氧氣中雜質濃度之方法。

發明之概述：

本發明目的之獲得係根據本發明之方法，其在於使用純氬氣在離子淌度光譜儀之分離帶作為逆流氣體，或氬氣及氣體之混合物其在分析時係為試樣之載體，該混合物不含雜質，且倘使是氬／氮混合物時含有至少 80 v o l . % 氬氣，而倘使是氬／氬或氬／氧混合物時含有至少 50 v o l . % 氬氣。

尤其根據本發明之方法，最佳結果之獲得為以使用氬氣之流動率及待分析氣體之流動率間之比值，其根據後者之性質是為可變的。

本發明將參考下列圖 1 ~ 8 描述，其顯示根據本發明之程序及非根據本發明之條件等實施 I M S 分析之結果。

標準方法實施 I M S 分析，需要使用如相同氣體（明顯的純氣體）之漂流氣體，作為試樣中主要氣體，它的純度含量必須定量出。

相反地，本發明者發現關於測定氮氣、氬氣及氧氣中

五、發明說明 (5)

雜質濃度，使用純氫氣、或適當的氫／氮、氫／氫或氫／氧等不含雜質之混合物作為漂流氣體，給與要實施的定量分析具良好精密度及再現性之結果；該適當的混合物經發現倘使分析氮中之雜質時，為一至少含有 80 v o l . % 氫氣之氫／氮混合物，或倘使分析氫及氧中之雜質時，含有至少 50 v o l . % 氫氣之分別為氫／氫或氫／氧混合物。

使用氫氣或富氫氣之混合物可以得到圖型，其中高峰為相當於不同類種者係被分離開，如此可使實施如上討論的可靠之定量分析。相反的，以使用如漂流氣體相同的氣體其雜質含量必須測定時，具有一或更多重疊高峰之圖通常是可獲得的。為簡述之故，此本文所餘參考將單獨使用氫氣作為漂流氣體，亦意指上所定義之富氫氣之混合物。

它亦經發現本發明之目的較佳者為，在分析時根據氣體之化學性質，使用氫氣之流動率（漂流氣體）與氣體的流動率其待測定雜質含量間之比值不同。尤其，該比值較佳者關於氫時為等於至少 10、關於氮時為等於至少 5、關於氧時為包含或 0.3 ~ 1.5 間或 6 ~ 10 間。本發明者發現關於氫氣及氮氣，漂流氣體與待分析之氣體流動率間比值，可以獲得不同高峰最佳的分離。關於氧，漂流氣體與待分析中氣體流動率間比值低於 1 時，信號雜訊即升高，諸如高峰形狀之不規則性其會減低它們的面積（降低分析靈敏度），而使相同面積之測定更複雜，其結果可能導致定量分析之誤差。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

另一方面，氫氣之流動率與待分析氣體流動率間比值太高時，對後者有稀釋之影響，具減低方法敏感性之危險性。

如上述說明相對需要間之折衷案，氫氣之流動率與待分析中氣體的流動率間之比值較佳者為維持在相對地低值；該比值較佳者將因而折衷在關於氫時為 1 5 ~ 2 5 之間、關於氮時為 5 ~ 1 0 之間、關於氧時為或約 0 . 5 或約 8 。

較佳實施例之詳細描述：

本發明將進一步以下列實施例說明。實施例之示範目的為根據本發明中條件操作它可能得到 I M S 分析圖與非根據本發明之條件得到 I M S 分析結果相比下，前者其有一較佳之高峰分離；如上所討論，具分離高峰之圖能夠更容易地解釋得到升高至更可靠的分析結果。對於試驗，適當的混合物係以添加選擇的雜質到基底氣體中；尤其是二氧化碳是加進氮氣、氫氣、氧氣及水加進氧中。

試驗結果是報告在圖中，顯示高峰為相當離子測定時每毫秒 (m s) 飛越時間之函數；各高峰有相當於不同離子濃度之面積。此等離子通常是錯合類種，其可包含一、二或更多個離子化氣體之分子，可能與一或更多個載體氣體之分子相伴生（此現象稱為”簇聚”）；為簡化之故，圖中主要高峰係以分子的類種通式鑑定，它們係歸於以相當實際離子通式替代。高峰強度是以伏特表示；電流的變

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(7)

換直接以集電器量測(單位時間撞擊在集電器之離子數)成伏特值報告於圖中之縱座標,是以儀器電子操作。試樣之離子化是藉 ^{63}Ni 放射源實施。使用儀器之分離帶是8 cm長;在所有試驗分離帶之電場為等於128伏特/公分。

實施例 1 :

兩個IMS分析係以氫氣試樣實施。

第一個試驗是根據本發明方法之較佳實施例在80℃實施,即以使用氫氣作為漂流氣體而氫氣之流動率與試樣氣體流動率間比值為16。試驗中試樣氣體它是使用氫,其中藉基於質量流量計校正系統方式,5ppb的氮及10ppb的二氧化碳係加入作為故意的雜質;此試樣又含有數ppb的水,其代表實際不可排除的基。試驗結果係報告在圖1之圖中如曲線a(圖中細線)。作為比較,圖中亦有第二個試驗實施在相同條件但是在氫氣試樣而其無加二氧化碳之試驗結果報告(曲線b,粗線)。

實施例 2 :

重複實施例1之試驗,使用氫氣之流動率與試樣氣體氫流動率間比值為8。含有10ppb的二氧化碳之氫氣分析結果,係得出在圖2之圖中如曲線c(圖中細線)。然而實施在氫氣不添加二氧化碳之試驗結果,係得出在相同圖中如曲線d(圖中粗線)。

五、發明說明 (8)

比較實施例 3：

以不同於根據本發明條件重複實施例 1 之試驗，即以使用純氬氣作為漂流氣體；而漂流氣體之流動率與試樣氣體流動率間比值為 1 2。兩個試驗均實施，一個用含有 1 0 p p b 的二氧化碳之氬氣，另一個用不加此二氧化碳雜質之氬氣，但是兩個分析結果完全重疊在圖 3 的圖中報告之唯一曲線。

實施例 4：

兩個 I M S 分析係以氮氣試樣實施。

第一個試驗是根據本發明方法之較佳實施例在 1 1 0 °C 實施，即以使用氬氣作為漂流氣體而氬氣之流動率與試樣氣體氮流動率間比值為 5 . 7。試樣氣體是使用與實施例 1 相同的校正系統製備，1 5 p p b 的氧作為故意的雜質加入於氮氣中；此案例試樣亦含有數十分之一 p p b 的不能排除的水。此試驗結果係報告在圖 4 之圖中如曲線 e (圖中細線)。此試驗然後使用氮氣試樣而不加氧之重複試驗，結果報告於相同圖中(曲線 f，粗線)。

實施例 5：

重複實施例 4 之試驗，但是使用氬氣之流動率與試樣氣體氮流動率間比值為 1。此添加氧於氮氣中試驗結果，係報告在圖 5 之圖中如曲線 g (圖中細線)。然而使用

五、發明說明 (9)

氮氣試樣而不添加氧之重複試驗結果，係報告於圖中（曲線 h，粗線）。

比較實施例 6：

以不同於根據本發明條件重複實施例 4 之試驗，即以使用純氮氣作為漂流氣體；而漂流氣體之流動率與試樣氣體流動率間比值為 2.5。添加氧於氮氣中試驗結果係報告在圖 6 之圖中如曲線 i（圖中細線），然而使用氮氣試樣而不含氧之試驗結果，報告於相同圖中曲線 l（粗線）。

實施例 7：

兩個 I M S 分析係以氧氣試樣實施。試驗是根據本發明方法之較佳實施例在 80℃ 實施，即以使用氬氣作為漂流氣體而氬氣之流動率與試樣氣體氧流動率間比值為 1。使用與實施例 1 相同的校正系統製備，加入 5 ppb 的水於氧氣中。試驗結果係報告在圖 7 之圖中。

比較實施例 8：

以不同於根據本發明條件重複實施例 7 之試驗，即以使用不含雜質之氧氣作為漂流氣體；而漂流氣體之流動率與待分析試樣氣體流動率間比值為 1。試驗結果係報告在圖 8 之圖中。

氬氣中雜質之分析結果，係摘要於圖 1 ~ 3。在

五、發明說明 (10)

各圖中飛越時間是不同的，因為改變漂流氣體與待分析試樣氣體流動率間比值，結果亦改變了離子之簇聚及簇聚離子在分離帶之移動速度。

圖 1 為關於根據本發明較佳實施例分析操作，即氫氣作為漂流氣體而漂流氣體之流動率與試樣氣體流動率間比值在較佳範圍。圖 1 之曲線 a 係關於含有氮及二氧化碳之氫氣試樣的分析；然而曲線 b，係關於不含二氧化碳之氫氣試樣的分析。從此兩曲線之比較是可能確定根據本發明較佳實施例施以分析，是能夠顯露不同雜質現有的顯明高峰，每個都很容易鑑定的，它的面積（相關於雜質濃度）能很容易的測定出。

圖 2 顯示另兩曲線，仍是根據本發明（氫氣作為漂流氣體）獲得者，但是為較少青睞的實施例，即漂流氣體之流動率與試樣氣體流動率間比值為低於 10。再次，第一個試驗是載運含有 5 p p b 的氮及 10 p p b 的二氧化碳之氫氣，而第二個試驗是沒有二氧化碳之氫氣。從此等兩個案例所得曲線（曲線 c & 曲線 d）可見，倘使氫試樣緊含氮氣時，相關於此氣體之高峰形狀較圖 1 曲線者顯得較少意義，而加入一雜質二氧化碳時，二氧化碳之高峰與氮氣之高峰是相重疊；在此等條件下它仍然可能實施分析，但是在高峰去迴旋及雜質濃度定量計算時具較大困難。

最終，圖 3 係相關於根據習知的技術之標準樣式實施分析，即使用氫氣作為漂流氣體。如它顯而易見的為，此

五、發明說明 (11)

方式操作導至主要形成一個單一高峰之光譜，其中它是不可能認知不同類種之出現；顯然在此等條件下，不同雜質之定性及定量分析兩者均是不可能的。

在氮氣之分析也是（圖 4 ~ 6）使用氬氣作為漂流氣體，給與獲得具有分離高峰之光譜。

圖 4 係相關於根據本發明較佳實施例實施分析，即漂流氣體之流動率與試樣氣體流動率間比值為高於 5。曲線 e 及曲線 f 各別顯示氧作為故意的雜質加入於氮氣試樣中及使用氮氣試樣而不加氧之分析；同樣在此案出現之高峰，其能歸因於不能排除的水出現含有數 p p b 的濃度。如它值加注意的，曲線 e 雜質氧之高峰是非常獨立及定界的，因而給與此雜質濃度之測定很容易。

圖 5 係關於仍然根據本發明（使用氬氣作為漂流氣體）操作實施分析者，但是為較少青睞的實施例（漂流氣體之流動率與試樣氣體流動率間比值為低於 5），氧及水之高峰是重疊；它是仍然可能測定氧量，但是在此情況關於水量由於有差異（它的濃度能從高峰量測在約 2 3 m s）。

圖 6 中曲線是以根據習知的技術之方法操作所得，即藉使用純氮氣作為漂流氣體。曲線 i 及曲線 l 為各別關於含氧之氮氣及不含氧之氮氣，幾乎完全重疊並出現一較少數之高峰；在此等條件下它是不可能正確的研判氧氣高峰之面積而分析此雜質實際是不可能的。

最終，圖 7 及 8 係分別根據本發明及習知的技術，關

五、發明說明 (12)

於氧氣試樣中微量水之分析。報告在圖 7 中之圖（使用氬氣作為漂流氣體，根據本發明）顯示兩個淨純的及分離相當好之高峰；另一方面，在圖 8 中之圖（使用氧氣作為漂流氣體，習知的技術）顯示，在 19 ~ 23 ms 間一帶，一系列的偽假訊號其複雜了圖之去迴旋，導至定量分析可能誤差之來源。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：藉由離子淌度光譜測定法測量氮)
氣、氫氣及氧氣中雜質濃度之方法

一種藉由離子淌度光譜測定法測量氮氣、氫氣及氧氣中雜質濃度之方法，係描述在於使用氫氣或不含雜質之混合物，而其由必待分析測定之氣體及氫氣組成，作為離子淌度光譜儀分離帶之逆流氣體。

英文發明摘要(發明之名稱：)

“A METHOD FOR MEASURING THE CONCENTRATION OF IMPURITIES
IN NITROGEN, HYDROGEN AND OXYGEN BY MEANS OF ION
MOBILITY SPECTROMETRY”

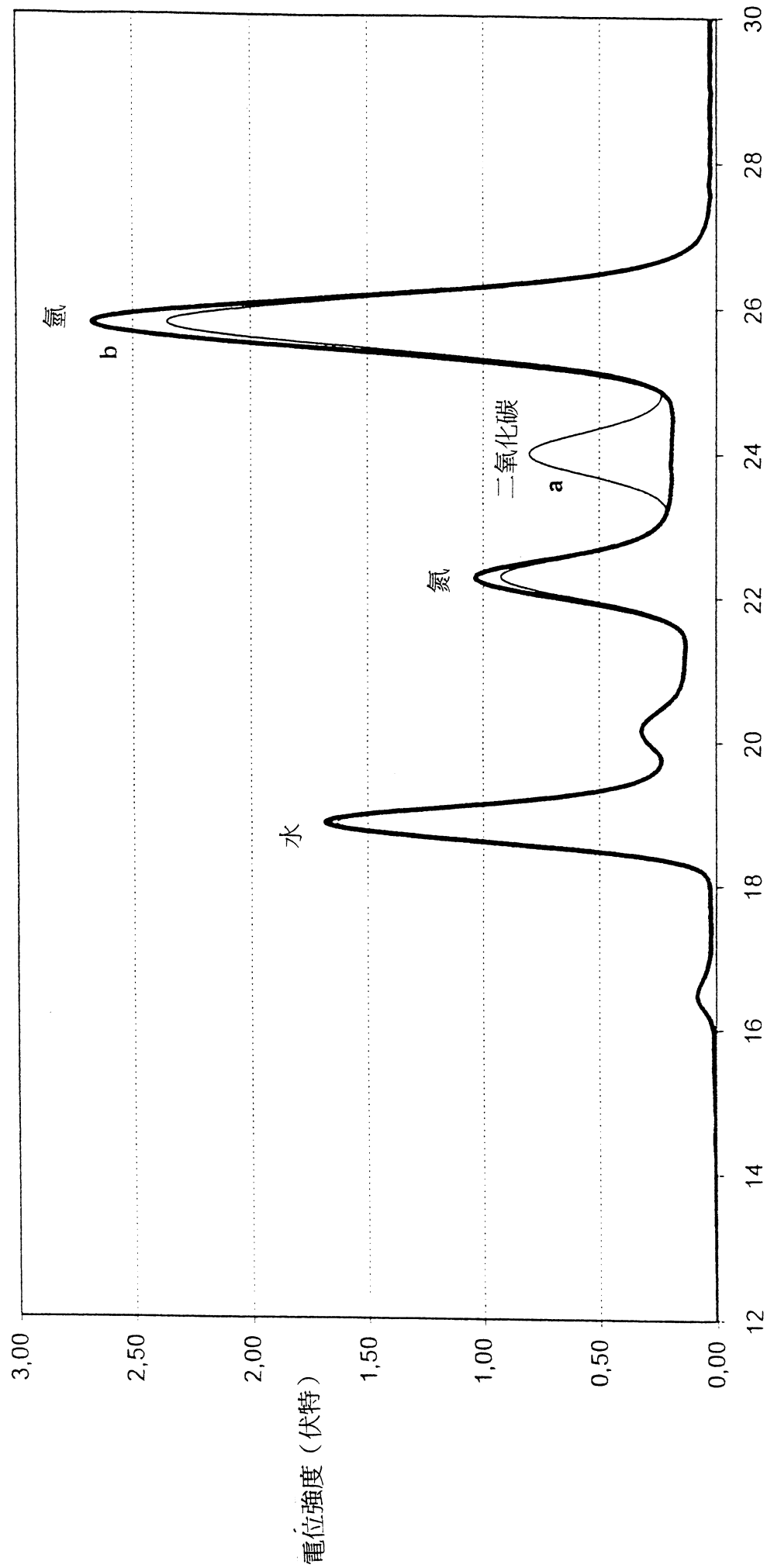
A method for the quantitative analysis of the impurities content in nitrogen, hydrogen and oxygen by means of ion mobility spectrometry is described, consisting in using argon, or a mixture containing no impurities and consisting of the gas which has to be analyzed and argon, as a counterflow gas in the separation zone of the ion mobility spectrometer.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

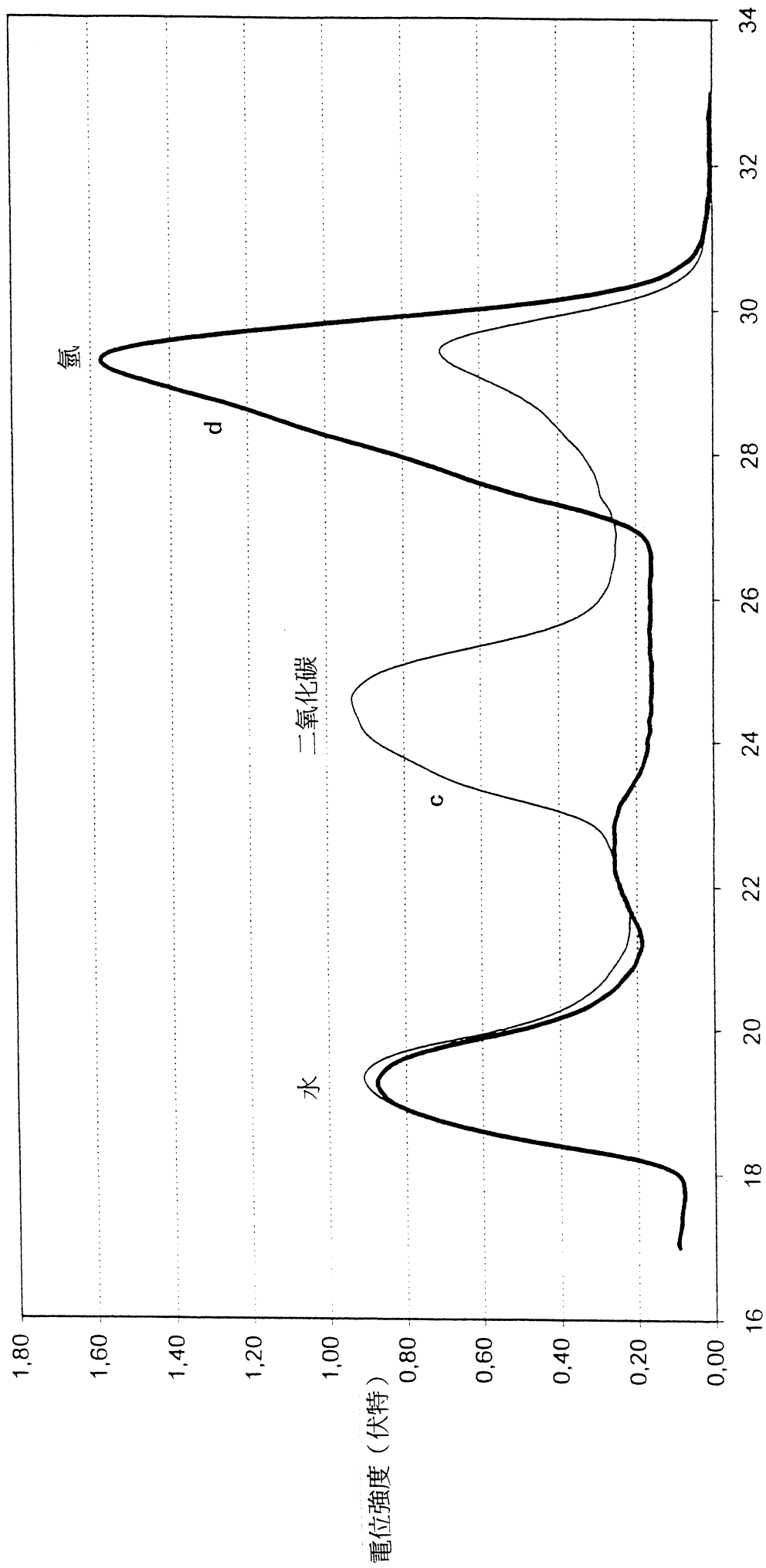
訂

線



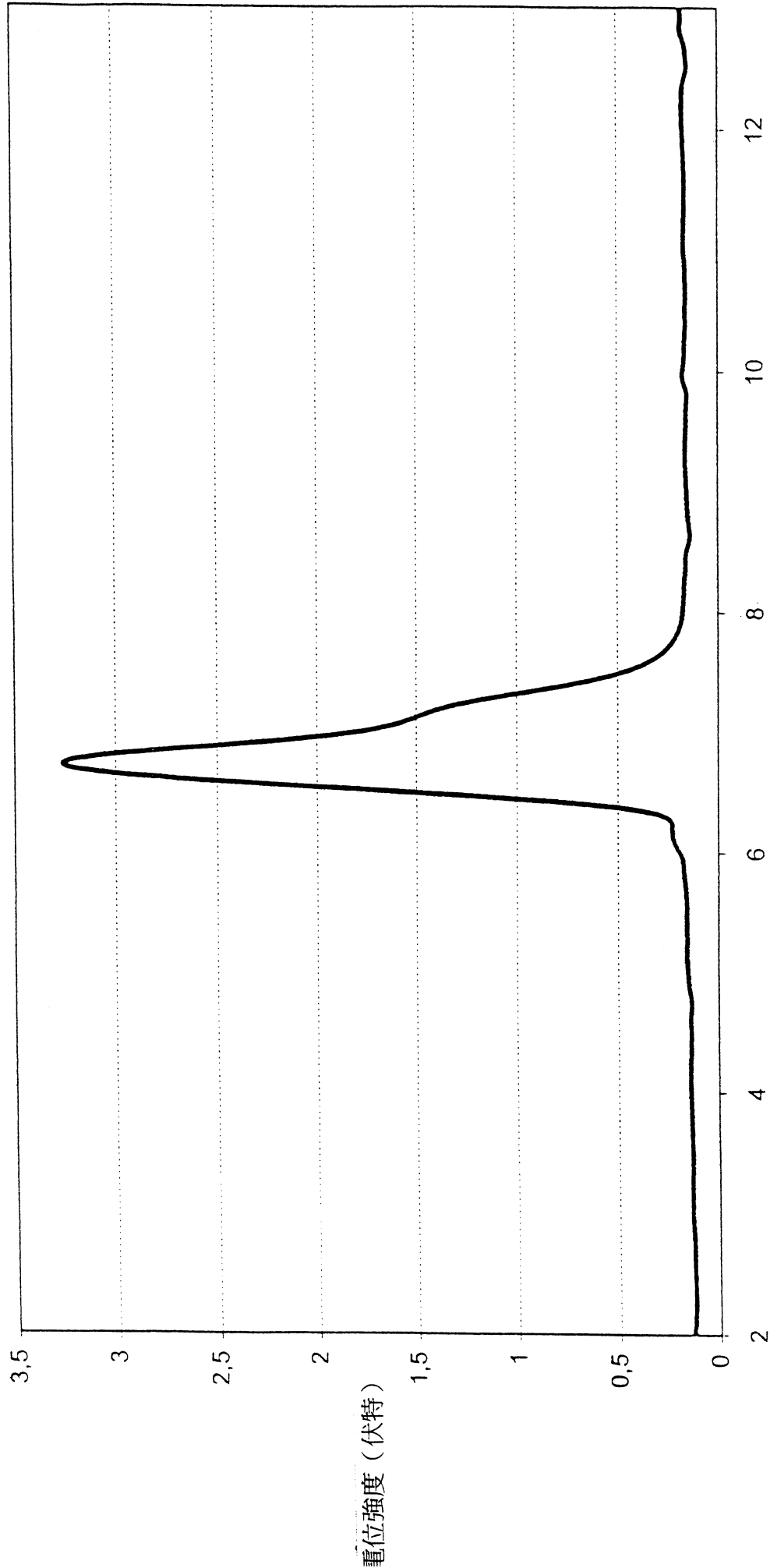
飛越時間 (毫秒)

圖 1



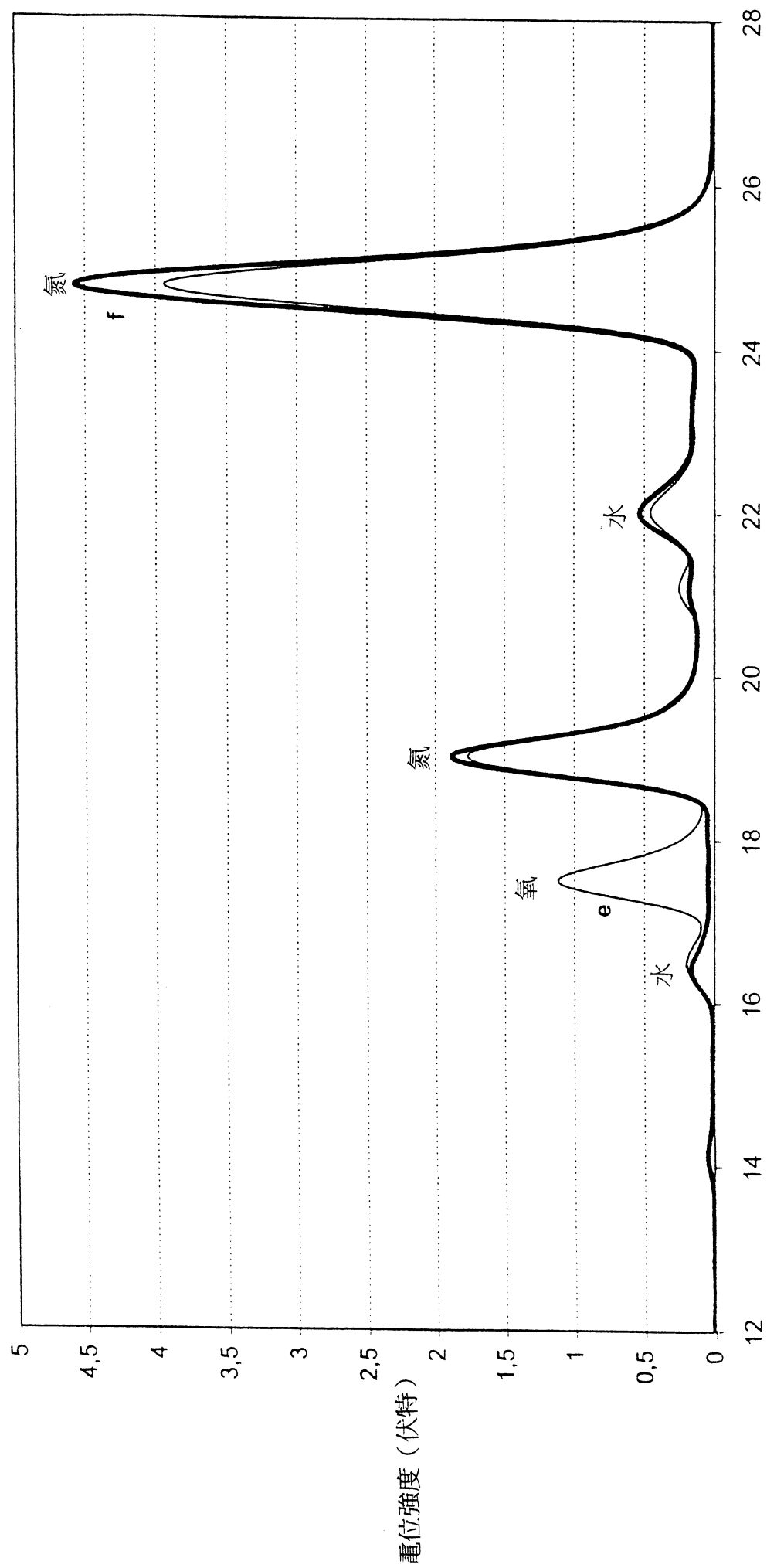
飛越時間 (毫秒)

圖 2



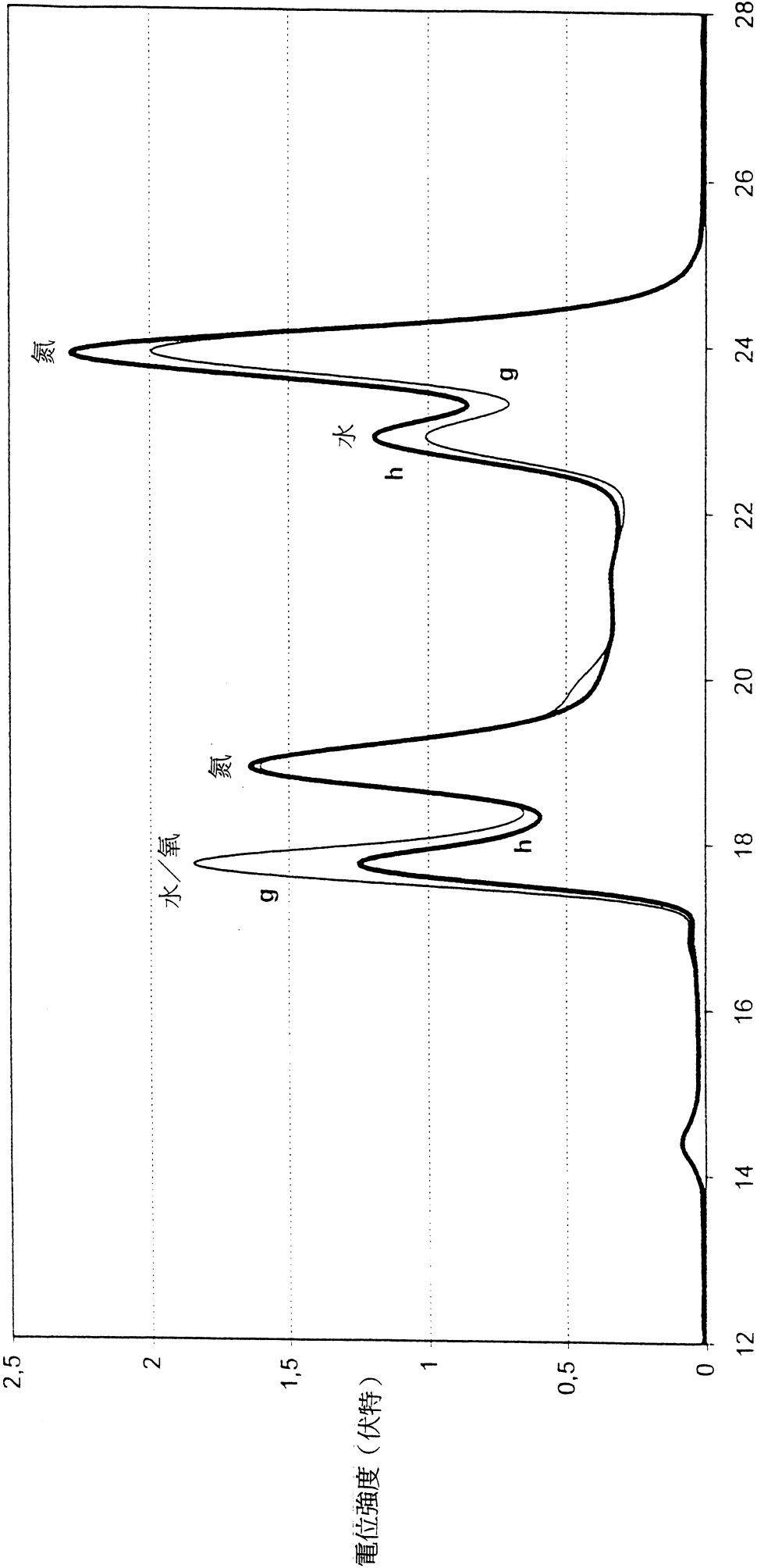
飛越時間 (毫秒)

圖 3



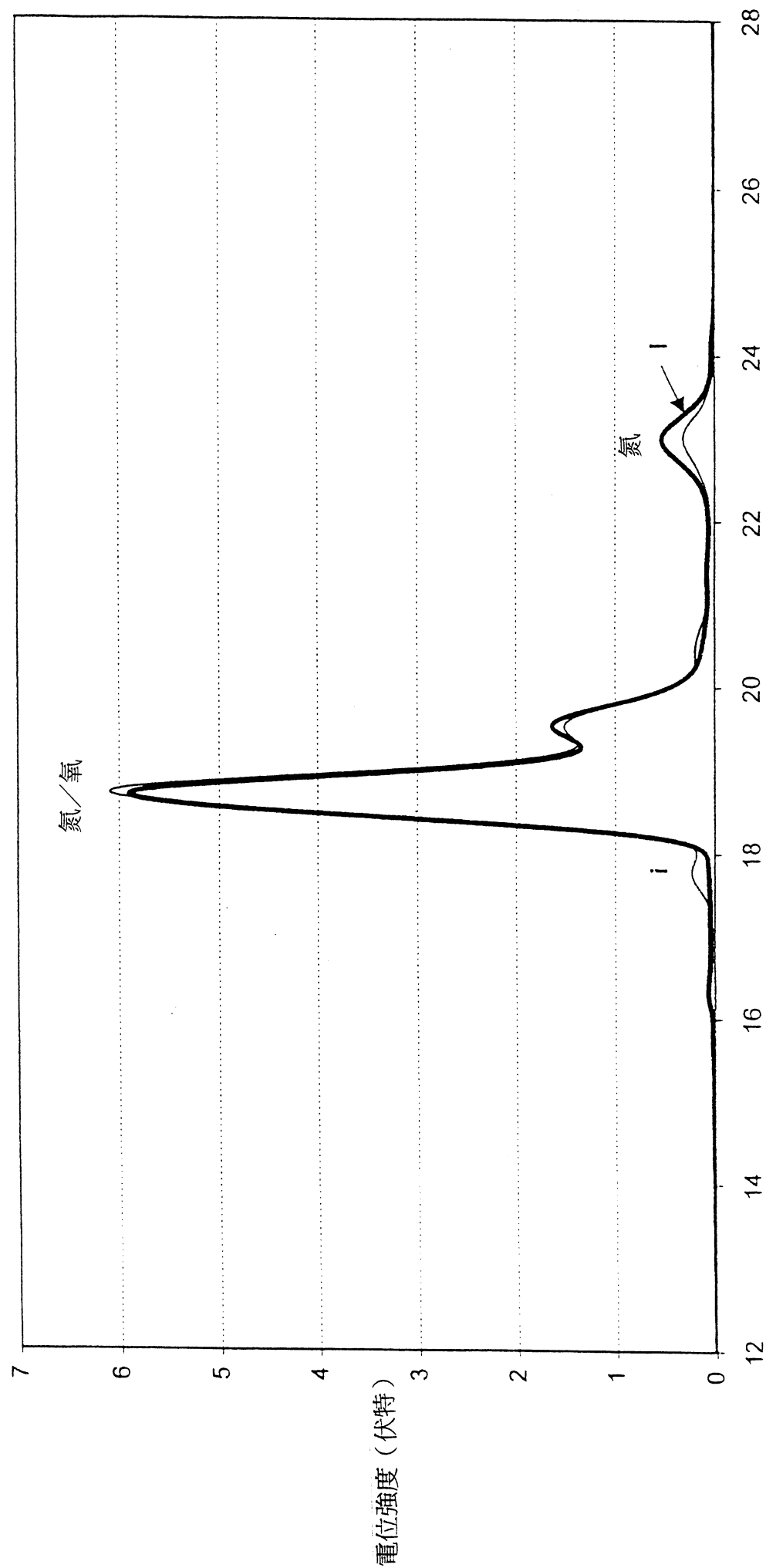
飛越時間 (毫秒)

圖 4



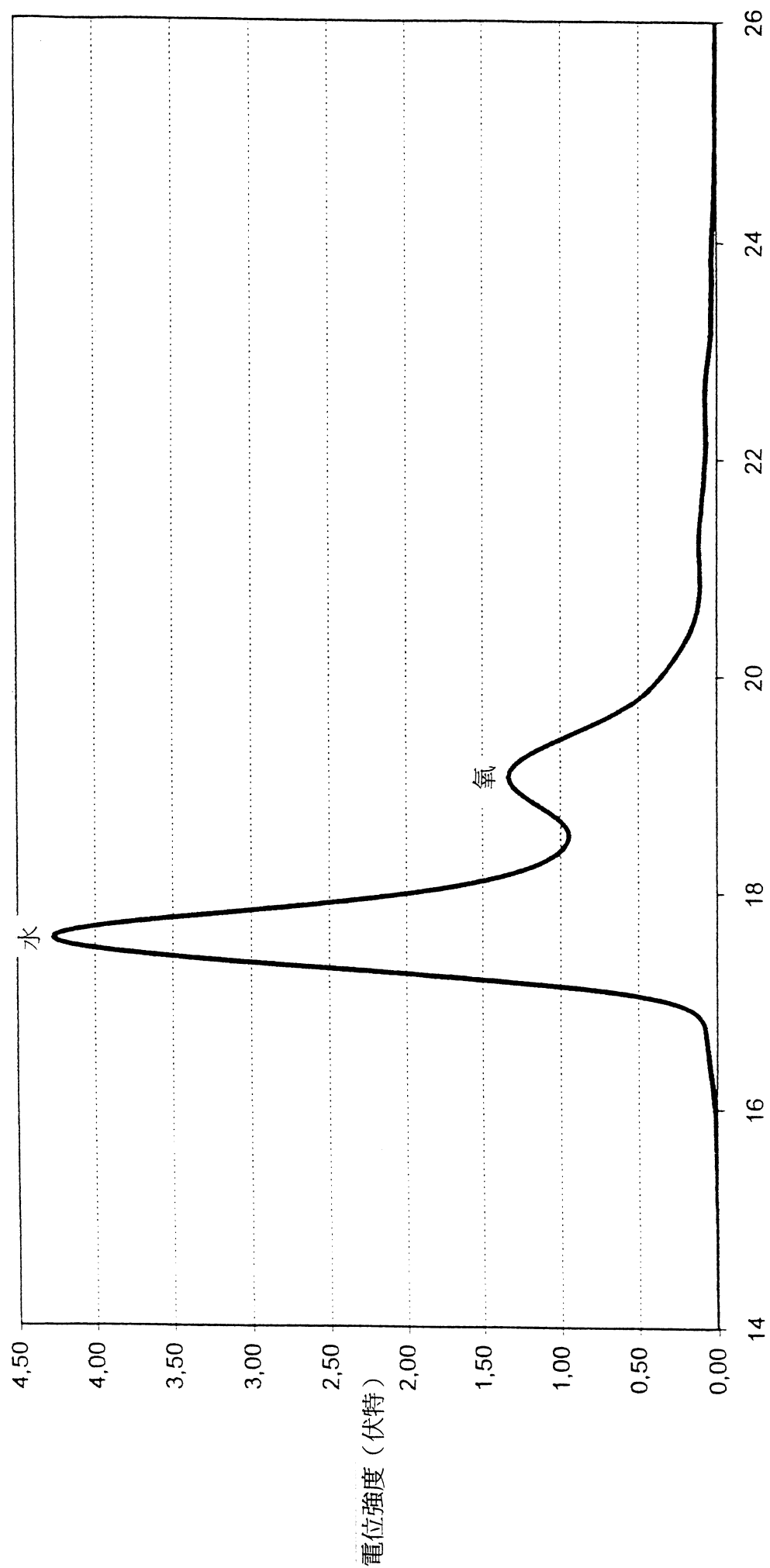
飛越時間 (毫秒)

圖 5



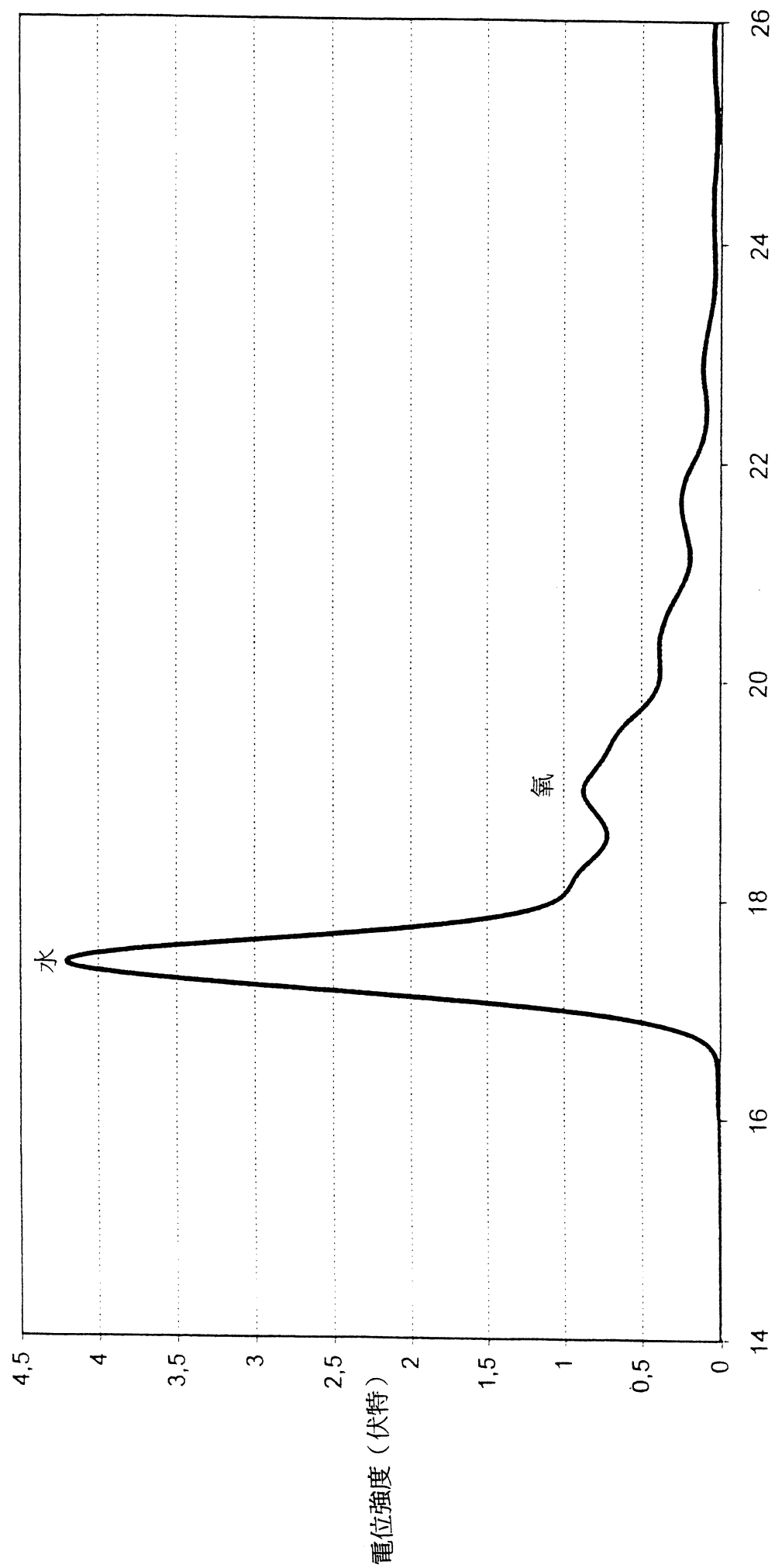
飛越時間 (毫秒)

圖 6



飛越時間 (毫秒)

圖 7



飛越時間 (毫秒)

圖 8

六、申請專利範圍

附件 4a : 第 90130027 號專利申請案 (修正後無劃線)

中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 7 月 11 日修正

1 . 一種藉由離子淌度光譜測定法測量氮氣、氬氣及氧氣中雜質濃度之方法，其在於使用純氬氣在離子淌度光譜儀之分離帶作為逆流氣體，或氬氣及氣體之混合物其在分析時係為試樣之載體，該混合物不含雜質，且倘使是氬／氮混合物時含有至少 80 v o l . % 氬氣，而倘使是氬／氬或氬／氧混合物時含有至少 50 v o l . % 氬氣，其中 (A) 待分析之氣體是氬氣，而氬氣或氬氣的混合物之流動率與氬氣流動率間比值為等於或高於 10，(B) 待分析之氣體是氮氣，而氬氣或氬氣的混合物之流動率與氮氣流動率間比值為等於或高於 5，且 (C) 待分析之氣體是氧氣，而氬氣或氬氣的混合物之流動率與氧氣流動率間比值係包含介於 0 . 3 至 1 . 5 之間或介於 6 至 10 之間。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於 (A) 情況下，該比值是介於 15 至 25 之間。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於 (B) 情況下，該比值是介於 5 至 10 之間。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於 (C) 情況下，該比值是等於約 0 . 5 或 8。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線