

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1425

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.12.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.12.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/M1002830**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.08.2003**
(Věstník č. 8/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/IT01/00629**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/052255**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

G 01 N 27/64

(71) Přihlašovatel:

SAES GETTERS S. P. A., Lainate, IT;

(72) Původce:

Pusterla Luca, Milano, IT;

Succi Marco, Milano, IT;

Bonucci Antonio, Milano, IT;

Stimac Robert, Palm Beach Gardens, FL, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob měření obsahu nečistot v dusíku, vodíku
a kyslíku pomocí iontové průletové spektrometrie**

(57) Anotace:

Způsob měření koncentrace nečistot v dusíku, vodíku nebo kyslíku pomocí iontové průletové spektrometrie spočívá ve využití čistého argonu nebo směsi, neobsahující nečistoty a sestávající z argonu a analyzovaného plynu, jako protisměrného proudu plynu v separační zóně iontového průletového spektrometru.

Ing. Miroslav Václavík
advokát
120 00 PRAHA 2, Májkova 2

Způsob měření obsahu nečistot v dusíku, vodíku a kyslíku pomocí iontové průletové spektrometrie

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu měření obsahu nečistot v dusíku, vodíku a kyslíku pomocí iontové průletové spektrometrie.

Dosavadní stav techniky

Dusík, vodík a kyslík jsou některými z plynů používaných jako reakční média, nebo jako reagentie v průmyslu integrovaných obvodů. Jak je známo, při výrobě těchto zařízení má čistota reagentií nejvyšší důležitost, neboť kontaminanty případně přítomné v těchto reagentiích nebo v reakčním prostředí se mohou zabudovávat v zařízení do pevné fáze, čímž mění její elektrické vlastnosti a způsobují vznik odpadů při výrobě. Specifikace čistoty plynů použitých při výrobě se může u jednotlivých výrobců lišit, a závisí na konkrétním procesu při kterém se plyn používá. Obecně je plyn pokládán za přijatelný pro výrobu, když obsah nečistot není vyšší než 10 ppb (části v bilionu), s výhodou je obsah nečistot nižší než 1 ppb. Proto je důležité umět přesným a reprodukovatelným způsobem měřit extrémně nízké koncentrace nečistot v plynech.

Metodou, která může být použita pro tento účel, je iontová průletová spektrometrie, v oboru známá pod zkratkou IMS (Ion Mobility Spectrometry); stejná zkratka se používá také pro přístroj, kterým se tato metoda provádí, nazývaný iontový průletový spektrometr. Výhoda této metody vyplývá z její vysoké citlivosti, spojené s omezenou velikostí a cenou přístroje; jejím použitím za vhodných podmínek je

možné zjišťovat v plynu nebo v plynné fázi ve vodném médiu látky v množstvích řádu pikogramů (pg, tj. 10^{-12} g), nebo v koncentracích řádu dílů v trilionu (ppt, ekvivalentní počtu molekul analyzované látky na 10^{12} molekul vzorku plynu). Přístroje pro IMS a způsoby analýzy, ve kterých se používají, jsou popsány například v patentech US 5 457 316 a US 5 955 886 společnosti PCP Inc., a v patentu US 6 229 143 přihlašovatele.

Přístroje pro IMS jsou v zásadě tvořeny reakční zónou, separační zónou a kolektorem nabitých částic.

V reakční zóně nastává ionizace vzorku obsahujícího analyzované plyny nebo páry v nosném plynu, obecně pomocí beta-záření emitovaného izotopem ^{63}Ni . K ionizaci dochází hlavně v nosném plynu za vzniku tzv. "reakčních iontů", jejichž náboj se pak rozděluje v přítomných látkách v závislosti na jejich elektronových nebo protonových afinitách nebo jejich ionizačních potenciálech.

Reakční zóna je oddělena od separační zóny mřížkou, která, je-li udržována na vhodném potenciálu, brání iontům vytvářeným v reakční zóně vstupovat do separační zóny. Okamžik, kdy je potenciál mřížky zrušen, a od kterého mohou ionty vstupovat do separační zóny, je "časem nula" analýzy.

Separací zóna obsahuje sérii elektrod, které vytvářejí elektrické pole, takže ionty jsou unášeny z reakční zóny ke kolektoru. V této zóně, která je udržována na atmosférickém tlaku, proudí plyn ve směru proti pohybu iontů. Obvykle je tento protisměrně proudící plyn, nazývaný v oboru jako "unášecí plyn", velmi čistý plyn shodný s plynem, jehož obsah nečistot se stanovuje; například, jestliže se pomocí IMS analýzy stanovuje obsah nečistot v dusíku, je unášecím plynem obvykle čistý dusík. Rychlost pohybu iontů závisí na elektrickém poli a na velikosti těchto iontů v plynném

médiu, takže různé ionty potřebují různé doby pro překonání separační zóny a pro dosažení kolektoru. Doba uplynulá od "času nula" do dosažení kolektoru částic se nazývá "doba průletu". Kolektor je připojen k systému pro zpracování signálu, který převádí naměřené hodnoty proudu jako funkce času do finálního grafu, kde jsou znázorněny píky funkce "doby průletu" odpovídající různým iontům; stanovením této doby a ze znalosti testovacích podmínek je možno stanovit přítomnost látek, které jsou objektem analýzy, zatímco z ploch pík je možno pomocí vhodného výpočetního algoritmu vypočítat koncentraci příslušných látek.

Navzdory jednoduchosti koncepce, aplikace této techniky přináší některé obtíže interpretace analytických výsledků. To je především důsledkem skutečnosti, že rozdělení čistého náboje mezi různé přítomné látky je výsledkem rovnováhy, která závisí na mnoha faktorech, a v důsledku toho intenzita pík odpovídajících jedné nečistotě může být změněna, nebo mohou tyto píky dokonce zmizet, v závislosti na přítomnosti jiných nečistot. Pro ilustraci (dosti složitých) principů transportu iontů, které jsou základem této techniky, je možno citovat knihu G.A.Eiceman, Z.Karpas: "Ion Mobility Spectrometry", CRC Press, 1994. Dále, při zachování konstantního chemického složení plynu, výsledky závisí na parametrech analýzy, jako například na elektrickém poli aplikovaném v separační zóně, průtoku analyzovaného plynu a průtoku unášecího plynu.

V důsledku těchto jevů závisí tvar grafu, který je výsledkem IMS analýzy, silně na podmínkách analýzy. Výpočetní algoritmy používané pro interpretaci výsledků analýzy jsou založeny na vyhodnocení celého grafu a relativním měření ploch pod příslušnými píky. Nejlepší výsledky jsou získány jestliže ionty každé přítomné látky tvoří v grafu zvláštní pik. Analýza je také možná, i když s většími obtížemi, jestliže je doba průletu omezeného počtu

různých látek podobná, přičemž superpozicí jednotlivých píků vzniká několik píků; v těchto případech je nezbytné zvolit hypotézu o tom, jak jsou plochy píků rozděleny mezi jednotlivé druhy, s rizikem zavedení chyb do analýzy. Jestliže však dochází k velké superpozici píků odpovídajících různým látkám, je IMS analýza (a to i kvalitativní) nemožná.

V důsledku složitosti jevů, které se přitom uplatňují, není k dispozici žádná standardní metoda pro aplikaci IMS techniky, a pro definování podmínek, které umožňují získat dobrou separaci všech píků odpovídajících různým látkám, které mohou být přítomny v analyzovaném plynu, se musí každá analýza vypracovat zvlášť.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je poskytnout způsob měření koncentrace nečistot v dusíku, vodíku a kyslíku pomocí iontové průletové spektrometrie.

Tohoto cíle je dosaženo způsobem podle vynálezu, který spočívá ve využití, jako protisměrného proudu plynu v separační zóně iontového průletového spektrometru, čistého argonu nebo směsi, neobsahující nečistoty, argonu a analyzovaného plynu, přičemž uvedená směs obsahuje alespoň 80 % obj. argonu v případě směsi argon/dusík, a alespoň 50 % obj. argonu v případě směsi argon/vodík nebo argon/kyslík.

Při způsobu podle vynálezu je nejlepších výsledků dosaženo za použití poměru mezi průtokem argonu (nebo směsi bohaté na argon) a průtokem analyzovaného plynu, který je různý podle povahy analyzovaného plynu.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude dále popsán za pomoci obr. 1 až 8, které znázorňují výsledky IMS analýz prováděných způsobem podle vynálezu a srovnávacích analýz prováděných za podmínek ne podle vynálezu.

Standardní způsob provádění IMS analýz vyžaduje použití, jako unášecího plynu, téhož plynu (samozřejmě čistého) jako je hlavní plyn ve vzorku, jehož nečistoty se zjišťují.

Naproti tomu, podle vynálezu bylo zjištěno, že v případě analýzy nečistot v dusíku, vodíku nebo kyslíku, použití, jako unášecího plynu, čistého argonu nebo směsi argon/dusík, argon/vodík nebo argon/kyslík neobsahující nečistoty, umožňuje provádění kvantitativních analýz s dobrými a reprodukovatelnými výsledky; přičemž vhodné jsou směsi argon/dusík obsahující alespoň 80 % obj. argonu v případě analýzy nečistot v dusíku, nebo směsi argon/vodík resp. argon/kyslík obsahující alespoň 50 % obj. argonu v případě analýzy nečistot ve vodíku resp. kyslíku.

Použití argonu nebo směsi bohatých na argon umožňuje získání grafů, kde píky odpovídající různým látkám jsou rozlišené, což umožňuje spolehlivou kvantitativní analýzu jak je uvedeno výše. Naproti tomu, za použití, jako unášecího plynu, téhož plynu, jehož nečistoty se zjišťují, zpravidla se jeden nebo více píků v grafu překrývá. Pro účely stručnosti se v dalším tetu bude hovořit o použití, jako unášecího plynu, samotného argonu, ve významu zahrnujícím také výše uvedené směsi bohaté na argon.

Bylo také zjištěno, že pro účely vynálezu je výhodné, volit poměr mezi průtokem argonu (unášecího plynu) a průtokem plynu, jehož obsah nečistot se stanovuje, různý podle povahy analyzovaného plynu. Uvedený poměr je s výhodou

alespoň 10 v případě vodíku, alespoň 5 v případě dusíku, a mezi 0,3 až 1,5 nebo mezi 6 až 10 v případě kyslíku. Podle vynálezu bylo zjištěno, že v případě vodíku a dusíku tyto poměry průtoků unášecího plynu a analyzovaného plynu umožňují získání nejlepší separace píků. V případě kyslíku, poměr průtoku unášecího plynu a analyzovaného plynu menší než 1 zvyšuje "šum" signálu, jako nepravidelnosti tvaru píků, které zmenšují jejich plochu (což snižuje citlivost analýzy), a činí stanovení jejich plochy složitějším, a v důsledku toho může způsobovat chyby kvantitativní analýzy.

Na druhé straně, příliš vysoký poměr mezi průtokem argonu a analyzovaného plynu má za následek jeho zředění, s rizikem snížení citlivosti metody.

Jako kompromis mezi protichůdnými požadavky popsány výše, poměr mezi průtokem argonu analyzovaného plynu se s výhodou udržuje poměrně nízký; uvedený poměr může být s výhodou 15 až 25 v případě vodíku, 5 až 10 v případě dusíku, a s výhodou asi 0,5 nebo asi 8 v případě kyslíku.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude dále ilustrován za pomoci následujících příkladů. Příklady mají demonstrovat, jak je za podmínek podle vynálezu možné získat grafy IMS analýz, které mají lepší rozlišení píků než grafy získané za podmínek ne podle vynálezu; jak je diskutováno výše, grafy s rozlišenými píky mohou být snadněji interpretovány, přičemž poskytují spolehlivější analytické výsledky. Pro účely testů byly připraveny vhodné směsi přidáním zvolených nečistot k základnímu plynu; konkrétně přidáním oxidu uhličitého CO_2 k vodíku, kyslíku k dusíku a vody ke kyslíku.

Výsledky testů jsou uvedeny v grafech, které ukazují píky jako funkci doby průletu příslušných iontů měřenou

v milisekundách (ms); píky mají plochu odpovídající obsahu různých iontů. Tyto ionty jsou obecně složité sloučeniny, které mohou zahrnovat jednu, dvě nebo více molekul ionizovaného plynu, popřípadě spojené s jednou nebo více molekulami nosného plynu (tento jev se v oboru také nazývá jako "clustery"); pro účely jednoduchosti jsou hlavní píky na obrázcích identifikovány s molekulou látky které se připisují, místo vzorce skutečného iontu. Intenzita píky je měřena ve voltech (V); transformace proudu přímo měřeného kolektorem (počet iontů, které narážejí na kolektor za jednotku času) na hodnoty ve voltech, uvedené v grafu na pořadnici, se provádí pomocí elektronických přístrojů. Ionizace vzorku se provádí pomocí radioaktivního zdroje ^{63}Ni . Separační zóna použitého přístroje byla 8 cm dlouhá; ve všech testech bylo elektrické pole v separační zóně 128 V/cm.

Příklad 1

Byly provedeny 2 IMS analýzy vzorku vodíku.

První test byl prováděn při 80 °C podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu, to znamená za použití argonu jako unášecího plynu při poměru průtoku argonu a vzorku 16. Jako plynný vzorek v testu byl použit vodík, ke kterému bylo přidáno, pomocí kalibračního systému na bázi průtokoměrů, 5 ppb dusíku a 10 ppb CO_2 jako záměrné nečistoty; tento vzorek dále obsahuje několik ppb vody, která představuje prakticky neodstranitelnou příměs. Výsledky testu jsou uvedeny v grafu na obr. 1 jako křivka **a** (tenká čára na obrázku). Pro srovnání, na obrázku jsou také uvedeny výsledky druhého testu, prováděného za stejných podmínek avšak se vzorkem ke kterému nebyl přidán CO_2 (křivka **b**, tlustá čára).

Příklad 2

Test podle příkladu 1 byl opakován za použití poměru průtoku argonu a vzorku vodíku 8. Výsledky analýzy vodíku obsahujícího 10 ppb CO_2 jsou uvedeny v grafu na obr. 2 jako křivka **c** (tenká čára), zatímco výsledky testu, prováděného se vzorkem ke kterému nebyl přidán CO_2 , jsou uvedeny na témže obrázku jako křivka **d**, tlustá čára.

Příklad 3 (srovnávací)

Test podle příkladu 1 byl opakován za podmínek odlišných od podmínek podle vynálezu, to znamená za použití čistého vodíku jako unášecího plynu; poměr mezi průtokem unášecího plynu a plynného vzorku byl 12. Byly provedeny dva testy, jeden s vodíkem obsahujícím 10 ppb CO_2 a jeden s vodíkem bez přidání této nečistoty, avšak výsledky obou analýz se zcela překrývají v jediné křivce uvedené v grafu na obr. 3.

Příklad 4

Byly provedeny 2 IMS analýzy vzorku dusíku.

První test byl prováděn při 110 °C podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu, to znamená za použití argonu jako unášecího plynu a poměru průtoku argonu a vzorku dusíku 5,7. Plynný vzorek byl připraven, pomocí kalibračního systému jako v příkladu 1, přidáním 15 ppb kyslíku jako záměrné nečistoty k dusíku; tento vzorek rovněž obsahuje několik desetin ppb vody, kterou nelze eliminovat. Výsledky testu jsou uvedeny v grafu na obr. 4 jako křivka **e** (tenká čára). Test byl opakován s dusíkem bez přidání O_2 a výsledky jsou uvedeny v témže obrázku jako křivka **f** (tlustá čára).

Příklad 5

Test podle příkladu 4 byl opakován, avšak za použití poměru průtoku argonu a dusíku 1. Výsledky analýzy dusíku s přidaným O_2 jsou uvedeny v grafu na obr. 5 jako křivka **g** (tenká čára), zatímco výsledky testu, prováděného s dusíkem ke kterému nebyl přidán O_2 , jsou uvedeny na témže obrázku jako křivka **h** (tlustá čára).

Příklad 6 (srovnávací)

Test podle příkladu 4 byl opakován za podmínek odlišných od podmínek podle vynálezu, to znamená za použití čistého dusíku jako unášecího plynu; poměr mezi průtokem unášecího plynu a analyzovaného plynného vzorku byl 2,5. Výsledky analýzy dusíku s přidaným O_2 jsou uvedeny v grafu na obr. 6 jako křivka **i** (tenká čára), zatímco výsledky testu, prováděného s dusíkem ke kterému nebyl přidán O_2 , jsou uvedeny na témže obrázku jako křivka **l** (tlustá čára).

Příklad 7

Byla provedena IMS analýza vzorku kyslíku. Test byl prováděn při 80 °C podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu, za použití argonu jako unášecího plynu a poměru průtoku argonu a vzorku kyslíku rovnajícího se 1. Pomocí kalibračního systému jako v příkladu 1 bylo ke kyslíku přidáno 1,5 ppb vody. Výsledky testu jsou uvedeny v grafu na obr. 7.

Příklad 8 (srovnávací)

Test podle příkladu 7 byl opakován za podmínek odlišných od podmínek podle vynálezu, to znamená za použití proudu kyslíku neobsahující nečistoty jako unášecího plynu; poměr mezi průtokem unášecího plynu a analyzovaného plynu byl 1. Výsledky testu jsou uvedeny v grafu na obr. 8.

Výsledky analýz nečistot ve vodíku jsou shrnuty na obr. 1 až 3. Doby průletu na různých obrázcích jsou různé, protože změnou poměru průtoku unášecího plynu/vzorku se mění také asociace iontů do clusterů a v důsledku toho i rychlosti pohybu clusterů iontů v separační zóně.

Obr. 1 se týká postupu analýzy podle výhodného provedení vynálezu, s argonem jako unášecím plynem a poměrem průtoku unášecího plynu a vzorku ve výhodném rozmezí. Křivka **a** na obr. 1 představuje analýzu vzorku vodíku obsahujícího CO_2 a dusík, zatímco křivka **b** představuje analýzu obdobného vzorku bez CO_2 . Z porovnání obou křivek je možno zjistit, že analýza prováděná podle výhodného provedení vynálezu umožňuje objevit různé nečistoty jako dobře rozlišené píky, snadno identifikovatelné, jejichž plocha (korelující s koncentrací nečistoty) může být snadno stanovena.

Obr. 2 představuje dvě další křivky, rovněž získané podle vynálezu (s argonem jako unášecím plynem), avšak podle méně výhodného provedení, s poměrem průtoku unášecího plynu a vzorku menším než 10. Opět byl jeden test proveden s vodíkem obsahujícím 10 ppb CO_2 a 5 ppm N_2 , a druhý s vodíkem bez CO_2 . Z křivek získaných v těchto dvou případech (**c** resp. **d**) je zřejmé, že v případě vzorku obsahujícího jen dusík je tvar píku tohoto plynu méně vymezen než na křivce na obr. 1, a při přidání další nečistoty, CO_2 , se píky CO_2 a N_2 překrývají; za těchto podmínek je ještě možné provádět analýzu, avšak s většími obtížemi při vyhodnocení píků a při kvantitativním výpočtu koncentrace nečistot.

Obr. 3 představuje analýzy prováděné podle standardního postupu podle dosavadního stavu techniky, to znamená za použití vodíku jako unášecího plynu. Jak je snadno zřejmé, tento postup vede ke spektru v podstatě tvořenému jediným pikem, přičemž je nemožné rozeznat přítomnost různých látek;

je zřejmé, že za těchto podmínek jsou nemožné kvalitativní a kvantitativní analýzy různých nečistot.

Také při analýze dusíku (obr. 4-6) umožňuje použití argonu získat spektrum s rozlišenými píky.

Obr. 4 představuje analýzy prováděné podle výhodného provedení vynálezu, s poměrem průtoku unášecího plynu a vzorku vyšším než 5. Křivky *e* resp. *f* představují analýzu vzorku dusíku obsahujícího O_2 jako záměrně přidanou nečistotu resp. vzorku neobsahujícího O_2 ; také v tomto případě jsou přítomny píky, které je možno připisovat vodě přítomné jako neodstranitelná příměs v množství několika ppb. Jak je zřejmé, pík nečistoty O_2 na křivce *e* je dobře izolován a vymezen, čímž je umožněno snadné stanovení koncentrace této nečistoty.

Obr. 5 představuje analýzy prováděné podle vynálezu (s argonem jako unášecím plynem), avšak podle méně výhodného provedení (poměr průtoku unášecího plynu a vzorku menší než 5), píky kyslíku a vody se překrývají; stále je možné stanovit množství kyslíku, avšak v tomto případě jako rozdíl proti množství vody (jejíž koncentrace může být změřena z píku kolem 23 ms).

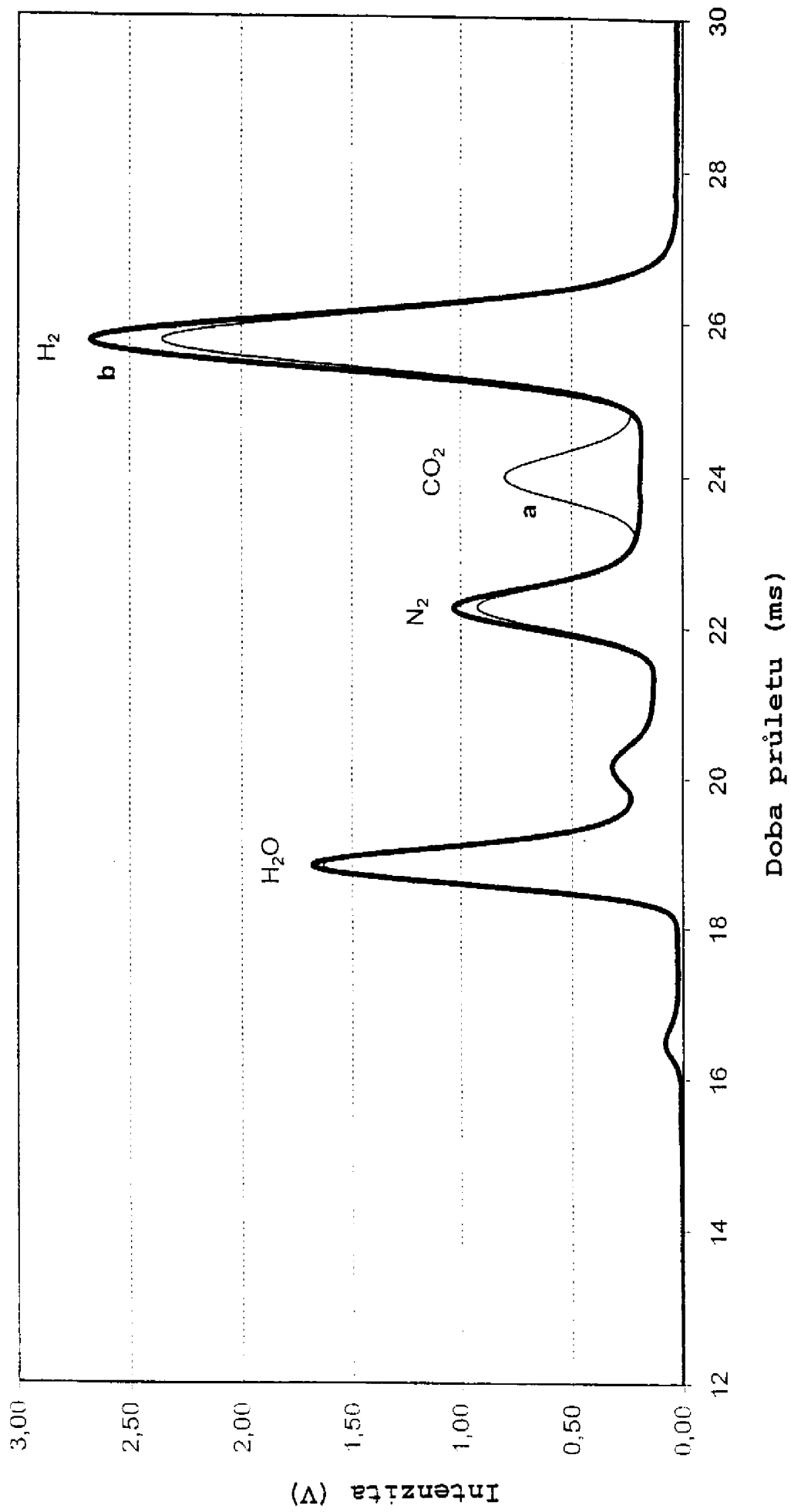
Křivky na obr. 6 jsou získány postupem podle dosavadního stavu techniky, to znamená za použití dusíku jako unášecího plynu. Křivky *i* a *l*, představující dusík obsahující O_2 a dusík neobsahující O_2 , se prakticky úplně překrývají a mají menší počet píků; za těchto podmínek není možné správně vyhodnotit plochu píku kyslíku, a analýza této nečistoty je prakticky nemožná.

Obr. 7 resp. 8 představují analýzy stop vody v kyslíkovém vzorku podle vynálezu resp. podle dosavadního stavu techniky. Graf na obr. 7 (použití argonu jako unášecího plynu, podle vynálezu) představuje dva čisté a

dost dobře rozlišené píky; na druhé straně, graf na obr. 8 (použití kyslíku jako unášecího plynu, podle dosavadního stavu techniky) vykazuje v oblasti mezi 19 a 23 ms sérii falešných signálů, které komplikují vyhodnocení grafu a zavádějí možný zdroj chyb kvantitativní analýzy.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob měření koncentrace nečistot v dusíku, vodíku a kyslíku pomocí iontové průletové spektrometrie, spočívající ve využití, jako protisměrného proudu plynu v separační zóně iontového průletového spektrometru, čistého argonu nebo směsi argonu a nosného plynu analyzovaného vzorku, přičemž uvedená směs neobsahuje nečistoty a obsahuje alespoň 80 % obj. argonu v případě směsi argon/dusík, a alespoň 50 % obj. argonu v případě směsi argon/vodík nebo argon/kyslík.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že analyzovaným plynem je vodík, a poměr mezi průtokem argonu nebo směsi argonu a průtokem vodíku je roven nebo vyšší než 10.
3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že uvedený poměr je 15 až 25.
4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že analyzovaným plynem je dusík, a poměr mezi průtokem argonu nebo směsi argonu a průtokem dusíku je roven nebo vyšší než 5.
5. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že uvedený poměr je 5 až 10.
6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že analyzovaným plynem je kyslík, a poměr mezi průtokem argonu nebo směsi argonu a průtokem kyslíku je buď mezi 0,3 až 1,5, nebo mezi 6 až 10.
7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že uvedený poměr je roven asi 0,5 nebo asi 8.



Doba průletu (ms)

Fig. 1

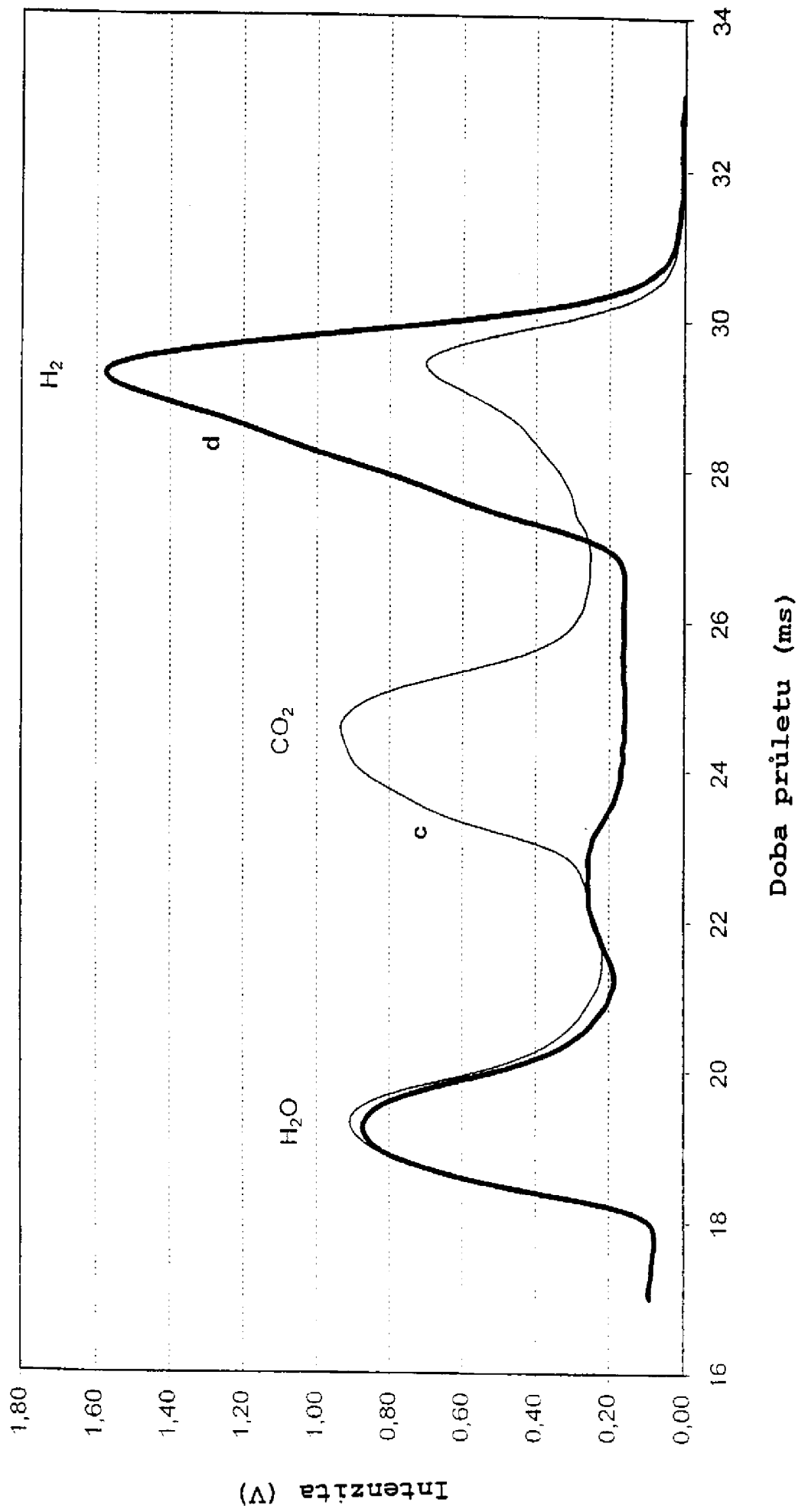


Fig. 2

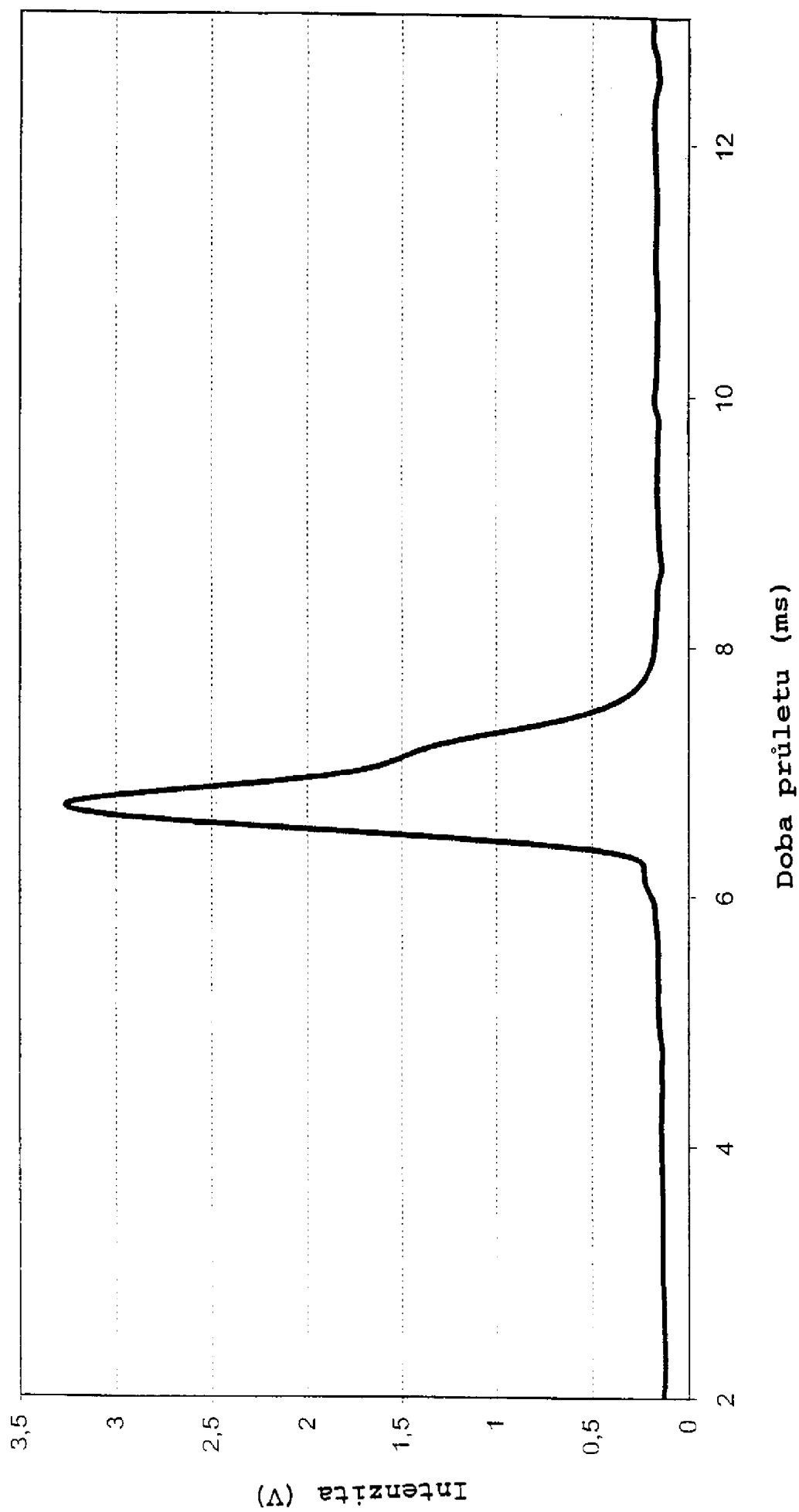


Fig. 3

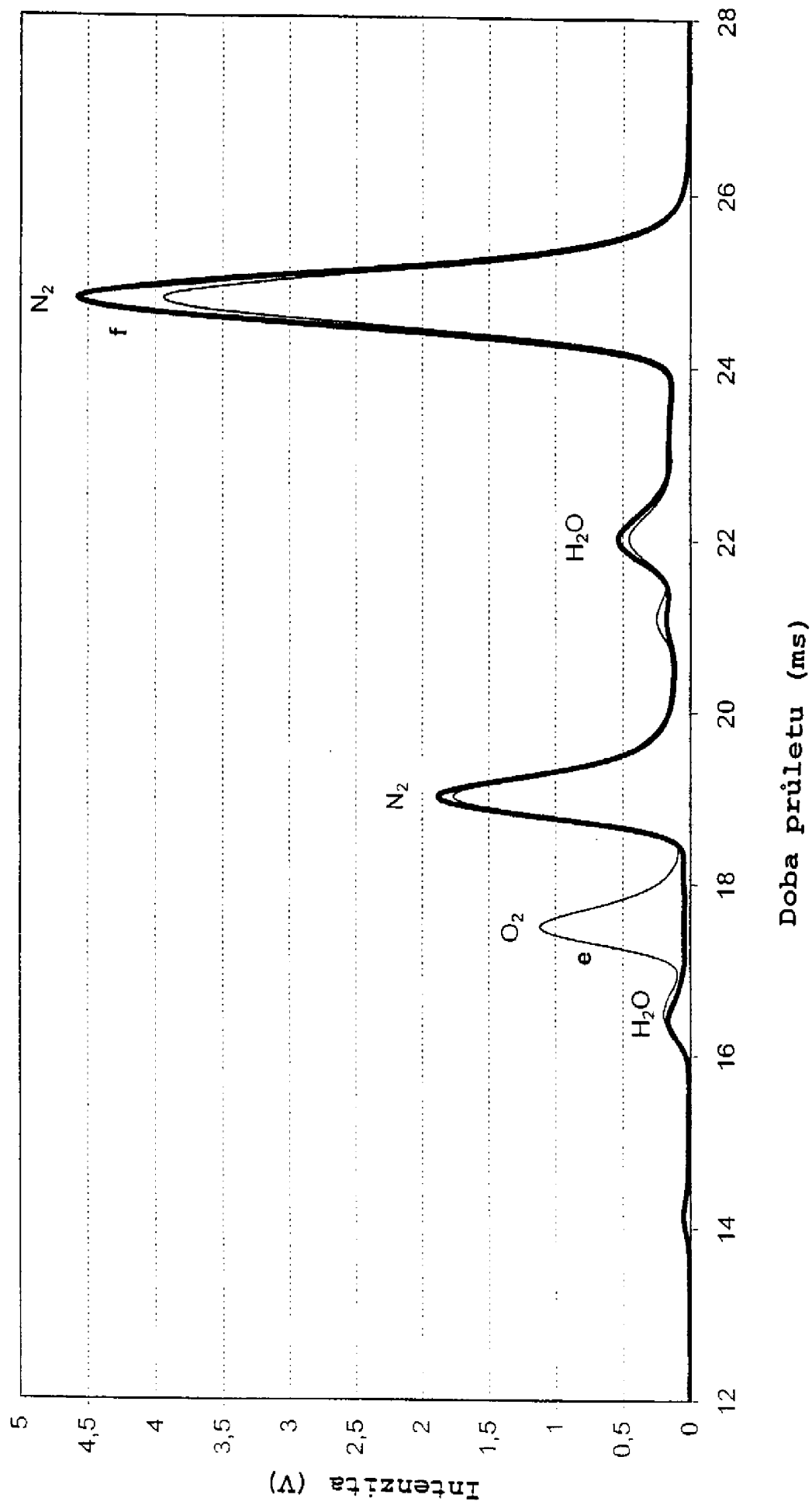


Fig. 4

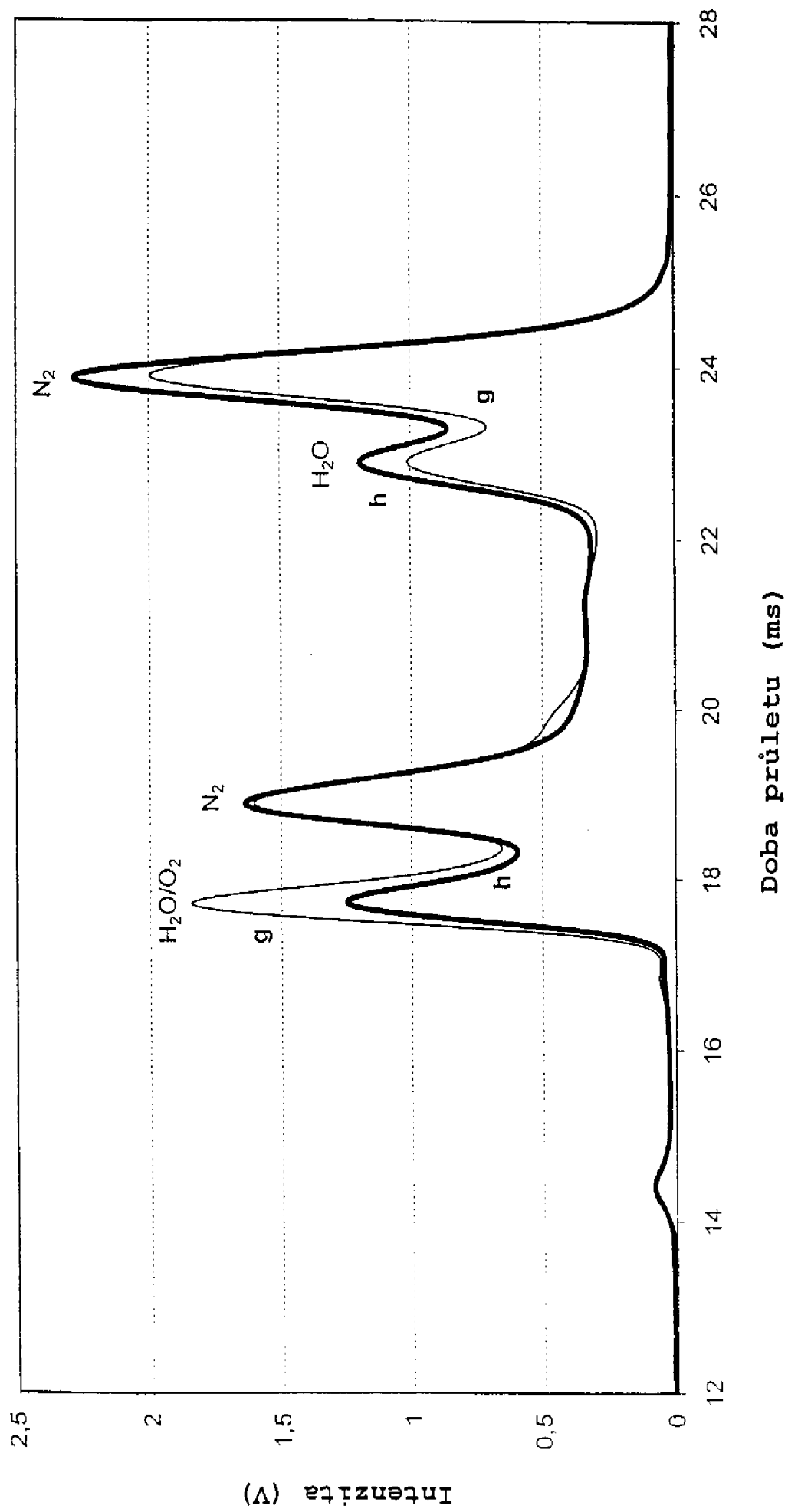


Fig. 5

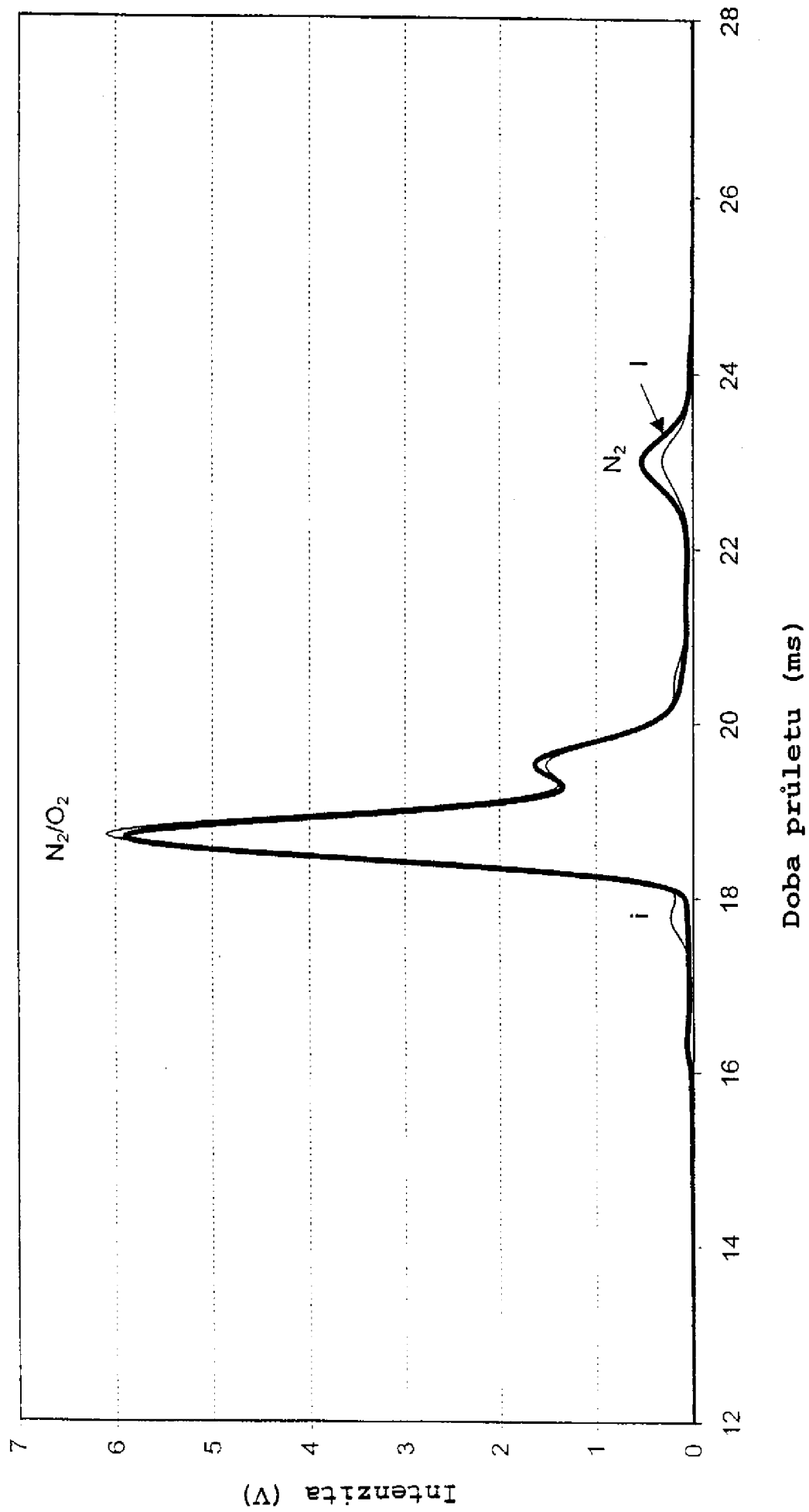


Fig. 6

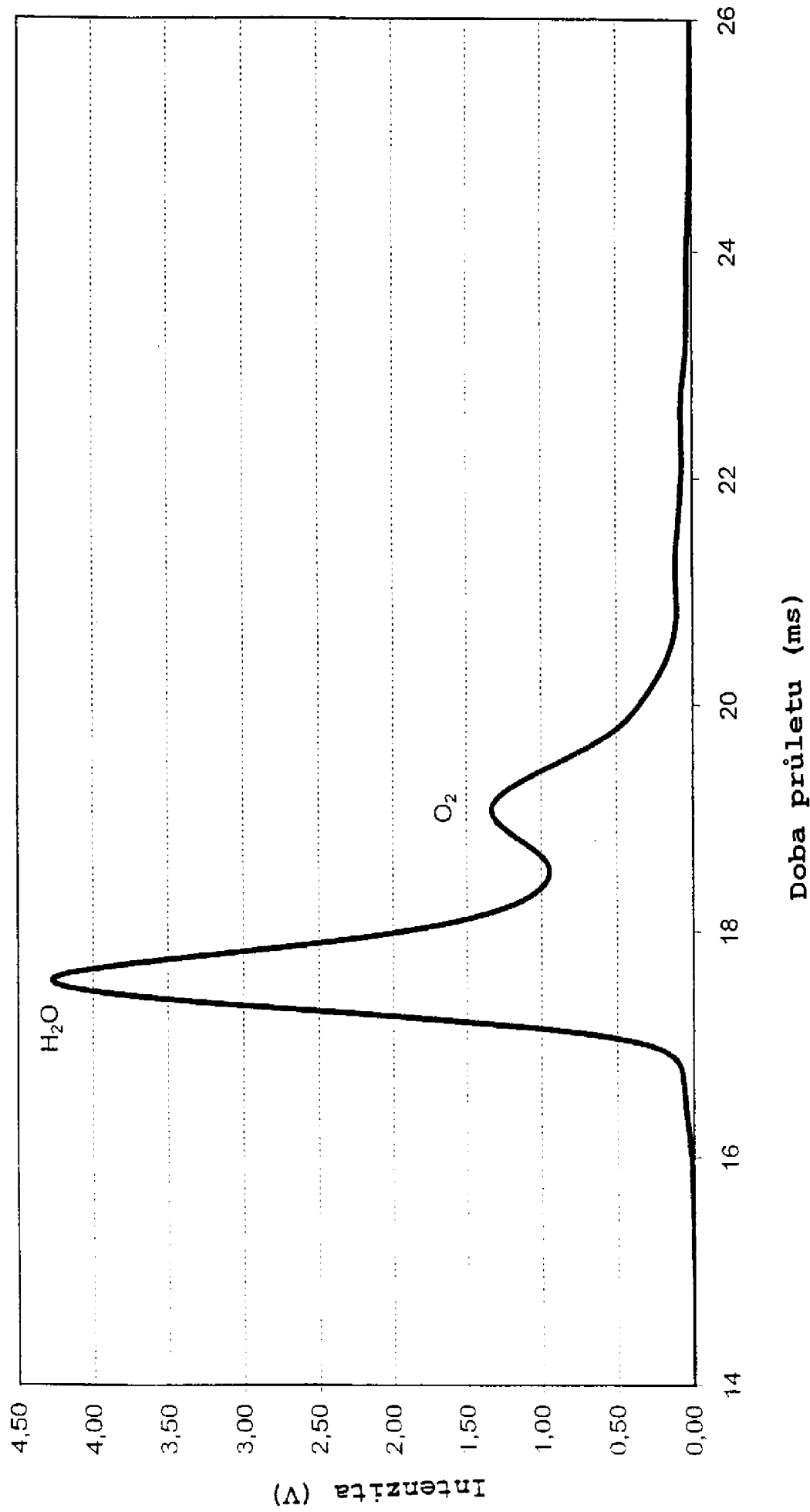


Fig. 7

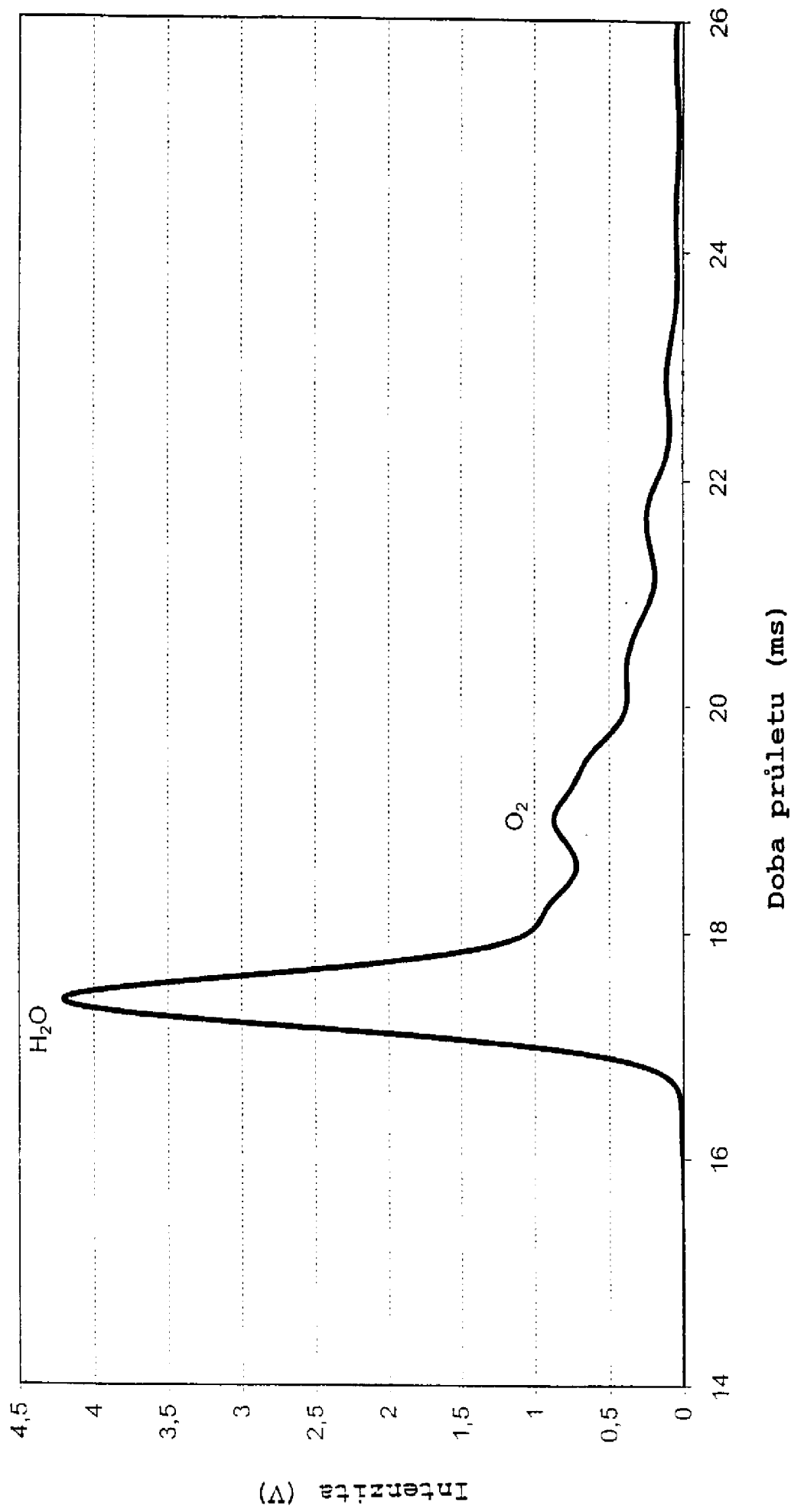


Fig. 8