

(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
2022年6月2日(02.06.2022)

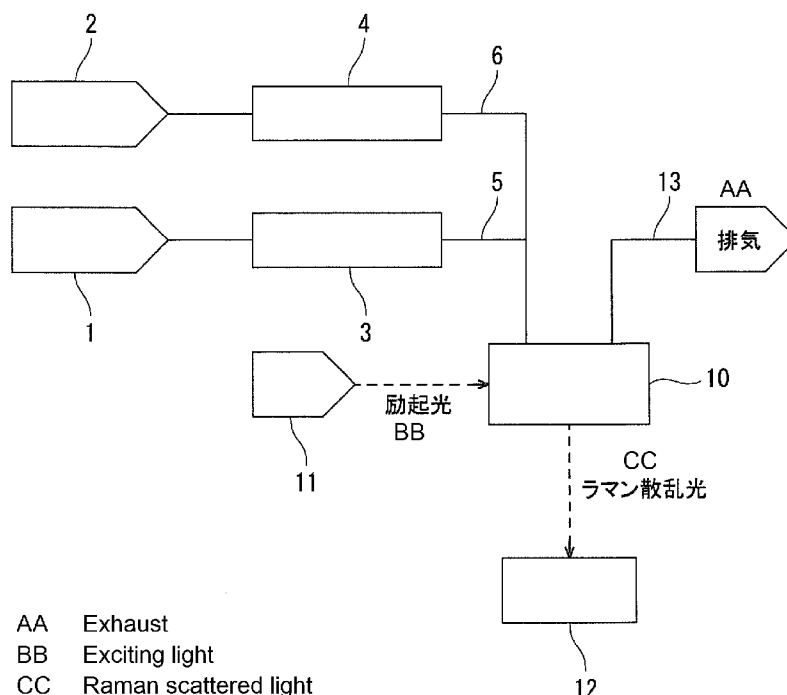


(10) 国際公開番号
WO 2022/113719 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/15 (2006.01) G01N 21/65 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041055
- (22) 国際出願日: 2021年11月8日(08.11.2021)
- (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 2020-199011 2020年11月30日(30.11.2020) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 淳 (SUZUKI Atsushi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 秀 ▲てつ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: GAS ANALYZING METHOD

(54) 発明の名称: ガス分析方法



(57) Abstract: Provided is a gas analyzing method capable of analyzing impurities in a sample gas with a high degree of accuracy by reducing the impact of water present in a gas cell. This gas analyzing method is a method for analyzing impurities contained in a sample gas, and includes: a pre-treatment step of reducing to 10 Pa or less the partial pressure of water in a gas cell (10) into which the sample gas is to be introduced; and an analysis step of introducing the sample gas into the gas cell (10) that has been subjected to the pre-treatment step, and detecting the impurities by means of Raman



WO 2022/113719 A1

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))
-

spectroscopy.

(57) 要約 : ガスセル内に存在する水の影響を低減して、試料ガス中の不純物を高精度で分析することが可能なガス分析方法を提供する。ガス分析方法は、試料ガス中に含有される不純物を分析する方法であって、試料ガスが導入されるガスセル (10) 内の水の分圧を 10 Pa 以下に低減する前処理工程と、前処理工程が実施されたガスセル (10) 内に試料ガスを導入し、ラマン分光法によって不純物を検出する分析工程と、を備える。

明 細 書

発明の名称：ガス分析方法

技術分野

[0001] 本発明はガス分析方法に関する。

背景技術

[0002] ガス中の不純物を分析する方法として、ガスセルに封入又は流通している試料ガスにレーザー光を照射して分析する方法（例えば特許文献1を参照）がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報 2005年第140558号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に開示のガス分析方法では、ガスセル内に水が存在し且つ分析対象の不純物が水と反応し得る場合には、分析中に不純物と水の反応が進行して、分析精度が低下するおそれがあった。

本発明は、ガスセル内に存在する水の影響を低減して、試料ガス中の不純物を高精度で分析することが可能なガス分析方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[4]の通りである。

[1] 試料ガス中に含有される不純物を分析する方法であって、

前記試料ガスが導入されるガスセル内の水の分圧を10Pa以下に低減する前処理工程と、

前記前処理工程が実施された前記ガスセル内に前記試料ガスを導入し、ラマン分光法によって前記不純物を検出する分析工程と、

を備えるガス分析方法。

[0006] [2] 前記前処理工程は、前記ガスセル内を乾燥ガスでパージする工程である [1] に記載のガス分析方法。

[3] 前記不純物が、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、水、及び二酸化炭素のうちの少なくとも一種である [1] 又は [2] に記載のガス分析方法。

[4] 前記試料ガスが、フッ素化合物、塩素化合物、及び臭素化合物のうちの少なくとも一種を含有するガスである [1] ~ [3] のいずれか一項に記載のガス分析方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、ガスセル内に存在する水の影響を低減して、試料ガス中の不純物を高精度で分析することが可能である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明に係るガス分析方法の一実施形態を説明するガス分析装置の一例の概念図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0010] 本実施形態に係るガス分析方法は、試料ガス中に含有される不純物を分析する方法であって、試料ガスが導入されるガスセル内の水 (H_2O) の分圧を $10Pa$ 以下に低減する前処理工程と、前処理工程が実施されたガスセル内に試料ガスを導入し、ラマン分光法によって不純物を検出する分析工程と、を備える。

[0011] ガスセル内に水が存在し且つ分析対象の不純物が水と反応し得る場合には、分析中に不純物と水の反応が進行して、不純物の分析精度が低下したり、不純物と水の反応生成物が検出されたりするおそれがある。例えば、ガスセ

ル内に存在する空気に含有される水が分析結果に影響を与えるおそれがある。しかしながら、本実施形態に係るガス分析方法であれば、ガスセル内に存在する水の量が前処理工程によって低減されるため、水が分析結果に与える影響が低減され、試料ガス中の不純物を高精度で分析することが可能である。

[0012] 例えば、試料ガス中の不純物の有無を判定する定性分析を高精度で行うこともできるし、試料ガス中の不純物の量を測定する定量分析を高精度で行うこともできる。

また、前処理工程は、ガスセル内の空間に対して行う処理であり、小さい容積に対して処理を行えばよいので、処理が容易であり、且つ、多くの時間を必要としない。

特に、励起光の光路及びラマン散乱光の光路から選ばれる少なくとも一方の光路に対しては水の分圧を低減する工程を実施する必要がないので、励起光の光路やラマン散乱光の光路を収納するための密閉容器、及び、該密閉容器内の水分を低減するための高純度パージガス供給源は不要となる。すなわち、本発明は、ガスセル以外の光路における水の存在は分析にほとんど影響しないという利点を活かして、簡略化された装置で、高価な高純度パージガスの使用量を抑制しながら、分析精度の安定化を図ることができる。

[0013] さらに、塩素ガス (Cl_2) 等のハロゲンや塩化水素 (HCl) 等のハロゲン化水素が試料ガスに含有されていた場合には、ガスセル内に水が存在すると、ハロゲンやハロゲン化水素の分析結果に影響が出るだけでなく、ガスセルの腐食が進行するおそれがある。しかしながら、本実施形態に係るガス分析方法であれば、ガスセル内に存在する水の量が前処理工程によって低減されているため、ハロゲンやハロゲン化水素が試料ガスに含有されていた場合でも、ガスセルの腐食が生じにくい。

[0014] 次に、図1を参照しながら、本実施形態に係るガス分析方法を実施可能なガス分析装置の構成の一例と、該ガス分析装置を用いたガス分析方法の一例を説明する。図1のガス分析装置は、ガスセル内を乾燥ガスでパージするこ

とにより前処理工程を行うガス分析装置である。まず、図1のガス分析装置について説明する。

[0015] 図1のガス分析装置は、分析対象である試料ガスが導入されるガスセル10と、ガスセル10内の試料ガスに励起光であるレーザー光を照射する光源11と、試料ガスに励起光を照射することによって生じたラマン散乱光を検出する検出器12と、試料ガス等のガスをガスセル10から排出するための排気用配管13と、を備えている。

[0016] また、図1のガス分析装置は、ガスセル10の内部に試料ガスを供給する試料ガス供給源1と、ガスセル10の内部に乾燥ガスを供給する乾燥ガス供給源2、試料ガス供給源1とガスセル10を接続する試料ガス供給用配管5と、乾燥ガス供給源2とガスセル10を接続する乾燥ガス供給用配管6と、を備えている。

さらに、試料ガス供給用配管5には、試料ガスの流量を制御する試料ガス流量制御装置3が設けられおり、乾燥ガス供給用配管6には、乾燥ガスの流量を制御する乾燥ガス流量制御装置4が設けられている。

[0017] 図1のガス分析装置を用いて試料ガスの分析を行う場合には、まず前処理工程を実施する。すなわち、乾燥ガスを乾燥ガス供給源2から乾燥ガス供給用配管6を介してガスセル10に導入し、ガスセル10内を乾燥ガスでパージする。乾燥ガスの流量は、乾燥ガス流量制御装置4によって制御する。ガスセル10内の水の分圧が10Pa以下に低減されたら、乾燥ガスの導入を終了する。

[0018] 前処理工程が終了したら、分析工程を実施する。すなわち、試料ガスを試料ガス供給源1から試料ガス供給用配管5を介してガスセル10内に導入する。そして、ガスセル10内に封入された状態の試料ガス、又は、ガスセル10を流通している状態の試料ガスに、光源11から出射された励起光を照射する。光源11から出射された励起光は、ガスセル10の入射窓からガスセル10内に入り、試料ガスに照射されるようになっている。

試料ガスに励起光を照射することによって生じたラマン散乱光は、ガスセ

ル10の出射窓からガスセル10外に出て、検出器12によって検出され、試料ガス中に含有される不純物が分析される。

[0019] [ガスセル]

ガスセル10は、ガスセル本体に入射窓、出射窓、ガス導入口、ガス排出口等が備えられて構成されている。入射窓、出射窓以外のガスセル本体の材質は、試料ガスと反応しないものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、インコネル（登録商標）、フッ素樹脂（例えばテフロン（登録商標））、石英、ホウケイ酸ガラスが使用可能である。

[0020] 入射窓の材質は、励起光を吸収せず、試料ガスと反応しないものであれば特に限定されるものではなく、例えば、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）、臭化カリウム（ KBr ）、石英が使用可能である。出射窓の材質は、ラマン散乱光を吸収せず、試料ガスと反応しないものであれば特に限定されるものではなく、例えば、フッ化カルシウム、臭化カリウム、石英が使用可能である。

[0021] [試料ガス供給源及び乾燥ガス供給源]

試料ガス供給源1は、試料ガスをガスセル10に供給できるものであれば特に限定されるものではなく、供給方法、形態、大きさは特に限定されない。

乾燥ガス供給源2は、乾燥ガスをガスセル10に供給できるものであれば特に限定されるものではなく、供給方法、形態、大きさは特に限定されない。例えば、乾燥ガスとして窒素ガス（ N_2 ）を用いる場合であれば、高純度窒素ガスポンペを乾燥ガス供給源2として用いることができる。

[0022] [光源]

光源11は、励起光を出射することができるならば特に限定されるものではないが、例えば、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンレーザー等の気体レーザーや、YAGレーザー等の固体レーザーが使用可能である。

[0023] [検出器]

検出器12は、分光器と光検出器を備えている。分光器としては、回折格子を使ったモノクロメーター、ポリクロメーターや、特定波長の光を抽出す

るフィルター等が使用可能である。光検出器としては、光電子増倍管、半導体光検出素子、アバランシェフォトダイオード、相補性金属酸化膜半導体センサー（CMOS）、電荷結合素子（CCD）等が使用可能である。

[0024] 〔前処理工程〕

前処理工程は、分析工程を実施する前に、ガスセル10内の水の分圧を10Pa以下に低減する工程である。前処理工程終了時のガスセル10内の水の分圧は、10Pa以下とする必要があるが、1Pa以下とすることが好ましく、0.1Pa以下とすることがより好ましい。ガスセル10内に水が残存していると、試料ガスの分析結果において水の測定値が大きくなってしまいうおそれがある。ガスセル10内の水の分圧は、ラマン分光法で定量することができる。なお、ガスセル10内の水の分圧は0.01Pa以上であってもよい。

[0025] 前処理工程の内容は、ガスセル10内の水の分圧を10Pa以下に低減することができるならば特に限定されるものではないが、例えば、ガスセル10内を乾燥ガスでパージする方法、ガスセル10内を減圧する方法、水を吸着する吸着剤をガスセル10内に設置する方法、ガスセル10を加熱する方法が挙げられる。前処理工程では、これらの方法のうち一つを実施してもよいし、複数を組み合わせて実施してもよい。

[0026] 水を吸着する吸着剤をガスセル10内に設置する方法を用いる場合、吸着剤としてはモレキュラーシーブ、シリカゲル、活性炭等を使用することができる。

ガスセル10内を乾燥ガスでパージする方法では、乾燥ガスを流通させることによりガスセル10内をパージしてもよいし、乾燥ガスをガスセル10内に加圧充填した後に排気することによりガスセル10内をパージしてもよい。

[0027] 乾燥ガスを流通させることによりガスセル10内をパージする場合、乾燥ガスの流量は特に限定されるものではないが、ガスセルの容量が例えば100mLの場合であれば、50mL/min以上5000mL/min以下と

することが好ましく、 $100\text{ mL}/\text{min}$ 以上 $1000\text{ mL}/\text{min}$ 以下とすることがより好ましい。なお、乾燥ガスの流量を空間速度で表現した場合は、 30 hr^{-1} 以上 6000 hr^{-1} 以下が好ましく、 60 hr^{-1} 以上 3000 hr^{-1} 以下がより好ましい。乾燥ガスの流量が上記の範囲内であれば、水の除去に多くの時間を必要とせず、且つ、乾燥ガスの消費量も少量で十分であり経済的である。乾燥ガスの流量を制御する乾燥ガス流量制御装置4としては、一般的な流量調節器を使用することができる。

[0028] 乾燥ガスをガスセル10内に加圧充填した後に排気することによりガスセル10内をパージする場合、加圧時の圧力は特に限定されるものではないが、 0.1 MPa A 以上 0.5 MPa A 以下とすることが好ましく、 0.15 MPa A 以上 0.3 MPa A 以下とすることがより好ましい。乾燥ガスをガスセル10から排気する際には、ガスセル10のガス排出口を大気開放した状態で乾燥ガスをガスセル10から排気してもよいし、ガスセル10のガス排出口を真空ポンプに接続して、真空ポンプによってガスセル10内を減圧にして乾燥ガスをガスセル10から排気してもよい。

[0029] 乾燥ガスでガスセル10内をパージする際には、ガスセル10を加熱すると、水の除去効率が向上する。加熱温度は 40°C 以上 200°C 以下が好ましく、 50°C 以上 100°C 以下がより好ましい。

前処理工程において使用する乾燥ガスの種類は、ガスセル本体、入射窓、出射窓と反応せず、且つ、含有する水の量が少なく乾燥しているガスであれば特に限定されるものではないが、水と反応しないガスが使用可能であり、例えば、窒素ガス、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、酸素ガス (O_2) が使用可能である。

[0030] また、フッ化カルボニル (COF_2) 等の水と反応するガスも、乾燥ガスとして使用可能である。フッ化カルボニルを乾燥ガスとして使用する場合は、水とフッ化カルボニルが反応して揮発性のフッ化水素 (HF) と二酸化炭素 (CO_2) が発生するため、水を除去する効率が向上する。フッ化カルボニルを乾燥ガスとして使用した場合は、フッ化水素と二酸化炭素をガスセル10

内から除去するために、フッ化カルボニルを流通した後にヘリウム、アルゴン等を用いてガスセル10内のパージを行うことが好ましい。

乾燥ガスの水分量は、100体積ppm以下が好ましく、10体積ppm以下がより好ましく、1体積ppm以下がさらに好ましい。乾燥ガスは、モレキュラーシーブ、シリカゲル、活性炭等の乾燥剤に接触させて、水分量を低減することにより、製造することができる。

[0031] [分析工程]

分析工程は、前処理工程が実施されたガスセル内に試料ガスを導入し、ラマン分光法によって不純物を検出する工程である。ラマン分光法による分析は、ガスセル10内に封入された状態の試料ガスに対して行ってもよいし、ガスセル10を流通している状態の試料ガスに対して行ってもよい。試料ガスの流量を制御する試料ガス流量制御装置3としては、一般的な流量調節器を使用することができる。

[0032] 試料ガスの流量は特に限定されるものではないが、空間速度で30hr⁻¹以上3000hr⁻¹以下とすることが好ましく、60hr⁻¹以上600hr⁻¹以下とすることがより好ましい。試料ガスの流量が上記の範囲内であれば、流量の安定性が高くなり不純物の分析精度（特に、定量分析の精度）が高くなりやすいことに加えて、試料ガスの消費量も少量で十分であり経済的である。

[0033] 分析工程の実施時のガスセル10内の圧力は特に限定されるものではないが、0.05MPaA以上0.5MPaA以下とすることが好ましく、0.1MPaA以上0.3MPaA以下とすることがより好ましい。ガスセル10内の圧力が上記の範囲内であれば、極微量の不純物であっても検出されやすいことに加えて、ガスセル10の入射窓、出射窓の破損が生じにくい。加圧条件下のガスセル10内で分析工程を実施する場合には、一般的な背圧弁を使用してもよい。

[0034] 試料ガスを分析する際の、光源11からガスセル10までの励起光の光路のガス組成は特に限定されるものではなく、大気でもよいし、乾燥空気、不活性ガス等でもよい。励起光の光路にホコリやチリが存在すると励起光が減

衰する可能性があるので、空気、不活性ガス等を流通して常時パージを行うことが好ましい。

[0035] 励起光の光路の水の分圧は特に限定されるものではないが、4000 Pa以下とすることが好ましく、1000 Pa以下とすることがより好ましい。例えば、水の分圧は10 Pa程度でもよいし、1000 Pa程度でもよい。水の分圧が低い場合は、フッ化カルシウム、臭化カリウム等の塩で形成されたガスセル10の入射窓、出射窓が潮解しにくい。

特に、励起光の光路の水の分圧を10 Pa超、好ましくは100 Pa以上とすることができる。すなわち、励起光の光路における水の分圧を低減する工程を実施する必要がないので、励起光の光路を収納するための密閉容器、及び、該密閉容器内の水分を低減するための高純度パージガス供給源は不要となる。

[0036] 光源11からガスセル10までの励起光の光路は、励起光の散乱を防ぐために、励起光を透過しない材質で形成されたカバー部材で覆うことが好ましい。励起光を透過しない材質としては、金属、樹脂等が挙げられるが、加工性、耐久性の点から金属が好ましく、ステンレス鋼がより好ましい。

[0037] ステンレス鋼製のカバー部材を使用した場合は、カバー部材の内部の圧力は特に限定されるものではないが、1 Pa以上0.2 MPa以下とすることが好ましい。また、カバー部材の内部の温度は特に限定されるものではないが、0℃以上100℃以下とすることが好ましい。

[0038] また、試料ガスを分析する際の、ガスセル10から検出器12までのラマン散乱光の光路のガス組成は特に限定されるものではなく、大気でもよいし、乾燥空気、不活性ガス等でもよい。ラマン散乱光の光路にホコリやチリが存在するとラマン散乱光が減衰する可能性があるので、空気、不活性ガス等を流通して常時パージを行うことが好ましい。

[0039] ラマン散乱光の光路の水の分圧は特に限定されるものではないが、4000 Pa以下とすることが好ましく、1000 Pa以下とすることがより好ましい。例えば、水の分圧は10 Pa程度でもよいし、1000 Pa程度でも

よい。水の分圧が低い場合は、フッ化カルシウム、臭化カリウム等の塩で形成されたガスセル10の入射窓、出射窓が潮解しにくい。

特に、ラマン散乱光の光路の水の分圧を10Pa超、好ましくは100Pa以上とすることができる。すなわち、ラマン散乱光の光路の分圧を低減する工程を実施する必要がないので、ラマン散乱光の光路における水を収納するための密閉容器、及び、該密閉容器内の水分を低減するための高純度パージガス供給源は不要となる。

[0040] ガスセル10から検出器12までのラマン散乱光の光路は、検出器12におけるベースラインの上昇やノイズの増加を防ぐために、ラマン散乱光を透過しない材質で形成されたカバー部材で覆うことが好ましい。ラマン散乱光を透過しない材質としては、金属、樹脂等が挙げられるが、加工性、耐久性の点から金属が好ましく、ステンレス鋼がより好ましい。

[0041] ステンレス鋼製のカバー部材を使用した場合は、カバー部材の内部の圧力は特に限定されるものではないが、1Pa以上0.2MPa以下とすることが好ましい。また、カバー部材の内部の温度は特に限定されるものではないが、0℃以上100℃以下とすることが好ましい。

[0042] [試料ガス]

試料ガスの種類は特に限定されるものではないが、水との反応性が高いフッ素化合物、塩素化合物、及び臭素化合物の少なくとも一種を含有するガスが試料ガスである場合は、本発明に係るガス分析方法を特に好適に適用することができる。

[0043] フッ素化合物の例としては、フッ素ガス (F_2)、フッ化水素、二フッ化酸素 (OF_2)、フッ化カルボニル、フッ化ニトロシル (NOF)、四フッ化ケイ素 (SiF_4) が挙げられる。また、フッ素化合物の例としては、三フッ化塩素 (ClF_3)、五フッ化塩素 (ClF_5)、三フッ化臭素 (BrF_3)、五フッ化臭素 (BrF_5)、五フッ化ヨウ素 (IF_5)、七フッ化ヨウ素 (IF_7) 等のフッ素化ハロゲンや、三フッ化ホウ素 (BF_3)、四フッ化二ホウ素 (B_2F_4) 等のフッ素化ホウ素が挙げられる。さらに、フッ素化合物の例としては、

三フッ化リン (PF_3)、五フッ化リン (PF_5) 等のフッ素化リンや、四フッ化硫黄 (SF_4)、十フッ化二硫黄 (S_2F_{10}) 等のフッ素化硫黄や、フッ化キセノン (XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6)、二フッ化クリプトン (KrF_2) 等のフッ素化希ガスが挙げられる。試料ガス中のフッ素化合物の含有量は特に限定されるものではないが、1体積%以上100体積%以下が好ましく、10体積%以上99体積%以下がより好ましい。

[0044] 塩素化合物の例としては、塩素ガス、塩化水素、塩化カルボニル (COCl_2)、四塩化ケイ素 (SiCl_4) が挙げられる。また、塩素化合物の例としては、一塩化臭素 (BrCl)、三塩化臭素 (BrCl_3)、一塩化ヨウ素 (ICl)、六塩化二ヨウ素 (I_2Cl_6) 等の塩素化ハロゲンや、三塩化ホウ素 (BCl_3) 等の塩素化ホウ素や、三塩化リン (PCl_3)、五塩化リン (PCl_5) 等の塩素化リンや、二塩化硫黄 (SCl_2)、二塩化二硫黄 (S_2Cl_2)、四塩化硫黄等 (SCl_4) 等の塩素化硫黄が挙げられる。試料ガス中の塩素化合物の含有量は特に限定されるものではないが、1体積%以上100体積%以下が好ましく、10体積%以上99体積%以下がより好ましい。

[0045] 臭素化合物の例としては、臭素ガス (Br_2)、臭化水素 (HBr)、臭素化カルボニル (COBr_2) が挙げられる。また、臭素化合物の例としては、一臭化ヨウ素 (IBr)、三臭化ヨウ素 (IBr_3) 等の臭素化ハロゲンや、三臭化ホウ素 (BBr_3) 等の臭素化ホウ素や、三臭化リン (PBr_3)、五臭化リン (PBr_5) 等の臭素化リンや、二臭化硫黄 (SBr_2) 等の臭素化硫黄が挙げられる。試料ガス中の臭素化合物の含有量は特に限定されるものではないが、1体積%以上100体積%以下が好ましく、10体積%以上99体積%以下がより好ましい。

なお、試料ガスがフッ化カルボニルである場合は、ガスセル10内に水が存在していると、フッ化カルボニルと水の反応によりフッ化水素と二酸化炭素が発生するため、分析精度が低下するおそれがある。

[0046] [不純物]

試料ガス中に含有される不純物の種類は特に限定されるものではないが、

不純物がハロゲン、ハロゲン化水素、水、二酸化炭素である場合は、本発明に係るガス分析方法を特に好適に適用することができる。ハロゲンの例としては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガスが挙げられ、ハロゲン化水素の例としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素が挙げられる。

ただし、試料ガスが含有する上記のフッ素化合物、塩素化合物、及び臭素化合物と不純物とは、同種の化合物ではなく異種の化合物である。

実施例

[0047] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

<実施例 1>

試料ガスをフッ化カルボニルガス、乾燥ガスをヘリウムとし、図 1 に示すガス分析装置と同様の構成のガス分析装置を用いて、試料ガス中に含有される不純物の定量分析を行った。

[0048] ガスセル本体の容量は 100 mL、材質はステンレス鋼 SUS 316 であり、ガスセルの入射窓及び出射窓の材質はフッ化カルシウムである。

ガス分析装置が備えるラマン分光光度計は、波数 532 nm、最大出力 10 W の YAG レーザーを光源として有すると共に、F 値 = $F/3.6$ のモノクロメーター分光器と、電荷結合素子を用いた光検出器を有する。

[0049] また、光源からガスセルまでの光路は、レーザー光の漏洩を防ぐためにステンレス鋼 SUS 304 製のカバー部材で覆い、エアークンプレッサーで圧縮された空気を前記カバー部材の内側に 1000 mL/min の流量で流通した。エアークンプレッサーで圧縮された空気の水の分圧を測定したところ、1000 Pa であった。

[0050] さらに、ガスセルから光検出器までの光路は、外部から光が入り込まないようにステンレス鋼 SUS 304 製のカバー部材で覆い、エアークンプレッサーで圧縮された空気を前記カバー部材の内側に 1000 mL/min の流量で流通した。エアークンプレッサーで圧縮された空気の水の分圧を測定したところ、1000 Pa であった。

[0051] まず、ガス分析装置を用いて前処理工程を実施した。乾燥ガス供給源であ

る高純度ヘリウムボンベから、乾燥ガス流量制御装置（株式会社堀場エステック製のデジタルマスフローコントローラーSEC-N100（商品名））を介して流量を100 mL/minに調整したヘリウムを、ガスセルに供給した。ヘリウム中の水の分圧を露点計で測定したところ、0.05 Paであった。ヘリウム流通時のガスセルの温度は20℃とし、ガスセル内の圧力は0.1 MPaとした。ヘリウムの流通開始から60分後にガスセル内の水の分圧をラマン分光光度計で測定したところ、0.1 Paであった。

また、励起光の光路の水の分圧を、株式会社ガステック製の水蒸気検知管No. 6を用いて測定したところ、1000 Paであった。さらに、ラマン散乱光の光路の水の分圧を、株式会社ガステック製の水蒸気検知管No. 6を用いて測定したところ、1000 Paであった。

[0052] 次に、ガス分析装置を用いて分析工程を実施した。すなわち、ヘリウムの流通を停止した後に、試料ガス供給源であるフッ化カルボニルガスボンベから、試料ガス流量制御装置（株式会社堀場エステック製のデジタルマスフローコントローラーSEC-N100（商品名））を介して流量を100 mL/minに調整したフッ化カルボニルガスを、ガスセルに供給した。

[0053] フッ化カルボニルガスの流通開始から10分後に、ガスセル内のフッ化カルボニルガス中の不純物の量をラマン分光光度計で測定したところ、窒素ガスが121体積ppm、二酸化炭素が58体積ppm、フッ化水素が23体積ppm検出された。

不純物量の測定後に入射窓、出射窓、及びガスセル本体の内面を観察したが、腐食は観測されなかった。

[0054] <実施例2>

前処理工程におけるヘリウムの流通時間を30分とした点以外は実施例1と同様にして、ガスセル内のフッ化カルボニルガス中の不純物の量をラマン分光光度計で測定した。その結果、前処理工程実施後（ヘリウムの流通開始から30分後）のガスセル内の水の分圧は、6 Paであった。また、分析工程における不純物の測定結果は、窒素が121体積ppm、二酸化炭素が5

8体積ppm、フッ化水素が23体積ppmであった。さらに、不純物量の測定後に入射窓、出射窓、及びガスセル本体の内面を観察したが、腐食は観測されなかった。

[0055] <比較例1>

前処理工程を実施しなかった点以外は実施例1と同様にして、ガスセル内のフッ化カルボニルガス中の不純物の量をラマン分光光度計で測定した。その結果、試料ガスの導入前にガスセル内の水の分圧を測定したところ、200Paであった。また、分析工程における不純物の測定結果は、窒素が122体積ppm、二酸化炭素が530体積ppm、フッ化水素が490体積ppmであり、測定精度の低下が確認された。さらに、不純物量の測定後に入射窓、出射窓、及びガスセル本体の内面を観察したところ、入射窓及び出射窓のくもりとガスセル本体の内面の腐食が確認された。

[0056] <比較例2>

前処理工程におけるヘリウムの流通時間を10分とした点以外は実施例1と同様にして、ガスセル内のフッ化カルボニルガス中の不純物の量をラマン分光光度計で測定した。その結果、前処理工程実施後（ヘリウムの流通開始から10分後）のガスセル内の水の分圧は、18Paであった。また、分析工程における不純物の測定結果は、窒素が122体積ppm、二酸化炭素が85体積ppm、フッ化水素が51体積ppmであり、測定精度の低下が確認された。不純物量の測定後に入射窓、出射窓、及びガスセル本体の内面を観察したが、腐食は観測されなかった。

符号の説明

- [0057]
- 1 . . . 試料ガス供給源
 - 2 . . . 乾燥ガス供給源
 - 3 . . . 試料ガス流量制御装置
 - 4 . . . 乾燥ガス流量制御装置
 - 5 . . . 試料ガス供給用配管
 - 6 . . . 乾燥ガス供給用配管

10 . . . ガスセル

11 . . . 光源

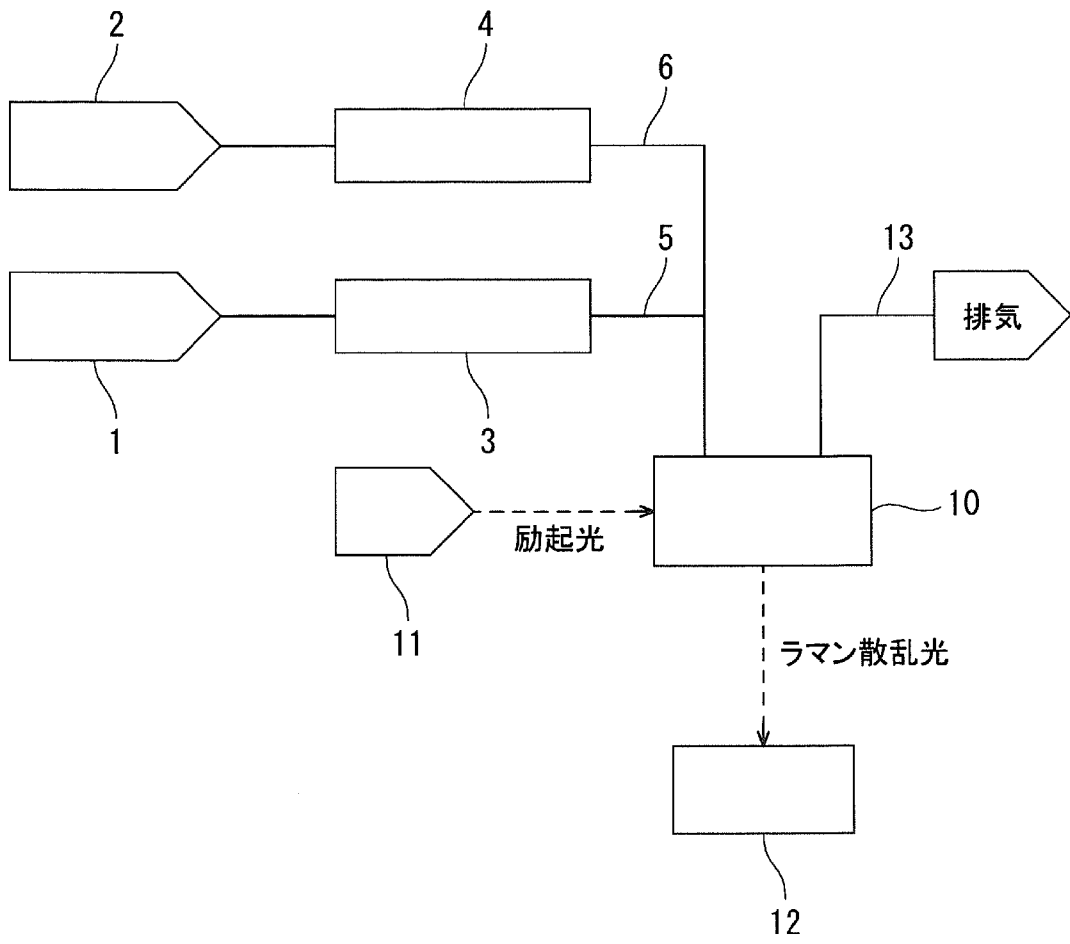
12 . . . 検出器

13 . . . 排気用配管

請求の範囲

- [請求項1] 試料ガス中に含有される不純物を分析する方法であって、
前記試料ガスが導入されるガスセル内の水の分圧を10Pa以下に
低減する前処理工程と、
前記前処理工程が実施された前記ガスセル内に前記試料ガスを導入
し、ラマン分光法によって前記不純物を検出する分析工程と、
を備えるガス分析方法。
- [請求項2] 前記前処理工程は、前記ガスセル内を乾燥ガスでパージする工程で
ある請求項1に記載のガス分析方法。
- [請求項3] 前記不純物が、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、フッ化水素、塩
化水素、臭化水素、水、及び二酸化炭素のうちの少なくとも一種であ
る請求項1又は請求項2に記載のガス分析方法。
- [請求項4] 前記試料ガスが、フッ素化合物、塩素化合物、及び臭素化合物のう
ちの少なくとも一種を含有するガスである請求項1～3のいずれか一
項に記載のガス分析方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G01N 21/15</i> (2006.01)i; <i>G01N 21/65</i> (2006.01)i FI: G01N21/65; G01N21/15		
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) G01N21/00-21/958		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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 9-325114 A (ASAHI DENKA KOGYO K. K.) 16 December 1997 (1997-12-16) paragraphs [0010]-[0015], [0030], [0038]-[0040]	1-4
Y	JP 2005-24251 A (MITSUBISHI HEAVY IND., LTD.) 27 January 2005 (2005-01-27) paragraphs [0013], [0028]	1-4
A	CN 201803886 U (FOCUSED PHOTONICS, INC.) 20 April 2011 (2011-04-20) entire text, all drawings	1-4
A	WO 2004/015401 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 19 February 2004 (2004-02-19) entire text, all drawings	1-4
A	JP 9-318525 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 12 December 1997 (1997-12-12) entire text, all drawings	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 09 December 2021		Date of mailing of the international search report 21 December 2021
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/JP2021/041055

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 9-325114 A	16 December 1997	(Family: none)	
JP 2005-24251 A	27 January 2005	(Family: none)	
CN 201803886 U	20 April 2011	(Family: none)	
WO 2004/015401 A1	19 February 2004	US 2006/0118723 A1 entire text, all drawings EP 1530038 A1 KR 10-2005-0032569 A CN 1668912 A	
JP 9-318525 A	12 December 1997	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 21/15(2006.01)i; G01N 21/65(2006.01)i FI: G01N21/65; G01N21/15		
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）） G01N21/00-21/958 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 9-325114 A (旭電化工業株式会社) 16.12.1997 (1997-12-16) 段落 [0010] - [0015], [0030], [0038] - [0040]	1-4
Y	JP 2005-24251 A (三菱重工業株式会社) 27.01.2005 (2005-01-27) 段落 [0013], [0028]	1-4
A	CN 201803886 U (FOCUSED PHOTONICS, INC.) 20.04.2011 (2011-04-20) 全文、全図	1-4
A	WO 2004/015401 A1 (東亜合成株式会社) 19.02.2004 (2004-02-19) 全文、全図	1-4
A	JP 9-318525 A (信越化学工業株式会社) 12.12.1997 (1997-12-12) 全文、全図	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “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 09.12.2021	国際調査報告の発送日 21.12.2021	
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） 田中 洋介 2W 1945 電話番号 03-3581-1101 内線 3216	

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/JP2021/041055

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-325114 A	16.12.1997	(ファミリーなし)	
JP 2005-24251 A	27.01.2005	(ファミリーなし)	
CN 201803886 U	20.04.2011	(ファミリーなし)	
WO 2004/015401 A1	19.02.2004	US 2006/0118723 A1 全文、全図 EP 1530038 A1 KR 10-2005-0032569 A CN 1668912 A	
JP 9-318525 A	12.12.1997	(ファミリーなし)	