

(19) 日本国特許庁(JP)

**再公表特許(A1)**

(11) 国際公開番号

**W02006/085405**

発行日 平成20年8月7日(2008.8.7)

(43) 国際公開日 **平成18年8月17日(2006.8.17)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO 1 N 27/62 (2006.01)</b>	GO 1 N 27/62 V	2 GO 4 1
	GO 1 N 27/62 L	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 32 頁)

出願番号	特願2007-502544 (P2007-502544)	(71) 出願人	504174135 国立大学法人九州工業大学 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/017266	(74) 代理人	100112771 弁理士 内田 勝
(22) 国際出願日	平成17年9月20日(2005.9.20)	(72) 発明者	並木 章 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号九州工業大学内
(11) 特許番号	特許第4072627号 (P4072627)	(72) 発明者	和泉 亮 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号九州工業大学内
(45) 特許公報発行日	平成20年4月9日(2008.4.9)	(72) 発明者	鶴巻 浩 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号九州工業大学内
(31) 優先権主張番号	特願2005-35392 (P2005-35392)		
(32) 優先日	平成17年2月14日(2005.2.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子状水素定量方法およびその装置

## (57) 【要約】

原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる原子状水素定量方法およびその装置ならびに原子状水素を除去することができる原子状水素除去方法およびその装置を提供する。原子状水素定量装置10は、センサー室12、センサー基板14、加熱機構16、原子状重水素発生装置24および質量分析装置26を備える。原子状重水素をセンサー基板14に照射し、センサー基板14を原子状水素を含む測定対象ガスに曝露し、センサー基板14から脱離するHDおよび重水素の強度を測定して、これよりセンサー基板14に残存する原子状重水素量を算出し、予め求めておいたセンサー基板14に対する原子状水素照射量とセンサー基板14に残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

センサー材料を初期条件に調製するセンサー調製工程と、  
該センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露するセンサー曝露工程と、  
該センサーを加熱する加熱工程と、  
該センサーから脱離する水素の強度を測定する強度測定工程と、  
予め求めておいた該センサーに対する原子状水素の照射時間と該センサーから脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する原子状水素定量工程と、  
を有することを特徴とする原子状水素定量方法。

10

**【請求項 2】**

前記センサー調製工程において、原子状重水素をセンサー材料に照射してセンサーを調製し、

前記強度測定工程において、該センサーから脱離するHDおよび重水素の強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出し、

前記原子状水素定量工程において、予め求めておいた該センサーに対する原子状水素照射量とセンサーに残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量することを特徴とする請求項 1 記載の原子状水素定量方法。

20

**【請求項 3】**

前記センサー材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の原子状水素定量方法。

**【請求項 4】**

前記合金がインコネルであることを特徴とする請求項 3 記載の原子状水素定量方法。

**【請求項 5】**

前記強度測定工程において、四重極質量分析装置を用いて質量分析することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の原子状水素定量方法。

**【請求項 6】**

センサー基板と該センサー基板を加熱する加熱機構とを収容するセンサー室と、該センサー室に接続して設けられる、該センサー室に原子状重水素を流通遮断可能に導入する原子状重水素導入部、測定対象ガスを該センサー室に流通遮断可能に導入する測定対象ガス導入部および該センサー室のガスを流通遮断可能に質量分析装置に導出するセンサー室ガス導出部を、少なくとも備えることを特徴とする原子状水素定量装置。

30

**【請求項 7】**

前記原子状重水素導入部に接続される原子状重水素発生装置と、前記センサー室ガス導出部に接続される質量分析装置とをさらに備えることを特徴とする請求項 6 記載の原子状水素定量装置。

**【請求項 8】**

前記質量分析装置が四重極質量分析装置であることを特徴とする請求項 7 記載の原子状水素定量装置。

40

**【請求項 9】**

原子状水素を吸脱着可能な材料を加熱することにより該材料に吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、該材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする原子状水素吸着除去方法。

**【請求項 10】**

前記材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする請求項 9 記載の原子状水素吸着除去方法。

50

## 【請求項 1 1】

前記合金がインコネルであることを特徴とする請求項 1 0 記載の原子状水素の吸着除去方法。

## 【請求項 1 2】

原子状水素を吸脱着可能な材料と該材料を加熱して原子状水素を脱離する加熱機構とを備え、原子状水素を脱離した状態の該材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする原子状水素吸着除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、主に原子状水素の定量技術に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、半導体産業を中心に原子状水素を利用した基板の表面洗浄技術が注目を浴びている。また、薄膜堆積過程において、原料材料から発生する原子状水素が半導体デバイスの性能を決定することが明らかにされている。そのため、原子状水素の発生量を定量する技術および原子状水素の量を制御するための原子状水素を除去する技術が求められている。

## 【0003】

原子状水素の定量を行う、古くから知られている簡便な方法として、特殊な硝子に原子状水素を照射し、ガラスが着色することを利用して、原子状水素の量を測る方法がある（例えば非特許文献 1 参照。）。しかしながら、この方法では、正確な原子状水素の量を測ることは困難である。

一方、原子状水素量を正しく測定する方法として、2光子レーザー誘起蛍光法や真空紫外吸収法がある（例えば非特許文献 2 参照。）。しかしながら、これらの方法は、いずれも大型のレーザー装置が必要となるため、装置構成が複雑になり、また装置コストが高くなるなどの問題がある。

また、原子状水素による結晶シリコン上の原子状重水素(D)の引き抜き反応を利用した定量法がある。この方法は、原子状重水素を用いることによって、バックグラウンドに存在している水素と区別できるため、比較的正しく原子状水素量を測定できることを特徴としている。（例えば非特許文献 3、非特許文献 4 参照。）。しかしながら、この場合、結晶シリコンを超高真空中で洗浄しなくてはならないなど、取り扱いが困難である。また、定量の再現性が非常に悪く、一部の科学的研究目的のみで用いられている。

【非特許文献 1】森本隆志，米山浩司，梅本宏信，増田淳，松村英樹，石橋啓次，俵山博匡，川副博司，酸化タンゲステン含有ガラスを用いたH原子密度の定量，春季第 5 1 回応用物理学関係連合講演会、（東京）、28P-ZE-1、2004年3月

【非特許文献 2】H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, Y. Nozaki, A. Masuda, and H. Matsumura, Direct Detection of Atomic Hydrogen in the Catalytic Chemical Vapor Deposition of the SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> System, J. Appl. Phys., 91, 3, 1650, 2002.

【非特許文献 3】H. N. Waltenburug, J. T. Yates, Surface-chemistry of silicon, Chem. Reviews, 95, 5, 1589 (1995).

【非特許文献 4】S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, J. Lee, J. Chem. Phys., 112, 356 (2000).

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

解決しようとする問題点は、原子状水素の定量を簡便かつ正確に行う方法がない点と、原子状水素を除去する方法がない点である。

## 【0005】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる原子状水素定量方法およびその装置を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

また、本発明は、原子状水素を除去することができる原子状水素吸着除去方法およびその装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る原子状水素定量方法は、  
センサー材料を初期条件に調製するセンサー調製工程と、  
該センサーを、原子状水素（H）を含む測定対象ガスに曝露するセンサー曝露工程と

、  
該センサーを加熱する工程と、

該センサーから脱離する水素（H<sub>2</sub>）の強度を測定する強度測定工程と、

予め求めておいた該センサーに対する原子状水素（H）の照射時間と該センサーから脱離する水素（H<sub>2</sub>）の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素（D）を定量する原子状水素定量工程と、  
を有することを特徴とする。

10

【0007】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、

前記センサー調製工程において、原子状重水素（D）をセンサー材料に照射してセンサーを調製し、

前記強度測定工程において、該センサーから脱離するHDおよび重水素（D<sub>2</sub>）の強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素（D）量を算出し、

20

前記原子状水素定量工程において、予め求めておいた該センサーに対する原子状水素（H）照射量と該センサーに残存する原子状重水素（D）量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素（D）を定量することを特徴とする。

【0008】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、前記センサー材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、前記合金がインコネルであることを特徴とする。

30

【0010】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、前記強度測定工程において、四重極質量分析装置を用いて質量分析することを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係る原子状水素定量装置は、センサー基板と該センサー基板を加熱する加熱機構とを収容するセンサー室と、該センサー室に接続して設けられる、該センサー室に原子状重水素を流通遮断可能に導入する原子状重水素導入部、測定対象ガスを該センサー室に流通遮断可能に導入する測定対象ガス導入部および該センサー室のガスを流通遮断可能に質量分析装置に導出するセンサー室ガス導出部を、少なくとも備えることを特徴とする。

40

【0012】

また、本発明に係る原子状水素定量装置は、前記原子状重水素導入部に接続される原子状重水素発生装置と、前記センサー室ガス導出部に接続される質量分析装置とをさらに備えることを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係る原子状水素定量装置は、前記質量分析装置が四重極質量分析装置であることを特徴とする。

【0014】

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、原子状水素を吸脱着可能な材料を加熱することにより該材料に吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、該材料を原子状水

50

素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする。

【0015】

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、前記材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、前記合金がインコネルであることを特徴とする。

【0017】

また、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、原子状水素を吸脱着可能な材料と該材料を加熱して原子状水素を脱離する加熱機構とを備え、原子状水素を脱離した状態の該材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明では、初期条件に調製したセンサーを原子状水素を含む雰囲気中に曝露して原子状重水素等を脱離させ、原子状重水素等の定量結果に基づいて雰囲気中の原子状水素の定量を行うので、雰囲気中の原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる。

また、原子状水素を顕著に吸脱着可能な材料を利用して対象ガス中の原子状水素を除去することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】原子状水素定量装置の概略構成を示す図である。

【図2-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図2-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図3-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図3-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

30

【図4-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、結晶シリコンをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図4-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、結晶シリコンをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図5-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、アルミニウムをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図5-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、アルミニウムをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図6】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、原子状重水素の照射時間を変化させたインコネルに対して昇温脱離させたときの重水素強度の関係を示す図である。

40

【符号の説明】

【0020】

- 10 原子状水素定量装置
- 12 センサー室
- 14 センサー基板
- 16 加熱機構
- 18 原子状重水素導入部
- 20 測定対象ガス導入部
- 22 センサー室ガス導出部

50

## 2 4 原子状重水素発生装置

## 2 6 質量分析装置

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

本発明の好適な実施の形態について、図を参照して、以下に説明する。

## 【0022】

まず、本発明に係る原子状水素定量方法について説明する。

本発明に係る原子状水素定量方法では、センサー材料を初期条件に調製した後（センサー調製工程）、センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露、言い換えれば、センサーに原子状水素を照射し（センサー曝露工程）、さらにセンサーを加熱することで（加熱工程）センサー上に生成する水素を脱離する。ついで、脱離した水素の強度を質量分析により測定し（強度測定工程）、予め求めておいたセンサー材料に対する原子状水素の照射時間とセンサー材料から脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する（原子状水素定量工程）。

ここで、センサー材料を初期条件に調製する方法として、昇温水素除去による初期クリーニングを行う方法を用いることができるが、再現性を確保できる限り、これに限定するものではない。

## 【0023】

また、本発明に係る原子状水素定量方法では、より好ましくは、センサー調製工程において、原子状重水素（D）をセンサー材料に照射して原子状重水素（D）を取り込んで（捕獲して）重水素終端化する。これにより、センサー曝露工程において、センサーに原子状水素を照射することで、原子状水素（D）による重水素（D<sub>2</sub>）および重水素化合物（HD）の引き抜き反応が起こる。ついで、センサーを加熱した後（加熱工程）、強度測定工程において、センサーから脱離する重水素化合物（HD）および重水素（D<sub>2</sub>）強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素（D）量を算出する。ついで、原子状水素定量工程において、予め求めておいたセンサーに対する原子状水素（H）照射量とセンサーに残存する原子状重水素（D）量との質量分析による強度の相関関係（重水素を含む分子の量からキャリブレーションカーブ）に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素（D）を定量する

上記原子状重水素を照射する方法では、センサー曝露工程で原子状水素を照射中にセンサーから脱離される脱離成分を含むガスを質量分析して重水素または重水素化合物の強度を測定する（強度測定工程A）。また、引き抜き反応によって直接センサーから脱離される脱離成分を含むガスを質量分析して重水素または重水素化合物の強度を測定する方法を利用しても良い（強度測定工程B）。

従来技術として説明した、原子状水素による結晶シリコン上の原子状重水素の引き抜き反応を利用した定量法の場合、結晶シリコンを超高真空中で洗浄しなくてはならないなど、取り扱いが困難である。また、定量の再現性が非常に悪い。これに対して、本発明によれば、原子状重水素を多量照射したセンサーを用いることで、多量の引き抜きガスが得られるため、高度の洗浄を試料に施す等の煩雑な取り扱いを要することなく、高い精度で原子状水素を定量することができる。なお、この方法によれば、原子状重水素の定量も行える

## 【0024】

以上説明した各操作は、原子状重水素を照射しない場合は、例えば、センサー調製工程では、 $10^{-8}$  Pa 以下程度の超高真空条件下で、50 以下程度の温度条件下で行う。センサー曝露工程では、 $10^{-8}$  Pa 以下程度の超高真空条件下で、20 ~ 500 程度の温度条件下で行う。強度測定工程では、 $10^{-8}$  Pa 以下程度の超高真空条件下で行う。強度測定工程Bでは、 $10^{-8}$  Pa 以下程度の超高真空条件下で、20 ~ 500 程度の温度条件下で行う。

これに対して、原子状重水素を照射する場合は、例えば、センサー調製工程では、 $10^{-4}$  Pa ~  $10^{-8}$  Pa 程度の超高真空条件下で、室温 ~ 100 程度の温度条件下で行

10

20

30

40

50

う。センサー曝露工程では、 $1\text{ Pa} \sim 10^{-8}\text{ Pa}$ 程度の超高真空条件下で、 $-269 \sim -100$ 程度の温度条件下で行う。強度測定工程Aでは、 $10^{-4}\text{ Pa} \sim 10^{-8}\text{ Pa}$ 程度の超高真空条件下で、 $100 \sim 500$ 程度の温度条件下で行う。強度測定工程Bでは、 $10^{-4}\text{ Pa} \sim 10^{-8}\text{ Pa}$ 程度の超高真空条件下で、室温 $\sim 100$ 程度の温度条件下で行う。

#### 【0025】

本発明において、センサー材料は、原子状水素の定量を満足する限り、特に原子状重水素を照射する場合においてはセンサー材料が十分な量の原子状重水素を取り込み、かつ原子状水素を照射したときに十分な量の引き抜きガスを生成するものである限り、材料の種類を特に限定するものではなく、例えば、結晶性シリコン、ステンレス、アルミニウム等の適宜の材料を用いることができる。ただし、上記の作用をより効果的に発現する観点からは、Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金を用いることがより好ましい。このような合金としてはインコネルを用いることがより好ましく、また、インパーやハステロイ等も好適である。

10

#### 【0026】

また、本発明において、質量分析は、適宜の装置を用いて行うことができるが、四重極質量分析装置を用いると、より好ましい。

#### 【0027】

上記本発明に係る原子状水素定量方法を好適に実現することができる、本発明に係る原子状水素定量装置について、図1を参照して説明する。

20

#### 【0028】

図1に示す原子状水素定量装置（原子状水素モニター装置）10は、センサー室12にセンサー基板（センサー）14とセンサー基板14を加熱する加熱機構16が設けられる（収容される。）。加熱機構16は、例えば、センサー基板14の載置台を兼ねる加熱プレートと加熱プレートを加熱する熱源とで構成される。

センサー室12に接続して、原子状重水素導入部18、測定対象ガス導入部20およびセンサー室ガス導出部22が設けられる。測定対象ガス導入部20は、センサー室12と外部とを流通遮断可能に接続する、例えばゲートバルブ等のバルブ機構を備える。また、原子状重水素導入部18およびセンサー室ガス導出部22にも、それぞれ、適宜の遮断機構を備える。なお、原子状重水素を使用しない場合は、原子状重水素導入部18は不要である。

30

上記のように構成される装置は、例えば可搬タイプとして、測定場所に搬送し、原子状重水素発生装置、測定対象ガスおよび質量分析装置にそれぞれ接続して使用することができる。

#### 【0029】

また、上記のように構成される装置は、可搬式の原子状水素除去装置（ポータブル式原子状水素モニター装置）としても用いることができる。この場合、測定対象ガス導入部（対象ガス導入部）20は、除去対象の原子状水素を含む雰囲気と接続される。また、センサー室ガス導出部22は不要であり、さらに、センサー基板14に原子状重水素を予め取り込んでおけば、原子状重水素導入部18も不要である。

40

この場合、原子状重水素が取り込まれるとともに、加熱されたセンサー基板14を、除去対象の原子状水素を含む雰囲気中に配置する方法を採用すれば、より簡便である。

#### 【0030】

また、原子状水素定量装置10は、図1に示すように、原子状重水素導入部18に原子状重水素発生装置24を、およびセンサー室ガス導出部22に質量分析装置26を、それぞれ接続して用いることもできる。なお、原子状重水素を使用しない場合は、原子状重水素導入部18および原子状重水素発生装置24は不要である。

#### 【0031】

原子状水素定量装置10の使用方法について説明する。

50

原子状重水素発生装置 24 から発生する原子状重水素がセンサー室 12 に導入され、センサー基板 14 に原子状水素が照射される。センサー基板 14 を加熱機構 16 で加熱した状態で、原子状重水素を含む測定対象ガスあるいは除去対象の原子状水素を含む雰囲気ガスがセンサー室 12 に導入される。

原子状重水素を含む測定対象ガスあるいは除去対象の原子状水素を含む雰囲気ガスは、例えば、薄膜堆積装置、ドライエッチング装置等で発生する。

これらの、いわば原子状水素発生装置と原子状水素定量装置 10 が、測定対象ガス導入部 20 を介して接続され、原子状水素発生装置の原子状水素を含むガスがセンサー室 12 に導入され、加熱されたセンサー基板 14 がこのガスに曝露される。原子状水素は原子状重水素との反応で消費される。

10

#### 【0032】

原子状水素を照射されたセンサー基板 14 を加熱機構 16 で照射時の温度よりも高い温度に加熱して、脱離する重水素あるいは重水素化合物 (HD) の強度を質量分析装置 26 で測定し、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出する。そして、質量分析装置 26 に組み込まれた、予め求めておいたセンサー基板 14 に対する原子状水素照射量とセンサー基板 14 に残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係データに基づいて、原子状水素が定量される。

#### 【0033】

原子状水素による重水素の引き抜き実験を行った結果を以下に説明する。

#### 【0034】

図 2 - 1 に Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co から構成されている合金 (インコネル) をセンサーとし、原子状重水素 (D) を吸着したセンサーに対する原子状水素 (H) による引き抜き反応の実験結果を示す。併せてこの合金の代わりに、ステンレス、結晶シリコン、アルミニウムをセンサーとして用いた結果も図 3 - 1 ~ 図 5 - 1 に示す。図 2 - 1 ~ 図 5 - 1 は、それぞれ、原子状水素の照射時間と脱離する重水素 (D<sub>2</sub>) 強度の関係を示している。また、図 2 - 2 ~ 図 5 - 2 には、原子状水素の照射時間と脱離する HD 強度の関係を示す。

20

本実験で用いた各材料 (センサー) はいずれも有機洗浄をただけである。この結果より、各材料はいずれも多くの原子状水素を取り込み原子状重水素との反応を引き起こしていることがわかる。

30

また、インコネルは他の材料と比べて、初期の重水素強度が強く、多くの原子状水素を取り込み原子状重水素との反応を引き起こしていることがわかる。また、インコネルは他の材料と比べて、原子状水素照射時間に対して、急激に重水素強度が減少していることがわかる。これより、インコネルを用いることで、より原子状水素の量をより正しく求めることができることがわかる。また、この結果は、インコネルが原子状水素を最も効率的に除去する役割を果たしていることを示している。

#### 【0035】

図 6 に重水素原子 (原子状重水素) を十分に照射した後に、原子状重水素の照射時間を変化させたインコネルに対して昇温脱離させたときの重水素強度の関係を示す。原子状重水素を照射するときの圧力 (原子状重水素のフラックスに相当する。) を  $0.5 \times 10^{-5}$  Pa と

40

$2.5 \times 10^{-5}$  Pa の 2 通りの結果を示している。

この結果より、圧力が  $0.5 \times 10^{-5}$  Pa の場合、300 秒の範囲で原子状重水素の照射時間と重水素強度には直線の関係があることがわかる。また、圧力が  $2.5 \times 10^{-5}$  Pa の場合は、50 秒程度の照射初期には先と同じ直線の関係があり、重水素強度は圧力が  $0.5 \times 10^{-5}$  Pa の場合と比べて、圧力の増加量と同じ 5 倍となっている。この結果は、原子状水素を正しく測定できることを示している。

以上の実験を繰り返し行った。ステンレス、結晶シリコン、アルミニウムに比べて、インコネルでは、再現良く同一の結果を得ることができた。

50

#### 【0036】



つぎに、本発明に係る原子状水素吸着除去方法について説明する。

本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、原子状水素を吸脱着可能な材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程と材料に吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程とを含む。

【0037】

ここで、原子状水素を吸脱着可能な材料は、上記原子状水素定量方法の説明で述べた材料を用いることができる。

すなわち、原子状水素を吸脱着可能な材料は、本発明の効果を奏するものである限り、種類を特に限定するものではなく、例えば、結晶性シリコン、ステンレス、アルミニウム等の適宜の材料を用いることができる。ただし、上記の作用をより効果的に発現する観点からは、Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金を用いることがより好ましく、さらにまた、このような合金としてはインコネルを用いることがより好ましい。

10

【0038】

吸着除去工程では、例えば、原子状水素を含む対象ガス中に、材料を暴露する。これにより、対象ガス中の原子状水素を吸着除去することができる。

【0039】

脱離工程では、例えば、大気圧下もしくは減圧下で、100～500の温度に材料を加熱する。なお、このとき、上記原子状水素定量方法の説明で述べた原子状重水素を照射したセンサーを利用することもできる。この工程により、材料に吸着した原子状水素を除去できるため、同じ材料を繰り返して使用することができる。

20

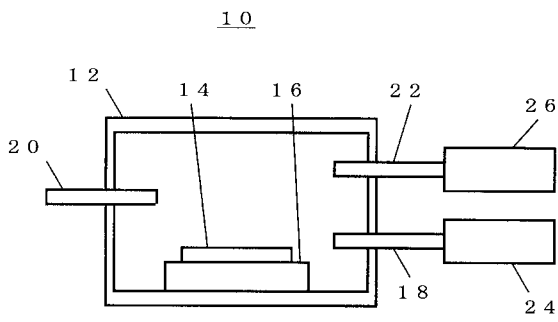
【0040】

上記本発明に係る原子状水素吸着除去方法を好適に実現することができる、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、原子状水素を吸脱着可能な材料と材料を加熱して原子状水素を脱離する加熱機構とを備え、原子状水素を脱離した状態の材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いるものである。なお、材料を交換して使用方法により、加熱機構が不要となる。

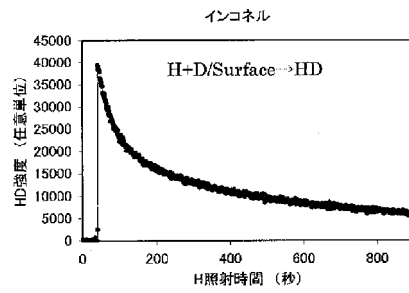
このような装置として、例えば上記原子状水素定量装置の説明で述べた図1に示す装置を用いることができる。あるいはまた、材料と加熱機構のみからなる装置を原子状水素を含む対象ガス中にそのまま配置して用いてもよい。あるいはまた、材料のみからなる装置を原子状水素を含む対象ガス中にそのまま配置して用いてもよい。

30

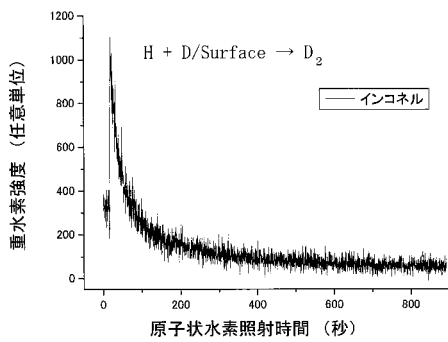
【 図 1 】



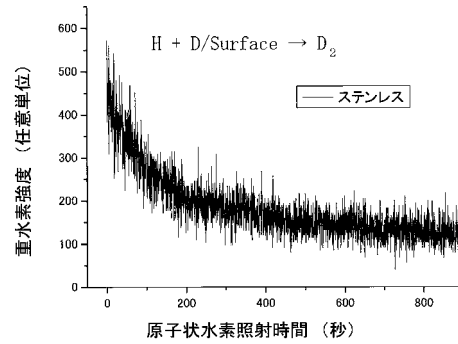
【 図 2 - 2 】



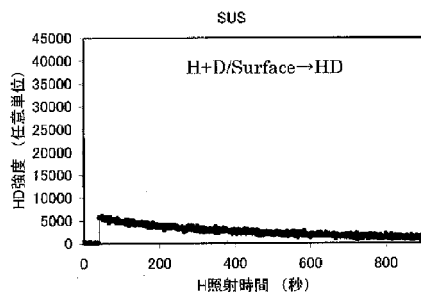
【 図 2 - 1 】



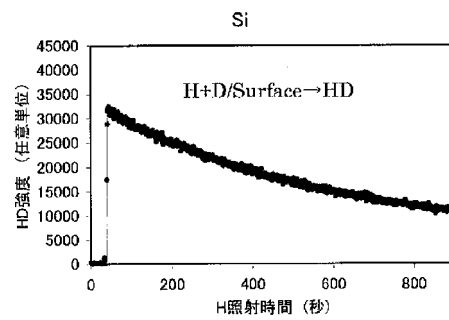
【 図 3 - 1 】



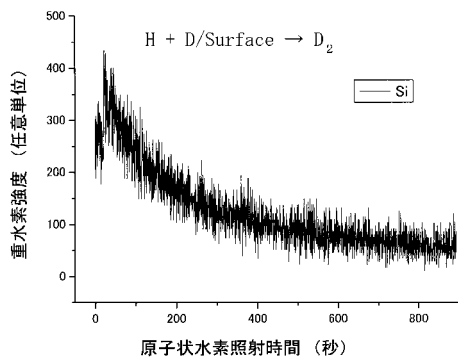
【 図 3 - 2 】



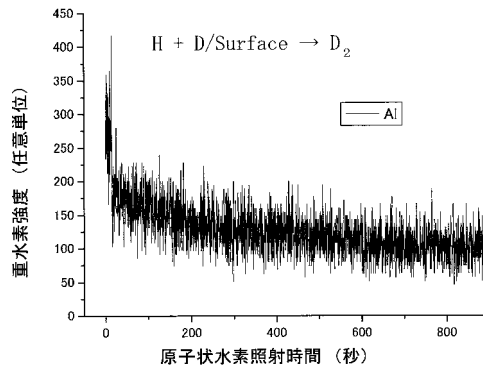
【 図 4 - 2 】



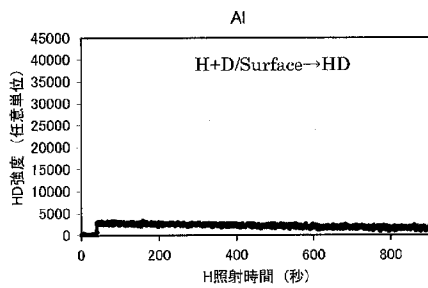
【 図 4 - 1 】



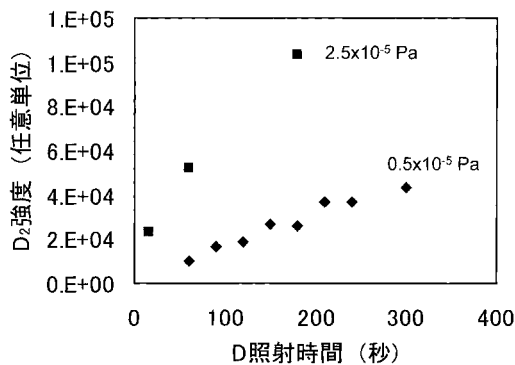
【 図 5 - 1 】



【 図 5 - 2 】



【 図 6 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成18年2月16日 (2006.2.16)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 0 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 0 4 】

[ 0 0 1 4 ]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、原子状水素を吸脱着可能な材料を加熱することにより該材料に吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、20～500の温度条件下で該材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする。

[ 0 0 1 5 ]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、前記材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする。

[ 0 0 1 6 ]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、前記合金がインコネルであることを特徴とする。

[ 0 0 1 7 ]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、原子状水素を吸脱着可能な材料と該材料を加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態の該材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする。

【 発明の効果 】

[ 0 0 1 8 ]

本発明では、初期条件に調製したセンサーを原子状水素を含む雰囲気中に曝露して原子状重水素等を脱離させ、原子状重水素等の定量結果に基づいて雰囲気中の原子状水素の定量を行うので、雰囲気中の原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる。

また、原子状水素を顕著に吸脱着可能な材料を利用して対象ガス中の原子状水素を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

[ 0 0 1 9 ]

[ 図 1 ] 原子状水素定量装置の概略構成を示す図である。

[ 図 2 - 1 ] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

[ 図 2 - 2 ] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

[ 図 3 - 1 ] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサー

【手続補正書】

【提出日】平成18年7月7日(2006.7.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】請求の範囲

【請求項1】 センサー材料を初期条件に調製するセンサー調製工程と、  
該センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露するセンサー曝露工程と、  
該センサーを加熱する加熱工程と、  
該センサーから脱離する水素の強度を測定する強度測定工程と、  
予め求めておいた該センサーに対する原子状水素の照射時間と該センサーから脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する原子状水素定量工程と、  
を有することを特徴とする原子状水素定量方法。

【請求項2】 前記センサー調製工程において、原子状重水素をセンサー材料に照射してセンサーを調製し、

前記強度測定工程において、該センサーから脱離するHDおよび重水素の強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出し、

前記原子状水素定量工程において、予め求めておいた該センサーに対する原子状水素照射量とセンサーに残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量することを特徴とする請求項1記載の原子状水素定量方法。

【請求項3】 前記センサー材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする請求項1または2記載の原子状水素定量方法。

【請求項4】 前記合金がインコネルであることを特徴とする請求項3記載の原子状水素定量方法。

【請求項5】 前記強度測定工程において、四重極質量分析装置を用いて質量分析することを特徴とする請求項1または2記載の原子状水素定量方法。

【請求項6】 センサー基板と該センサー基板を加熱する加熱機構とを収容するセンサー室と、該センサー室に接続して設けられる、該センサー室に原子状重水素を流通遮断可能に導入する原子状重水素導入部、測定対象ガスを該センサー室に流通遮断可能に導入する測定対象ガス導入部および該センサー室のガスを流通遮断可能に質量分析装置に導出する

センサー室ガス導出部を、少なくとも備えることを特徴とする原子状水素定量装置。

【請求項 7】 前記原子状重水素導入部に接続される原子状重水素発生装置と、前記センサー室ガス導出部に接続される質量分析装置とをさらに備えることを特徴とする請求項 6 記載の原子状水素定量装置。

【請求項 8】 前記質量分析装置が四重極質量分析装置であることを特徴とする請求項 7 記載の原子状水素定量装置。

【請求項 9】 インコネルを加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする原子状水素吸着除去方法。

【請求項 10】 (削除)

【請求項 11】 (削除)

【請求項 12】 インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする原子状水素吸着除去装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

[0014]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、インコネルを加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする。

[0015]

[0016]

[0017]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする。

【発明の効果】

[0018]

本発明では、初期条件に調製したセンサーを原子状水素を含む雰囲気に曝露して原子状重水素等を脱離させ、原子状重水素等の定量結果に基づいて雰囲気中の原子状水素の定量を行うので、雰囲気中の原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる。

また、原子状水素を顕著に吸脱着可能な材料を利用して対象ガス中の原子状水素を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

[0019]

[図 1] 原子状水素定量装置の概略構成を示す図である。

[図 2 - 1] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

[図 2 - 2] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する H D 強度の関係を示す図である。

[図 3 - 1] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサー

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 7 月 7 日 (2006.7.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

センサー材料を初期条件に調製するセンサー調製工程と、  
該センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露するセンサー曝露工程と、  
該センサーを加熱する加熱工程と、  
該センサーから脱離する水素の強度を測定する強度測定工程と、  
予め求めておいた該センサーに対する原子状水素の照射時間と該センサーから脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する原子状水素定量工程と、  
を有することを特徴とする原子状水素定量方法。

【請求項 2】

前記センサー調製工程において、原子状重水素をセンサー材料に照射してセンサーを調製し、

前記強度測定工程において、該センサーから脱離する H D および重水素の強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出し、

前記原子状水素定量工程において、予め求めておいた該センサーに対する原子状水素照射量とセンサーに残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量することを特徴とする請求項 1 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 3】

前記センサー材料が Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、Cu および Ti のうちから選ばれる少なくとも 2 種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 4】

前記合金がインコネルであることを特徴とする請求項 3 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 5】

前記強度測定工程において、四重極質量分析装置を用いて質量分析することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 6】

センサー基板と該センサー基板を加熱する加熱機構とを収容するセンサー室と、該センサー室に接続して設けられる、該センサー室に原子状重水素を流通遮断可能に導入する原子状重水素導入部、測定対象ガスを該センサー室に流通遮断可能に導入する測定対象ガス導入部および該センサー室のガスを流通遮断可能に質量分析装置に導出するセンサー室ガス導出部を、少なくとも備えることを特徴とする原子状水素定量装置。

【請求項 7】

前記原子状重水素導入部に接続される原子状重水素発生装置と、前記センサー室ガス導出部に接続される質量分析装置とをさらに備えることを特徴とする請求項 6 記載の原子状水素定量装置。

【請求項 8】

前記質量分析装置が四重極質量分析装置であることを特徴とする請求項 7 記載の原子状水素定量装置。

【請求項 9】

インコネルを加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に曝露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする原子状水素吸着除去方法。

【請求項 10】

(削除)

【請求項 1 1】

(削除)

【請求項 1 2】

インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする原子状水素吸着除去装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

[0014]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、インコネルを加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする。

[0015]

[0016]

[0017]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする。

[発明の効果]

[0018]

本発明では、初期条件に調製したセンサーを原子状水素を含む雰囲気中に曝露して原子状重水素等を脱離させ、原子状重水素等の定量結果に基づいて雰囲気中の原子状水素の定量を行うので、雰囲気中の原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる。

また、原子状水素を顕著に吸脱着可能な材料を利用して対象ガス中の原子状水素を除去することができる。

[図面の簡単な説明]

[0019]

[図 1] 原子状水素定量装置の概略構成を示す図である。

[図 2 - 1] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

[図 2 - 2] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する HD 強度の関係を示す図である。

[図 3 - 1] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサー

【手続補正書】

【提出日】平成18年7月7日(2006.7.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】請求の範囲

【請求項 1】 センサー材料を初期条件に調製するセンサー調製工程と、  
該センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露するセンサー曝露工程と、  
該センサーを加熱する加熱工程と、

該センサーから脱離する水素の強度を測定する強度測定工程と、

予め求めておいた該センサーに対する原子状水素の照射時間と該センサーから脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する原子状水素定量工程と、

を有することを特徴とする原子状水素定量方法。

【請求項 2】 前記センサー調製工程において、原子状重水素をセンサー材料に照射してセンサーを調製し、

前記強度測定工程において、該センサーから脱離する H D および重水素の強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出し、

前記原子状水素定量工程において、予め求めておいた該センサーに対する原子状水素照射量とセンサーに残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量することを特徴とする請求項 1 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 3】 前記センサー材料が Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、Cu および Ti のうちから選ばれる少なくとも 2 種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 4】 前記合金がインコネルであることを特徴とする請求項 3 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 5】 前記強度測定工程において、四重極質量分析装置を用いて質量分析することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の原子状水素定量方法。

【請求項 6】 センサー基板と該センサー基板を加熱する加熱機構とを収容するセンサー室と、該センサー室に接続して設けられる、該センサー室に原子状重水素を流通遮断可能に導入する原子状重水素導入部、測定対象ガスを該センサー室に流通遮断可能に導入する測定対象ガス導入部および該センサー室のガスを流通遮断可能に質量分析装置に導出するセンサー室ガス導出部を、少なくとも備えることを特徴とする原子状水素定量装置。

【請求項 7】 前記原子状重水素導入部に接続される原子状重水素発生装置と、前記センサー室ガス導出部に接続される質量分析装置とをさらに備えることを特徴とする請求項 6 記載の原子状水素定量装置。

【請求項 8】 前記質量分析装置が四重極質量分析装置であることを特徴とする請求項 7 記載の原子状水素定量装置。

【請求項 9】 インコネルを加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする原子状水素吸着除去方法。

【請求項 10】 (削除)

【請求項 11】 (削除)

【請求項 12】 インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする原子状水素吸着除去装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

[0014]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、インコネルを加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを



含むことを特徴とする。

[ 0 0 1 5 ]

[ 0 0 1 6 ]

[ 0 0 1 7 ]

また、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする。

【発明の効果】

[ 0 0 1 8 ]

本発明では、初期条件に調製したセンサーを原子状水素を含む雰囲気中に曝露して原子状重水素等を脱離させ、原子状重水素等の定量結果に基づいて雰囲気中の原子状水素の定量を行うので、雰囲気中の原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる。

また、原子状水素を顕著に吸脱着可能な材料を利用して対象ガス中の原子状水素を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

[ 0 0 1 9 ]

[ 図 1 ] 原子状水素定量装置の概略構成を示す図である。

[ 図 2 - 1 ] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

[ 図 2 - 2 ] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

[ 図 3 - 1 ] 原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサー

【手続補正書】

【提出日】平成19年6月23日(2007.6.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

センサー材料を初期条件に調製するセンサー調製工程と、  
該センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露するセンサー曝露工程と、  
該センサーを加熱する加熱工程と、  
該センサーから脱離する水素の強度を測定する強度測定工程と、  
予め求めておいた該センサーに対する原子状水素の照射時間と該センサーから脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する原子状水素定量工程と、  
を有することを特徴とする原子状水素定量方法。

【請求項2】

前記センサー調製工程において、原子状重水素をセンサー材料に照射してセンサーを調製し、

前記強度測定工程において、該センサーから脱離するHDおよび重水素の強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出し、

前記原子状水素定量工程において、予め求めておいた該センサーに対する原子状水素照射量とセンサーに残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量することを特徴とする請求項1記載の原子状水素定量方法。

【請求項3】

前記センサー材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、

Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする請求項1または2記載の原子状水素定量方法。

【請求項4】

前記合金がインコネルであることを特徴とする請求項3記載の原子状水素定量方法。

【請求項5】

前記強度測定工程において、四重極質量分析装置を用いて質量分析することを特徴とする請求項1または2記載の原子状水素定量方法。

【請求項6】

センサー基板と該センサー基板を加熱する加熱機構とを収容するセンサー室と、該センサー室に接続して設けられる、該センサー室に原子状重水素を流通遮断可能に導入する原子状重水素導入部、測定対象ガスを該センサー室に流通遮断可能に導入する測定対象ガス導入部および該センサー室のガスを流通遮断可能に質量分析装置に導出するセンサー室ガス導出部を、少なくとも備えることを特徴とする原子状水素定量装置。

【請求項7】

前記原子状重水素導入部に接続される原子状重水素発生装置と、前記センサー室ガス導出部に接続される質量分析装置とをさらに備えることを特徴とする請求項6記載の原子状水素定量装置。

【請求項8】

前記質量分析装置が四重極質量分析装置であることを特徴とする請求項7記載の原子状水素定量装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に原子状水素の定量技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体産業を中心に原子状水素を利用した基板の表面洗浄技術が注目を浴びている。また、薄膜堆積過程において、原料材料から発生する原子状水素が半導体デバイスの性能を決定することが明らかにされている。そのため、原子状水素の発生量を定量する技術および原子状水素の量を制御するための原子状水素を除去する技術が求められている。

【0003】

原子状水素の定量を行う、古くから知られている簡便な方法として、特殊な硝子に原子状水素を照射し、ガラスが着色することを利用して、原子状水素の量を測る方法がある（例えば非特許文献1参照。）。しかしながら、この方法では、正確な原子状水素の量を測ることは困難である。

一方、原子状水素量を正しく測定する方法として、2光子レーザー誘起蛍光法や真空紫外吸収法がある（例えば非特許文献2参照。）。しかしながら、これらの方法は、いずれも大型のレーザー装置が必要となるため、装置構成が複雑になり、また装置コストが嵩んでしまうなどの問題がある。

また、原子状水素による結晶シリコン上の原子状重水素(D)の引き抜き反応を利用した定量法がある。この方法は、原子状重水素を用いることによって、バックグラウンドに存在している水素と区別できるため、比較的正しく原子状水素量を測定できることを特徴としている。（例えば非特許文献3、非特許文献4参照。）。しかしながら、この場合、結晶シリコンを超高真空中で洗浄しなくてはならないなど、取り扱いが困難である。また、定量の再現性が非常に悪く、一部の科学的研究目的のみで用いられている。

【非特許文献1】森本隆志, 米山浩司, 梅本宏信, 増田淳, 松村英樹, 石橋啓次, 俵山博匡, 川副博司, 酸化タンゲステン含有ガラスを用いたH原子密度の定量, 春季第51回応用物理学関係連合講演会、(東京)、28P-ZE-1、2004年3月

【非特許文献2】H.Umemoto, K. Ohara, D.Morita, Y. Nozaki, A. Masuda, and H. Matsumura, Direct Detection of Atomic Hydrogen in the Catalytic Chemical Vapor Deposition of the SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> System, J. Appl. Phys., 91, 3, 1650, 2002.

【非特許文献3】H.N. Waltenburug, J. T. Yates, Surface-chemistry of silicon, Chem. Reviews, 95, 5, 1589 (1995).

【非特許文献4】S.Shimokawa, A. Namiki, T.Ando, Y. Sato, J. Lee, J. Chem. Phys., 112, 356 (2000).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

解決しようとする問題点は、原子状水素の定量を簡便かつ正確に行う方法がない点である。

【0005】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる原子状水素定量方法およびその装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る原子状水素定量方法は、  
センサー材料を初期条件に調製するセンサー調製工程と、  
該センサーを、原子状水素(H)を含む測定対象ガスに曝露するセンサー曝露工程と、  
該センサーを加熱する工程と、  
該センサーから脱離する水素(H<sub>2</sub>)の強度を測定する強度測定工程と、  
予め求めておいた該センサーに対する原子状水素(H)の照射時間と該センサーから脱離する水素(H<sub>2</sub>)の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素(D)を定量する原子状水素定量工程と、  
を有することを特徴とする。

【0007】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、  
前記センサー調製工程において、原子状重水素(D)をセンサー材料に照射してセンサーを調製し、  
前記強度測定工程において、該センサーから脱離するHDおよび重水素(D<sub>2</sub>)の強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素(D)量を算出し、  
前記原子状水素定量工程において、予め求めておいた該センサーに対する原子状水素(H)照射量と該センサーに残存する原子状重水素(D)量との質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素(D)を定量することを特徴とする。

【0008】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、前記センサー材料がNi、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、前記合金がインコネルであることを特徴とする。

【0010】

また、本発明に係る原子状水素定量方法は、前記強度測定工程において、四重極質量分析装置を用いて質量分析することを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係る原子状水素定量装置は、センサー基板と該センサー基板を加熱する加熱機構とを収容するセンサー室と、該センサー室に接続して設けられる、該センサー室に原子状重水素を流通遮断可能に導入する原子状重水素導入部、測定対象ガスを該センサー室に流通遮断可能に導入する測定対象ガス導入部および該センサー室のガスを流通遮断可能に質量分析装置に導出するセンサー室ガス導出部を、少なくとも備えることを特徴とする。

【0012】

また、本発明に係る原子状水素定量装置は、前記原子状重水素導入部に接続される原子状重水素発生装置と、前記センサー室ガス導出部に接続される質量分析装置とをさらに備えることを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係る原子状水素定量装置は、前記質量分析装置が四重極質量分析装置であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明では、初期条件に調製したセンサーを原子状水素を含む雰囲気<sup>1</sup>に曝露して原子状重水素等を脱離させ、原子状重水素等の定量結果に基づいて雰囲気中の原子状水素の定量を行うので、雰囲気中の原子状水素の定量を簡便かつ正確に行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の好適な実施の形態について、図を参照して、以下に説明する。

【0016】

まず、本発明に係る原子状水素定量方法について説明する。

本発明に係る原子状水素定量方法では、センサー材料を初期条件に調製した後（センサー調製工程）、センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露、言い換えれば、センサーに原子状水素を照射し（センサー曝露工程）、さらにセンサーを加熱することで（加熱工程）センサー上に生成する水素を脱離する。ついで、脱離した水素の強度を質量分析により測定し（強度測定工程）、予め求めておいたセンサー材料に対する原子状水素の照射時間とセンサー材料から脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する（原子状水素定量工程）。

ここで、センサー材料を初期条件に調製する方法として、昇温水素除去による初期クリーニングを行う方法を用いることができるが、再現性を確保できる限り、これに限定するものではない。

【0017】

また、本発明に係る原子状水素定量方法では、より好ましくは、センサー調製工程において、原子状重水素（D）をセンサー材料に照射して原子状重水素（D）を取り込んで（捕獲して）重水素終端化する。これにより、センサー曝露工程において、センサーに原子状水素を照射することで、原子状水素（D）による重水素（D<sub>2</sub>）および重水素化合物（HD）の引き抜き反応が起こる。ついで、センサーを加熱した後（加熱工程）、強度測定工程において、センサーから脱離する重水素化合物（HD）および重水素（D<sub>2</sub>）強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素（D）量を算出する。ついで、原子状水素定量工程において、予め求めておいたセンサーに対する原子状水素（H）照射量とセンサーに残存する原子状重水素（D）量との質量分析による強度の相関関係（重水素を含む分子の量からキャリブレーションカーブ）に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素（D）を定量する

上記原子状重水素を照射する方法では、センサー曝露工程で原子状水素を照射中にセンサーから脱離される脱離成分を含むガスを質量分析して重水素または重水素化合物の強度を測定する（強度測定工程A）。また、引き抜き反応によって直接センサーから脱離される脱離成分を含むガスを質量分析して重水素または重水素化合物の強度を測定する方法を

利用しても良い（強度測定工程B）。

従来技術として説明した、原子状水素による結晶シリコン上の原子状重水素の引き抜き反応を利用した定量法の場合、結晶シリコンを超高真空中で洗浄しなくてはならないなど、取り扱いが困難である。また、定量の再現性が非常に悪い。これに対して、本発明によれば、原子状重水素を多量照射したセンサーを用いることで、多量の引き抜きガスが得られるため、高度の洗浄を試料に施す等の煩雑な取り扱いを要することなく、高い精度で原子状水素を定量することができる。なお、この方法によれば、原子状重水素の定量も行える。

#### 【0018】

以上説明した各操作は、原子状重水素を照射しない場合は、例えば、センサー調製工程では、 $10^{-8}$  Pa以下程度の超高真空条件下で、50以下程度の温度条件下で行う。センサー曝露工程では、 $10^{-8}$  Pa以下程度の超高真空条件下で、20～500程度の温度条件下で行う。強度測定工程では、 $10^{-8}$  Pa以下程度の超高真空条件下で行う。強度測定工程Bでは、 $10^{-8}$  Pa以下程度の超高真空条件下で、20～500程度の温度条件下で行う。

これに対して、原子状重水素を照射する場合は、例えば、センサー調製工程では、 $10^{-4}$  Pa～ $10^{-8}$  Pa程度の超高真空条件下で、室温～100程度の温度条件下で行う。センサー曝露工程では、1 Pa～ $10^{-8}$  Pa程度の超高真空条件下で、-269～100程度の温度条件下で行う。強度測定工程Aでは、 $10^{-4}$  Pa～ $10^{-8}$  Pa程度の超高真空条件下で、100～500程度の温度条件下で行う。強度測定工程Bでは、 $10^{-4}$  Pa～ $10^{-8}$  Pa程度の超高真空条件下で、室温～100程度の温度条件下で行う。

#### 【0019】

本発明において、センサー材料は、原子状水素の定量を満足する限り、特に原子状重水素を照射する場合においてはセンサー材料が十分な量の原子状重水素を取り込み、かつ原子状水素を照射したときに十分な量の引き抜きガスを生成するものである限り、材料の種類を特に限定するものではなく、例えば、結晶性シリコン、ステンレス、アルミニウム等の適宜の材料を用いることができる。ただし、上記の作用をより効果的に発現する観点からは、Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金を用いることがより好ましい。このような合金としてはインコネルを用いることがより好ましく、また、インパーやハステロイ等も好適である。

#### 【0020】

また、本発明において、質量分析は、適宜の装置を用いて行うことができるが、四重極質量分析装置を用いると、より好ましい。

#### 【0021】

上記本発明に係る原子状水素定量方法を好適に実現することができる、本発明に係る原子状水素定量装置について、図1を参照して説明する。

#### 【0022】

図1に示す原子状水素定量装置（原子状水素モニター装置）10は、センサー室12にセンサー基板（センサー）14とセンサー基板14を加熱する加熱機構16が設けられる（収容される。）。加熱機構16は、例えば、センサー基板14の載置台を兼ねる加熱プレートと加熱プレートを加熱する熱源とで構成される。

センサー室12に接続して、原子状重水素導入部18、測定対象ガス導入部20およびセンサー室ガス導出部22が設けられる。測定対象ガス導入部20は、センサー室12と外部とを流通遮断可能に接続する、例えばゲートバルブ等のバルブ機構を備える。また、原子状重水素導入部18およびセンサー室ガス導出部22にも、それぞれ、適宜の遮断機構を備える。なお、原子状重水素を使用しない場合は、原子状重水素導入部18は不要である。

上記のように構成される装置は、例えば可搬タイプとして、測定場所に搬送し、原子状

重水素発生装置、測定対象ガスおよび質量分析装置にそれぞれ接続して使用することができる。

#### 【0023】

また、上記のように構成される装置は、可搬式の原子状水素除去装置（ポータブル式原子状水素モニター装置）としても用いることができる。この場合、測定対象ガス導入部（対象ガス導入部）20は、除去対象の原子状水素を含む雰囲気と接続される。また、センサー室ガス導出部22は不要であり、さらに、センサー基板14に原子状重水素を予め取り込んでおけば、原子状重水素導入部18も不要である。

この場合、原子状重水素が取り込まれるとともに、加熱されたセンサー基板14を、除去対象の原子状水素を含む雰囲気中に配置する方法を採用すれば、より簡便である。

#### 【0024】

また、原子状水素定量装置10は、図1に示すように、原子状重水素導入部18に原子状重水素発生装置24を、およびセンサー室ガス導出部22に質量分析装置26を、それぞれ接続して用いることもできる。なお、原子状重水素を使用しない場合は、原子状重水素導入部18および原子状重水素発生装置24は不要である。

#### 【0025】

原子状水素定量装置10の使用方法について説明する。

原子状重水素発生装置24から発生する原子状重水素がセンサー室12に導入され、センサー基板14に原子状水素が照射される。センサー基板14を加熱機構16で加熱した状態で、原子状重水素を含む測定対象ガスあるいは除去対象の原子状水素を含む雰囲気ガスがセンサー室12に導入される。

原子状重水素を含む測定対象ガスあるいは除去対象の原子状水素を含む雰囲気ガスは、例えば、薄膜堆積装置、ドライエッチング装置等で発生する。

これらの、いわば原子状水素発生装置と原子状水素定量装置10が、測定対象ガス導入部20を介して接続され、原子状水素発生装置の原子状水素を含むガスがセンサー室12に導入され、加熱されたセンサー基板14がこのガスに曝露される。原子状水素は原子状重水素との反応で消費される。

#### 【0026】

原子状水素を照射されたセンサー基板14を加熱機構16で照射時の温度よりも高い温度に加熱して、脱離する重水素あるいは重水素化合物（HD）の強度を質量分析装置26で測定し、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出する。そして、質量分析装置26に組み込まれた、予め求めておいたセンサー基板14に対する原子状水素照射量とセンサー基板14に残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係データに基づいて、原子状水素が定量される。

#### 【0027】

原子状水素による重水素の引き抜き実験を行った結果を以下に説明する。

#### 【0028】

図2-1にNi、Cr、Al、Mn、Fe、Coから構成されている合金（インコネル）をセンサーとし、原子状重水素（D）を吸着したセンサーに対する原子状水素（H）による引き抜き反応の実験結果を示す。併せてこの合金の代わりに、ステンレス、結晶シリコン、アルミニウムをセンサーとして用いた結果も図3-1～図5-1に示す。図2-1～図5-1は、それぞれ、原子状水素の照射時間と脱離する重水素（D<sub>2</sub>）強度の関係を示している。また、図2-2～図5-2には、原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す。

本実験で用いた各材料（センサー）はいずれも有機洗浄をただけである。この結果より、各材料はいずれも多くの原子状水素を取り込み原子状重水素との反応を引き起こしていることがわかる。

また、インコネルは他の材料と比べて、初期の重水素強度が強く、多くの原子状水素を取り込み原子状重水素との反応を引き起こしていることがわかる。また、インコネルは他の材料と比べて、原子状水素照射時間に対して、急激に重水素強度が減少していることが

わかる。これより、インコネルを用いることで、より原子状水素の量をより正しく求めることができることがわかる。また、この結果は、インコネルが原子状水素を最も効率的に除去する役割を果たしていることを示している。

#### 【0029】

図6に重水素原子（原子状重水素）を十分に照射した後に、原子状重水素の照射時間を変化させたインコネルに対して昇温脱離させたときの重水素強度の関係を示す。原子状重水素を照射するときの圧力（原子状重水素のフラックスに相当する。）を  $0.5 \times 10^{-5}$  Pa と

$2.5 \times 10^{-5}$  Pa の2通りの結果を示している。

この結果より、圧力が  $0.5 \times 10^{-5}$  Pa の場合、300秒の範囲で原子状重水素の照射時間と重水素強度には直線の関係があることがわかる。また、圧力が  $2.5 \times 10^{-5}$  Pa の場合は、50秒程度の照射初期には先と同じ直線の関係があり、重水素強度は圧力が  $0.5 \times 10^{-5}$  Pa の場合と比べて、圧力の増加量と同じ5倍となっている。この結果は、原子状水素を正しく測定できることを示している。

以上の実験を繰り返し行った。ステンレス、結晶シリコン、アルミニウムに比べて、インコネルでは、再現良く同一の結果を得ることができた。

#### 【0030】

つぎに、本発明に係る原子状水素吸着除去方法について説明する。

本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、原子状水素を吸脱着可能な材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程と材料に吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程とを含む。

#### 【0031】

ここで、原子状水素を吸脱着可能な材料は、上記原子状水素定量方法の説明で述べた材料を用いることができる。

すなわち、原子状水素を吸脱着可能な材料は、本発明の効果を奏するものである限り、種類を特に限定するものではなく、例えば、結晶性シリコン、ステンレス、アルミニウム等の適宜の材料を用いることができる。ただし、上記の作用をより効果的に発現する観点からは、Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金を用いることがより好ましく、さらにまた、このような合金としてはインコネルを用いることがより好ましい。

#### 【0032】

吸着除去工程では、例えば、原子状水素を含む対象ガス中に、材料を暴露する。これにより、対象ガス中の原子状水素を吸着除去することができる。

#### 【0033】

脱離工程では、例えば、大気圧下もしくは減圧下で、100～500の温度に材料を加熱する。なお、このとき、上記原子状水素定量方法の説明で述べた原子状重水素を照射したセンサーを利用することもできる。この工程により、材料に吸着した原子状水素を除去できるため、同じ材料を繰り返して使用することができる。

#### 【0034】

上記本発明に係る原子状水素吸着除去方法を好適に実現することができる、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、原子状水素を吸脱着可能な材料と材料を加熱して原子状水素を脱離する加熱機構とを備え、原子状水素を脱離した状態の材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いるものである。なお、材料を交換して使用方法により、加熱機構が不要となる。

このような装置として、例えば上記原子状水素定量装置の説明で述べた図1に示す装置を用いることができる。あるいはまた、材料と加熱機構のみからなる装置を原子状水素を含む対象ガス中にそのまま配置して用いてもよい。あるいはまた、材料のみからなる装置を原子状水素を含む対象ガス中にそのまま配置して用いてもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 3 5 】

【図 1】原子状水素定量装置の概略構成を示す図である。

【図 2 - 1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図 2 - 2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図 3 - 1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図 3 - 2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図 4 - 1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、結晶シリコンをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図 4 - 2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、結晶シリコンをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図 5 - 1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、アルミニウムをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図 5 - 2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、アルミニウムをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図 6】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、原子状重水素の照射時間を変化させたインコネルに対して昇温脱離させたときの重水素強度の関係を示す図である。

## 【符号の説明】

## 【 0 0 3 6 】

- 1 0 原子状水素定量装置
- 1 2 センサー室
- 1 4 センサー基板
- 1 6 加熱機構
- 1 8 原子状重水素導入部
- 2 0 測定対象ガス導入部
- 2 2 センサー室ガス導出部
- 2 4 原子状重水素発生装置
- 2 6 質量分析装置



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/017266
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <b>G01N27/62</b> (2006.01)		
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) <b>G01N27/62</b> (2006.01) - <b>G01N27/70</b> (2006.01), <b>H01J49/00</b> (2006.01) - <b>H01J49/48</b> (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JOIS), PATENT FILE (PATOLIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shin'ichi SHIMOKAWA et al., "Ge(100) Hyomen ni Okeru Suiso Yuki Suiso Datsuri Hanno", Oyo Butsurigaku Kyushu Shibu Koenkai Koen Yokoshu, Vol.25, 1999, page 29	1-8
A	Etsushi HAYAKAWA et al., "Toon Datsuriho ni yoru Ge(100) Hyomen Kyuchaku Suiso no Netsu Datsuri", Oyo Butsurigaku Kyushu Shibu Koenkai Koen Yokoshu, Vol.25, 1999, page 30	1-8
A	F. Khanom et al., "Suiso Genshi ni yoru Si(100) Hyomen Kyuchaku Suiso no Nukitori Hanno Kaiseki", Oyo Butsurigaku Kyushu Shibu Koenkai Koen Yokoshu, Vol.25, 1999, page 31	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 05 December, 2005 (05.12.05)		Date of mailing of the international search report 13 December, 2005 (13.12.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-037176 A (Fujitsu Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Full text; all drawings & US 5885361 A	1-8
A	JP 09-281079 A (Hitachi, Ltd.), 31 October, 1997 (31.10.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
X <u>Y</u>	JP 7-106098 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Par. Nos. [0014], [0021] (Family: none)	9, 12 <u>10, 11</u>
Y	JP 2000-153308 A (Bridgestone Corp.), 06 June, 2000 (06.06.00), Par. No. [0030] (Family: none)	10, 11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/017266

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of the inventions of claims 1-8 is to, for the quantitative determination of atomic hydrogen in a measuring object gas, conduct an MS analysis of the intensity of hydrogen desorbed from a sensor material upon exposure of the measuring object gas to the sensor material. The "special technical feature" of the inventions of claims 9-12 is to, for removing of atomic hydrogen from an object gas, expose the object gas to a material capable of adsorbing atomic hydrogen.

Consequently, between these invention groups, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special (continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/017266

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

technical features. Therefore, it does not appear that these invention groups are so linked with each other as to form a single general inventive concept.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 1 7 2 6 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <b>G01N27/62</b> (2006.01)											
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)) Int.Cl. <b>G01N27/62</b> (2006.01) - <b>G01N27/70</b> (2006.01), <b>H01J49/00</b> (2006.01) - <b>H01J49/48</b> (2006.01)											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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) JSTPlus (JOIS), 特許ファイル (PATOLIS)											
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 請求の範囲の番号									
A	下川真一, 他6名, “Ge (100) 表面における水素誘起水素脱離反応”, 応用物理学九州支部講演会講演予稿集, Vol. 25, 1999, p. 29	1-8									
A	早川悦司, 他5名, “等温脱離法によるGe (100) 表面吸着水素の熱脱離”, 応用物理学九州支部講演会講演予稿集, Vol. 25, 1999, p. 30	1-8									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input 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矛盾するものではなく、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 05. 12. 2005		国際調査報告の発送日 13. 12. 2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高場 正光	2W 3311								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3292								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/017266
C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	F. Khanom, et. al., “水素原子による Si (100) 表面吸着水素の抜き取り反応解 析”, 応用物理学九州支部講演会講演予稿集, Vol.25, 1999, p.31	1-8
A	JP 08-037176 A (富士通株式会社) 1996.02.06, 全文全図 & US 5885361 A	1-8
A	JP 09-281079 A (株式会社日立製作所) 1997.10.31, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
X Y	JP 7-106098 A (石川島播磨重工業株式会社) 1995.04.21, 【0014】, 【0021】 (ファミリーなし)	9, 12 <u>10, 11</u>
Y	JP 2000-153308 A (株式会社ブリヂストン) 2000.06.06, 【0030】 (ファミリーなし)	10, 11

国際調査報告	国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 1 7 2 6 6
<b>第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)</b>	
<p>法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。</p>	
<p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、</p>	
<p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、</p>	
<p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。</p>	
<b>第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)</b>	
<p>次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。</p> <p>請求の範囲1-8に係る発明の「特別な技術的特徴」は、測定対象ガス中の原子状水素を定量するために、該測定対象ガスをセンサー材料に曝露した際に該材料から脱離される水素の強度をMS分析することであり、請求の範囲9-12に係る発明の「特別な技術的特徴」は、対象ガス中の原子状水素を除去するために、該対象ガスを、原子状水素を吸着可能な材料に曝露することである。</p> <p>したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係がないから、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているものとは認められない。</p>	
<p>1. <input checked="" type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p>	
<p>2. <input type="checkbox"/> 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。</p>	
<p>3. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。</p>	
<p>4. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。</p>	
<p>追加調査手数料の異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。</p>	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 2G041 CA01 EA02 EA05 FA23 JA17 LA08

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。