

明 細 書

発明の名称：

光学的ガス濃度測定方法及び該方法によるガス濃度モニター方法

技術分野

[0001] 本発明は、気体（ガス）中の所定の化学成分の濃度に関する光学的ガス濃度測定方法及び該方法によるガス濃度モニター方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体の製造においては、半導体製造装置の処理チャンバー内に同一ラインから混合ガスを供給することがしばしば行われる。この混合ガスの供給においては、成分ガスの混合比を処理プロセス期間中一定に保持したり、意図的に瞬時に変更したりする必要がある。そのために、ガス供給ライン中にガス流量計測機構・ガス流量調整機構を備えた、例えばフローコントロールシステムコンポーネント（F C S C）等の流量制御装置が配設される。このF C S Cにおいては、混合ガスを構成する各成分ガスの単位時間当たりの流量（以後、「単位流量」と記す場合がある）がどの程度正確に計測出来るかが重要になる。

今日の様に、原子オーダーレベルからナノオーダーレベルでの成膜或いはエッチングの様な処理プロセスの実施機会が多い半導体製造プロセスにおいては、処理チャンバーへの導入直前の混合ガス中の各成分ガスの単位流量を微量領域まで正確且つ瞬時に計測することが必要である。

[0003] 従来の流量制御装置では、混合前の単一成分ガスでの流量を計測し、その流量計測値から混合ガスの目的の混合比を算出するのが一般的である。

[0004] しかしながら、処理チャンバーに導入される時点での混合ガスの混合比（以後、「実混合比」と記す場合がある）が、流量計測値から算出された混合比（以後、「計測混合比」と記す場合がある）とプロセス実行中常に同一であるという保証が必ずしもある訳ではない。そのために、従来においては、各単一成分ガスの流量計測を、常時あるいは所定の時間間隔で実施し、いず

れかの単一成分ガスの流量が変動したらその変動値を基に元の所定の混合比になるように各単一成分ガスの流量を調整するフィードバック機構を備えてはいる（例えば、特許文献１）。

[0005] 一方、非分散式赤外線吸収方式によって材料ガスの分圧を測定する分圧測定センサを使用し、このセンサの分圧計測値に基づいて材料ガスの濃度を演算で算出するガス濃度測定システムの例がある（例えば、特許文献２）。

[0006] 又、MOCVD（有機金属化合物を使用するCVD：Metal Organic Compound Chemical Vapor Deposition）においても、均一な膜を形成するには、有機金属化合物の供給濃度を膜形成プロセス期間中、一定になるように、或いは、所望の成分分布の膜となるように成分分布に対応して供給濃度に変動を与えるように、有機金属化合物の供給濃度を制御する必要がある。一般的には、有機金属化合物は、バブリングなどを介してキャリアガスに混入されて処理チャンバーに供給される。使用される有機金属化合物は単一に限らず複数種使用されることもある。複数種の有機金属化合物の原料ガスを設計値通りに供給する方法として、例えば、赤外線ガス分析手段を使用する方法がある（例えば、特許文献３）。

[0007] また、バブリングを使用する系では、以下のような課題もある（文献４）。

成膜時には、所定数の有機金属ガスが複数のバブリング容器の各容器の２次側から開閉弁に供給され、該開閉弁の開閉により合成された有機金属ガスが反応炉に供給され成膜される。

例えば、InGaP成膜時には、有機金属、例えば、TMI（トリメチルインジウム）供給ライン及びTMG（トリメチルガリウム）供給ライン、並びにPH₃（ホスフィン）供給ライン及びAsH₃（アルシン）供給ラインが反応炉に供給され、有機金属気相成長法（MOCVD法）により成膜される。

化合物半導体（GaAs基板使用）の半導体レーザやLED等では、多層膜をMOCVD法で成膜している。従来の化合物半導体の気相成長装置によ

り多層膜を成膜する場合、ある層を成膜した後、次の成膜用有機金属ガスを複数の開閉弁を開閉して反応炉に供給するが、弁を開とした時、反応炉への流量が急に過大に流れ、指定流量値へ安定するまでの時間遅れが生じるため、成膜された膜厚の均一性が悪くなることがある。

また、反応炉の内圧を常に一定にするため、成膜時には反応炉内の全流量を常に一定にする必要がある。即ち、反応炉の内圧が一定でない場合には、内圧変動により膜厚が不均一となる。このため、ある層の成膜時に有機金属ガスを指定流量で供給するが、所定の反応炉内の全流量に満たない場合には、マスフローコントローラにより流量補償のためのキャリアガスを必要量供給するようにしている。

しかしながら、有機金属ガスの指定流量値が全成膜時とは異なる値となる場合、流量補償のキャリアガス流量も変更するが、該当のマスフローコントローラの流量変更において、変更値へ安定するまでの時間遅れがあるため、反応炉の内圧が一定になるまでの時間遅れが生じ、成膜の均一性が悪くなる。補償のキャリアガス流量の一定流量値になるまでの時間遅れのため、成膜間の急峻性が悪く、生成された半導体の特性が悪くなることがある。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2012-138407号公報
- 特許文献2：特開2010-109304号公報
- 特許文献3：特開2006-324532号公報
- 特許文献4：特許3124376号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 以上に記した各特許文献に記載の濃度測定法或いは濃度調整法には、以下のような課題が存在する。
- [0010] 特許文献1では、処理チャンバーの上流側で流量計測してフィードバック

をかけているに過ぎないので、依然として、計測混合比と実混合比とが同一であるか否かの課題は解決されていない。更に、ガスの混合状態を均一にするためには、混合位置から処理チャンバーへの導入位置までの供給ラインの長さを十分とる必要があるが、その場合は計測混合比と実混合比とを同一と見做すのは一層困難である。計測混合比と実混合比との同一性を担保するのに、混合位置と導入位置を可能な限り近づけることが考えられるが、その場合は、均一混合の保証が担保されにくくなるという課題が生ずる。前述の課題に加えこのような課題も解決しようとするとその機構が益々複雑となり一層の高度なコントロール技術を要することになる。加えて、特許文献1の構成では、流量計測なのでガス種の特定ができない。

[0011] 特許文献2の場合は、分圧測定なので、本件でいうところの精度の高い測定には不向きで、況してや微量オーダー領域での分圧測定となると測定誤差が大きくなることは否めない。

[0012] 特許文献3に開示の方法は、ガス混合室から反応室に供給される混合ガス中の各原料ガスの濃度を測定する第1の赤外線ガス分析手段と、前記反応室から排出された排出ガス中の各原料ガスの濃度を測定する第2の赤外線ガス分析手段と、前記第1および第2の赤外線ガス分析手段の測定結果から前記反応室内での各原料ガスの消費量を演算し、それぞれの演算値と予め決めた設計値との差分を制御量として、前記流量制御手段とガス供給源温度制御部と基板温度制御部との内のいずれか一つを個々に調整する構成であるため、反応室内壁面など成膜以外で消費される原料ガスが考慮されていないので、均一膜厚で均一成分の薄膜を形成するのは難しい。しかも、特許文献3には赤外線ガス分析手段の具体例が示されていないので、ナノオーダーレベルの均一膜厚で均一成分の薄膜を形成するとなると、有機金属化合物を所定の濃度で一定時間、処理チャンバーに供給するのに有機金属化合物の供給濃度を厳重に管理しなければならない、濃度測定の高い精度が要求されるが、この要求を満たすことは簡単ではない。

[0013] 以上の説明から理解されるように、簡易な手段で極微量領域の濃度まで非

破壊で正確且つ迅速にガス（気体）雰囲気中における所定の化学成分の濃度を測定できるガス濃度測定方法は今日まで提供されていない。

又、別には、被測定対象（気体雰囲気）中の複数の化学成分の濃度を同一の測定系・同一条件で高精度にリアルタイムで測定できるガス濃度測定法もこれまで提供されていない。

更には、被測定対象中の化学成分の濃度を正確・迅速に且つナノオーダの極微量濃度域までリアルタイムで測定でき、様々な態様と形態において具現化され得る万能性を備えるガス濃度測定方法もこれまで提供されていない。

又、更には、被測定対象中の複数の化学成分の濃度を簡単な構成で正確且つ迅速にリアルタイムで測定できるガス濃度測定方法もこれまで提供されていない。

[0014] 本発明は上記点に鑑み鋭意研究することになされたものであり、その目的とするところの一つは、簡便な構成で測定対象とする化学成分のガス濃度を正確且つ迅速にリアルタイムで測定できるガス濃度測定方法及び該方法によるガス濃度モニター方法を提供する事にある。

[0015] 本発明の他の目的の一つは、簡便な構成で、被測定対象中の化学成分のガス濃度を正確・迅速に且つナノオーダの極微量濃度域までリアルタイムで測定でき、様々な態様と形態において具現化され得る万能性を備える濃度測定方法及び該方法によるガス濃度モニター方法を提供する事にある。

[0016] 本発明の更に別な目的の一つは、非破壊・非接触で、測定目的である化学成分のガス濃度を簡単な構成で且つ迅速・正確に極微量領域まで測定できる濃度測定方法及び該方法によるガス濃度モニター方法を提供する事にある。

[0017] 本発明のもう一つ別な目的の一つは、電気回路、電子素子等のシステムの構成要素の特性変動、環境変動に基づく測定誤差の排除が少なくとも実質的に可能な状態で、測定目的である化学成分のガス濃度を極微量領域まで測定できる濃度測定方法及び該方法によるガス濃度モニター方法を提供する事にある。

[0018] 本発明の更に別な目的の一つは、被測定対象中の測定目的である複数の化

学成分のガス濃度を成分ごとに簡単な構成で正確且つ迅速にリアルタイムで測定できるガス濃度測定方法及び該方法によるガス濃度モニター方法を提供する事にある。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明の第一の観点は、ガス流路を備えた光学的ガス濃度測定手段が所定位置に配設されているガス供給ラインから原料ガスを処理チャンバー内に導入して化学処理若しくは物理処理を実施する際に、前記ガス流路中の前記原料ガスに、前記原料ガスに対して吸収性がある第一の波長の光と、前記原料ガスに対し吸収性がないか実質的にないかもしくは前記第一の波長の光よりも吸収性が比較的低い第二の波長の光と、を同じか実質的に同じ光路に沿ってタイムシェアリング法によって照射し、前記光路より出射する前記第一の波長の光に基づく第一出射光と前記第二の波長の光に基づく第二出射光とを前記光路の終端側に配された光検出器で受光し、該受光によって前記光検出器が出力する前記第一出射光に基づく第一の信号に応じた第一の差動回路入力信号と前記第二出射光に基づく第二の信号に応じた第二の差動回路入力信号とを差動回路に入力し、該入力に応じて前記差動回路から出力される出力信号に基づく測定値を予め記憶手段に記憶されているデータと照合して前記原料ガスの濃度を導出することを特徴とする光学的ガス濃度測定方法にある。

[0020] 本発明の第二の観点は、ガス流路を備えた光学的ガス濃度測定手段が所定位置に配設されているガス供給ラインから原料ガスを処理チャンバー内に導入して化学処理若しくは物理処理を実施する際に、前記ガス流路中の前記原料ガスに、該原料ガスに対しての光吸収率が異なる第一の波長の光と、第二の波長の光とを前記原料ガスにそれぞれタイムシェアリング法で照射し、各波長の光の該照射によって前記原料ガスを光学的に介してくる前記各波長の光を共通の受光センサで受光し、該受光に応じて前記受光センサから出力する前記第一の波長の光に関する信号と第二の波長の光に関する信号の差動信号を形成し、該差動信号に基づいて前記前記被測定対象における化学成分の

濃度を導出することを特徴とする光学的ガス濃度測定方法にある。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、簡易な手段で極微量領域の濃度まで非破壊で正確且つ迅速に所定の化学成分（気体成分）の濃度を測定できる。

又、別には、被測定物（気体雰囲気）中の複数の化学成分の濃度を同一の測定系・同一条件で高精度にリアルタイムで測定できる。

更には、被測定対象中の化学成分の濃度を正確・迅速に且つナノオーダーの極微量濃度域までリアルタイムで測定でき、様々な態様と形態において具現化され得る万能性を備えたガス濃度測定方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法の原理を説明するためのタイミングチャート。

[図2]図2は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムの好適な実施形態例の一つの構成を説明するためのブロック図。

[図3]図3は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法の好適な実施形態例の一つを説明するためのフローチャート。

[図4]図4は、図3の例に於ける信号出力タイミングを説明するためのタイミングチャート。

[図5]図5は、検量線を求めるためのフローチャート。

[図6]図6は、ガス濃度GCと「 $-\log(1-\Delta T)$ 」との関係を示すグラフ。

[図7]図7は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムの好適な実施形態例の一つの主要部を説明するための模式的構成説明図。

[図8]図8は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法を具現化する光学的濃度測定システムの別な好適な実施形態例の主要部を説明するための模式的構成説明図。

[図9]図9は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法を具現化する光学的濃

度測定システムのもう一つ別な好適な実施形態例の主要部を説明するための模式的構成説明図。

[図10]図10は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムの更にもう一つ別な好適な実施形態例の一つの主要部を説明するための模式的構成説明図。

[図11]図11は、本発明において採用される差動信号形成部の好適な一例を説明するための回路図。

[図12]図12は、本発明において採用される差動信号形成部の別な好適な一例を説明するための回路図。

[図13]図13は、本発明において採用される差動信号形成部の更に別な好適な一例を説明するための回路図。

[図14]図14は、本発明において採用される差動信号形成部の更にもう一つ別な好適な一例を説明するための回路図。

[図15]図15は、ガス濃度に対する測定された吸光度の値と、計測した信号に重畳するノイズの標準偏差の3倍の値との関係を示すグラフ。

[図16]本発明に係わるガス濃度測定装置のガス濃度測定部の主要構成の概略を説明するための模式的概構成略説明図。

[図17]図17は、本発明のガス濃度測定方法を適用してガス濃度を測定する測定システムの好適な一例を説明するための模式的構成図

[図18]図18は、本発明のガス濃度測定方法を適用した電子デバイスの生産ラインの好適な一例を説明するための模式的構成図

発明を実施するための形態

[0023] 図1は、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法の原理を説明するためのタイミングチャートである。

図18において、光源1, 2の点灯は、図示のごとくパルス幅T11（点灯時間）で規則的にON・OFFされる（パルス幅T11は光源1, 2を点灯する光源点灯パルスPLのパルス幅である）。

受光センサは、図示のごとくパルス幅T12（受光センサが受光し、その

受光量に応じた出力信号を出力している時間)で、規則的に点灯される(パルス幅 T_{12} は、受光センサをON/OFF駆動するセンサ駆動パルスSPのパルス幅)。

図18においては、センサ駆動パルスSPのON・OFFのタイミングは、光源点灯パルスPLのパルス幅 T_{11} 内であるが、本発明においては、これに、限定されない。即ち、センサ駆動パルスSPのON・OFFのタイミングは、光源点灯パルスPLのON・OFFのタイミングと同じでも良い。 T_{11} 、 T_{12} 、 T_{13} の関係を式で示せば、次の通りである。

$$[0024] \quad T_{13} < T_{12} \leq T_{11} \quad \dots \dots (1)$$

[0025] センサ駆動パルスSPがONになると、ON状態において受光センサに入射した光によって生じる(光)電荷が、受光センサの後段に設けた積分アンプ若しくは蓄積容量に蓄えられる。この電荷蓄積による電荷蓄積量の時間変化を表したのが、信号SBG(背景光のみの場合)、信号S1BG(光源1+背景光)、S2BG(光源2+背景光)である。詰り、タイミング t_1 、 t_3 、 t_5 は、上記の積分アンプ若しくは蓄積容量への受光センサからの信号の信号入力開始タイミングであり、タイミング t_2 、 t_4 、 t_6 は、上記の積分アンプ若しくは蓄積容量への受光センサからの信号の信号入力終了タイミングである。

[0026] 次に、本発明における信号読み出しについて説明する。

本発明においては、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法を具現化するための光学的ガス濃度測定装置を起動させ、該装置が置かれている空間における背景光の絶対値の信号は、信号サンプリングタイミングST1、ST2で信号 $\Delta 1$ 、 $\Delta 2$ として読みだすことが出来る(絶対値出力X)。

第一の波長の光($L_{\lambda 1}$)を発する光源1からの光を受光センサで受光する場合は、信号サンプリングタイミングST3、ST4で信号 $\Delta 3$ 、 $\Delta 4$ として読みだすことが出来る。

第二の波長の光($L_{\lambda 2}$)を発する光源2からの光を同じ受光センサで受光する場合は、信号サンプリングタイミングST5、ST6で信号 $\Delta 5$ 、 $\Delta 6$

として読みだすことが出来る。

[0027] 本発明においては、差分信号として $(\Delta 6 - \Delta 5)$ を読み出すことで、背景光に影響を受けてない（光源2による信号－光源1による信号）の差分信号を得ることが出来る。

更に、信号読み出し精度を上げるためには、

$(\Delta 6 - \Delta 5) - (\Delta 4 - \Delta 3) : (\text{光源2+背景光による信号}) - (\text{光源1+背景光による信号}) \cdots (2)$

として差分信号を得れば良い。

[0028] 上記のように、本発明によれば、絶対値出力Xを利用して、温度変化等による被測定対象の吸光度の変化、光源の光量変化などが生じても測定データを校正することが出来る。

光源1, 2による受光信号を差分出力信号として出力することで、回路系のノイズを除去することが出来るので、微弱な濃度であっても高精度で検出することができる。

[0029] 図2には、本発明に関わる光学的ガス濃度測定方法を具現化する好適な実施形態例の一つである光学的ガス濃度測定システム100の構成例のブロック図が示される。

図2に示す光学的濃度測定システム100は、光学的ガス濃度測定サブシステム100-1と制御・操作サブシステム100-2から構成されている。

光学的ガス濃度測定サブシステム100-1は、光学的ガス濃度測定装置100-3備えている。

光学的濃度測定サブシステム100-1は、光源部101、集光光学部102、受光センサ部106、差動信号形成部108、信号格納／処理部110、表示部112を備える。

制御・操作サブシステム100-2は、制御部113、操作部114で構成されている。

所望の化学成分の濃度が測定される被測定対象104は、測定時に集光光

学部102と受光センサ部106の間の所定の位置に配される。

[0030] 図2に示す光源部101は、第一の波長の光($L\lambda 1$)を発する光源101aと、第二の波長の光($L\lambda 2$)を発する光源101bとの2つの光源で構成されているが、本発明においては、これに限定される訳ではなく、第一の波長の光($L\lambda 1$)と第二の波長の光($L\lambda 2$)を発する単一光源であっても良い。

上述したような2種以上の異なる波長の光を照射可能な発光部は、1種の波長の光を照射可能な発光素子を2個以上有することができる。さらに、前記発光部は2種以上の異なる波長の光を照射可能な発光素子(多波長発光素子)を少なくとも1個有することが好ましい。これにより、装置内部に設置する発光素子の数を減らせるので、装置の小型化が可能になる

[0031] 2つの光源を採用する場合は、略同一の光軸上で照射出来るように2つの光源を出来るだけ接近させて配設するのが測定値の精度を高めるので望ましい。

単一光源で2つの波長の光($L\lambda 1$ 、 $L\lambda 2$)を照射する場合は、光($L\lambda 1$)と光($L\lambda 2$)とは、被測定対象104に照射される前に波長選択光学フィルター等の手段で選択的に分離される。

単一光源で2つの波長の光($L\lambda 1$ 、 $L\lambda 2$)を照射する場合は、分光フィルター等の光学的波長選択フィルターを使用して、照射タイミングに合わせて該当の波長の光が照射するように装置の設計がなされる。

[0032] 第一の波長の光($L\lambda 1$)と第二の波長の光($L\lambda 2$)は、単一波長の光であっても良いが、LED等光源の入手し易さやコストを考慮すれば、波長にバンド幅をもつ多波長の光を採用するのが望ましい。その様な光は、中心波長(ピーク強度の波長)が、 $\lambda 1$ 若しくは $\lambda 2$ であることが望ましい。

[0033] 本発明において、光($L\lambda 1$)は、濃度測定される化学成分に対して吸収性がある波長の光である。これに対して、光($L\lambda 2$)は、該化学成分に対し吸収性がないか実質的にないか、若しくは、該化学成分に対する吸収性が該光($L\lambda 1$)よりも比較的低い波長の光である。

本発明においては、光（ $L\lambda 2$ ）としては、当該化学成分に対する吸収性がないか、光（ $L\lambda 1$ ）の吸収性との差が大きい程、測定精度が向上するので、このような光（ $L\lambda 2$ ）を採用することが好ましい。

同一の被測定対象で複数の化学成分の濃度を測定する場合は、光（ $L\lambda 1$ ）は、測定される化学成分の数だけ用意される。即ち、 N 個の化学成分である場合は、光（ $L\lambda 1$ ）は、 n 個の光（ $L\lambda 1n$ ： n は正整数）が用意される。

光（ $L\lambda 1n$ ： n は正整数）の中の該当の1つの光は、該当の一つの化学成分のみに対して吸収性を示し、他の化学成分のいずれに対しても吸収性を示さないか実質的に示さない波長もしくは波長域の光が選択される。光源部の光源は、この条件の光を発光するものが選択されて使用されるのは言うまでもない。

[0034] 光（ $L\lambda 1$ ）と光（ $L\lambda 2$ ）とは、タイムシェアリング法に従って被測定対象104に照射される。

光（ $L\lambda 1$ ）と光（ $L\lambda 2$ ）は、被測定対象104に照射される際には、同一光軸若しくは実質的に同一な光軸上で照射されるのが好ましい。即ち、仮に、被測定対象104中に於いて、濃度測定の対象である化学成分が空間的・時間的に不均一分布であったり、斑分布であったりする場合でも、光（ $L\lambda 1$ ）と光（ $L\lambda 2$ ）の被測定対象104中を透過する位置が同一若しくは実質的に同一であると同時に測定時間が極めて短時間であるため、測定誤差の影響が極めて少なく高い精度で測定できる利点がある。

光（ $L\lambda 1$ ）若しくは光（ $L\lambda 2$ ）からなる照射光103は、被測定対象104に照射され、その結果、透過光105が被測定対象104の正反対側から出射する。

[0035] 透過光105は、受光センサ部106にある受光センサの受光面に入射される。

受光センサ部106は、この受光に応答して電気信号107を出力する。

信号107は、光（ $L\lambda 1$ ）に基づく信号107aと、光（ $L\lambda 2$ ）基づ

く信号107bの何れかの信号である。

信号107aと信号107bとは、設定された時間差で順次或いは同時に差動信号形成部108に入力される。

設定された時間差で入力される場合は、先に入力された方の信号は、場合によっては、差動信号を形成するためのタイミングに合わせて差動信号形成部108内の所定回路に所定時間ホールドされることもある。

信号107の入力に応じて差動信号形成部108から出力される差動出力信号109は、信号格納／処理部110に転送されて出力信号111を出力すべく格納／処理が施される。

出力信号111は表示部112に転送される。出力信号111を受信した表示部112は、測定した化学成分の濃度表示を表示部112の表示画面に出力信号111に応じた値として表示する。

[0036] 以上の一連の流れは、操作部114からの指令に応じて制御部113によって制御される。

受光センサ部106を構成する受光センサは、フォトダイオードの様な単一素子でも良いし、所定数の受光画素が一次元配列したラインセンサ、二次元配列したエリアセンサでも良い。

測定すべき化学成分が被測定対象体104中で不均一である場合は、測定の位置依存性による誤差が測定精度を下げる可能性があるので、ラインセンサやエリアセンサを採用するのが好ましい。特に、被測定対象体104の光軸に垂直で透過光105が出射する出射面を覆う大きさの受光面を揺するエリアセンサの採用は、測定精度を一段と高める事が出来るので好ましい。

光(Lλ1)と光(Lλ2)とは、これまで単一波長の光で説明したが、本発明においては、これに必ずしも限定されることはなく、波長にバンド幅(波長域)を持たせても良い。即ち、本発明では、所定の波長域の光束を使用することも出来る。

[0037] 次に、図3、図4に基づいて、図2のシステム100で実際に光学的に濃度測定する例を説明する。

図3は、本発明に係る光学的ガス濃度測定方法の好適な実施態様例の一つを説明するためのフローチャートである。

[0038] 操作部114の測定スタート用のボタンスイッチなどが押されると、濃度測定が開始される（ステップ201）。

ステップ202において、所定の位置に被測定対象である検体104が適切に設置されているかも含めて検体104の有無が判断される。検体104が適切に設置されていることが判断されると、ステップ202で、検体104中の測定すべき化学成分の濃度を測定するのに必要且つ適切な第一の光（ $L\lambda 1$ ）と第二の光（ $L\lambda 2$ ）が選択される。

第一の光（ $L\lambda 1$ ）と第二の光（ $L\lambda 2$ ）の選択は、第一の光（ $L\lambda 1$ ）用の光源101aと第二の光（ $L\lambda 2$ ）用の光源101bを光学的濃度測定システム100の所定位置に設置、或いは分光器で分光することで成される。

光源の設置による場合は、検体104中の測定すべき化学成分の吸収スペクトルから第一の光（ $L\lambda 1$ ）と第二の光（ $L\lambda 2$ ）の選択が予め出来るので、ステップ201の前に、ステップ203を配することが出来る。

[0039] 次いで、ステップ204で、測定すべき化学成分の濃度値を測定データに基づいて導出するための検量線の取得開始が実行される。

検量線の取得には、光学的ガス濃度測定システム100の記憶部に予め記憶されている検量線のデータを読み出すことで実行される他、図5で説明される様に、改めて検量線を作成することに依っても実行できる。

検量線の取得が完了したら、ステップ206で示されるように検体104の測定が開始される。

測定が開始されると、検体104には、所定の間隔のタイムシェアリングで、第一の光（ $L\lambda 1$ ）と第二の光（ $L\lambda 2$ ）が所定の時間、照射される。

検体104を透過してきた第一の光（ $L\lambda 1$ ）と第二の光（ $L\lambda 2$ ）は、受光センサ部106にセットされている受光センサで受光される（ステップ207）。

受光センサが、第一の光（ $L\lambda 1$ ）と第二の光（ $L\lambda 2$ ）の各透過光をタ

イムシェアリングで受光すると、受光の度に受光量に応じた大きさの出力信号が夫々出力される。この出力信号に応じて、「 $-\log(1-\Delta T)$ 」が算出される（ステップ208）。

[0040] 次いで、ステップ209で、「 $-\log(1-\Delta T)$ 」が検量線の範囲か否かが判定される。

「 $-\log(1-\Delta T)$ 」が検量線の範囲であれば、検量線データを基に検体104中の目的とする化学成分の濃度が導出される（ステップ210）。

図4は、図3の例に於ける信号出力タイミングを説明するためのタイミングチャートである。即ち、図4は、第一の光源101aの出力OUT1、第二の光源101bの出力OUT2、受光センサの出力OUT3、差動信号の出力OUT4およびガス濃度GCの時間応答を示すタイミングチャートである。

図4に示されるように、時間と共に段階的に増加するガス濃度GCの様子が、例えば、図4に示す、T1乃至T4のタイミングで出力信号（差動信号出力OUT4）を検出し、該検出した出力信号値と予め取得されている検量線とから導出される、目的のガスの濃度の変化として測定できる。

第一の光源の出力OUT1と第二の光源の出力OUT2が、図4に示す様なタイミングで相互間の所定間隔と繰り返し間隔で同一軸上に出力されると、タイミングT1以前では、測定目的のガスが存在しないので、受光センサの出力OUT3は、同じ大きさのパルスS11、パルスS21として出力される。

タイミングT1とT2の期間、タイミングT2とT3との期間、タイミングT3とT4との期間では、パルスS12、S22、S13、S23、S14、S24が出力される。パルスS12、S13、S14の大きさはパルスS11と同じ大きさであるのに対して、パルスS22、S23、S24の大きさは、測定目的のガスの吸光の程度に応じて段階的に低くなっている。

即ち、第二の光源からの光が測定目的のガスに吸収され受光センサに受光される光量がガス濃度に応じて段階的に減少するため、パルスS22、S2

3, S 2 4 の大きさは、測定目的のガスの濃度の程度に応じて段階的に低くなる。

[0041] 図 5 により、ガス濃度の測定前にあらかじめ検量線を取得する方法の一例を説明する。図 5 は、検量線を求めるためのフローチャートである。

検量線を得るには、検量線取得装置を利用する。

検量線の取得が開始される（ステップ S T 1）と、ステップ S T 2 において、光学測定セルの準備ができたか否かが判断される。

光学測定セルの準備ができたなら、ステップ S T 3 に移行する。ステップ S T 3 において、所定のキャリアガスが所定単位量でセル内に導入されているかが判断される。

所定のキャリアガスが所定単位量でセル内に導入されていると判断されると、ステップ S T 4 に移行する。

このキャリアガスについては省略し、セル内が所定の真空度になっているかの判断のステップに変えても良い。このセル内が所定の真空度になっているかの判断も省略することが出来る。

いずれにしても、ステップ S T 4 に移行する前までに、セル内をクリーニングしておくことがより正確な検量線を得るのに必要である。

ステップ S T 4 では、複数の濃度の測定対象のガスを順次セルに導入し、各濃度のガスの吸光度を測定する。

測定が完了したら、ステップ S T 5 に移行する。

ステップ S T 5 では、吸光度の測定データを基に検量線を作成する。

こうして作成された検量線の一例が図 6 に示される。

図 6 は、ガス濃度 G C と「 $-\log(1-\Delta T)$ 」との関係の示したグラフである。

検量線が作成されたら、検体の濃度測定に移ることが出来る。

[0042] 次に、本発明に関わるガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムの好適な実施形態例のいくつかを図 7 乃至図 10 により説明する。

図 7 は、透過光によるガス濃度測定の例である。

主要部 500 においては、光源部は、第一の光 ($L\lambda 1$) を発する第一の光源 101a と第二の光 ($L\lambda 2$) を発する第二の光源 101b とから構成されている。

第一の光源 101a から発せられた第一の光 ($L\lambda 1$) は、集光光学部 102 で光軸上に集光されて照射光 103a として光軸上を通過して被測定対象体 104 に照射される。照射光 103a の中、被測定対象体 104 中で吸収し切れなかった量の光が透過光 105a として被測定対象体 104 から出射される。

透過光 105a は、受光センサ部 106 の受光面に入射される。透過光 105a が、受光センサ部 106 で受光されると、透過光 105a の光量に応じて光電変換された電気信号 107 が受光センサ部 106 から出力される。受光センサ部 106 から出力された信号 107 は、差動信号形成回路で構成された差動信号形成部 108 に入力する。

第二の光源 101b から発せられた第二の光 ($L\lambda 2$) も第一の光 ($L\lambda 1$) と同様に照射光 103b として光軸上を通過して被測定対象体 104 に照射され、其れに応じて透過光 105b が被測定対象体 104 から出射する。

第二の光 ($L\lambda 2$) の場合は、被測定対象体 104 中に於いて吸収されないか、吸収されるとしても第一の光 ($L\lambda 1$) に比べ吸収性が低いので、照射光 103b と透過光 105b に関しては、その光量は、同じか実質同じであるか、若しくは、その光量差が照射光 103a と透過光 105a との光量差より少ない。

[0043] 図 7 は、本発明のガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムの別な好適な実施形態例の主要部を説明するための模式的構成説明図である。図 6 の例の場合が透過光による測定であるのに対して、図 7 の場合は、反射光による測定である以外は、図 6 の例と同じであるので詳述は省略する。

[0044] 図 8 は、本発明のガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムのもう一つ別な好適な実施形態例の主要部を説明するための模式的構成

説明図である。

図 7 の例の場合が透過光による測定であるのに対して、図 8 の場合は、反射光による測定である以外は、図 7 の例と同じであるので詳述は省略する。

[0045] 図 9 は、本発明のガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムの更にもう一つ別な好適な実施形態例の一つの主要部を説明するための模式的構成説明図である。図 7 の例の場合が透過光による測定であるのに対して、図 9 の場合は、拡散光による測定である以外は、図 7 の例と同じであるので詳述は省略する。

[0046] 図 10 は、本発明のガス濃度測定方法を具現化する光学的ガス濃度測定システムの更にもう一つ別な好適な実施形態例の一つの主要部を説明するための模式的構成説明図である。図 10 の場合は、図 7 の例の場合の集光光学部 102 に分岐型光ファイバ 801 を採用している以外は、図 7 と同様であるので詳述は省略する。

[0047] 図 11 には、本発明において採用される差動信号形成部の好適な一例を説明するための回路図が示される。

差動信号形成部 900 は、(電荷)積分アンプ 902、サンプル/ホールド回路 903、差動アンプ 904 で構成されている。

青果物等の濃度測定する対象である被測定対象体 104 に濃度測定用の所定の波長の光が照射されて生じる透過光、反射光或いは散乱光が、受光用のフォトダイオード 901 で受光されると、その受光量に応じた電気信号 P1 がフォトダイオード 901 から出力される。電気信号 P1 は積分アンプ 902 に入力される。

積分アンプ 902 は、検体 107 のガス濃度の微小な変化まで測定できるように高感度化するために設けてある。

積分アンプ 902 の出力信号は、サンプル/ホールド回路 903 に入力される。

サンプル/ホールドされたアナログ信号は差動アンプ 904 へ入力される。

[0048] 「本発明を具現化したガス濃度の測定例」

次に、本発明を具現化した例をガス濃度の測定例で説明する。

複数の異波長光を用い、該複数の光をタイムシェアリングで照射することで濃度を測定する濃度測定方法の好適な実施様態の一つを記述する。

以下では、主に、測定に透過光を用いるガス濃度測定例の好適な実施様態の一つを説明する。

測定に透過光を用いる代わりに、反射光を用いる場合や、散乱光を用いる場合でも本発明の範疇に入ることは、断るまでもなく当該技術分野においては当然のことである。

[0049] 本発明をガス濃度測定装置として具現化するには、該測定装置を、測定目的に適合することを前提に容易に入手可能な通常の光源と受光素子としてのフォトダイオード、電子回路部品等で構成する事が出来るので、以下の説明では当該分野の技術者にとって自明のことは省略し、要点を簡略に記載することにする。

検体（被測定対象）は、例えば、ガス配管を流れるガスである。

ガス配管（ガス供給ライン）には、測定に使用する光（測定光 $h\lambda$ ）が入射する入射面と前記ガス配管中を透過して外部へと出射する出射面が設けてある。

該入射面、該出射面は、測定光 $h\lambda$ に対して透過率が「1」若しくはほぼ「1」である材料で構成される。

前記ガス配管中を流すガスは単一種のガスであっても複数の混合ガス種であっても目的のガス濃度は測定できる。

以下では、検体としてのガスの種類としては、単一種の場合、例えば、トリメチルガリウム（TMGa）である場合について記述する。

検体のガスの種類としては、その他、トリメチルインジウム（TMIn）や4四塩化チタン（TiCl₄）等も挙げられる。

トリメチルガリウム（TMGa）のガス濃度測定では、例えば、第一の光源101aとしては、中心光波長が500nmの光（ $L\lambda 1$ ）を発光するLEDが採用され、その光強度は、1.0mW/cm²/nmとされる。

第二の光源 101b としては、中心光波長が 230nm の光 ($L\lambda 2$) を発光する LED が採用され、その光強度は $1.0\text{mW}/\text{cm}^2/\text{nm}$ とされる。

[0050] 本発明においては、第一の光源 101a から放射される光 ($L\lambda 1$) 103a と第二の光源 101b から放射される光 ($L\lambda 2$) 103b が、それぞれ別の時刻に (タイムシェアリング) 検体 104 を透過し、受光センサ部 106 の受光センサへ入射される。受光センサとしては、例えば、浜松ホトニクス社製のフォトダイオード (S1336-18BQ) を用いることができる。この場合の受光センサの受光感度は光波長 500nm において $0.26\text{A}/\text{W}$ であり、光波長 230nm において、 $0.13\text{A}/\text{W}$ である。

受光センサ部 106 の出力信号 107 は、差動信号形成回路 108 に入力され、それに応じて差動信号形成回路 108 から出力信号 109 が出力される。

第一の光源 101a は、検体 104 のガスの濃度に依存して吸光度が変化する光を放射する光源が、第二の光源 101b は、検体 104 のガスの濃度に依存して吸光度が変化しない若しくは実質的に変化しない光を放射する光源が、それぞれ採用される。

[0051] 以上のガス濃度の測定例では、透過光を測定する図 7 の場合について説明しているが、当然ながら図 8 に示す反射光を用いる構成の場合や、図 9 に示す散乱光を用いる構成の場合にも適用できることは改めて詳述するまでもない。

また、図 7 に示す構成では、第一の光源 101a の光路と第二の光源 101b の光路は、集光光学部 102 がなければ、被測定対象 104 において異なっているが、同一光路に出来るだけ近くなるように、第一の光源 101a と第二の光源 101b とをできるだけ近接しては配するのが好ましい。

或は、集光光学部 102 の代わりに図 10 に示すように分岐型光ファイバ 801 を採用すれば、実質的に同一光路とすることができるので好ましい。

[0052] 図 11 に、差動信号形成回路の好適な例の一つの構成を説明するための構成図を示す。

図 1 1 に示す差動信号形成回路 9 0 0 には、検体 1 0 7 のガス濃度の微小な変化まで測定できるように高感度化するために（電荷）積分アンプ 9 0 2 が設けてある。

（電荷）積分アンプ 9 0 2 の出力信号は、サンプル/ホールド回路 9 0 3 に入力される。

サンプル/ホールドされたアナログ信号は A D C 1 3 0 1 へ入力される。

A D C 1 3 0 1 からは第一の光源に基づく光信号と第二の光源に基づく光信号とそれらの差動信号が出力される。

[0053] 図 4 は、第一の光源 1 0 1 a の出力 O U T 1、第二の光源 1 0 1 b の出力 O U T 2、受光センサの出力 O U T 3、差動信号の出力 O U T 4 およびガス濃度 G C の時間応答を示すタイミングチャートである。

ここで、光源の出力とは、点灯時間に放射される光量で、指向性の高い光の場合は、受光センサで受光される光の光量に実質的に相当する。

本発明においては、図 7 乃至図 9 に記載される様に集光光学部 1 0 2 によって、光源 1 0 1 a、1 0 1 b からの光を集光し、あるいは図 1 0 に示す様に分岐型光ファイバ 8 0 1 を採用することが出来るので、光源 1 0 1 a、1 0 1 b の放射面を集光光学部 1 0 2 の入射面に、或は分岐型光ファイバ 8 0 1 の入射面に近接若しくは接触させて、光源 1 0 1 a、1 0 1 b を配設すれば、光源 1 0 1 a、1 0 1 b の点灯時間に放射される光量は、受光センサで受光される光の光量に近似若しくは実質的に相当させることが出来る。

一般的に、吸光度は下記の式で与えられる。

[0054] [数1]

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(1 - \Delta I) = \alpha K$$

$$\dots\dots(1)$$

[0055] ここで、「 I_0 」は入射光の強度を、「 I 」は透過光の強度を、「 K 」はガス濃度を示す。 α は係数であり、検体 1 0 4 中の光路長および検体 1 0 4 中の濃度測定対象であるガスの吸光係数などで決まる値である。

また、「 ΔT 」は吸光度差を示す。本実施様態では第一の光源 101a に対して α が実質的に「0」となるとともに、第二の光源 101b に対して α が $2.18 \times 10^{-4}/\text{ppm}$ となるように前記光路長を設定した。第一の光源 101a から放射される光 ($L\lambda 1$) の透過光の強度を「 I_1 」とし、第二の光源 101b から放射される光 ($L\lambda 2$) の透過光の強度を「 I_2 」とすると、「 I_1 」は、第一の光源の光波長に対してガス濃度に係らず透過率差が実質的に「0」であることを用いると、式 (1) は式 (2) のように変形できる。

[0056] [数2]

$$-\log(1 - \Delta T) = -\log\left(1 - \frac{X}{I_1}\right) = \alpha K$$

..... (2)

[0057] ここで、「 X 」は差動信号の出力値で、「 $I_2 - I_1$ 」と等しい。

本方式では、ガス濃度によって吸収率が変化する第一の光源 101a の出力 OUT1 と、吸収率がガス濃度に応じて変化しない第二の光源 101b の出力 OUT2 とを用いて検体 104 の吸光度を高精度に計測することが出来る。

そのためにガス濃度が既知のリファレンスサンプルを用いて、その都度、検量線を作成するための測定をする必要が無い。

ガス濃度計として測定系やガスの温度などが変化したとしても安定に吸収率の変化を測定することが出来る。

ガス濃度が「0」の場合の第一の光源 101a に基づく積分アンプ 902 における積分電荷量 (1) と第二の光源 101b に基づく積分アンプ 902 における積分電荷量 (2) とが等しく、若しくは実質的に等しい様にセットアップする。

[0058] ここで本実施様態では、 $6.1 \times 10^{-9}\text{C}$ となるように、第一の光源 101a の出力時の積分時間 (1) と第二の光源 101b の出力時の積分時間 (2) とを調整した。

本実施様態での積分時間 (1) と積分時間 (2) は、それぞれ 4.0msec、

2.0msecとした。

この時、ガス濃度に対する測定された吸光度の値と、計測した信号に重畳するノイズの標準偏差の3倍の値との関係を図15に示す。

又、この電荷量を用いて測定を行った場合、ノイズの主成分はフォトンショットノイズであることが確認された。

[0059] 結果から、電荷量の値が $6.1 \times 10^{-9}C$ であれば、信号電荷量の二乗根に比例するフォトンショットノイズの影響が相対的に小さいために、99%の信頼度で吸光度差 ΔT を 5×10^{-5} まで測定することが出来た。即ち、ガス濃度は0.1ppmの精度で測定することが出来た。

更に、本発明の実施様態では、温度が変化したとしても光波長の異なる2つの光に基づく信号の差から出力を得ているため、温度によって変化する透過率の変動分をキャンセルすることが出来る。そのため、仮に、測定中に温度変動があったとしても安定した感度を高精度に得ることが出来る。

[0060] 本発明においては、本発明を具現化したガス濃度測定機器に、Wi-Fi, Bluetooth(登録商標), NFCなどの近距離通信用の通信モジュール、或いは衛星通信用の通信モジュールを組み込むことで、ネットワーク上の情報端末装置として機能させることが出来る。

例えば、半導体の製造ラインのガス供給ラインに小型・軽量・簡便の特徴がる本発明に係る非破壊タイプの小型ガス濃度測定器をセットし、半導体の製造中のガス流れをモニタリングし、処方箋通りの単位流量（谷時間当たりの流量）、と流量比で所定のガスが供給されているか監視することが出来る。

小型ガス濃度測定器には、無線あるいは有線で通信できる通信モジュールを組み込んでおけば、所定のガスの濃度変化を時々刻々製造ラインの中央管理システムに伝送でき、送られてくるデータに基づいて中央管理システムからガス濃度を適切に管理・調整することが出来る。

このシステムでは、製造ラインに多数の小型ガス濃度測定器をセットして半導体を製造する場合にネットワーク管理が容易にでき、その性能をより効果的に発揮できる。

[0061] 本発明の具現化において、差動信号形成部（回路構成部）の好適な例の一つを図 1 1 に示したが、本発明はこれに限定されることはなく、図 1 2 乃至図 1 4 に示す各差動信号形成部（回路構成部）も好適な例の一つとして採用される。

図 1 2 乃至図 1 4 において、図 1 1 に示す符番のものと同様の機能を果たすものには、図 1 1 に示す符番と同じ符番を付してある。

図 1 2 の場合は、差動信号出力 9 0 5 用の回路の加えて、差動前信号出力 9 0 6 用の回路が付加されている他は、図 1 1 の場合と同じである。

[0062] 差動前信号出力 9 0 6 用の回路を付加することで、図 1 1 の場合に比べて、温度変化等による吸光度の絶対値の変動や、光源の光出力に時間的な変動が発生したとしても、それらの変動分を測定して較正することが出来る点で利点がある。

図 1 3 の場合は、図 1 2 の場合に比べて、サンプル／ホールド回路（9 0 3 a, 9 0 3 b）から差動アンプ（9 0 4 a、9 0 4 b）へと信号が伝送される系統が 2 系統と、ADC 1 3 0 1 が更に設けられている。ADC 1 3 0 1 で A/D 変換された信号出力 1 3 0 2 が出力される。

この構成により、図 1 2 に比べて、積分アンプのオフセットを除去できる点で利点がある。

[0063] 図 1 4 は、図 1 3 場合の例をより具体的に回路設計した例である。

積分アンプ 9 0 2 と同様の積分（蓄積）アンプ部 1 4 0 1 と、1/10 倍アンプ部 1 4 0 2 が設けられ、各差動アンプ部（9 0 4 a、9 0 4 b）には、差動出力を有するためにそれぞれ 2 つの計装アンプが設けてある。

このような構成とすることに依って、差動アンプのオフセットを除去できる点で利点がある。

[0064] 即ち、前記の式（2）で示される差動信号を、

$$G \times (\Delta 6 - \Delta 4) - G \times (\Delta 5 - \Delta 3) \cdots \cdots (3)$$

G：計装アンプ（AD8222）を用いた差動増幅器の増幅率

として、信号レベルの差が小さい、($\Delta 6$ と $\Delta 4$) および ($\Delta 5$ と $\Delta 3$) の組合せの信号の差分値を増幅し、その後、更に差分を取ることで、大きな信号範囲の微小な差分を高精度に得ることが出来る。

[0065] 次に、本発明に係るガス濃度測定用のガス流路装置の好適な実施態様の一例を説明する。

図 1 6 に、ガス濃度測定用のガス流路装置 1 6 0 0 の概略が模式的に示される。

ガス流路装置 1 6 0 0 は、ガス濃度測定セル 1 6 0 1 を備えている。ガス濃度測定セル 1 6 0 1 には、ガス流路 1 6 0 2 が設けてあり、ガス流路上流には、ガスをガス流路 1 6 0 2 に導入するためのガス導入路 1 6 0 3、ガス流路下流側には、ガス流路 1 6 0 2 内のガスを導出するためのガス導出路 1 6 0 4 が設けてある。

光源 1 6 0 5 から発せられるガス濃度測定用の光をガス流路 1 6 0 2 内のガスに照射するためにガス流路 1 6 0 2 の上流側に光導入窓 1 6 0 7 が設けられている。ガス流路の下流側には、検出用の受光素子 1 6 0 6 にガス濃度検出用の光が照射されるように受光窓 1 6 0 8 が設けられている。

ガス導入路 1 6 0 3 から導入されるガスは、ガス流路 1 6 0 2 中を光源 1 6 0 5 から発せられる光の照射方向（矢印 A で示す）に沿って流される（矢印 B で示す）。

本発明においては、ガス流路 1 6 0 2 は、直状形状の円筒、角筒などの直進構造のものが好ましい。

光導入窓 1 6 0 7 と受光窓 1 6 0 8 を構成する材料としては、測定光を効率よく透過する材料を使用するのが、光導入窓 1 6 0 7 と受光窓 1 6 0 8 とで吸収されることに依る光量補正をしなくて良いので望ましい。

UV 光等の短波長の光を測定光に用いる場合は、サファイアなどの UV 光透過材料を用いる。

光源 1 6 0 5 から発せられる光の波長は、濃度測定対象のガスが吸収して、分解、重合、原子間結合の切断などを起こさない波長域から所望に応じて

選択される。

好ましくは、濃度測定するガスが吸収はするが、分解などの化学反応をしない波長域の光を用いるのが望ましい。

ガス濃度測定セル 1601 は、例えば、図 2 に示す光学的濃度測定システム 100 における検体 104 の位置にセットすれば、光学的濃度測定システム 100 を用いて、所望のガスの濃度を測定することが出来る。

或いは、光源 1605 と光検出器 1606 を所定位置にセットした状態（ガス濃度測定装置 1600）で、図 17 に示すガス濃度測定装置の位置にセットして使用することも出来る。

本発明においては、受光センサ部 106 や光検出器 1606 の構成要素である、フォトダイードやフォトトランジスタ等の受光素子からの出力信号に基いて形成される信号（例えば、電気信号 107, 107a, 107b）は、電気回路において発生し得る電氣的ノイズを出来るだけ軽減するために電圧信号とされるのが好ましい。

差動信号形成部（900, 1000, 1300, 1400）内における信号も可能な限り電圧信号として形成或いは処理されるのが望ましい。

[0066] 図 17 は、本発明のガス濃度測定装置を設けてガス濃度をモニタリングしながらガスを供給するガス供給装置の一例を示すものである。

ガス供給装置 1700 は、昇華性の化学物質のガスの濃度を測定する機能を有するバブリング機能を備えたガス供給システムである。

図 17 において、ガス供給装置 1700 は、バブリング装置 1700-1 とガス供給部 1700-2 を備えている。

バブリング装置 1700-1 は、恒温水槽 1703 内に、濃度測定ガスの原料が納入されるソースタンク 1704 が収められている。

ガス供給部 1700-2 は、N₂等の濃度測定ガスに対して不活性なガスの供給ラインとバブリング装置 1700-1 から供給される濃度測定ガスの供給ラインを備えている。

ガス導入パイプ 1711 から導入される不活性ガスは、3つの供給ラインに

分かれて供給し得るように構成されている。

第一の供給ライン１７０７は、パージラインであり、ガス濃度測定手段１７１０内のガス流路内をパージする際に使用されるガス供給ラインである。第一の供給ライン１７０７には、ガス流れの上流側から、マスフローコントローラ１７０１－１、バルブ１７０２－１、バルブ１７０２－４が順次所定位置に配設されている。

第二の供給ライン１７０８は、濃度測定ガスを適度に希釈するためのガス供給ラインであり、上流側から、マスフローコントローラ１７０１－２、バルブ１７０２－２、圧力ゲージ１７０６、マスフローコントローラ１７０１－４、バルブ１７０２－５が順次、所定位置に配設されている。

第一の供給ライン１７０７と第二の供給ライン１７０８は、バルブ１７０２－４とバルブ１７０２－５の下流において合流されて、ガス濃度測定手段１７１０と接続されている。

第二の供給ライン１７０８には、マスフローコントローラ１７０１－４とバルブ１７０２－５との間に、ガス排気用の排気ライン１７１３－１が設けてある。

[0067] ガスの排気は、バルブ１７０２－６の開閉によってなされる。

又、マスフローコントローラ１７０１－４にもガス排気ライン１７１３－２が設けてあり、バルブ１７０２－７の開閉量に応じてガス排気するようになっている。

第三の供給ライン１７０９は、バブリングされて供給される濃度測定対象のガスを供給するためのガス供給ラインである。

第三の供給ライン１７０９は、圧力ゲージ１７０６とマスフローコントローラ１７０１－４との間で、第二の供給ライン１７０８に結合されている。第三の供給ライン１７０９には、上流側から、バルブ１７０２－３、圧力コントローラ１７０５が、所定の位置に配設されている。

バブリングする際には、マスフローコントローラ１７０１－３から供給される不活性ガスは、第三の供給ライン１７０９の途中に結合されているバブ

リングガス導入ライン１７１４－１を通じて、ソースタンク１７０４内の原料液１７１５内に導入される。

原料液１７１５は、測定対象のガスの原料であり、ガス成分の液化したもの、或いは、ガス成分を溶媒中に溶存させた溶液であってもよい。

バブリングガス導入ライン１７１４には、バルブ１７０２－８、１７０２－９が配設されている。

バルブリングによってソースタンク１７０４内に発生するバブリングガスは、バブリングガス導出ライン１７１４－２を通じて、第三の供給ライン１７０９に供給される。

バブリングガス導出ライン１７１４－２の下流端は、バルブ１７０２－３と圧力コントローラ１７０５との間において、第三の供給ライン１７０９に繋がれている。

バブリングガス導出ライン１７１４－２には、上流側から順にバルブ１７１７０２－１０、１７０２－１１が配設されている。

ガス濃度測定手段１７１０は、例えば、前述したように、ガス濃度測定装置１６００が用いられる。

ガス濃度測定手段１７１０の下流には、ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光光度計）１７１２が設けられている。

ＦＴ－ＩＲ１７１２を通過したガスは、例えば成膜用などの反応室に導入されるべくさらに下流側に給送される（矢印１７００Ａ）。

ＦＴ－ＩＲ１７１２は必要に応じて設けられるもので、本発明においては必須ではない。

ガス濃度測定手段１７１０の測定値との比較が必要な場合に、設けられる。

[0068] 本発明においては、高沸点や昇華性の材料などの比較的ガス化温度の高い化学材料のガスの濃度を測定する場合は、少なくとも、ガス濃度測定装置１６００やガス濃度測定セル１６０１は、測定対象のガスがガス状態を維持し得る温度に維持することが望ましい。

例えば、ガス濃度測定装置 1600 やガス濃度測定セル 1601 を測定対象のガスがガス状態を維持し得る環境温度の雰囲気内に配設するか、ガス濃度測定セル 1601 内の少なくともガス流路 1602 内の雰囲気温度が測定対象のガスがガス状態を維持し得る温度の保たれるように、ガス濃度測定装置 1600 やガス濃度測定セル 1601 の適当な個所にヒータ等の加熱手段を設けるのが好ましい。

次に、図 17 の装置で実際に測定する一例を説明する。

まず、測定の準備として、測定前に、マスフローコントローラ (MFC1) 1701-1 を介してトリメチルガリウム (TMGa) などの MO 材料をガス状態でガス流通ライン内に供給する前に、使用する測定光である UV 光に吸収のない窒素 (N_2) ガスでガス流通ライン内をパージする。

その際のバルブの開閉は、バルブ 1702-7 開、バルブ 1702-6 開、バルブ 1702-5 閉、バルブ 1702-4 開である。

この間、マスフローコントローラ (MFC3) 1701-3 でソースタンク内に N_2 ガスを供給し、バルブリングする。

マスフローコントローラ (MFC2) 1701-2、1701-3 の流量比をコントロールして MO 材料のガス濃度を变化させる (検量線作成時)。

これによってガス濃度測定手段 1710 に設けてある測定セルに供給するガス流量が変化するので、マスフローコントローラ (MFC4) 1701-4 で一定流量として、残りのガスはバルブ 1702-7 を介して外部に排出する。

MO 材料のガス濃度を一定濃度とするために測定セルに MO 材料のガスを供給しないときも窒素パージが必要である。

測定する際には、バルブ 1702-6 閉、バルブ 1702-5 開、バルブ 1702-4 閉、の夫々を同時に行って測定セル内に MO 材料のガスを供給する。

測定後は、バルブ 1702-4 開、バルブ 1702-5 閉、バルブ 1702-6 開を同時に行ってガス流通ライン内を窒素ガスで置換する。

[0069] 次に、実際の測定値をフィードバックして、流量比などをコントロールする一例を以下に説明する。

図17で、モニター濃度が目標濃度に対して偏差がある場合、マスフローコントローラ（MFC2）1701-2流量を変化させ、偏差を小さくするように制御する。即ち、目標濃度が高い場合、マスフローコントローラ（MFC2）1701-2の流量をあげ、目標濃度が低い場合、マスフローコントローラ（MFC2）1701-2の流量をさげる（ケースA）。

若しくは、タンク1704の内圧を変化させる。即ち、目標濃度が高い場合は、圧力コントローラ（UPCUS）1705の制御圧をあげてタンク1704内圧をあげ、目標濃度が低い場合は、圧力コントローラ（UPCUS）1705の制御圧を下げてタンク1704内圧を下げる（ケースB）。

タンク1704の容量が大きい場合は、短時間で対処できるケースAを選択してコントロールするのが好ましい。

[0070] 図15に、ガス（TMGa）ガス濃度に対して測定された吸光度の値と、計測した信号に重畳するノイズの標準偏差の3倍の値との関係を示す。

図18は、本発明のガス濃度測定方法を適用した電子デバイスの生産ラインの好適な一例を説明するための模式的構成図である。図18において、図17と同じものは、図17の符番で示してある。

図18の場合が、図17の場合と異なるのは、生産ライン1800におけるガス流量の監視とコントロールが中央管理室1802にある中央モニター・コントロールシステム1803からの指示で成されているということである。

生産ライン1800と中央管理室1802にある中央モニター・コントロールシステム1803との間は、無線で交信される。勿論、有線交信手段を用いても差し支えない。

生産ライン1800における、マスフローコントローラ（1801-1～1801-3）、圧力コントローラ1805、ガス濃度測定手段1710の夫々には、無線通信アンテナを備えた通信手段1804と交信するとともに

該当の機器をコントロールする機能を備えた通信手段（１８０６－１～１８０６－６）が設けられている。

図１８に示す各バルブには、図示されていないが、通信手段（１８０６－１～１８０６－６）と同様の通信手段が設けられており、バルブの開閉コントロールは、中央モニター・コントロールシステム１８０３からの指示で成される。

符号の説明

- [0071] １００ 光学的ガス濃度測定システム
- １００－１ 光学的ガス濃度測定サブシステム
 - １００－２ 制御・操作サブシステム
 - １００－３ 光学的ガス濃度測定装置
 - １０１ 光源部
 - １０１a、１０１b 光源
 - １０２ 集光光学部
 - １０３、１０３a、１０３b 照射光
 - １０４ 被測定対象
 - １０５、１０５a、１０５b 透過光
 - １０６ 受光センサ部
 - １０７、１０７a、１０７b 電気信号
 - １０８ 差動信号形成部
 - １０９ 差動出力信号
 - １１０ 信号格納／処理部
 - １１１ 出力信号
 - １１２ 表示部
 - １１３ 制御部
 - １１４ 操作部
 - ２０１～２１１ ステップ
 - ５００、６００、７００、８００ 光学的ガス濃度測定システム

801 分岐型光ファイバ

801a、801b 分岐光学路

802a、802b 照射光

900、1000、1300、1400 差動信号形成部（回路構成）

901 フォトダイオード

902 積分アンプ

903、903a、903b サンプル／ホールド回路

904、904a、904b 差動アンプ

905 差動信号出力

906 差動前信号出力

1301 ADC

1302 信号出力

1401 積分アンプ部

1402 1／10倍積分アンプ部

1600 ガス流路装置

1601 ガス濃度測定セル

1602 ガス流路

1603 導入路

1604 導出路

1605 光源

1606 光検出器

1607 光導入窓

1608 受光窓

1700 ガス供給装置

1700A、1700B、1700C ガスの流れ方向

1700-1 バブリング装置

1700-2 ガス供給部

1701-1～1701-4、1801-1～1801-4 マスフローコ

ントローラ

1702-1 ~ 1702-11 バルブ

1703 恒温水槽

1704 ソースタンク

1705 圧力コントローラ

1706 圧力ゲージ

1707 第一の供給ライン

1708 第二の供給ライン

1709 第三の供給ライン

1710 ガス濃度測定手段

1711 ガス導入パイプ

1712 FT-IR

1713-1、1713-2 排気ライン

1714-1 バブリングガス導入ライン

1714-2 バブリングガス導出ライン

1715 原料液

1800 生産ライン

1802 中央管理室

1803 中央モニター・コントロールシステム

1804、1806-1 ~ 1806-6 通信手段

L λ 1 第一の波長の光

L λ 2 第二の波長の光

請求の範囲

- [請求項1] ガス流路を備えた光学的ガス濃度測定手段が所定位置に配設されているガス供給ラインから原料ガスを処理チャンバー内に導入して化学処理若しくは物理処理を実施する際に、前記ガス流路中の前記原料ガスに、
- 前記原料ガスに対して吸収性がある第一の波長の光と、前記原料ガスに対し吸収性がないか実質的にないかもしくは前記第一の波長の光よりも吸収性が比較的低い第二の波長の光と、を同じか実質的に同じ光路に沿ってタイムシェアリング法によって照射し、
- 前記光路より出射する前記第一の波長の光に基づく第一出射光と前記第二の波長の光に基づく第二出射光とを前記光路の終端側に配された光検出器で受光し、
- 該受光によって前記光検出器が出力する前記第一出射光に基づく第一の信号に応じた第一の差動回路入力信号と前記第二出射光に基づく第二の信号に応じた第二の差動回路入力信号とを差動回路に入力し、
- 該入力に応じて前記差動回路から出力される出力信号に基づく測定値を予め記憶手段に記憶されているデータと照合して前記原料ガスの濃度を導出することを特徴とする光学的ガス濃度測定方法。
- [請求項2] 前記第一の信号と前記第二の信号が電圧信号である請求項1に記載の光学的ガス濃度測定方法
- [請求項3] 前記第一の差動回路入力信号と前記第二の差動回路入力信号が電圧信号である請求項1に記載の光学的ガス濃度測定方法
- [請求項4] ガス流路を備えた光学的ガス濃度測定手段が所定位置に配設されているガス供給ラインから原料ガスを処理チャンバー内に導入して化学処理若しくは物理処理を実施する際に、前記ガス流路中の前記原料ガスに、該原料ガスに対しての光吸収率が異なる第一の波長の光と、第二の波長の光とを前記原料ガスにそれぞれタイムシェアリング法で照射し、各波長の光の該照射によって前記原料ガスを光学的に介してく

る前記各波長の光を共通の受光センサで受光し、

該受光に応じて前記受光センサから出力する前記第一の波長の光に関する第一の信号と第二の波長の光に関する第二の信号の差動信号を形成し、

該差動信号に基づいて前記前記被測定対象における化学成分の濃度を導出することを特徴とする光学的ガス濃度測定方法。

[請求項5] 第一の信号と第二の信号が電圧信号である請求項4に記載の光学的ガス濃度測定方法。

[請求項6] 前記差動信号が電圧信号である請求項5に記載の光学的ガス濃度測定方法。