

プロセスFTIRを用いた環境ガスモニタリングシステム

Instrumentation and Application of Environment Monitoring System Using Process Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

渡 正 博^{*2} 東 山 尚 光^{*1}

WATARI Masahiro

HIGASHIYAMA Hisamitsu

高い安定性を持ち連続分析が可能な「トランセプト干渉計」と光学スループットが高い「ホワイトガスセル」そして液体窒素冷却の必要が無い焦電検知機(DTGS)を組み合わせた環境ガスモニタリングシステム(EVM-FTIR: Environmental Monitoring Fourier Transform Infra-Red spectrophotometer)は、大気中のサブppmレベルの微量ガス成分が数分で測定可能である。システムにはマルチストリームに対応したサンプリングバルブ切り替え機能や、測定値を出力するアナログ出力機能を搭載しており、化学工場や半導体工場における同時多成分排出ガスのモニタリング装置としての応用が可能である。

The Environmental Monitoring FTIR system with which is integrated TRANSEPT interferometer, highly optical throughput WHITE gas cell and non-liquid N₂ cooled DTGS detector has been developed. The system can be applied to the continuous monitoring system for sub-ppm level concentration gasses in the air.

The system employs a valve-switching function for a multi-stream application and an analog-output function to communicate with the control system such as DCS system.

It is a usable system in chemical and semiconductor industries as the real-time environmental multiple-gas monitoring system.

1. はじめに

近年、地球環境を議論する機会が増えてきている。環境問題は「公害」という地域の問題としてとらえられていた時代から「地球環境」という全体的な問題として認識される時代になった。

企業においては、その生産活動により発生する廃液、排気の計測管理がよりいっそう重要な課題として与えられており、「ゼロ・エミッション」が今後の企業の一つのありかたとして方向付けされている。

ここでは、大気環境計測に注目し、化学プラントや半導体製造工程などで利用可能なFTIR法を用いた高感度ガス分析システムについて記す。(図1)

2. 測定原理

赤外分光法は試料に赤外光(一般的には波数4000~400cm⁻¹、波長2.5~25μm)を照射しその試料からの透過光を分光して試料の吸収スペクトルを得ることにより、試料の化学結合の情報を得る手法である。ただし赤外

光法では、入射した赤外光と等価の双極子を持つ結合が観測されるので、N₂、O₂、Cl₂のような同核二原子分子やAr、Ne等の希ガスのスペクトルは観測されない。

フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)では赤外光を「干



図1 環境ガス・モニタリングFTIR装置の概観

*1 IA環境機器事業部 営業部

*2 IA環境機器事業部 技術部

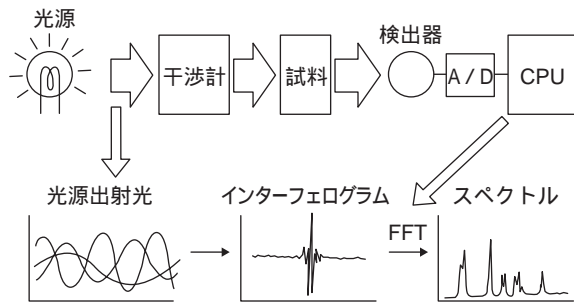


図2 FTIRの原理

「干渉計」に入射し、その出力である「インターフェログラム」を「フーリエ変換」という数学的操作によりコンピュータで分光する装置である(図2)。この手法をガスの定量分析法として用いる場合は、測定した全体のスペクトルから対象化合物に固有の化学結合の吸収強度を測定して、下記に示す「ベール(Beer)の法則」からその試料濃度を求めることになる。

<Beerの法則>

$$A = n\ell C$$

A: 吸収強度, n: モル吸光係数,
 ℓ : 試料光路長, C: 試料の濃度(分圧)

FTIRには、原理的に「高感度」「高速」「高精度」「高分解能」の特長があり⁽¹⁾⁽²⁾、本システムはその特長を生かしたものとなっている。

3. 環境ガス・モニタリングFTIR装置(EVM-FTIR)の実際

FTIRは、「干渉計部」、「試料部(ガスセル)」、「データ処理部」から構成されており、以下に本システムの各部の特長を示す。

3.1 干渉計

システムの心臓部となる干渉計にはプロセスモニタリング用として世界中で最も実績の多いトランセプト型を搭載している。⁽³⁾⁽⁴⁾(図3)

このトランセプト干渉計では、半透鏡に一对の「光学くさび」を使用し、半透鏡により二分された光を再び半透鏡にもどすための鏡に「コーナーキューブ鏡」を用いた干渉計である。二分された光路間に差をつくるため、臭化カリウム(KBr)できた光学くさびの一方が半透鏡に沿って移動する。これにより、光路中の光学くさびの厚みが変化することで、光学くさびと空気の屈折率の違いにより光路差が生まれるしくみになっている。

この方式は光学くさびの移動量に対して光路長の変化を1桁程度小さくできるため、従来型の鏡を走査するマイケルソン型に比べ数百倍の安定性を持っている。尚、

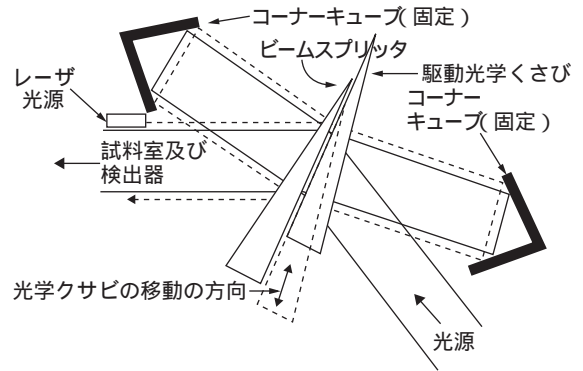


図3 トランセプト干渉計の光学系

測定可能波数域は7,000~400cm⁻¹で、最高測定分解能は2cm⁻¹である。

3.2 ガスセル

サンプルである大気あるいはそれに類するものを捕集するためのセルには「ホワイト・セル」を使用している。⁽⁵⁾(図4)

このセルは、3枚の鏡で構成される多重反射型のセルで、光路長は数メートルから数十メートルの物が用意されており、測定対象物や測定濃度により選択が可能である。また、セルの光学系スルーブットは十分に確保されており液体窒素冷却の必要が無い常温で使用可能な焦電検知器(DTGS)が使用できるのも特長である。セルポディーはパイレックスガラス製が標準であるが、ステンレス製でも対応可能である。

3.3 データ処理システム

データ処理用のコンピュータは、光学系コントロールコンピュータとLANで結ばれており遠隔からの装置のコ

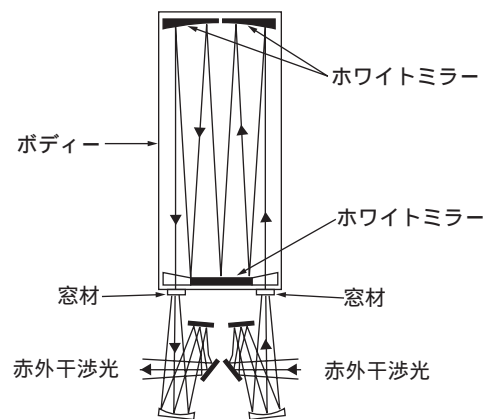


図4 ホワイト・ガスセルの光学系

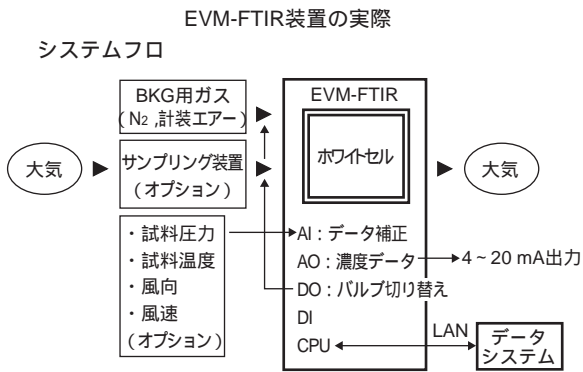


図5 環境ガス・モニタリングFTIRのシステムフロー

ントロールと、データの取り込みが可能である。

ソフトウェアは、測定 定量 出力(表示)の手順で自動的にデータが得られるようになっており、スペクトルデータとして取り込まれたデータは、予め作成された検量線により濃度値が計算されCRT画面上にトレンドデータとして表示される。

検量線の作成においては、

- ・必要とされる標準データが少なくてもよい。
- ・各成分単独スペクトルを標準データとして使用できる。
- ・ピークがオーバーラップする場合でも処理が可能。
- ・同時に多成分の定量が可能。

等の理由から、K - マトリクス法 (CLS法: Classical Least Squaresとも言う) が一般的に使用される。(6)(7)

光学系のハウジングの中には、サンプルの流路切り替えバルブや、バックグラウンド用窒素ガスボンベや、標準ガスボンベとの接続用のバルブが配置されており、これらもデータ処理用コンピュータ内に組み込まれたシー

ケンスにより遠隔からコントロールされる。

また、ガス分析時の留意点として測定時の温度、圧力の補正があるが、これらのデータを取り込むためのアナログ入力や、測定された濃度値を外部へ送るためのアナログ出力機能も搭載されている。(図5)

4. 応用例

4.1 大気中の微量有機溶媒の定量

化学工業においては、有機溶媒は必要不可欠のものであり、多くの種類の化合物が大量に生産され消費されている。溶媒の生産工程や、溶媒を用いた製造プロセスにおいては、「大気環境保全」、「作業者の安全・健康確保」の面からこれらの化合物の大気拡散を極限まで最小限に抑えることが要求される。FTIR法では、ほとんどの炭化水素化合物の測定ができ、この分野への応用が可能である。

大量に使用されている溶媒として、トルエンとエタノールを例にとり図6、図7に標準スペクトルとそのスペクトルで作成した検量線を示す。両スペクトルともセル光路長10 m、測定分解能 2 cm⁻¹、測定時間 2 分で測定したもので、いずれも高精度での測定が期待できる。

4.2 半導体製造工程におけるPFQ (Perfluorocompounds) の測定

PFQガスは、人体に対して安全でしかも大気中で安定であることから、半導体製造工程におけるプラズマエッチングやCVD装置のクリーニング用に多量に用いられている。しかしその温暖化係数の大きさと大気中における寿命の長さから、1997年12月に京都で行われた「気候変動枠組条約第3回締約国際会議」で採択された「京都議定書」により、二酸化炭素などと共に温室効果ガスとして排出量を削減するべき対象ガスに指定され、その後、2010年の自主規制枠が数値で掲げられている。つまり、半導体

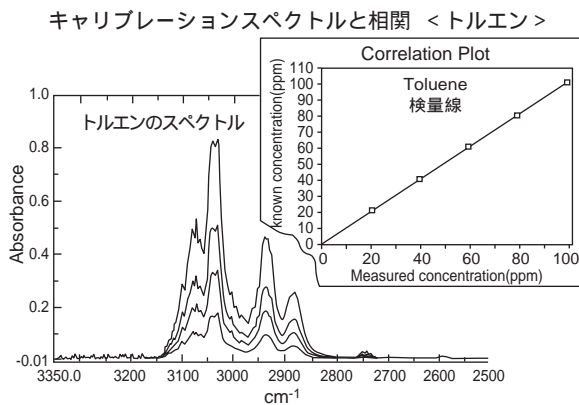


図6 トルエンペーパーの赤外スペクトルと検量線

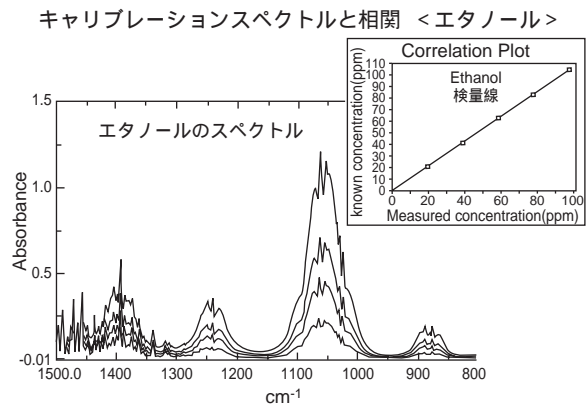


図7 エタノールペーパーの赤外スペクトルと検量線

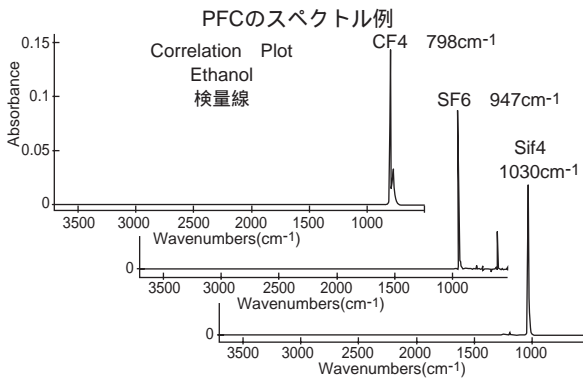
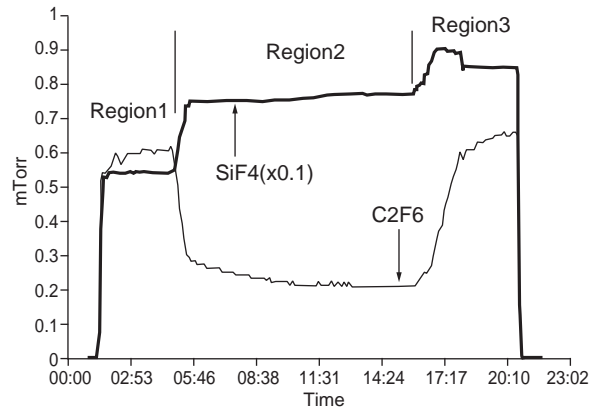


図8 PFCガスの赤外スペクトル



Region1: フォトレジストのクリーニング過程
Region2: 酸化膜のクリーニング過程
Region3: シリコンウェハーのエッチング過程

製造工場においては、使用したPFCガスを分解して大気放出するなどのシステマ的対応が要求されており、放出ガス中のPFC濃度のモニタリングも必要となってきた。

FTIRを用いてプラズマエッチング中のPFC濃度を測定する技術は既に確立されており、実際に利用されている。⁽⁸⁾図8に代表的PFCガスの標準スペクトルを示す。また、図9にFTIR法によるCF4プラズマエッチングプロセス中のPFCガスの濃度(分圧)のリアルタイムモニタリングの例を示す。この図では、Region 1がフォトレジストのクリーニング過程、Region 2が酸化膜のクリーニング過程、Region 3がシリコンウェハーのエッチング過程を示している。この技術はそのまま、半導体プロセスから排出されるPFCガス濃度がFTIR法により測定が可能であることを示している。Reagen等の提唱で、現在米国内に於ける排出PFCガスの準標準的測定法として多くの半導体製造メーカーで採用されている。⁽⁹⁾

5. おわりに

大気環境計測では、これまで化合物群として計測されていたものが、今日では化合物個々の計測が要求されてきている。たとえば、「全炭化水素化合物(HC)の濃度」という表現から「ベンゼン」「ジクロロメタン」それぞれの濃度等というようにである。

また、計測そのものが目的ではなく「モニタリングして制御(フィードバック)する」しくみが要求されている時代でもあり、装置には「リアルタイム性」「信頼性」「耐久性」が必要である。

ここに紹介した「環境ガス・モニタリング・FTIR」は

- ・リアルタイムモニタリング
- ・パーマナントキャリブレーション
- ・同時多成分定量
- ・高再現性

図9 半導体製造工程におけるPFCガスのモニタリング例

等の特長を持っており、従来より利用されているガスモニタリング装置では対応が難しかった「個々の化合物濃度測定」というアプリケーションに対して従来法を補間するかたちで導入されて行くことが期待される。

参考文献

- (1) 田隅三生, "FTIRの基礎と実際", 東京化学同人, 1986
- (2) Peter R.Griffiths, James A.de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry", John Wiley & Sons, 1986
- (3) W.M.Doyle, B.C.McIntosh, W.L.Clarke, "Refractive Scanned Interferometer for Fourier Transform Infrared Spectroscopy, "Applied Spectroscopy, vol. 34, no. 5, 1980
- (4) W.M.Doyle, B.C.McIntosh, "Performance Characteristics of Refractively Scanned Michelson Interferometer", OPIE, 1981
- (5) J.U.White, "Long Optical Paths of Large Aperture", J. Opt. Soc. Ame., 32,285, 1942
- (6) D.M.Haaland, R.G.Easterling, "Application of New Least-Squares Methods for Quantitative Infrared Analysis of Multi-component Samples", Applied Spectroscopy, 36,665-8, 1982
- (7) Gregoly, L.McClure, "Computer-Assisted Quantitative Infrared Spectroscopy" ASTM special Publication 934 (ASTM), 1987
- (8) Matt Richter, Martin L.Spartz, Peter R. Solomon, Peter A.Rosenthal, "Using IR absorption Spectrometry to Monitor Gases for Process Control", SENSORS, May, 1999
- (9) William Reagen, "Protocol for FTIR Measurements of Fluorinated Compounds in Semiconductor Process Tool Exhaust", SEMATECH, 1997