

(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  
2020年4月30日(30.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/085236 A1

(51) 国際特許分類:  
G01N 21/31 (2006.01) G01N 21/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/041107

(22) 国際出願日: 2019年10月18日(18.10.2019)

(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 2018-201838 2018年10月26日(26.10.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社フジキン (FUJIKIN INCORPORATED) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 永瀬 正明 (NAGASE Masaaki); 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社フジキン内 Osaka (JP). 石井 秀和 (ISHII Hidekazu); 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社フジキン内 Osaka (JP). 西野 功二 (NISHINO

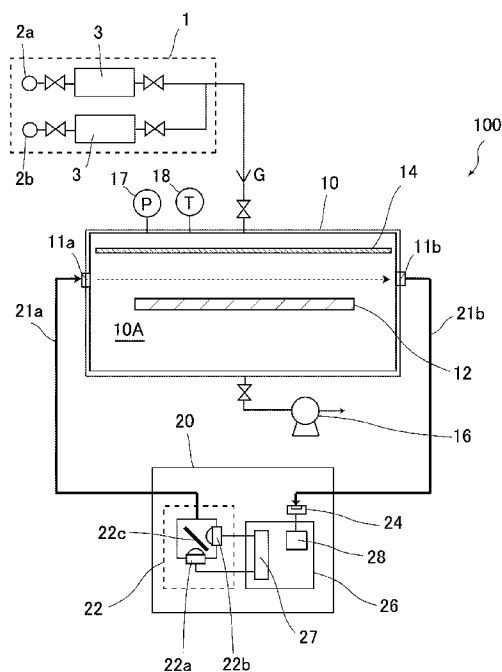
Kouji); 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社フジキン内 Osaka (JP). 池田 信一 (IKEDA Nobukazu); 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社フジキン内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 谷田 龍一 (TANIDA Ryuichi); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5番7号 東亜ビル Osaka (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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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,

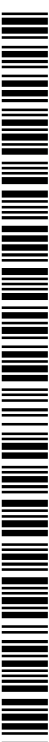
(54) Title: CONCENTRATION MEASUREMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 濃度測定装置



(57) Abstract: This concentration measurement device 100 is provided with a light source 22 for emitting light so as to enter a measurement space 10A, a light detector 24 for receiving light that exits the measurement space, and a computation control circuit 26 for computing the concentration of a fluid being measured on the basis of an output from the light detector, the light source including a first light-emitting element 22a that emits light having a first wavelength and a second light-emitting element 22b that emits light having a second wavelength, and the concentration measurement device being configured so that the concentration is computed using the light having the first wavelength or the light having the second wavelength on the basis of the pressure or temperature of the fluid being measured.

(57) 要約: 濃度測定装置100は、測定空間10Aに入射させる光を発する光源22と、測定空間から出射した光を受け取る光検出器24と、光検出器の出力に基づいて測定流体の濃度を演算する演算制御回路26とを備え、光源は、第1の波長の光を発生する第1の発光素子22aと、第2の波長の光を発生する第2の発光素子22bとを含み、測定流体の圧力または温度に基づいて、第1の波長の光または第2の波長の光のいずれかを用いて濃度を演算するように構成されている。



WO 2020/085236 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, 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))

## 明 細 書

**発明の名称 : 濃度測定装置**

### 技術分野

[0001] 本発明は、濃度測定装置に関し、特に、測定流体が流入する測定空間を透過した光の吸光度に基づいて、測定流体の濃度を測定するように構成された濃度測定装置に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、例えば半導体製造装置に供給される有機金属（MO）等の液体材料や固体材料から形成された原料ガスの濃度を測定する濃度測定装置等が知られている。この種の濃度測定装置は、測定流体が流れる測定セルに、光入射窓を介して光源から所定波長の光を入射させ、測定セル内を通過した透過光を受光素子で受光することによって吸光度を測定するように構成されている。測定された吸光度からは、ランベルト・ベールの法則に従って測定流体の濃度を求めることができる（例えば、特許文献1または2）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-219294号公報  
特許文献2：国際公開第2018/021311号  
特許文献3：特開2004-138425号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 吸光度に基づいて測定流体中に含まれる所定流体の濃度を測定するためには、所定流体による吸光が比較的大きく生じる波長域の光を入射させることが求められる。吸光されにくい波長の光を用いた場合、所定流体の濃度の違いが吸光度に反映されにくく、濃度検出の精度は著しく低下する。

[0005] しかしながら、本発明者の実験によれば、吸光度が大きすぎる波長の光を用いたときも、濃度測定が困難になる場合があることがわかった。このため

、測定流体に適合する適切な波長の光を用いて濃度測定を適切に行うという課題があった。

[0006] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、種々の測定流体に対して、吸光度に基づいて適切に濃度測定を行うことができる濃度測定装置を提供することをその主たる目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明の実施形態による濃度測定装置は、測定流体が流入する測定空間と、前記測定空間に入射させる光を発する光源と、前記測定空間から出射した光を受け取る光検出器と、前記光検出器の出力に基づいて前記測定流体の濃度を演算する演算制御回路とを備え、前記演算制御回路は、前記光検出器の信号に基づいて、ランベルト・ベールの法則を利用して流体濃度を求めるように構成されている濃度測定装置であって、前記光源は、第1の波長の光を発生する第1の発光素子と、前記第1の波長とは異なる第2の波長の光を発生する第2の発光素子とを含み、前記測定流体の圧力または温度に基づいて、前記第1の波長の光または前記第2の波長の光のいずれかを用いて濃度を演算するように構成されている。

[0008] ある実施形態において、上記の濃度測定装置は、前記測定空間における流体温度を測定する温度センサをさらに備え、前記温度センサの出力に基づいて前記濃度を補正するように構成されている。

[0009] ある実施形態において、上記の濃度測定装置は、前記測定空間における流体圧力を測定する圧力センサをさらに備え、前記圧力センサの出力に基づいて前記濃度を補正するように構成されている。

### 発明の効果

[0010] 本発明の実施形態によれば、測定流体の状態に応じて適切に濃度測定を実行することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態による濃度測定装置の全体構成を示す模式図である。  
[図2]NO<sub>2</sub>の濃度による吸光スペクトルの違いを示すグラフである。

[図3]  $\text{NO}_2$ の吸光度測定の結果を示すグラフである。

[図4]  $\text{TiCl}_4$ の温度による吸光スペクトルの違いを示すグラフである。

[図5]  $\text{TiCl}_4$ の吸光度測定の結果を示すグラフである。

[図6]本発明の他の実施形態によるインライン式の濃度測定装置を示す模式図である。

[図7]本発明のさらに他の実施形態によるインライン式の濃度測定装置を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0013] 図1は、本実施形態の濃度測定装置100の構成例を示す図である。濃度測定装置100は、半導体製造装置（例えばプラズマCVD装置）のチャンバ10の内部（測定空間10A）に流入した流体の濃度を測定するように構成されている。

[0014] チャンバ10の内部には、半導体デバイス用のウェハを載置するためのサセプタ12と、サセプタ12の上方（ガス導入管側）に配置されたシャワープレート14とが設けられている。シャワープレート14とサセプタ12とは、所定の間隙を開けて平行に配置されている。また、シャワープレート14には、流体が通過する多数の孔が形成されており、チャンバ10に導入されたガスは、シャワープレート14によって拡散されて、ウェハ上により均一に供給される。また、サセプタ12の下方において、チャンバ10には排気管および真空ポンプ16が設けられており、チャンバ10内の余剰ガスは排気される。真空ポンプ16は、チャンバ10内を真空引きするためにも用いられる。

[0015] また、チャンバ10には、圧力センサ17および温度センサ18が取り付けられており、チャンバ10内の流体の圧力および温度を測定することができる。

[0016] チャンバ10にガスを供給するためのガス供給部1は、本実施形態では、

NO<sub>2</sub>ガスソース2 aと、N<sub>2</sub>ガスソース2 bとを含んでおり、それぞれのガスラインが途中で合流し、NO<sub>2</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスとの混合ガスGがチャンバ10に供給されるように構成されている。また、各ガスラインには流量制御装置3が設けられており、各ガスの流量を調整することによって所望の混合比（またはNO<sub>2</sub>濃度）の混合ガスGを供給することができる。NO<sub>2</sub>ガスの流量は例えば3.7 s c c mに設定され、N<sub>2</sub>ガスの流量は例えば100 s c c mに設定される。流量制御装置3としては、例えば、特許文献3に記載の公知の圧力式流量制御装置を用いることができる。圧力式流量制御装置は、絞り部と制御弁とを有しており、絞り部の上流側圧力に基づいて制御弁の開度を調整することによって流量を制御するように構成されている。

[0017] 濃度測定装置100は、チャンバ10内の測定空間10Aに流入した混合ガス中のNO<sub>2</sub>濃度を、吸光度に基づいて測定するように構成されている。このために、濃度測定装置100は、チャンバ10の一方の側部からチャンバ10内に光を入射させるための入射側光ファイバ21aと、チャンバ10の他方の側部から出射した光を導光するための出射側光ファイバ21bと、入射側光ファイバ21aおよび出射側光ファイバ21bに接続された濃度測定ユニット20とを備えている。濃度測定ユニット20は、使用している部品や基板等の耐熱温度の関係もあり、チャンバ10から離れた場所に配置され、チャンバ10内が高温になったときにも、温度の影響によって破損・誤動作が生じないようにしている。

[0018] なお、本明細書において、光とは、可視光線のみならず、少なくとも赤外線、紫外線を含み、任意の波長の電磁波を含み得る。また、透光性とは、測定空間10Aに入射させる前記の光に対する内部透過率が濃度測定を行い得る程度に十分に高いことを意味する。

[0019] 入射側光ファイバ21aは、チャンバ10の一方の側に接続され、チャンバ10の側壁に設けられた透光性の入射側窓部11aを介して、濃度測定ユニット20からの入射光を測定空間10Aに入射させる。また、出射側光ファイバ21bは、チャンバ10の他方の側に接続され、チャンバ10の側壁

に設けられた透光性の出射側窓部 11 b を介して、測定空間 10 A からの検出光を受け取り、濃度測定ユニット 20 に導光する。

[0020] 入射側窓部 11 a と出射側窓部 11 b とは、シャワープレート 14 とサセプタ 12 との間を光が通過するように、測定空間 10 A を挟んで対向するように配置されている。また、濃度測定装置 100 は、入射側光ファイバ 21 a に接続された入射側窓部 11 a の近傍のコリメータと、出射側光ファイバ 21 b に接続された出射側窓部 11 b の近傍のコリメータとを有し、測定空間 10 A を平行光が通過するように構成されている。入射側窓部 11 a と出射側窓部 11 b との距離、すなわち、測定空間 10 A を通過する光の光路長は、例えば、200 mm ~ 300 mm に設定される。

[0021] 上記のように光ファイバ 21 a、21 b によってチャンバ 10 と接続された濃度測定ユニット 20 は、測定空間 10 A に入射させる光を発生する光源 22 と、測定空間 10 A から出射した光の強度を測定する光検出器 24 と、光源 22 および光検出器 24 に接続された演算制御回路 26 とを有している。光検出器 24 を構成する受光素子としては、例えばフォトダイオードやフォトトランジスタが好適に用いられる。

[0022] 光源 22 は、それぞれ異なる波長の光を発する第 1 発光素子 22 a と第 2 発光素子 22 b とを備えており、本実施形態では、第 1 および第 2 発光素子は LED である。第 1 発光素子 22 a および第 2 発光素子 22 b は、ハーフミラー 22 c に向けて光を出射するように取り付けられており、いずれの発光素子 22 a、22 b からの光も、入射側光ファイバ 21 a を介して測定空間 10 A 内に入射させることができる。

[0023] また、光源 22 は、第 1 発光素子 22 a および第 2 発光素子 22 b から、2 つの波長の光をパルス状に交互に出力するように構成されていても良いし、2 波長の光を同時に出力するように構成されていてもよい。2 波長の光を同時に出力する場合、WDM（波長分割多重方式）の合波器により 2 波長の光を合成するとともに、第 1 発光素子 22 a および第 2 発光素子 22 b には、発振回路を用いて異なる周波数の駆動電流が流される。このように異なる

周波数で各発光素子を駆動することにより、後に、周波数解析（例えば、高速フーリエ変換やウェーブレット変換）を行って、光検出器 24 が検出した検出信号から、各波長成分に対応した光の強度ひいては吸光度を測定することができる。また、光源 22 は、測定流体の濃度が特定の濃度になった時点で第 1 発光素子 22 a および第 2 発光素子 22 b のいずれを発光させるかを切り替えるように構成されていてもよい。

[0024] 演算制御回路 26 は、光源 22 に接続された光源制御部 27 と、光検出器 24 に接続された濃度演算部 28 とを有している。光源制御部 27 は、上記の第 1 発光素子 22 a と第 2 発光素子 22 b との発光を制御することができる。また、濃度演算部 28 は、光検出器 24 の検出信号に基づいて測定流体の濃度を演算することができる。

[0025] 演算制御回路 26 は、例えば、回路基板上に設けられたプロセッサやメモリなどによって構成され、入力信号に基づいて所定の演算を実行するコンピュータプログラムを含み、ハードウェアとソフトウェアとの組み合わせによって実現され得る。

[0026] 以上のように構成された濃度測定装置 100 において、演算制御回路 26 の濃度演算部 28 は、光検出器 24 からの検出信号に基づいて波長  $\lambda$  における吸光度  $A_\lambda$  ( $-\log_{10}(I/I_0)$ ) を求めることができ、また、以下の式 (1) に示すランベルト・ベールの法則に基づいて、ガス濃度  $C$  を算出することができる。

$$A_\lambda = -\log_{10}(I/I_0) = \alpha L C \quad \dots (1)$$

[0027] 上記の式 (1) において、 $I_0$  は測定空間に入射する入射光の強度、 $I$  は測定空間を通過した光の強度、 $\alpha$  はモル吸光係数 ( $\text{m}^2/\text{mol}$ )、 $L$  は測定空間内の光路長 ( $\text{m}$ )、 $C$  は濃度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) である。モル吸光係数  $\alpha$  は物質によって決まる係数である。

[0028] なお、上記式における入射光強度  $I_0$  は、測定空間 10 A に吸光性のガスが存在しないとき（例えば、吸光性を有しないパージガスが充満しているときや、真空に引かれているとき）に光検出器 24 によって検出された光の強度



であってよい。

- [0029] 以下、濃度測定に用いる光源 22 の詳細について説明する。上述したように、光源 22 は、第 1 発光素子 22 a と、第 2 発光素子 22 b とを備えている。本実施形態では、第 1 発光素子 22 a が発する光の波長は 405 nm であり、第 2 発光素子 22 b が発する光の波長は 525 nm である。そして、光源 22 を制御する光源制御部 27 は、第 1 発光素子 22 a または第 2 発光素子 22 b のいずれかを発光させ、405 nm または 525 nm のいずれかの波長の光を測定空間 10 A に入射させることができるように構成されている。いずれの波長の光を用いるかは、例えば、測定対象のガスの濃度域によって適宜選択される。
- [0030] 図 2 は、入射光波長と透過率 ( $I/I_0$ ) との関係（以下、透過率特性と呼ぶことがある）を示すグラフであり、 $N_2$  ガス中の  $NO_2$  濃度による透過率特性の違いを示している。グラフには、 $NO_2$  濃度が、0.74%、2.22%、3.70%、7.39%、14.8% のそれぞれの場合 A1～A5 について、透過率特性が示されている。なお、透過率の値が 1 である場合、測定空間中においてガスによる吸光は生じておらず吸光度が 0 であり、一方、透過率の値が 0 である場合、測定空間中においてガスが完全に吸光され、吸光度による濃度の測定が不可能である。また、本グラフは、測定空間内のガス圧力が 200 Torr の時のグラフである。
- [0031] 図 2 から、 $NO_2$  の吸光のピーク波長は 405 nm 近傍であり、405 nm の波長の光に対しては、0.74%～14.8% の濃度範囲において、濃度に対応して透過率が十分に異なることが分かる。このため、 $NO_2$  の濃度が低濃度域（例えば 0～20%、特には 0～15%）のときには、405 nm の波長の光を用いて、ランベルト・ベールの法則に従って、吸光度から濃度の測定を適切に行えることがわかる。
- [0032] しかしながら、濃度 14.8% のグラフ A5 からわかるように、濃度が比較的大きくなると、透過率 ( $I/I_0$ ) は小さいものとなり、より高濃度域では、濃度の差が透過率または吸光度に反映されにくくなることが推察できる

。したがって、高濃度域では濃度測定の精度が著しく低下し得る。また、特に濃度が大きい領域では、透過率が略0の一定の値となって濃度測定が適切に行えない可能性が生じる。したがって、より高濃度域の測定を行うときには、吸収係数が高い波長（405 nm）からずらした、より吸光されにくい、すなわち吸収係数が低い波長（525 nm）の光を用いた方が、濃度測定の精度を向上させることができる。

[0033] このため、本実施形態では、NO<sub>2</sub>の濃度測定において、低濃度域のときには、第1発光素子が発する380 nm以上430 nm以下の波長の光を用いて濃度測定を行い、高濃度域のときには第2発光素子が発する500 nm以上550 nmの波長の光を用いて濃度測定を行うようにしている。これによって、適切に濃度測定を行える範囲を広げることが可能になる。

[0034] また、図3（a）および（b）は、NO<sub>2</sub>濃度100%のときの、チャンバ内圧力と透過率（ $I/I_0$ ）との関係、および、チャンバ内圧力と吸光度（ $-\ln(I/I_0)$ ）との関係を示すグラフであり、それぞれのグラフにおいて入射光の波長が405 nmの場合と525 nmの場合とを示している。

[0035] 図3（a）からわかるように、吸収係数が高い405 nmの波長の光を用いた場合、第1の圧力域（例えば0～6 Torr）において、透過率の検出が精度よく行えるので、濃度測定が好適に行える。ただし、第2の圧力域（例えば6 Torr以上）では、透過率の検出精度が低下し、圧力がより高いほど検出精度が低下することがわかる。なお、図3（b）では、第2の圧力域のときにも波長405 nmの光を用いて吸光度が求められ得ることが示されているが、実際には、高圧力のときには透過率がほとんど0になるため、正確に吸光度を求めることは困難である。

[0036] 一方、吸収係数がより低い525 nmの波長の光を用いた場合、第1の圧力域では透過率が高すぎる（すなわち、100%濃度でも吸光度が小さすぎる）ので、濃度測定を精度よく行いにくい。ただし、第2の圧力域では、透過率の検出精度が良好であるので、濃度検出も適切に行うことができる。

[0037] 以上の結果から、測定対象が高濃度域でガス圧力が比較的高いときの濃度

測定には、525 nmの波長の光を用いることが好適であることがわかる。また、低濃度域、あるいは、高濃度域であってもガス圧力が比較的低いときには、405 nmの波長の光を用いることが好適であることがわかる。

[0038] なお、実際に測定できるチャンバ内圧力は、測定対象のガス成分（吸光ガス）およびキャリアガスを含む混合ガスの全圧 $P_t$ を示しており、測定対象のガスの分圧を $P_m$ とし、その濃度を $C_m$ とすると、 $P_m = P_t \cdot C_m$ と表すことができる。また、理想気体の状態方程式およびランベルト・ベールの式から $\ln(I_0/I) = \alpha_m \cdot L \cdot P_m / RT$ （ただし、 $\alpha_m$ は、吸光ガスの吸光係数、 $R$ は吸光ガスの気体定数、 $T$ はガス温度）を導くことができる。さらに、上記の式から分圧 $P_m$ を消去するように式変形を行うと、 $C_m = \ln(I_0/I) \cdot (R \cdot T) / (\alpha_m \cdot L \cdot P_t)$ となり、すなわち、濃度 $C_m$ は、全圧 $P_t$ および温度 $T$ に依存することがわかる。

[0039] したがって、圧力センサ17および温度センサ18を用いて測定したチャンバ内圧力（全圧） $P_t$ およびガス温度 $T$ に基づいて補正を行うことによって、より正確に吸光ガスの濃度 $C_m$ を求めることができる。なお、吸光ガスの吸光係数 $\alpha_m$ は、出荷時等に、規定濃度の吸光ガスを供給するとともに吸光度を測定することによって予め求めておくことができ、吸光係数 $\alpha_m$ をメモリに格納しておくことにより、濃度測定の際にはメモリから読み出して用いることができる。

[0040] 次に、TiCl<sub>4</sub>の濃度測定を行う場合について説明する。図4は、TiCl<sub>4</sub>の濃度が100%の場合における、各温度（20℃、10℃、5℃、0℃、-5℃、-10℃、-20℃、-25℃、-30℃）での透過率特性を示すグラフT1～T9である。グラフT1～T9からわかるように、TiCl<sub>4</sub>は、230 nmおよび285 nmの近傍に吸光ピーク波長を有している。また、-30℃～20℃の温度では、温度が高いほど吸光の程度が大きくなることがわかる。特に、グラフT1～T6に示されるように、-10℃以上の温度では、280 nmの光を用いると透過率が0となり、100%近辺の高濃度域では濃度測定が困難になることがわかる。

- [0041] このため、ガス温度に応じて異なる波長の光を用いて濃度測定を行うことが考えられる。例えば、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下のTiCl<sub>4</sub>ガスの濃度を測定するときには、吸光係数が高い280nm以上300nm未満の波長の光を用いて濃度測定を行い、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上のTiCl<sub>4</sub>ガスの濃度を測定するときには、吸光係数がより低い300nm以上340nm未満の波長の光を用いて濃度測定を行うことが考えられる。
- [0042] 図5は、TiCl<sub>4</sub>濃度100%のときの、チャンバ内圧力と透過率( $I/I_0$ )との関係を示すグラフであり、入射光の波長が、280nm、310nm、325nm、340nmのそれぞれのときのグラフが示されている。
- [0043] 図5からわかるように、吸光係数が高い280~310nmの波長の光を用いた場合、第1の圧力域(例えば0~5 Torr)において、透過率の検出が精度よく行えるので、濃度測定が好適に行える。ただし、第2の圧力域(5 Torr以上)では、透過率の検出精度が低下し、圧力がより高いほど検出精度が低下することがわかる。一方、吸光係数がより低い325~340nmの波長の光を用いた場合、第1の圧力域では透過率の変化が小さく、濃度測定を行いにくいですが、第2の圧力域では、透過率の検出精度が良好であるので、濃度検出を適切に行うことができる。
- [0044] 以上の結果から、低温でガス圧力が比較的大きいときの濃度測定には、325~340nmの波長の光を用いることが好適であることがわかる。また、高温、あるいは、低温であっても、ガス圧力が比較的低いときには、280~310nmの波長の光を用いることが好適であることがわかる。
- [0045] 以上、本発明の実施形態を説明したが、種々の改変が可能である。例えば、上記には第1発光素子および第2発光素子を用いて、2つの波長の入射光を用いる態様を説明したが、3つ以上の発光素子を用いて、3つ以上の波長のいずれかの光によって濃度測定を行うようにしてもよい。例えば、NO<sub>2</sub>の濃度測定を行う場合、低濃度域、中濃度域、高濃度域のそれぞれで異なる波長の光を用いるようにしてもよい。
- [0046] また、上記には、半導体製造装置のチャンバ10の内部におけるガス濃度

を測定する濃度測定装置を説明したが、他の実施形態において、インライン式の濃度測定装置であってもよい。なお、インライン式の反射型濃度測定装置自体は、例えば、特許文献2（国際公開第2018/021311号）に開示されている。

[0047] 図6は、インライン式の反射型濃度測定装置200に用いられる反射型の測定セル30を示す。測定セル30は、測定流体である混合ガスGの流入口30a、流出口30b、および垂直方向に延びる流路30cを有し、半導体製造装置のガス供給ラインの途中に組み込まれて、供給ガスの濃度を測定することができる。本実施形態では、流路30cが、測定流体の測定空間となる。

[0048] 測定セル30には、流路30cに接する透光性の窓部（透光性プレート）31および入射光を反射させる反射部材32が設けられている。窓部31の近傍には、光ファイバ34に接続されたコリメータ33が取り付けられており、光ファイバ34を介して図示しない光源からの光を測定セル30に入射させるとともに、反射部材32からの反射光を受光して光検出器へと導光することができる。本実施形態においても、光源は、図1に示した濃度測定装置100と同様に、少なくとも2波長の光を出射できるように構成されている。

[0049] また、反射型濃度測定装置200は、測定セル30内を流れる測定流体の圧力および温度を検出するための圧力センサ17および温度センサ18を備えている。圧力センサ17および温度センサ18の出力は、センサケーブルを介して図示しない演算部に接続されている。なお、上記の光源、光検出器、演算部は、図1に示した濃度測定装置100と同様に、測定セル30から離れた位置に濃度測定ユニットとして設けられている。

[0050] また、図7は、測定セル30と濃度測定ユニット20とを、別個に設けた入射側光ファイバ34aと出射側光ファイバ34bとによって接続する、他の態様の二芯式の反射型濃度測定装置300を示す。反射型濃度測定装置300においても、光源として発光波長の異なる第1発光素子22aと第2発

光素子 2 2 b とが用いられており、入射光は入射側光ファイバ 3 4 a を介して窓部 3 1 を通り測定セル 3 0 内に入射される。また、反射部材 3 2 からの反射光は、窓部 3 1 を通り出射側光ファイバ 3 4 b を介して光検出器 2 4 に入力される。反射型濃度測定装置 3 0 0 のように別個の光ファイバ 3 4 a、3 4 b を用いることによって、迷光の影響を低減し得る。

[0051] 以上に説明したインライン式の反射型濃度測定装置 2 0 0、3 0 0 においても、光源に 2 波長以上の発光素子を設けて、測定セル（測定空間）の内部を流れるガス濃度やガス温度に基づいて発光波長を適切に選択することで、より広い濃度範囲にわたって精度の向上した濃度測定を行うことができる。

[0052] また、本発明の他の実施形態による濃度測定装置は、反射部材を用いることなく、測定セルの一端側から入射光を入射させ、測定セルの他端側から測定光を取り出すように構成された透過型のインライン式の濃度測定装置であってもよい。

### 産業上の利用可能性

[0053] 本発明の実施形態にかかる濃度測定装置は、種々の条件の測定流体の濃度を測定するために好適に用いられる。

### 符号の説明

- [0054]
- 1 ガス供給部
  - 2 a NO<sub>2</sub>ガスソース
  - 2 b N<sub>2</sub>ガスソース
  - 3 流量制御装置
  - 1 0 チャンバ
  - 1 0 A 測定空間
  - 1 2 サセプタ
  - 1 4 シャワープレート
  - 1 6 真空ポンプ
  - 1 7 圧力センサ
  - 1 8 温度センサ

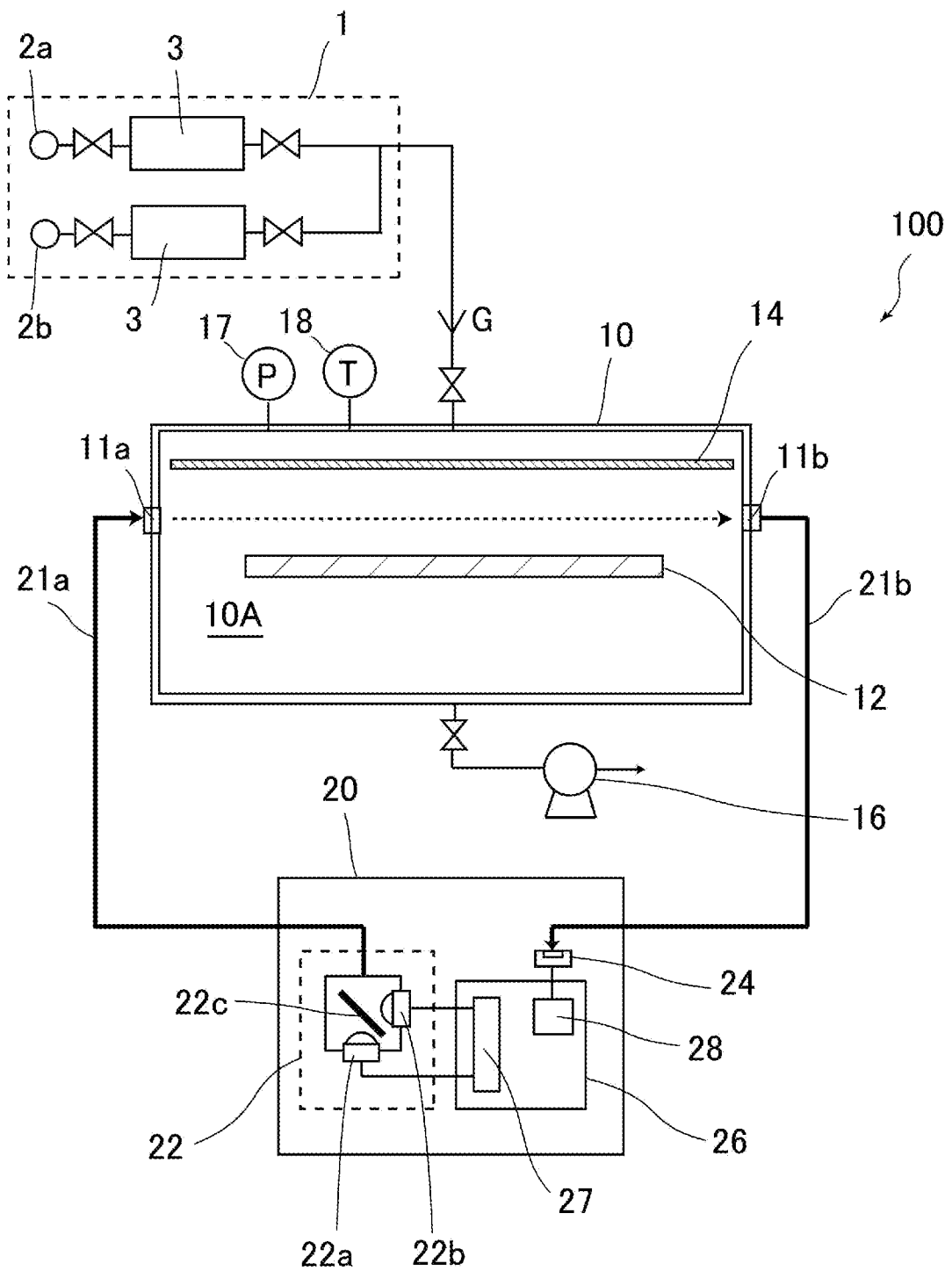
- 2 0 濃度測定ユニット
- 2 1 a 入射側光ファイバ
- 2 1 b 出射側光ファイバ
- 2 2 光源
- 2 2 a 第 1 発光素子
- 2 2 b 第 2 発光素子
- 2 4 光検出器
- 2 6 演算制御回路
- 2 7 光源制御部
- 2 8 濃度演算部
- 3 0 測定セル
- 3 1 窓部
- 3 2 反射部材

## 請求の範囲

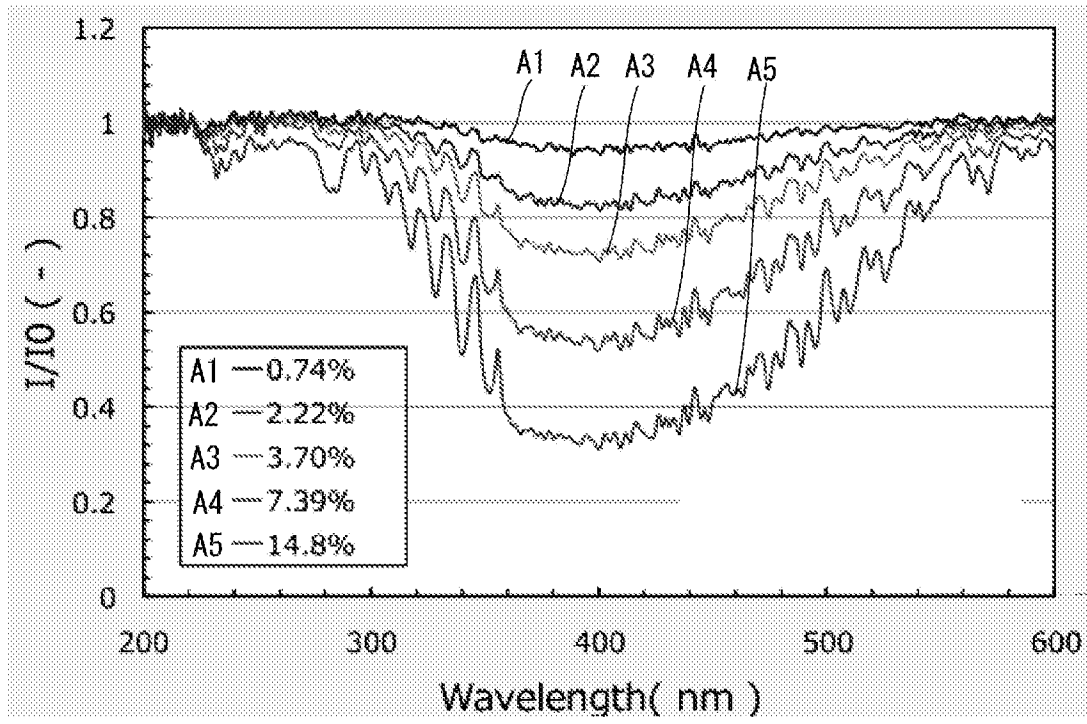
- [請求項1] 測定流体が流入する測定空間と、前記測定空間に入射させる光を発生する光源と、前記測定空間から出射した光を受け取る光検出器と、前記光検出器の出力に基づいて前記測定流体の濃度を演算により求める演算制御回路とを備え、前記演算制御回路は、前記光検出器の信号に基づいて、ランベルト・ベールの法則を利用して濃度を求めるように構成されている濃度測定装置であって、
- 前記光源は、第1の波長の光を発生する第1の発光素子と、前記第1の波長とは異なる第2の波長の光を発生する第2の発光素子とを含み、前記測定流体の圧力または温度に基づいて、前記第1の波長の光または前記第2の波長の光のいずれかを用いて濃度を測定するように構成されている、濃度測定装置。
- [請求項2] 前記測定空間における流体温度を測定する温度センサをさらに備え、前記温度センサの出力に基づいて前記濃度を補正するように構成されている、請求項1に記載の濃度測定装置。
- [請求項3] 前記測定空間における流体圧力を測定する圧力センサをさらに備え、前記圧力センサの出力に基づいて前記濃度を補正するように構成されている、請求項1または2に記載の濃度測定装置。



[図1]

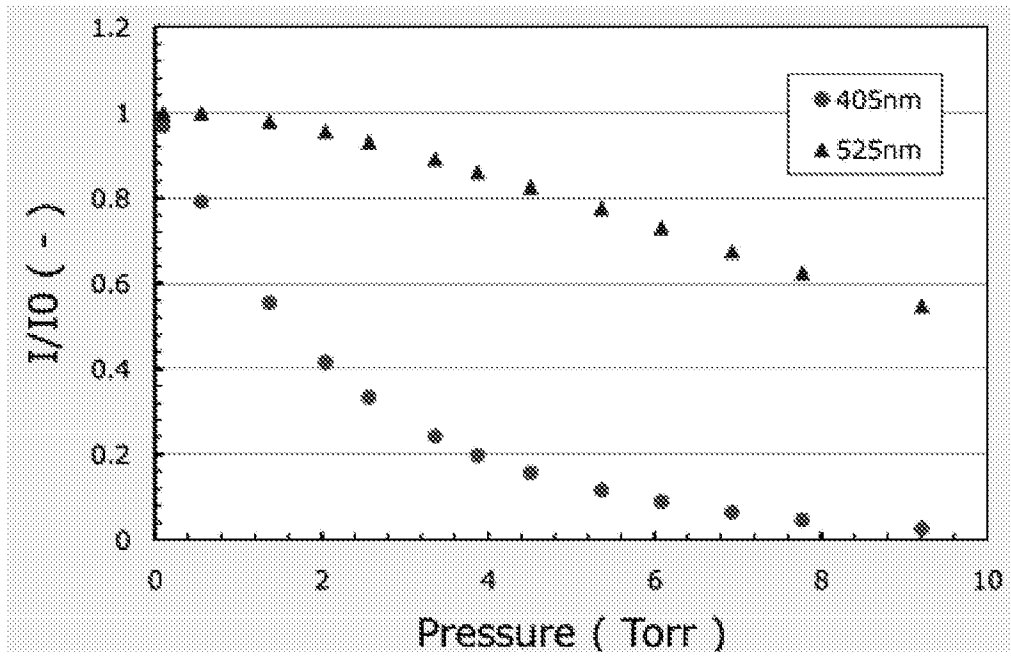


[図2]

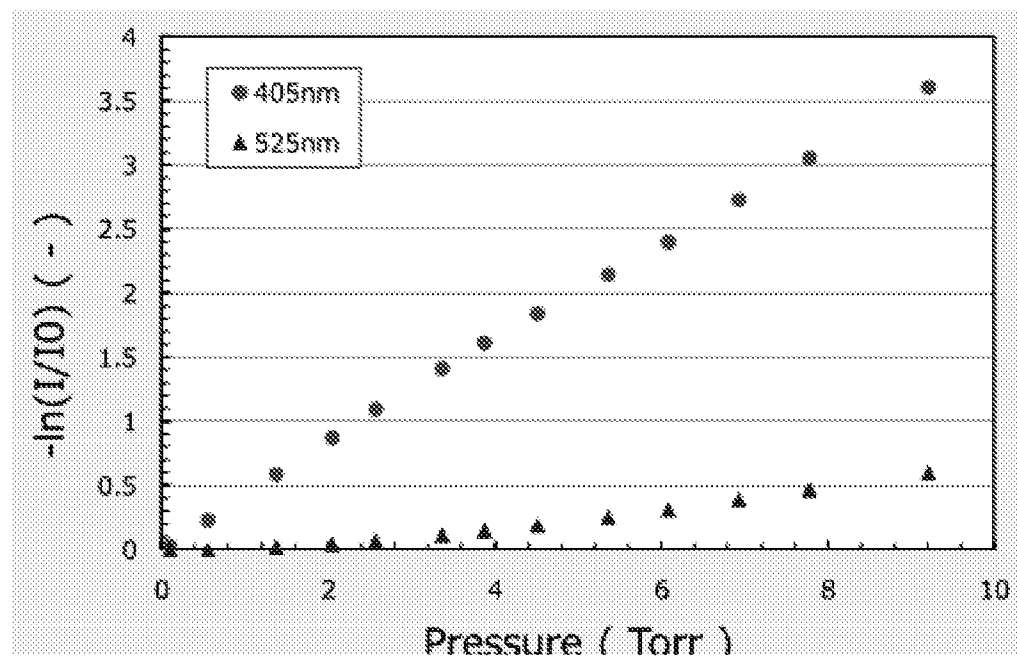


[図3]

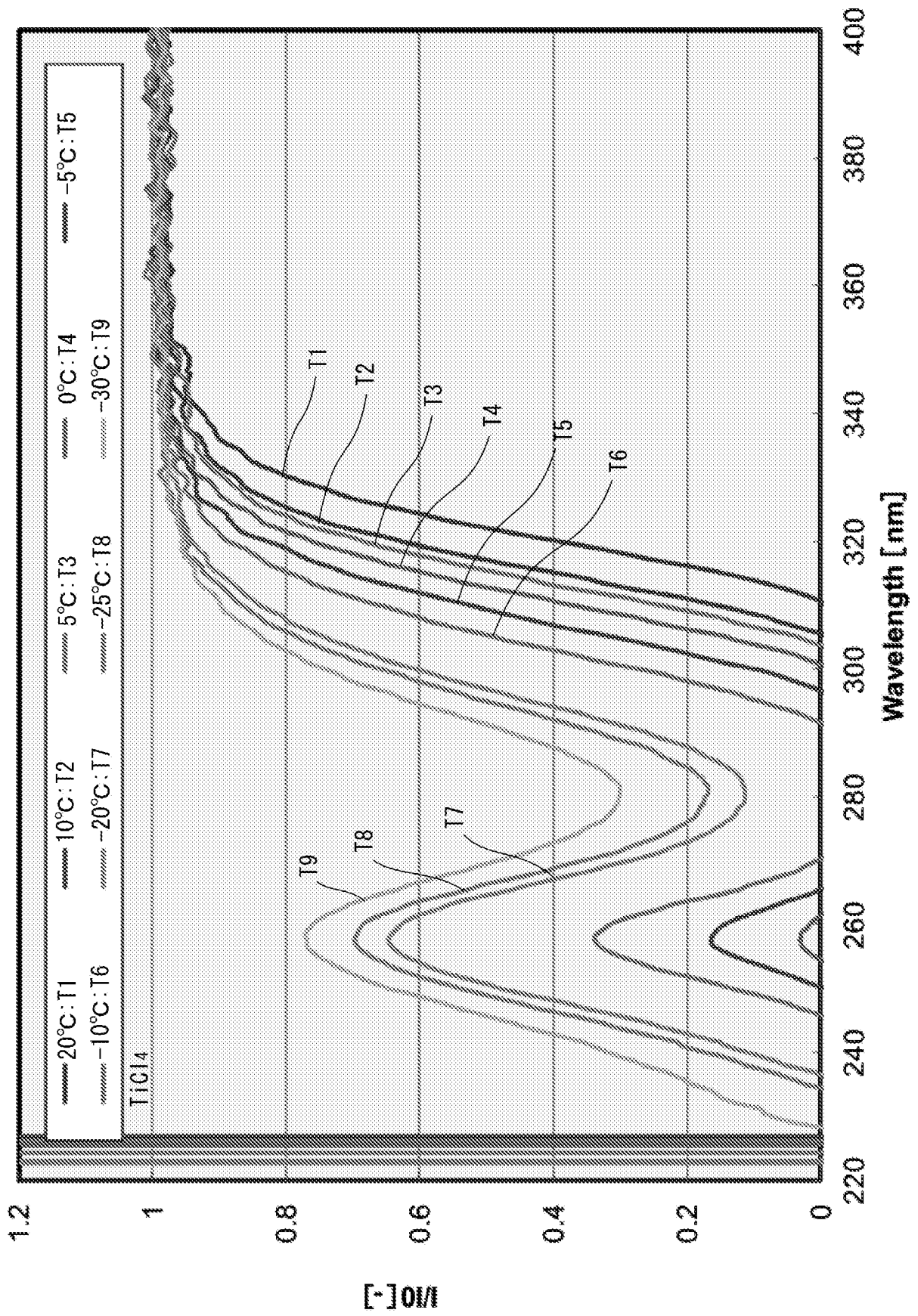
(a)



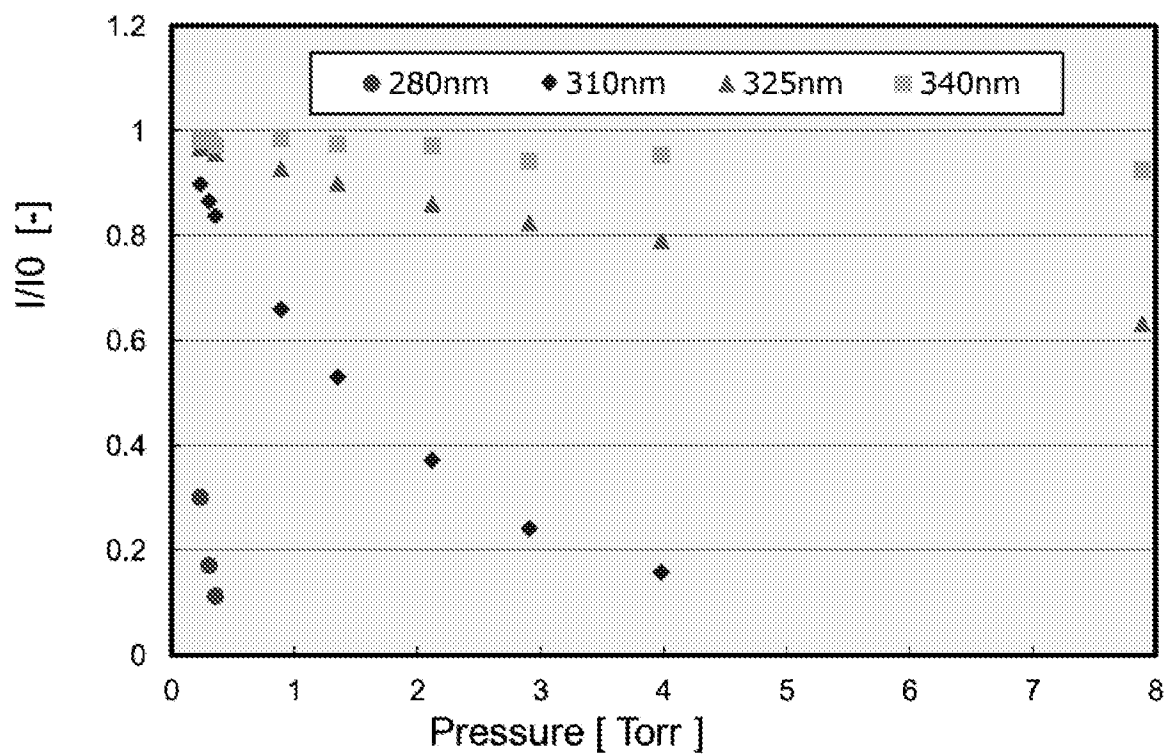
(b)



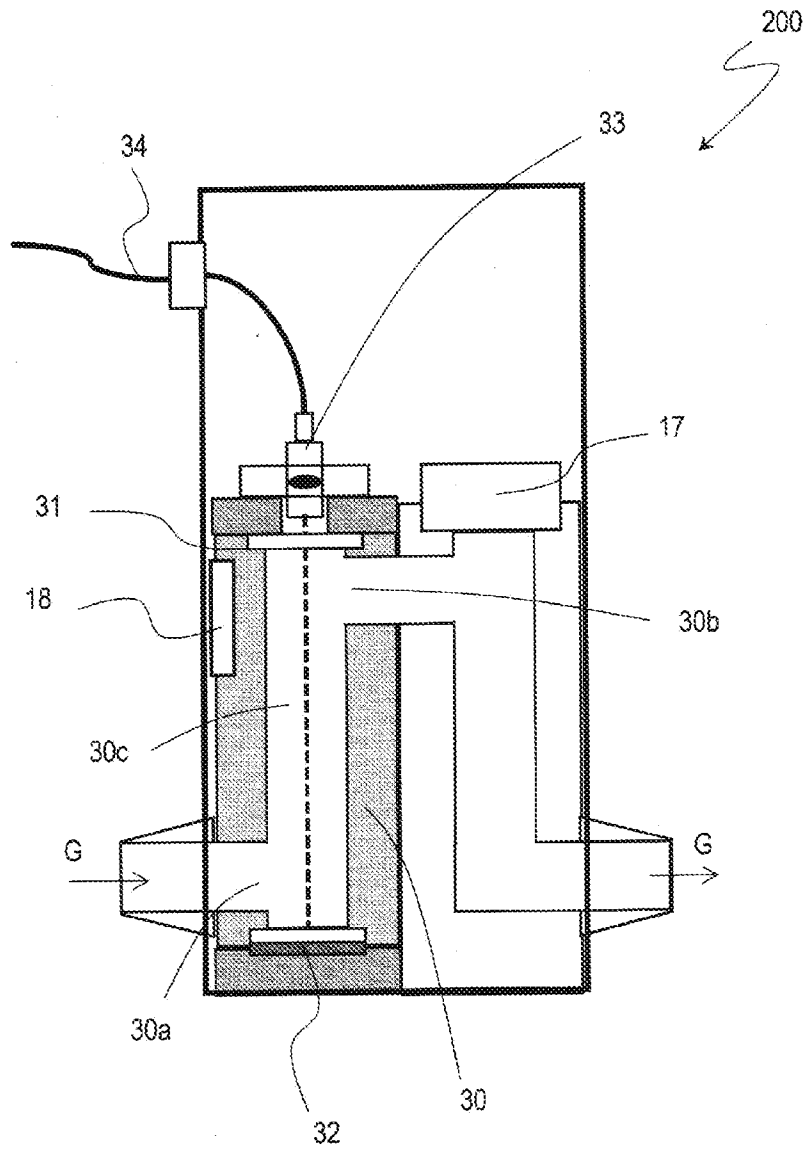
[図4]



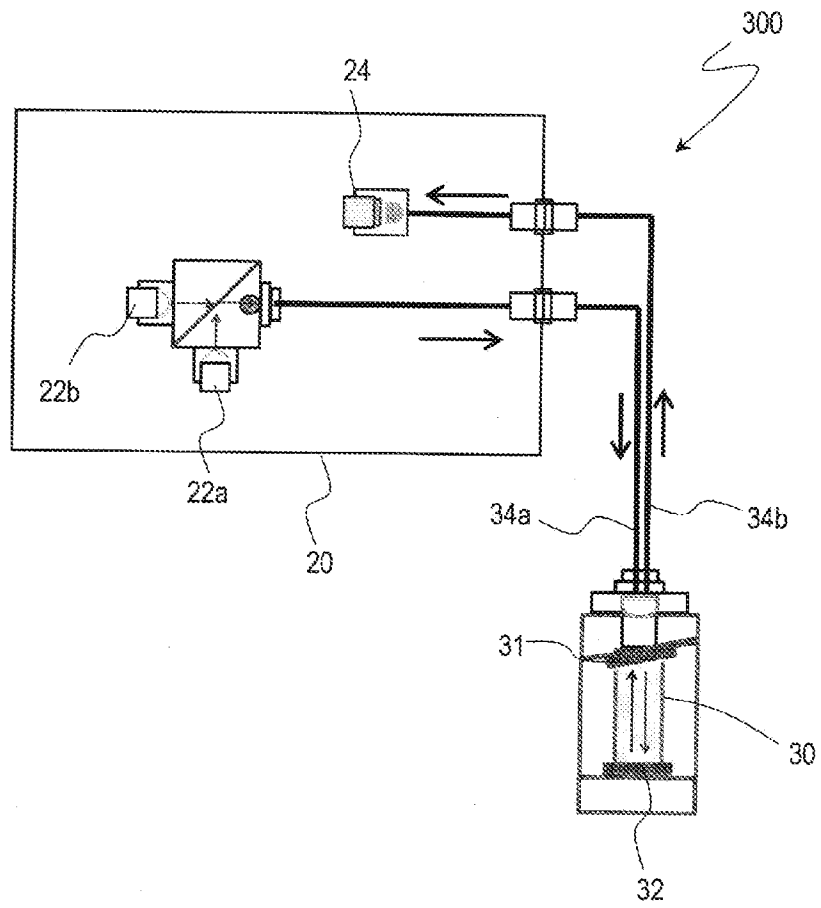
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/041107

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. G01N21/31 (2006.01) i, G01N21/03 (2006.01) i

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)

Int.Cl. G01N21/00-21/61

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2011-21996 A (NIPPON SOKEN, INC.) 03 February 2011, paragraphs [0006]-[0010], [0042]-[0069], [0087]-[0091], fig. 1-7, 9 (Family: none)	1-3
Y	WO 2016/047168 A1 (TOSHIBA CORP.) 31 March 2016, paragraphs [0030]-[0046], fig. 4 (Family: none)	1-3
Y	JP 2013-50403 A (SHIMADZU CORPORATION) 14 March 2013, paragraphs [0018]-[0040], fig. 1-5 (Family: none)	2-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 December 2019 (20.12.2019)	Date of mailing of the international search report 07 January 2020 (07.01.2020)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/041107

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015/0136961 A1 (TOTAL GAS DETECTION LTD.) 21 May 2015 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G01N21/31(2006.01)i, G01N21/03(2006.01)i		
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. G01N21/00-21/61		
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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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 2011-21996 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 2011.02.03, 段落 [0006] - [0010], [0042] - [0069], [0087] - [0091], 図1-7, 9 (ファミリーなし)	1-3
Y	WO 2016/047168 A1 (株式会社東芝) 2016.03.31, 段落 [0030] - [0046], 図4 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2013-50403 A (株式会社島津製作所) 2013.03.14, 段落 [0018] - [0040], 図1-5 (ファミリーなし)	2-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 20.12.2019	国際調査報告の発送日 07.01.2020	
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） 横尾 雅一 電話番号 03-3581-1101 内線 3258	2W   1128

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 請求項の番号
A	US 2015/0136961 A1 (TOTAL GAS DETECTION LTD.) 2015.05.21, (ファミリーなし)	1-3