(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
G01N 21/35

(45) 공고일자 2001년03월02일
(11) 등록번호 10-0284184
(24) 등록일자 2000년12월18일

(21) 출원번호	10-1998-0045227	(65) 공개번호	특1999-0037431
(22) 출원일자	1998년10월28일	(43) 공개일자	1999년05월25일
(30) 우선권주장	특원평9-296903 1997년10월29일 일본(JP)		
---	---
(73) 특허권자	구라시키 보우세키 가부시키가이샤 신도 고조 일본 오까야마켄 구라시키시 혼마찌 7-1
(72) 발명자	히가시, 노보루 일본국 오오사카후 네야가와시 시모키다쵸오 14-5 구라시키 보오세키가부시키 가이샤 겐큐쇼 나이
(74) 대리인	조용식

심사관 : 김형근

(54) 광학적 농도측정장치

요약

광원에 변동이 생긴 것과 같은 경우에도, 변동하는 광학정보를 광축을 중심으로 하는 측정공간에 균등하게 포함되도록 해서, 측정광의 동질성을 확보한다.

간섭필터(F1)에 상을 맺었던 광다발을 콜리메이트렌즈(L1)에서 평행광으로 하고, 그 평행광을 광학마스크(M)에서 2개의 분할평행광다발로 분할한다. 그 평행광에는 광원(O)으로부터의 광학정보가 균등하게 포함된다. 제1분할평행광다발중에는 참조셀(C1)이, 제2분할평행광다발중에는 시료셀(C2)이 놓여진다. 각 셀투과광은 결상렌즈(L3)에서 수광기로 결상된다.

대표도

도2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 더블빔 광학계타입의 종래장치의 요부설명도이다.

도 2는 본 발명의 일실시형태에 관한 광학적 농도측정장치의 광학계를 나타내는 설명도이다.

도 3은 도 2의 장치의 작동설명도이다. 셔터 및 콜리메이트렌즈는 생략해서 나타내고 있다.

도 4는 광원으로부터의 광다발의 입체각을 설명하는 설명도이다.

도 5는 광학마스크 및 셔터의 정면도이다.

도 6은 도 2의 장치에서 사용되는 셀의 변형예를 나타낸 도면이다.

도 7의 (I), (II)는 각각 도 2의 장치에 사용되는 셀의 다른 변형예를 나타낸 요부도이다.

〈도면의 주요부분에 대한 부호의 설명〉

A : 굴절률조정블럭	B,B1,B2 : 광다발(光束)
C : 셀(cell)	C1 : 참조셀
C2 : 시료셀	C3 : 공급구
C4 : 배출구	C' : 유리블럭
C″ : 공기	D,D1,D2 : 광다발
E1,E2 : 광다발	F : 광학필터회전디스크
F1 : 간섭필터본체	F2 : 회전판
F3 : 회전축	I,I1,I2 : 광량
L : 렌즈	L1 : 제1결상렌즈
L2 : 콜리메이트렌즈	L3 : 제2결상렌즈
M : 광학마스크	M1 : 제1애퍼츄어

M2 : 제2애퍼츄어 | 0 : 광원

01 : 필라멘트 | 02 : 필라멘트중심

03 : 필라멘트끝단(발광점) | 04 : 필라멘트끝단(발광점)

P : 광축 | R : 수광기(受光器)

S : 셔터(shutter) | S1,S2 : 개구

S3 : 회전중심

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적외선광학계에 참조셀과 시료셀의 2개의 셀을 구비하고, 각 셀을 투과하는 적외선측정광의 셀투과광강도의 비로부터 시료의 농도를 산출하는 광학적 농도측정장치에 관한 것으로, 상세하게는 광원으로부터의 측정광을 하나의 콜리메이트렌즈에서 평행측정광으로 하고, 그 평행측정광을 2개의 분할평행광다발로 분할해서, 제1광다발을 참조셀에, 제2광다발을 시료셀에 각각 투과시키는 더블빔 광학계타입의 광학적 농도측정장치에 관한 것이다.

이러한 종류의 광학적 농도측정장치에는 여러 가지 타입의 것이 종래로부터 제공되어 있다. 이들의 타입은 측정광의 광로 또는 광다발에 관하여 분류되고, 싱글빔 광학계를 이용하는 타입의 것과 더블빔 광학계를 이용하는 것으로 대별된다. 전자의 타입은 옛날부터 일반적으로 보급되어 있는 것으로서 광원으로부터 수광기에 이르는 1개의 광다발중에 셀이 위치하고 있고, 미리 셀내에 순수한 물(기준액)을 넣어서 순수한 물을 투과하는 측정광의 투과광량을 수광기로부터 검출해두는 한편, 그 다음으로 셀내의 순수한 물을 시료와 교체해서 시료를 투과하는 측정광의 투과광량을 수광기로부터 검출하고, 양투과광량의 비로부터 시료의 농도를 산출하는 것이다.

상기 싱글빔 광학계타입의 장치는 단일광로 또는 광다발을 사용하는 것으로, 셀내의 시료농도 이외에는 참조셀 측정시와 시료셀 측정시에서 광학적으로 동일하다고 하는 이점이 있다. 그러나 이러한 종류의 광학측정장치에서는 장기적으로 그 동일성을 보증하기 위해서는 정기적인 블랭크교정(0교정)을 할 필요가 있어 그 때에 시료와 순수한 물을 교체하는 수고가 필요하고, 그 때문에 측정효율이 나빠진다는 문제가 있다. 또한 그들의 교체를 위한 장치나 구성이 필수로 되기 때문에 장치코스트가 높아진다는 문제도 있다. 더욱이, 블랭크교정시 시료를 순수한 물로 교체할 때 셀내에 조금이라도 시료가 남아 있으면 블랭크교정정도의 신뢰성이 손상된다.

싱글빔 광학계타입의 장치에 있어서, 실린더형 가변장(可變長)셀이라 불리고 있는 셀을 사용한 것이 있다(일본국 특개평 4-1556호 공보 참조). 이 실린더형 가변장셀은 피스톤의 위치를 변경해서 시료를 넣는 실린더공간두께를 참조셀길이와 시료셀길이로 변경할 수 있도록 한 것이다. 이것은 블랭크교정시에 순수한 물을 필요로 하지 않는다는 이점이 있으나, 피스톤위치를 고정도로 장기간에 걸쳐서 위치결정하는 것은 극히 곤란하여 실용화하는데는 이르지 못한다.

한편 더블빔 광학계타입의 장치는 싱글빔 광학계타입의 상기 결점을 해소하고자 하는 것으로서, 순수한 물을 사용한 블랭크교정을 필요로 하지 않고 있다.

이 더블빔 광학계타입의 장치의 하나는, 하나의 광원으로부터 발생되는 측정광을 최초부터 2개의 광로 또는 광다발로 직접 분기하여, 제1광다발중에 참조셀을, 제2광다발중에 시료셀을 두고, 양셀내에는 동일시료를 넣도록 하고, 각 셀투과광을 1개의 수광기에 수광하도록 한 것이다(일본국 특개평 3-223654호 공보 참조). 이 장치는 블랭크교정에 순수한 물을 필요로 하지 않는다는 이점과, 양셀이 고정적이어서 가동부를 가지지 않는다는 이점을 가진다. 그러나 광원이 동일하다고 해도 2개의 부분광(광다발)을 광원으로부터 직접적으로 분기하고 있으므로, 2개의 분기광로 또는 분기광다발의 동질성이 전혀 보장되지 않는다. 따라서 광원이 경시적으로 변화하거나 광원자체를 변경할 때에는 검량선을 그때마다 작성하지 않으면 안된다. 주지된 바와 같이 검량선의 작성은 아주 많은 시간과 노력을 필요로 하는 어려운 작업이다.

따라서 참조셀의 측정과 시료셀의 측정의 양측정에 사용하는 광로 또는 광다발의 동질성을 확보하는 것이 측정정도를 높이기 위하여 절대적으로 필요하다.

상기 과제를 어느 정도 해결했다고 생각되는 더블빔 광학계타입의 장치의 다른 종래예로서, 일본국 특개평 5-332933호 공보에 개시된 장치를 들 수 있다. 이 장치의 요부를 도 1에 간략도로 나타내고 있다. 이 장치는 1개의 적외선광원(0)과, 광원(0)으로부터 광의 일부를 꺼내는 셔터(S)와, 2개의 애퍼츄어(aperture)(M1, M2)를 가지는 마스크(M)와, 1개의 콜리메이트렌즈(L2)와, 참조셀(C1) 및 시료셀(C2)과, 1개의 간섭필터(도시되지 않음)와, 1개의 결상렌즈(도시되지 않음)와, 1개의 수광기(도시되지 않음)를 포함하는 광학계를 구비하고 있다. 이 광학계에서는 광원(0)으로부터 발생된 적외선은 그 전방의 셔터(S)의 개구(S1)영역에서 좁혀진다. 도면에서는 개구(S1)는 상방위치에 있다. 도면에서는 그 개구(S1)를 통과한 적외선의 광다발은 다시 마스크의 제1애퍼츄어(M1)를 통과하고, 그 통과광다발이 콜리메이트렌즈(L2)에서 평행광다발로 되어 참조셀(C1)을 투과한다. 한편 셔터의 개구가 도시되지 않은 하방위치로 올 때에는 광원(0)으로부터의 적외선은 마스크의 제2애퍼츄어(M2)를 통과하고, 그 통과광다발은 콜리메이트렌즈(L2)에서 평행광다발로 되어 시료셀(C2)을 투과한다(그 이후의 투과광의 처리에 대한 상세한 설명은 생략한다).

도 1에 도시한 장치는 적어도 동일한 광학부품을 사용해서 광원(0)의 전방을 향해 발사한 1개의 광다발의 분할평행광다발을 참조셀투과광 및 시료셀투과광으로 사용하고 있으므로, 양분할평행광다발의 동질성

은 상당히 보장되어 있다고 생각된다. 그러나 초고정도의 측정을 원한다면 이 장치로도 양분할평행광다발의 동질성은 충분하지 않다. 그 이유를 도 1에 의거하여 설명한다.

일반적으로는 동일광원을 사용하면 광원의 발광강도변동에 대해서는 2광다발에서 그 변동도 동일하게 나타나는 것으로 생각되고 있다. 그러나 엄밀하게는 광원은 광학계의 입사동경(入射瞳徑)에 대해서 일정한 면적을 가지고 있으므로 그 면적을 구성하는 각 발광점으로부터의 강도 등의 광학정보는 각 발광점마다 서로 다르다는 것을 고려해서 광학계를 구성하지 않으면 측정정도의 향상은 바랄수 없다.

도 1에 도시된 광원(O)은 발광체로서 필라멘트(O1)를 포함하고 있다. 도 1의 (I)에서는 일정한 면적을 가지는 이 필라멘트(O1)의 중심(O2)과, 2개의 애퍼츄어(M1, M2)의 대칭중심점이 모두 광축(P)위에 있다. 이러한 구성에서 필라멘트중심(O2)의 점에서 발하여진 측정광은 마스크애퍼츄어(M1, M2)에 의하여 좁혀지며 콜리메이트렌즈(L2)를 투과해서, 광축대칭의 분할평행광다발(B1, B2)로 된다. 다시 말하면 셀(C)의 어떤 측정공간에서는 광다발(B1, B2)은 동질의 측정광이라고 할 수 있다. 한편 필라멘트끝단(O3)에서 발하여진 측정광은 같은 모양으로 분할평행광다발(D1, D2)로 된다. 도면으로부터 명확한 바와 같이, 광다발(D1, D2)은 광축대칭(光軸對稱)으로는 되지 않고 치우침이 생긴다. 다시 말하면 광학마스크에 관해서 한쌍의 애퍼츄어가 광축대칭이면 충분하다고 하는 단순한 발상만으로 배치하면, 2개의 분할평행광다발(D1, D2)은 측정공간, 즉 셀(C1, C2)의 광축비대상의 에어리어를 통과하는 것으로 된다.

물론 문제는 광원자체가 교환된 경우에 필라멘트의 위치가 변동하는 것 때문에 발생한다. 도 1(II)는 필라멘트위치가 도 1(I)의 상태로부터 변동된 상태를 나타내고 있다. 도 1(II)에서는 필라멘트끝단(O4)이 광축중심에 위치하는 경우를 나타내고 있다. 이 경우 타끝단측의 필라멘트끝단(O3)은 광축중심으로부터 크게 변위하므로, 마스크애퍼츄어(M1, M2)에서 좁혀진 광다발(D1, D2)도 측정공간에서는 더욱 크게 광축으로부터 변위하는 것으로 된다. 그렇게 하면 극단적인 경우는 시료셀(C2)을 투과하는 광다발중에는 필라멘트끝단(O3)의 광학정보를 거의 포함하지 않는 것도 있을 수 있다.

따라서 광원의 교환시에는 두 광다발의 광학정보의 질이 전혀 달라지고 말기 때문에, 교환전의 광학정보에 의거하여 검량된 농도와 흡광도와의 관계는 사용할 수 없게 되고, 더 나아가서는 교환한 새로운 광원으로 재차 검량선을 바꾸어 작성할 필요가 있다는 것이다.

현재 하나의 문제로서, 이러한 종류의 분광장체에 사용하는 간섭필터의 투과특성의 위치불균일이 있다. 특정파장을 선택적으로 투과시키는 분광필터로서 간섭필터는 간편하므로 일반적으로 잘 사용되지만, 그 분광스펙트럼특성은 간섭필터에 따라서 반드시 균일하지는 않다. 이것은 다층증착막의 제조프로세스에 관계되는 문제로서, 동일한 제조프로세스로 만들어진 복수의 간섭필터의 분광스펙트럼특성까지도 피크파장이나 반값폭에서는 산포가 생긴다. 나아가서는, 1매의 필터내부에 있어서조차도 엄밀하게는 필터의 어디를 통과했는가에 따라 그 분광투과스펙트럼이 반드시 일치하지는 않는다.

종래의 싱글빔 광학계에서는 광다발이 단 하나이기 때문에 간섭필터의 이와 같은 위치불균일은 시험측정시와 참조측정시에 같이 포함되어 있어서 이와 같은 문제는 발생하지 않았지만, 광다발을 분리하는 경우에는 양 광로에서 분광스펙트럼에 상위함이 발생하면 측정결과에 치명적인 오차를 초래하므로, 어떻게 해서 이 분광스펙트럼의 위치불균일을 양 광다발에 균등하게 포함시킬 수 있는지가 중요한 과제가 된다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

그러므로 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 이러한 종류의 광학적 농도측정장치에 있어서, 광원에 변동이 발생한 것과 같은 경우에도 변동하는 광학정보를 광축을 중심으로 하는 측정공간에 균등하게 포함하도록 해서 측정광의 동질성을 확보하는 것에 있다.

또한 지금 하나의 해결하고자 하는 기술적 과제는, 분광필터에 사용하는 간섭필터의 분광투과스펙트럼에 위치불균일이 있는 경우에도, 그 투과스펙트럼의 불균일을 광축을 중심으로 하는 측정공간에 균등하게 포함하도록 해서 측정광의 동질성을 확보하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명에 의하면 이하의 구성의 광학적 농도측정장치가 제공된다.

즉 이 광학적 농도장치는, 하나의 적외선광원으로부터 발생하는 측정광을 간섭필터를 투과시켜 특정파장을 선택하고, 선택파장의 측정광을 참조수단 및 시험셀에 선택적으로 투과시키고, 그 투과광을 수광기에서 검출하는 것에 의하여 시료셀내의 시료의 농도를 측정하는 기본구성을 가지고 있다. 상기 광원으로부터 발생된 측정광은 제1결상렌즈에 의하여 상기 광학필터위에 상을 맺도록 구성된다. 그리고 간섭필터에서 선택된 특정파장의 측정광의 광다발을 평행한 측정광으로 하기 위하여, 하나의 콜리메이트렌즈를 가지고 있다. 평행하게 된 측정광의 광다발은 광학마스크에 의하여 2개의 분할평행광다발로 분할되어 전방으로 나온다. 이 광학마스크는 통상 평판형상이고, 상기 각 분할평행광다발을 형성하는 광축대칭의 2개의 병렬애퍼츄어를 가지고 있다. 2개의 분할평행광다발은 광학셔터로 선택되고, 선택된 쪽의 광다발이 전방의 셀로 보내진다.

상기 참조수단은 제1분할평행광다발의 광로중에 놓이고, 상기 시료셀은 제2분할평행광다발의 광로중에 놓인다. 참조수단 및 시료셀을 투과한 각 분할평행광다발은 하나의 제2결상렌즈에 의하여 상기 수광기에 결상된다.

본 발명의 상기 구성에 있어서는 광학셔터에서 선택적으로 양분할평행광다발을 수광기로 인도하고, 참조수단투과광량과 시료셀투과광량으로부터 시료의 농도를 산출한다.

상기 구성에 의하면, 광원의 광은 결상렌즈에 의해서 분광필터위에 상을 맺은 후 콜리메이트렌즈로 입사하고, 그 콜리메이트렌즈에서 평행광으로 된다. 그리고, 그후에 콜리메이트렌즈에서 평행하게 된 측정광의 광다발이 광학마스크에서 2개의 분할평행광다발로 분할된다. 따라서 광원의 광학정보, 다시 말하면 광원의 각 발광점으로부터 출사되고 또한 파장선택된 광선은 콜리메이트렌즈를 통해서 각 분할평행광다

발에 균등하게 포함되는 것으로 된다. 다시 말하면 광원의 발광점의 변화정보 및 사용된 간섭필터의 투과특성의 위치불균일을 양광다발중에 동등하게 포함하도록 할 수 있고, 그 결과 종래는 보정할 수 없었던 광원의 위치변동에 대해서 시료측정에 의한 일점교정으로 연산식을 보정하면 그것만으로 정도가 좋은 측정이 가능하게 되고 광원의 교환마다 검량선을 정정작성하는 것과 같은 수고가 필요하지 않게 된다.

또한 양 광다발의 분광스펙트럼이 일치해 있기 때문에 광원광량변화 등 농도이외의 변동요인을 참조광로와 측정광로에서 완전하게 없앨 수 있다.

상기 구성에 있어서, 상기 참조수단은 통상은 참조셀로 구성한다. 이 경우 상기 참조셀과 시료셀은 종래의 셀과 마찬가지로, 각각 독립한 셀로 하고, 참조셀에는 순수한 물을, 시료셀에는 시료를 넣도록 하는 것도, 혹은 참조셀과 시료셀의 양자에 시료를 넣도록 하는 것도 가능하다. 그러나, 바람직하게는 셀길이를 다르게 하면서, 서로 통한 2개의 챔버를 가진 하나의 셀하우징으로 구성하고, 상기 셀길이가 짧은 챔버부분을 참조셀로 하는 한편, 셀길이가 긴 챔버부분을 시료셀로 한다. 이 구성에 있어서는, 어느 쪽의 챔버에도 시료가 동시적으로 구분없이 도입된다. 참조셀의 투과광량과 시료셀의 투과광량은 그 셀길이의 길이의 상위로부터 발생한다.

상기 셀에 의하면, 1개의 셀을 2개의 챔버에서 참조셀과 시료셀로 구분하고 있을 뿐이어서 서로 독립분리한 셀인 것은 아니고, 또한 각 셀은 2개의 근축의 분할평행광다발이 투과하는 위치관계에 있어서 양 셀은 제한없이 접근해 있다. 그리고 각 챔버내에는 시료가 동시적으로 주입되는 한편, 동시적으로 배출된다. 따라서 양 챔버내의 시료농도는 제한없이 동일한 것이 보장된다. 또한 셀을 상기와 같이 1개의 부재로 되는 셀로 구성하면, 상기 광학계에서는 광원으로부터 수광기에 이르는 측정광 또는 2개의 분할평행광다발은 동일한 광학부재내를 투과하는 것으로 되므로, 참조셀 챔버내와 시료셀쳄버내의 시료의 농도이외의 광학물질의 흡광특성은 검출되는 참조셀 투과광과 시료셀 투과광에서는 실질적으로 동일하므로 높은 측정정도가 얻어진다.

상기 1개의 셀에 있어서 셀길이를 다르게 하는 수법으로는 동일한 두께의 셀하우징내에 예를 들면 유리등의 굴절률조정블럭을 내장하는 것이 간편하다. 즉 상기 제1분할평행광다발이 투과하는 제1부분에 시료와 굴절률이 근사한 한편 시료와 흡광특성이 다른 광굴절률조정블럭을 내장하고, 셀의 제1부분을 다른 제2부분보다 그 광굴절률조정블럭의 두께정도만큼 셀길이를 짧게 한다. 환언하면, 상기 셀하우징내에 상기 광굴절률조정블럭이 개재함에 의하여 셀길이가 짧아진 제1챔버와, 하우징의 두께와 같은 셀길이를 가지는 제2챔버를 형성하고, 제1챔버부분을 참조셀로 하는 한편 제2챔버부분을 상기 시료셀로 한다. 이러한 구성에 의하면 셀의 제1부분과 제2부분을 투과하는 광(즉 참조셀 투과광과 시료셀 투과광)은 어느 쪽도 실질적으로 동일하게 굴절을 해서 결상렌즈를 거쳐 수광기에 이르므로, 렌즈계의 수차에 기인하는 결상점의 어긋남이 증폭한다고 하는 문제가 생기기 어려워서 측정정도가 향상된다.

더구나, 참조수단은 상기 셀을 대신해서 순수한 물과 굴절률이 근사한 동시에 시료측정파장을 투과하는 광학적으로 안정한 매체, 예를 들면 유리블럭, 특히 석영유리블럭이나 분위기공기자체로 구성해도 좋다.

이하에 본 발명의 실시형태에 대하여 도 2 내지 도 6에 따라 구체적으로 설명한다.

도 2는 본 발명의 일실시형태에 관한 광학적 농도측정장치의 광학계를 나타내고 있다. 도 2에서, (O)는 적외선광원이다. 광원(O)에서 발생된 측정광은 측정에어리어를 지나서 적외선센서, 즉 수광기(R)에 이른다. 광원(O)으로부터 수광기(R)의 중심을 연결하는 선을 광축으로 해서 광학렌즈(L1, L2, L3)가 차례로 배치되어 있음과 동시에, 그 외의 광학부재가 광축을 따라 배치되어 있다. 광원(O)으로부터의 측정광은 결상렌즈(L1)에 이르고, 그 렌즈에 의하여 광학적 필터(간섭필터)(F)에 결상된다. 이 필터는 회전판(F2)에 소정매수의 간섭필터본체(F1)를 가져서 된다. 이 간섭필터본체(F1)는 측정되어야 할 시료의 성분에 따라 투과, 흡광되는 특정파장만을 선택하는 것으로, 예정되어 있는 여러 가지 종류의 시료에 따라 흡광특성을 가지는 매수를 회전판(F2)에 설치하고 있다. 회전판(F2)은 회전축(F3)을 중심으로 해서 회전할 수 있어서, 선택되는 필터본체(F1)에 광원(O)이 렌즈(L1)에서 결상되는 초점에 위치를 맞추게 된다.

필터본체(F1)를 투과한 측정광은 다시 확산하면서 콜리메이트렌즈(L2)에 이른다. 콜리메이트렌즈(L2)는 필터(F)의 전방, 초점거리(f)의 위치에 위치하고 있다. 따라서 이 렌즈(L2)에 입사한 광다발은 평행광다발로서 전방으로 보내진다.

렌즈(L2)의 바로 앞에는 광학마스크(M)를 배치하고 있다. 마스크의 정면도를 도 5에 도시하고 있다. 마스크(M)는 그 중심(광축에 일치하고 있다)으로부터 직경방향으로 등거리인 곳에 한쌍의 애퍼츄어(M1, M2)를 구비하고 있다. 제1애퍼츄어(M1)는 참조광다발을 형성하기 위하여 좁혀지고, 제2애퍼츄어(M2)는 시료광다발을 형성하기 위하여 좁혀진다. 다시 말하면, 콜리메이트렌즈(L2)에서 형성되는, 그 렌즈지름에 대응하는 평행광다발은 각 애퍼츄어(M1, M2)에 의하여 작은 2개의 분할평행광다발로 분할되는 것이다.

마스크(M)의 바로 앞에는 셔터(S)를 배치하고 있다. 이 셔터의 정면도를 같은 도 5에 도시하고 있다. 이 셔터는 회전중심(S3)에 대해서 직경방향 반대측 비대칭위치에 제1개구(S1)와 제2개구(S2)를 가지고 있다. 도면은 마스크의 제1애퍼츄어(M1)와 셔터의 제1개구(S1)가 일치하는 한편, 마스크의 제2애퍼츄어(M2)가 셔터로 닫혀진 상태를 나타내고 있다. 셔터의 제2개구(S2)가 마스크의 제2애퍼츄어(M2)에 일치한 때는 제2애퍼츄어(M2)로부터의 광다발이 전방으로 보내지는 한편, 제1애퍼츄어(M1)는 셔터로 닫혀진다.

셔터(S)전방의 측정에어리어에는 셀(C)을 배치하고 있다. 이 셀은 참조셀(C1)과 시료셀(C2)을 1개의 셀하우징으로 일체로 형성한 것으로, 그 중심(광축과 일치하고 있다)의 한쪽 편에 참조셀(C1)을 구성하고, 그 다른 편에 시료셀(C2)을 구성하고 있다. 각 셀(C1, C2)을 구성하는 챔버는 서로 나란히 통하고, 양 챔버내에는 동일한 시료(액)가 도입되도록 하고 있다. 참조셀(C1)의 셀길이는 b1, 시료셀(C2)의 셀길이는 b2이고, 후자는 전자보다 훨씬 큰 치수로 구성하고 있다. 마스크의 제1애퍼츄어(M1)을 통과한 참조광다발은 참조셀(C1)을 투과하는 한편, 마스크의 제2애퍼츄어(M2)를 통과한 시료광다발은 시료셀(C2)을 투과한다.

셀(C)의 전방에는 상기의 결상렌즈(L3)를 배치하고, 그 전방 초점거리(f)의 위치에는 상기 수광기(R)를 배치하고 있다. 따라서, 각각 평행광다발인 참조광다발 및 시료광다발은 수광기(R)위에 상을 맺는다.

도 1에 도해한 종래예와 비교하면, 본 실시형태에서는 콜리메이트렌즈(L2)에서 평행광다발로 하기 전에 참조광다발과 시료광다발로 분할하는 것은 아니고, 콜리메이트렌즈에서 평행광다발로 한 후에 참조광다발과 시료광다발로 분할하고 있는 점에 큰 특징이 있는 것임을 알 수 있다. 이 구성의 작용에 대해서 도 3 및 도 4에 따라 상세하게 이하에서 설명한다.

설명의 최초에, 램버트벨의 법칙에 의하여 유도된 측정광과 농도와의 관계를 설명한다. 그 관계는 다음의 식 1, 2, 3과 같이 표현된다.

$$Ib = I1 \times \exp(-aTIMESb1 \times c) \times \exp(-anTIMESbn) \times \gamma$$

$$Is = I2 \times \exp(-aTIMESb2 \times c) \times \exp(-anTIMESbn) \times \gamma$$

상기 식에서,

I, I1, I2 : 광원이 발하는 광량

Ib : 참조셀 투과후에 수광기가 수광하는 광량

Is : 시료셀 투과후에 수광기가 수광하는 광량

a : 흡광계수

b : 셀길이(셀두께)

c : 농도

an : 측정광학계에서의 측정성분 이외의 물질의 흡광계수(예를 들면, 셀, 필터나 렌즈의 재질의 흡광계수, 그것들에 부착하는 오염물질의 흡광계수)

bn : 측정광학계에서의 측정성분 이외의 물질의 두께

γ : 검출강도의 변동(수광기의 감도변화나 광량변화)

상기 수학식 1, 2에 의하여 농도(c)는 다음의 수학식 3으로 구해진다.

$$c = -\log((Is/Ib) \times (I1/I2))/(aTIMES(b2-b1))$$

도 4의 (I), (II)는 광원의 각 점으로부터 발생되어 마스크(M)의 애퍼츄어(M1, M2)에 입사하는 광다발의 입체각의 변동, 다시 말하면 광선다발(단위광선의 다발)의 변동을 나타내고 있다. (I),(II)는 필라멘트(01)의 한쪽 끝단(03)이 광축선위에 있는 상태를 나타내고 있다. (I)은 필라멘트끝단(03)으로부터의 광다발의 입체각을 도해하고, (II)는 필라멘트끝단(04)으로부터의 광다발의 입체각을 도해하고 있다. 더구나, 도 4는 도 2 및 도 3과 비교해서 결상렌즈(L1), 간섭필터(F1) 및 콜리메이트렌즈(L2)를 생략하고 있다. (I)에 도시한 바와 같이, 광축위의 발광점(03)으로부터 발생하는 광다발(E1)(애퍼츄어(M1)에 입사하는 광다발)과 광다발(E2)(에퍼츄어(M2)에 입사하는 광다발)의 각 입체각(β1과 β2)은 서로 같다. 한편 (II)에 도시한 바와 같이, 광축으로부터 떨어진 발광점(04)으로부터 발생하는 광다발(E3와 E4)의 각 입체각(β1과 β2)은 당연히 다른 것으로 된다. 광원의 필라멘트는 이와 같은 위치를 다르게 하는 발광점의 집합이라고 생각할 수 있으므로, 결국 도 2에 대해서 생각하면 참조광다발과 시료광다발은 광강도 등의 점에 있어서 엄밀하게는 일치하지 않는 것으로 된다. 다시 말하면, 상기 I1과 I2는 반드시 일치하지는 않는 것을 의미하고 있다.

그런데 본 실시형태에 의하면, 일정한 면적을 가지는 광원(0)의 측정광을 먼저 광학필터의 간섭필터본체(F1)에 결상하고, 다음에 간섭필터본체로부터의 확산광을 콜리메이트렌즈(L2)에서 평행광으로 하고, 그 후에 그 평행광을 2개의 분할평행광다발로 분할하고 있으므로, 광원의 각 발광점으로부터 발생하는 광은 간섭필터(F1)의 동일한 점을 투과해서 측정공간에 이르는 것으로 된다. 이것을 도 1에 대응한 도 3에 따라 더욱 상세하게 설명한다. 더구나, 도 3은 결상렌즈(L1), 광학필터 및 셔터를 생략해서 나타내고 있으나, 실제는 도시한 광원필라멘트가 간섭필터위에 겹쳐져 있다고 생각해도 좋다. 도 3의 (I)에서는 도 1(I)의 경우와 마찬가지로 일정한 면적을 가지는 필라멘트(02)의 중심과 2개의 애퍼츄어(M1, M2)의 대칭중심점이 함께 광축(P)위에 있다. 이러한 구성에 있어서, 필라멘트중심(02)의 점으로부터 발생된 측정광은, (간섭필터를 투과해서) 마스크애퍼츄어(M1, M2)에 의하여 좁혀지는 한편 콜리메이트렌즈(L2)를 투과해서 광축대칭의 분할평행광다발(B1, B2)로 된다. 결국 셀(C)의 어떤 측정공간에서는 광다발(B1, B2)은 동질의 측정광이라고 할 수 있다. 한편 필라멘트끝단(03)에서 발생된 측정광은 마찬가지로 해서 분할평행광다발(D1, D2)로 된다. 그리고 이 경우는 도 1의 (I)의 경우와 달리, 광다발(D1, D2)은 광다발(B1, B2)과 겹쳐져서 광축대칭으로 된다. 결국 광원에서 각 발광점(02, 03)으로부터의 광은 2개의 분할평행광다발내에 균일하게 포함되는 것이다. 더구나, 마찬가지로 해서 간섭필터의 투과위치의 차이에 따라 발생하는 분광특성의 다름도 2개의 분할평행광다발내에 균일하게 포함되는 것을 알 수 있다.

더구나 광원자체가 교환되어 필라멘트의 위치가 변동해도 같다. 도 1의 (II)에 대응하는 도 3의 (II)에서는 필라멘트위치가 도 3(I)의 상태로부터 변동된 상태를 나타내고 있다. 도 3(II)에서는 필라멘트끝단(04)이 광축중심에 위치하는 경우를 나타내고 있다. 이 경우 타끝단측의 필라멘트끝단(03)은 광축중심으로부터 크게 변위하지만, 각 발광점(03, 04)으로부터의 광은 콜리메이트렌즈에서 평행광으로 되기 때문에, 발광점(04)으로부터의 광다발(D1, D2)은 각각 발광점(03)으로부터의 광다발(B1, B2)과 일치하고, 도 3(I)의 경우와 마찬가지로 각 발광점(03, 04)으로부터의 광은 2개의 분할평행광다발내에 균일하게 포함되는 것으로 된다.

그렇게 하면, 미소개구의 애퍼츄어를 가지는 마스크를 상정하고, 광원의 각 발광점으로부터 발생하는 광다발에 대해서 단위광다발(ΔI)로 정의하고, 그 흡광량은 각 분할광로에서 농도에 따라 일의적으로 결정된다. 그 흡광량은 광원이 발하는 광량(I1, I2)에 관해서, 단위광다발(ΔI)이 그 광학계 구성상 몇 배(몇 다발)가 수광기에 도달했는가라고 하는 결과에 의거하여 계산할 수 있으므로 그 결과를 단위광다발근처에 정규화해서 농도를 구하도록 하면, 광원이 발하는 광량(I1, I2)이 설령 어떻게 변화하였다고 해도 측정치로부터 농도를 일의적으로 구할 수 있는 것이다.

다음으로, I1과 I2의 측정치로부터 단위광다발(ΔI)에 상당하는 광량으로 농도를 구하는 구체적인 조작에 대하여 설명한다.

먼저, 이 광학적 농도측정장치를 사용하는 최초의 시점으로부터 설명하면, 그 최초는 당연히 블랭크교정이 필요하다. 따라서 농도 0의 순수한 물을 측정셀(C)(참조셀(C1)과 시료셀(C2))에 충전하고, Ib0/Is0를 측정한다. 측정자에게는 단위광다발(ΔI)의 투과강도는 직접 알 수 있는 것은 아니다. 그러나 I1=단위광다발(ΔI)×α, I2=ΔI×β로 생각할 수 있으므로, I1/I2는 단위광다발로 환산하면 I1=(α/β)×I2를 얻을 수 있다. 그렇게 하면, 상기 수학식 3은 다음과 같이 치환할 수 있다.

$$c=-㏒((Is/Ib)\times(\alpha/\beta))/(aTIMES(b2-b1))$$

거기서 c=0이 되는 Ib0, Is0의 측정치를 수학식 4에 대입해서 K=α/β를 구하며, K는 일정하다고 하여 K를 포함한 검량선을 만들 수 있다. 결국, 이것은 기준단위광다발(ΔI)의 각 광로투과량(ΔI1, ΔI2)을 각각 α배, β배한 광량의 비로부터 검량선을 작성한 것으로 되고, 농도는 투과광량(I1과 I2)의 비로부터 일의적으로 결정된다.

그 다음에 광원을 교환하고, 그 때문에 2개의 광로 즉 분할평행광다발의 투과광량이 각각 변화한 경우에 대해서 고려해 본다. 이때 새로운 투과광다발(I1', I2')이 I1'=α'×ΔI, I2'=β'×ΔI으로 된 것으로 한다. 이 경우, 측정신호강도 (Ib', Is')를 그대로 상기 수학식 4에 적용하면, 그 측정치는 참값과 다르다. 예를 들면, 순수한 물을 측정해도 농도가 0으로는 되지 않고 이것과 다른 값의 농도가 산출되게 된다.

그런데, I1과 I1'가 다른 값으로 되는 이유는 투과광다발량이 다른 점에 있으므로, 단위광다발이 받는 흡광특성, 다시 말하면, I1/α와, I1'/α'의 투과광량은 같다. 따라서, 거기서 이 상태로 새롭게 순수한 물의 투과광량(Ib0', Is0')을 측정하고, 전기의 수학식 1, 2, 4에 대입하면 다음 식이 얻어진다.

$$IbOprime=\Delta IMES\alpha'\times\exp(-aTIMESb1\times c)\times\exp(-anTIMESbn)\times\gamma$$

단, c=0

$$IsOprime=\Delta IMES\beta'\times\exp(-aTIMESb2\times c)\times\exp(-anTIMESbn)\times\gamma$$

단, c=0

$$c=-㏒((IsOprime/IbOprime)\times(\alpha'/\beta'))/(aTIMES(b2-b1))$$

그리고 상기 식으로부터 α'/β'가 얻어진다. 이 상태에서의 K를 K=α'/β'로 수정하면, 여기서 검량선을 새로 정정작성하는 일없이 앞서 작성한 K를 포함한 검량선을 사용해서 농도를 구할 수 있다. 결국 광원을 교환해도 그 시점에서 순수한 물 교정만 하면, 측정에 영향을 미치지 않을 수 있다는 것을 의미하고 있다. 이것은 종래의 더블빔 광학계타입의 측정장치의 중대한 결점을 극복할 수 있는 것이다.

그 다음에 셀(C)에 대해서 다시 언급한다. 상기한 바와 같이, 본 실시형태에 의하면, 동일한 셀하우징내에 동일한 시료를 넣는 타입의 셀을 사용하고 있으므로, 참조애퍼츄어 및 시료애퍼츄어에 들어가는 시료의 농도는 당연히 동일하다. 문제는 참조셀의 셀길이와 시료셀의 셀길이가 다른 것에 의한 광의 굴절률의 상위에 원인해서 발생하는, 수광기로의 결상의 어긋남이다. 광로중의 굴절률의 차는 광선의 굴절량의 차이로 되고, 결과적으로 수광기위에서 광선이 도달하는 위치에 상위가 발생한다. 수광기의 검출감도 및 그 변동에는 실제로는 무시할 수 없는 위치불균일이 있으므로, 그것이 하나의 측정정도의 저해요인이 된다. 다만, 이 문제의 대부분은 셀을 평행광로중에 놓는 것으로 경감될 수 있으나, 그래도 이 불균일은 본 실시예에서 10㎜의 셀길이차이에서 측정파장 1.5㎛에 대해서는 0.2㎜ 정도라도 된다. 따라서, 실제로 참조광로와 측정광로에서 수광기위에 집광된 스폿의 위치가 다르고, 고정도를 요구하는 측정용도에서는 장기적인 참조정도가 만족되지 않는다. 이것은 광학계의 렌즈(0)는 투과광의 수차를 발생하고, 엄밀하게는 콜리메이트렌즈(L2)를 투과한 광에는 평행하지 않은 성분을 포함하고 있기 때문이다. 이 수차는 범용렌즈를 사용하는 한은 회피할 수 없는 현상이다. 그래서 도 6에 도시한 셀의 변형예를 제공한다.

도 6(III)은 평면도로서, 도 2의 셀의 도법에 대응하고 있다. (I)은 그 측면도, (II)는 그 정면도이다. 이 셀(C)은 셀하우징의 상하에 시료공급구(C3)와 시료배출구(C4)를 구비하고 있다. 셀하우징내에는 시료(액)와 동일 또는 근사한 광굴절률을 가지는 굴절률조정블럭(A)를 삽입하고 있다. 다시 말하면 참조셀(C1)의 셀길이는 b1, 시료셀(C2)의 셀길이는 b2이지만, 하우징의 두께는 양자 동일하고, 〈셀길이(b2)-셀길이(b1)〉가 블럭(A)의 두께로 되어 있다. 따라서 참조셀을 투과한 광다발도 시료셀을 투과한 광다발도, 셀을 통과한 때에 받는 광의 굴절은 대략 동일하다.

통상의 액체시료(예를 들면, 반도체세정액)는 거의가 물(광굴절률 : 1.32)이기 때문에, 이것에 가까운 물질로서는 석영유리(광굴절률: 1.45)를 선택할 수 있다. 또한 다른 예로서는 시료가 식료유(광굴절률: 1.52)이면, BK7유리(광굴절률: 1.51)가 적절하다. 다만, 이것들의 블럭은 시료의 농도의 대상성분과 동일의 흡광특성을 가지지 않는 것이 전제조건이다. 상기 석영유리를 부가하는 것으로 앞의 실시예의 0.2㎜의 결상어긋남은 구체적으로 0.05㎜ 이하로 저감되어 실용상의 문제는 해소된다.

더구나, 간편한 셀구성으로서는 상기 참조셀(C1)에 대신해서 도 7(I)에 나타낸 바와 같은 석영유리블럭(C')으로 하거나, 또는 도 7(II)에 도시한 바와 같이 분위기공기(C˝)자체로 할수도 있다.

발명의 효과

상기와 같은 본 발명은 광학적 농도측정장치에서 광원에 변동이 발생하는 경우에도 변동하는 광학정보를 광축을 중심으로 하는 측정공간에 균등하게 포함하도록 해서 측정광의 동질성을 확보할 수 있다.

또한 분광필터에 사용하는 간섭필터의 분광투과스펙트럼에 위치불균일이 있는 경우에도 그 투과스펙트럼의 불균일을 광축을 중심으로 하는 측정공간에 균등하게 포함하도록 해서 측정광의 동질성을 확보할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1개의 적외선광원(O)에서 발생하는 측정광을 간섭필터(F1)를 투과시켜서 특정파장을 선택하고, 선택파장의 측정광을 참조수단(C1) 및 시료셀(C2)에 선택적으로 투과시키고, 그 투과광을 1개의 수광기(R)로 검출하는 것에 의하여 시료셀내의 시료의 농도를 측정하는 광학적 농도측정장치로서,

상기 광원(O)으로부터 발생된 측정광을 상기 간섭필터(F1)위에 결상하는 제1결상렌즈(L1)와,

간섭필터로 선택된 특정파장의 측정광의 광다발을 평행측정광으로 하는 1개의 콜리메이트렌즈(L2)와,

평행측정광의 광다발을 2개의 분할평행광다발로 분할해서 꺼내는 광학마스크(M)와,

2개의 분할평행광다발의 어느 쪽인가 한 쪽의 통과를 전환하는 광학셔터(S)와,

제1분할평행광다발의 광로중에 놓여진 참조수단(C1)과,

제2분할평행광다발의 광로중에 놓여진 시료셀(C2)과,

참조수단(C1) 및 시료셀(C2)을 투과한 각 분할평행광다발을 수광기(R)에 결상하는 1개의 제2결상렌즈(L3)를 구비한 것을 특징으로 하는 광학적 농도측정장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광학마스크(M)는 평판형상으로서, 상기 각 분할평행광다발을 형성하는 광축대칭의 2개의 병렬애퍼츄어(M1, M2)를 가지는 것을 특징으로 하는 광학적 농도측정장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 참조수단(C1)과 시료셀(C2)은,

셀길이를 다르게 하고 서로 통한 2개의 챔버를 형성하는 1개의 셀하우징으로 구성되고, 상기 셀길이가 짧은 제1챔버의 부분을 참조셀(C1)로 하는 한편, 셀길이가 긴 제2챔버(C2)의 부분을 시료셀로 한 것을 특징으로 하는 광학적 농도측정장치

청구항 4

제1항에 있어서,

동일두께의 1개의 셀하우징내의 일부에 시료와 굴절률이 근사하고 시료와 흡광특성이 다른 광굴절률조정블럭(A)을 삽입해서, 상기 셀하우징내에 상기 광굴절률조정블럭(A)의 개재에 의하여 셀길이가 짧아진 제1챔버와, 하우징의 두께와 같은 길이를 가지는 제2챔버를 형성하고, 제1챔버부분을 참조셀(C1)으로 하는 한편, 제2챔버부분을 상기 시료셀(C2)로 한 것을 특징으로 하는 광학적 농도측정장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 참조수단은 유리블럭(C')인 것을 특징으로 하는 광학적 농도측정장치.

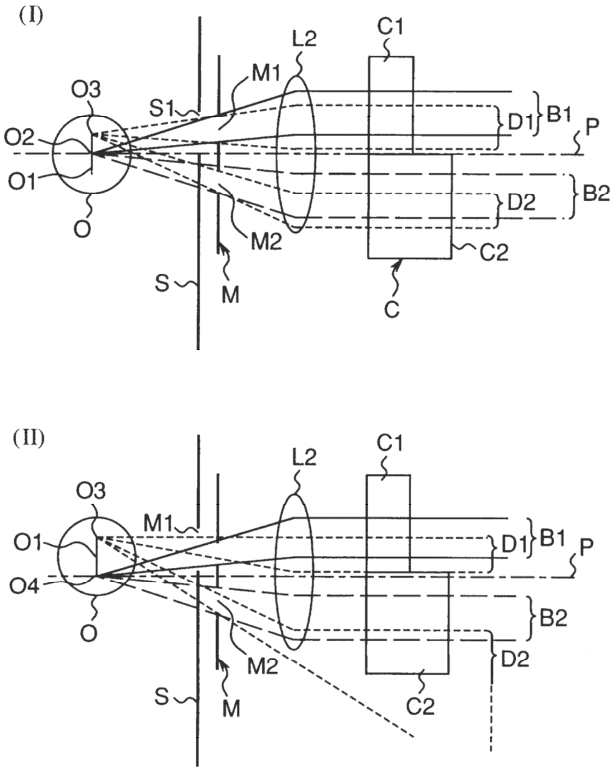
청구항 6

제1항에 있어서,

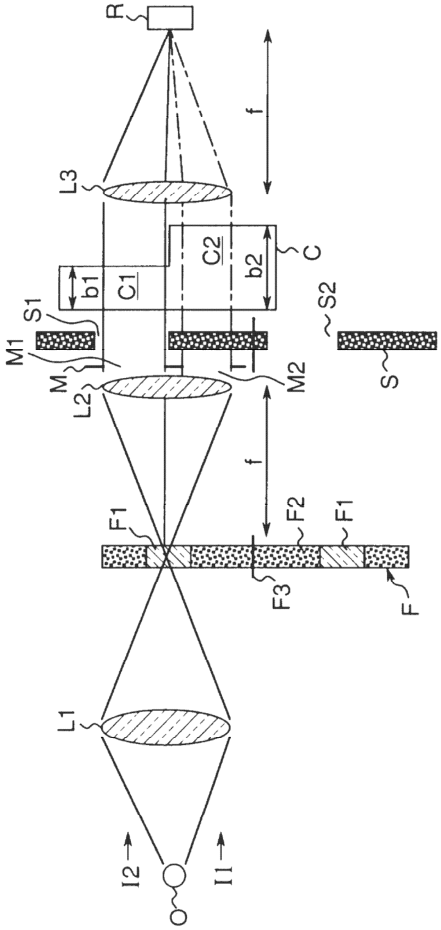
상기 참조수단은 분위기공기자체인 것을 특징으로 하는 광학적 농도측정장치.

도면

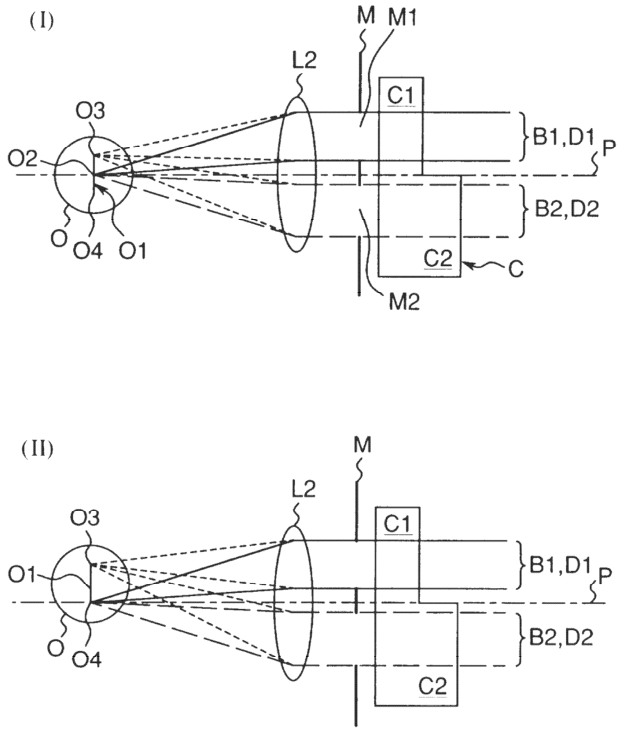
도면1


(I)
O3
O2
O1
O
S1
M1
L2
C1
D1
B1
P
B2
D2
M2
C2
S
M
C
(II)
O3
O1
O4
O
M1
L2
C1
D1
B1
P
B2
D2
M2
S
M
C2

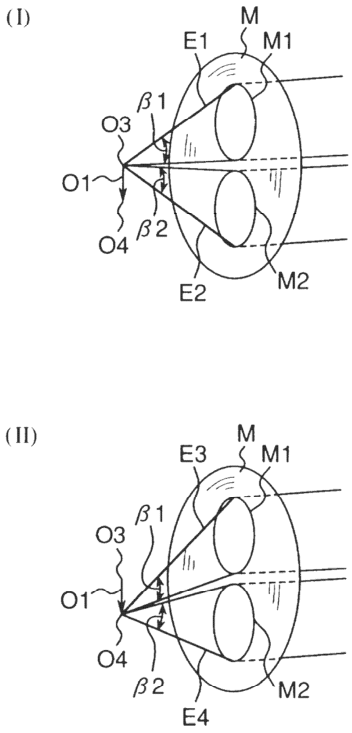
도면2



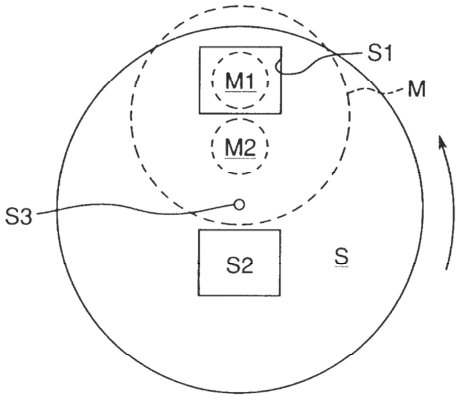
도면3


(I)
M
M1
L2
C1
O3
O2
B1,D1
P
B2,D2
O
O4
O1
C2
C
M2
(II)
M
L2
C1
O3
O1
B1,D1
P
B2,D2
O
O4
C2

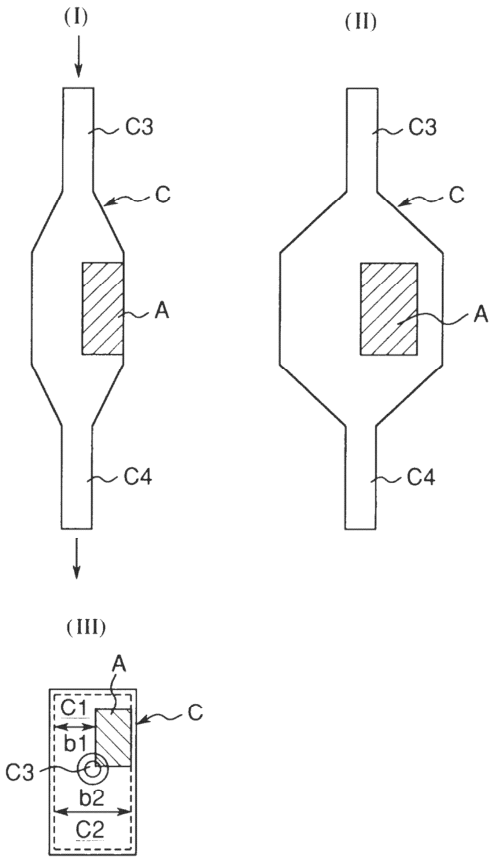
도면4


(I)
M
E1
M1
β1
O3
O1
O4
β2
E2
M2
(II)
M
E3
M1
β1
O3
O1
O4
β2
E4
M2

도면5

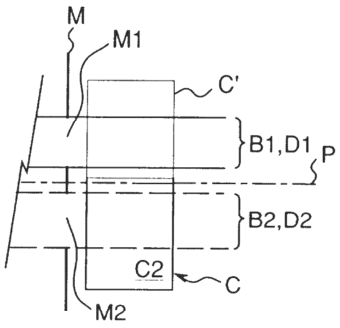

S1
M1
M
M2
S3
S2
S

도면6



도면7

(I)



(II)

