



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118209505 A

(43) 申请公布日 2024.06.18

(21) 申请号 202311588292.0

G01N 21/03 (2006.01)

(22) 申请日 2023.11.24

G01N 21/59 (2006.01)

(30) 优先权数据

2022-200859 2022.12.16 JP

(71) 申请人 株式会社堀场先进技术

地址 日本京都府

(72) 发明人 斋藤宽 中原达也

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

专利代理师 崔迎宾 鹿屹

(51) Int. Cl.

G01N 21/31 (2006.01)

G01N 21/01 (2006.01)

G01N 21/09 (2006.01)

G01N 21/05 (2006.01)

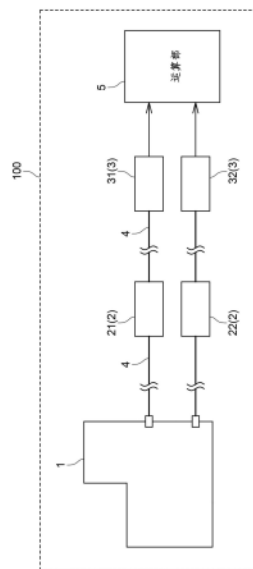
权利要求书2页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

光学分析装置以及复合分析装置

(57) 摘要

本发明提供一种光学分析装置,通过向收纳有试样的光学池照射光、检测透射该光学池后的光来分析所述试样,具备:第一光源部及第二光源部,发出彼此不同的光谱的光;光学元件,反射所照射的光的一部分且透射所照射的光的一部分,具有:第一面,被照射来自所述第一光源部的光;以及第二面,被照射来自所述第二光源部的光;第一光输出口,设置在被所述第一面反射后的来自所述第一光源部的光以及透射所述第二面后的来自所述第二光源部的的光的光路上;以及第二光输出口,设置在透射所述第一面后的来自所述第一光源部的的光的光路上。



1. 一种光学分析装置,其特征在于,
所述光学分析装置通过向收纳有试样的光学池照射光并检测透射该光学池后的光来分析所述试样,
所述光学分析装置具备:
第一光源部及第二光源部,发出彼此不同的光谱的光;
光学元件,反射所照射的光的一部分且透射所照射的光的一部分,具有:第一面,被照射来自所述第一光源部的光;以及第二面,被照射来自所述第二光源部的光;
第一光输出口,设置在被所述第一面反射后的来自所述第一光源部的光以及透射所述第二面后的来自所述第二光源部的光的光路上;以及
第二光输出口,设置在透射所述第一面后的来自所述第一光源部的光的光路上。
2. 根据权利要求1所述的光学分析装置,其特征在于,
在所述第一光源部与所述第二光源部中,从一方射出的光的强度大于从另一方射出的光的强度。
3. 根据权利要求1所述的光学分析装置,其特征在于,
在所述第一光源部与所述第二光源部中,一方具备卤素灯作为光源,另一方具备重氢灯作为光源。
4. 根据权利要求3所述的光学分析装置,其特征在于,
在所述第一光源部与所述第二光源部中,一方发出从可见光到红外光的波长区域的光,另一方发出紫外光的波长区域的光。
5. 根据权利要求1所述的光学分析装置,其特征在于,
所述光学元件在第一光源部及所述第二光源部发出的光的波长区域中,反射率大于透射率或透射率大于反射率。
6. 根据权利要求1所述的光学分析装置,其特征在于,
所述光学元件是使用无涂层的石英板构成的。
7. 根据权利要求1所述的光学分析装置,其特征在于,
所述第一光输出口与所述第二光输出口设置成朝向大致相同方向。
8. 根据权利要求1所述的光学分析装置,其特征在于,
所述光学分析装置还具备:
第一光学池及第二光学池,被照射从所述第一光输出口及所述第二光输出口分别输出的光;以及
第一光检测器及第二光检测器,分别检测透射所述第一光学池及所述第二光学池后的光,具有彼此不同的灵敏度波长范围。
9. 一种复合分析装置,其特征在于,
所述复合分析装置测定试样中的测定对象成分的浓度,
所述复合分析装置具备:
权利要求1所述的光学分析装置;
测量所述试样的电导率的电导率仪或测定所述试样的pH的pH计;以及
浓度计算部,通过将所述光学分析装置测量到的所述试样的光吸收光谱、所述电导率仪或所述pH计测量到的所述试样的电导率或pH作为说明变量进行多变量分析,计算所述测

定对象成分的浓度。

光学分析装置以及复合分析装置

技术领域

[0001] 本发明涉及例如在半导体制造工序等中测定药液等的成分浓度的光学分析装置以及具备该光学分析装置的复合分析装置

背景技术

[0002] 例如,如专利文献1所示,作为以往的分析装置,有与设置于半导体制造装置的配管连接、测定氢氟酸(HF)等药液(液体试样)的浓度等的光学分析装置。该光学分析装置具有:光学池;光照射部,对光学池照射光;以及光检测部,检测透射光学池后的光,构成为通过接收到来自光检测器的光强度信号的运算部,计算收纳于光学池的液体试样所包含的规定的成分的浓度。使用这样得到的浓度,控制流过配管的药液的浓度等。

现有技术文献

[0003] 专利文献1:日本专利公开公报特开2021-139668号

[0004] 但是,在上述光学分析装置中,期望能够通过一台装置对光学池照射宽波长范围的光。因此,例如可以考虑如下构成:在照射光的光源单元中具备发出紫外光区域的光的重氢灯、以及发出从可见光到红外光的波长区域的光的卤素灯双方作为光源,使用反射所照射的光的一部分且透射一部分的分束器(beam splitter)等光学元件,将来自这些光源的光合成并射出。通过这样做,在光学元件中,例如反射从卤素灯射出的光并且透射从重氢灯射出的光,将这些光合成,从而能够取出紫外光区域~红外光区域的光。另外,如果仅点亮某一方的灯,则能够选择性地取出可见光区域~红外光区域的光、或紫外光区域的光。

[0005] 但是,即使从光源单元选择性地取出不同波长范围的光,也由于存在适合光检测器的灵敏度的波长范围,所以存在难以使用一台光检测器进行从紫外光区域到红外光区域的全部波长范围的测定这样的问题。此外,作为其他问题,在这样构成的情况下,舍弃了在光学元件中未被反射而透射的来自卤素灯的光,担心不仅无法有效地活用光源的能量,而且该未被活用的光成为辐射热源而造成热影响。

发明内容

[0006] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其主要课题在于,在通过向收纳有试样的光学池照射光、检测其透射光来分析试样的光学分析装置中,能够进行宽的波长范围的测定,进而能够减少光源的能量损失而有效利用。

[0007] 即,本发明的光学分析装置,其通过向收纳有试样的光学池照射光、检测透射该光学池后的光来分析所述试样,所述光学分析装置具备:第一光源部及第二光源部,发出彼此不同的光谱的光;光学元件,反射所照射的光的一部分且透射所照射的光的一部分,具有:第一面,被照射来自所述第一光源部的光;以及第二面,被照射来自所述第二光源部的光;第一光输出口,设置在所述第一面反射后的来自所述第一光源部的光以及透射所述第二面后的来自所述第二光源部的光的光路上;及第二光输出口,设置在透射所述第一面后的来自所述第一光源部的光的光路上。

[0008] 如果是这样的构成,则被光学元件的第一面反射后的来自第一光源部的光与透射光学元件的第二面后的来自第二光源部的光被合成并导向第一光输出口,因此能够从该第一光输出口选择性地输出来自第一光源部的反射光、来自第二光源部的透射光或者它们的合成光并向光学池照射。此外,由于透射光学元件的第一面后的来自第一光源部的光导向第二光输出口,因此不会舍弃该来自第一光源部的透射光而是能够有效利用并向光学池照射。而且,如果用分别适合从第一光输出口输出的光以及从第二光输出口输出的光的灵敏度波长范围的光检测器检测它们,则能够进行例如从紫外光区域到红外光区域的宽波长范围的测定。

这样,根据本发明的构成,用光学元件将来自第一光源部的反射光与来自第二光源部的透射光合成,进而有效利用透射光学元件后的第一光源的光,从而能够选择性地输出来自第一光源部的反射光、来自第二光源部的透射光、它们的合成光以及来自第一光源的透射光,能够减少光源的能量损失,并且能够进行宽波长范围的测定。

[0009] 在所述光学分析装置中,优选为,在所述第一光源部与所述第二光源部中,从一方射出的光的强度大于从另一方射出的光的强度。

如果这样做,则通过使第一光源部与第二光源部的光的强度不同,能够也考虑光学元件的反射率与透射率之差,从各光输出口平衡地输出波长特性不同的光。例如,在光学元件的光透射率高于光反射率的情况下,只要使第一光源部的光强度大于第二光源部的光强度即可。

[0010] 作为本发明的具体方式,可以举出在所述第一光源部与第二光源部中,一方具备卤素灯作为光源,另一方具备重氢灯作为光源。

[0011] 作为本发明的具体方式,可以举出在所述第一光源部与所述第二光源部中,一方发出从可见光到红外光的波长区域的光,另一方发出紫外光的波长区域的光。

如果是这样的方式,则能够进行从紫外光区域到红外光区域的宽波长范围的测定。

[0012] 另外优选为,所述光学元件在第一光源部与所述第二光源部发出的光的波长区域中,反射率大于透射率或透射率大于反射率。

[0013] 另外优选为,所述光学分析装置的所述光学元件使用无涂层的石英板构成。

作为光学元件,例如在使用在平面玻璃上涂布有电介质多层膜得到的半透半反镜(half mirror)等的情况下,由于构成电介质多层膜的材料容易吸收紫外光区域的光,所以劣化有可能提前加剧。通过使用无涂层的石英板(即,未实施涂布处理的石英板)作为光学元件,能够抑制紫外光区域的光的吸收,能够抑制劣化。另外,无涂层的石英板由于具有透射率高于反射率这样的光学特性,所以通过该光学元件,能够以适度的光量比平衡性良好地将光量相对小的重氢灯的透射光与光量相对大的卤素灯的反射光合成。

[0014] 优选为,所述光学分析装置的所述第一光输出口与所述第二光输出口设置成朝向大致相同方向。

如果这样做,则能够使第一光输出口与第二光输出口朝向同一方向,因此容易连接取出光的光纤等。

[0015] 另外优选为,所述光学分析装置还具备:第一光学池及第二光学池,被照射从所述第一光输出口及所述第二光输出口分别输出的光;以及第一光检测器及第二光检测器,分

别检测透射所述第一光学池及所述第二光学池后的光,具有彼此不同的灵敏度波长范围。

如果是这样的构成,则能够用分别适合从第一光输出口输出的光与从第二光输出口输出的光灵敏度波长范围的光检测器检测这些光,因此能够进行宽波长范围的测定。

另外,“具有彼此不同的灵敏度波长范围”是指彼此的灵敏度波长范围不相同,换言之,是指彼此的灵敏度波长范围的至少一部分不重复。

另外优选为,在第一光源部与第二光源部中的一方发出从可见光到红外光的波长区域的光且另一方发出紫外光的波长区域的光的情况下,第一光检测器与第二光检测器中的一方具有紫外光区域~可见光区域的灵敏度波长范围,另一方具有红外光区域的灵敏度波长范围。

[0016] 此外,本发明的复合分析装置具备:所述光学分析装置;以及测量所述试样的电导率的电导率仪或测定所述试样的pH的pH计。

如果是这样的复合分析装置,则能够得到与所述光学分析装置同样的效果。

[0017] 根据在以上叙述的本发明,在通过向收纳有被检测液体试样的光学池照射光、检测其透射光来分析试样的光学分析装置中,能够进行宽波长范围的测定而且能够减少光源的能量损失。

附图说明

[0018] 图1是表示本发明的一个实施方式的光学分析装置的整体构成的图。

图2是示意性地表示同实施方式的光源单元的内部构成的图。

图3是表示紫外光区域以及可见光区域中的重氢灯以及卤素灯的光输出光谱的一例的曲线图。

图4是表示红外光区域中的卤素灯的光输出光谱的一例的图。

图5是示意性地表示另一实施方式的光源单元的内部构成的图。

图6是表示包括本实施方式的光源分析装置的复合分析装置的整体构成的图。

具体实施方式

[0019] 以下,参照图对本发明的一个实施方式的光学分析装置100进行说明。

[0020] 本实施方式的光学分析装置100例如组装到半导体制造生产线进行使用,例如测定半导体制造的清洗工序中使用的药液(液体试样)的浓度等,更具体而言,是通过对液体试样照射光并测量液体试样的吸光度来测量浓度的分光吸光光度计。作为药液,可以举出SC-1(氨过氧化氢水溶液)、SC-2(盐酸过氧化氢水溶液)、SPM(硫酸过氧化氢水溶液)、FPM(氢氟酸过氧化氢水溶液)、BHF(缓冲氢氟酸溶液)等。

[0021] 具体而言,如图1所示,该光学分析装置100具备:光源单元1;光学池2,经由具有光纤4等的导光机构与光源单元1连接;光检测器3,经由具有光纤4等的导光机构与光学池2连接;以及运算部5。在该光学分析装置100中,在光学池2中收纳有药液等液体试样,从光源单元1射出的光向光学池2照射,由光检测器3检测透射该光学池2后的光,然后,通过接收到来自光检测器3的光强度信号的运算部5,计算液体试样所包含的规定成分的浓度。使用如此得到的浓度,控制药液的浓度等。光学池2例如是设置在通过与半导体清洗装置的药液槽连接的药液配管形成的循环路径上的流动池。另外,光学池2也可以是直接组装到半导体清洗

装置内配管的在线流动池 (inline flow cell)。在需要针对氢氟酸等的药液耐性的情况下,光学池2的材质优选为蓝宝石,在不需药液耐性的情况下,光学池2的材质优选为使用光透射性更好的石英。另外,也可以构成为通过改变池长能够针对每种药液选择想要测定的波长区域以及吸光度。

[0022] 于是,本实施方式的光学分析装置100相对于一个光源单元1具有两个光学池(第一光学池21、第二光学池22)、以及灵敏度波长范围彼此不同的两个光检测器(第一光检测器31、第二光检测器32)。具体而言,光源单元1具有射出彼此不同的光谱的光的两个光输出口(第一光输出口1P1、第二光输出口1P2),从各光输出口射出的光经由导光机构分别向第一光学池21与第二光学池22照射。然后,透射第一光学池21与第二光学池22的光分别经由导光机构由第一光检测器31与第二光检测器32检测。

[0023] 如图2所示,光源单元1具备:壳体1C;收纳在壳体1C内的射出彼此不同的光谱的光的第一光源部11及第二光源部12;透射和/或反射从第一光源部11及第二光源部12射出的光的多个光学元件(第一光学元件13、第二光学元件14)。“射出彼此不同的光谱的光”是指射出至少一部分的波长区域的光谱彼此不同的光,意思也包括射出全波长区域的光谱彼此不同的光。从第一光源部11及第二光源部12射出的光通过这些多个光学元件被透射以及反射,导向朝向大致相同方向设置在壳体1C的一侧壁的第一光输出口1P1及第二光输出口1P2。

[0024] 第一光源部11例如具有图3以及图4所示的光输出光谱,射出可见光区域~红外光区域的光。具体而言,该第一光源部11具备作为光源的卤素灯11a、以及调整从卤素灯11a发出的光的扩散的透镜11b。

[0025] 第二光源部12例如具有图3所示的光输出光谱,射出紫外光区域的光。具体而言,该第二光源部12具备作为光源的重氢灯12a、以及调整从重氢灯12a发出的光的扩散的透镜12b。

[0026] 在本实施方式中,第一光源部11与第二光源部12配置成在壳体1C内彼此的光路交叉(例如优选为正交,但是并不限于此)。此处,配置成彼此的透镜11b与透镜12b的光轴交叉。而且,第一光学元件13配置在该两个光路交叉的交叉部CP的附近。该第一光学元件13将来自第一光源部11的光与来自第二光源部12的光合成后射出。更具体而言,该第一光学元件13使照射的光的一部分透射且反射照射的光的一部分,具体而言,使用无涂层的石英板构成。

[0027] 本实施方式的第一光学元件13通过使用无涂层的石英板,具有光透射率(例如约85%~约95%)高于光反射率(例如约5%~约15%)的光学特性。

[0028] 此处,第一光学元件13具有照射来自第一光源部11的光的第一面13a、以及照射来自第二光源部12的光的第二面13b。该第一面13a与第二面13b彼此朝向相反方向,并且呈彼此平行的平坦状。设定第一光学元件13的角度以及位置,以使被第一面13a反射后的来自第一光源部11的光(反射光)与透射第二面13b后的来自第二光源部12的光(透射光)的彼此的光路大致一致。即,在该第一光学元件13中,将来自第一光源部11的光的反射光与来自第二光源部12的光的透射光合成。此处,具有卤素灯的光量大于重氢灯的光量这样的特性,并且如上所述,第一光学元件13具有光反射率小于光透射率的光学特性,因此被第一光学元件13的第一面13a反射后的来自第一光源部11的光与透射第一光学元件13的第二面13b后的

来自第二光源部12的光以适度的光量平衡被合成。而且,在该合成后的光(合成光)的光路上设置有第一光输出口1P1,从该第一光输出口1P1射出具有图3所示的光输出光谱且将来自第一光源部的反射光与来自第二光源部的透射光合成得到的合成光(紫外光区域~红外光区域的光)。

[0029] 另一方面,在透射第一光学元件13的第一面13a后的来自第一光源部1的光的光路上配置有第二光学元件14。该第二光学元件14是具有对所照射的光进行反射的反射面的平面镜等反射镜14。而且,在被该反射镜14反射后的来自第一光源部11的光的光路上设置有第二光输出口1P2,从该第二光输出口1P2射出具有例如如图4所示的光输出光谱且来自第一光源部11的透射光(可见光区域~红外光区域的光)。另外,被第一光学元件13的第二面13b反射的来自第二光源部12的光也到达该第二光输出口1P2,但是如上所述,重氢灯的光量小于卤素灯的光量,此外第一光学元件13具有光反射率小于光透射率的光学特性,因此到达第二光输出口1P2的光的大部分成为来自第一光源部11的透射光。

[0030] 而且,在该第一光输出口1P1及第二光输出口1P2连接有用于将输出的光分别导向第一光学池21及第二光学池22的光纤4的端部。由此,经由光纤4向第一光学池21照射来自第一光源部11的反射光与来自第二光源部12的透射光的合成光(紫外光区域~红外光区域的光),经由光纤4向第二光学池22主要照射来自第一光源部11的透射光(可见光区域~红外光区域的光)。

[0031] 光检测器3具有对透射光学池2后的光进行分光并进行检测的分光器等。通过该光检测部器得到透射光的光吸收光谱(分光光谱)。另外,本实施方式的光吸收光谱是包括根据透射光的光吸收光谱以及入射光的光吸收光谱求出的吸光度光谱的概念。而且,在本实施方式中,第一光检测器31及第二光检测器32是使用与要测定的光波长对应的彼此不同的检测元件而构成的线性图像传感器。具体而言,第一光检测器31使用在紫外光区域以及可见光区域具有灵敏度波长范围的硅检测元件构成,第二光检测器32使用在红外光区域具有灵敏度波长范围的InGaAs检测元件构成。

[0032] 根据这样构成的本实施方式的光学分析装置100,将被第一光学元件13的第一面13a反射后的来自第一光源部11的光(可见光区域~红外光区域的光)与透射第一光学元件13的第二面13b后的来自第二光源部12的光(紫外光区域的光)合成并导向第一光输出口1P1,因此能够从该第一光输出口1P1输出紫外光区域~红外光区域的光,向第一光学池21照射。进而,将透射第一光学元件13的第一面13a的来自第一光源部11的光导向第二光输出口1P2,因此不会舍弃该来自第一光源部11的透射光(可见光区域~红外光区域)而是能够有效利用,向第二光学池22照射。

此处,作为第一光学元件13,使用具有光透射率相对于光反射率足够高的光学特性的无涂层的石英板,因此能够从第一光输出口1P1输出将来自光量相对大的第一光源部11的光与来自光量相对小的第二光源部的光以适度的光亮平衡合成得到的合成光(紫外光区域~红外光区域的光),另一方面,从第二光输出口12主要输出来自第一光源部11的光(可见光区域~红外光区域的光)。由此,能够从第一光输出口1P1及第二光输出1P2以适度的光量输出光谱彼此不同的光。

而且,用在紫外光区域~可见光区域具有灵敏度波长范围的第一光检测器31检测从第一光输出口1P1输出的光,用在红外光区域具有灵敏度波长范围的第二光检测器32检

测从第二光输出口1P2输出的光,因此能够测定紫外光区域~可见光区域的波长范围。图3以及图4中示出了第一光检测器31及第二光检测器32各自的来自各输出口1P1、1P2的输出光的光谱的测定例。

[0033] 另外,本发明并不限定于所述实施方式。

例如,第一光学元件13可以具有反射可见光区域的光且透射紫外光区域以及红外光区域的光的光学特性,与此相反,也可以具有透射可见光区域的光且反射紫外光区域以及红外光区域的光的光学特性。另外,第一光学元件13可以是反射率高于透射率的元件。在该情况下,只要调换第一光源部11与第二光源部12的配置或第一光检测器31与第二光检测器32的配置即可。

[0034] 所述实施方式的第一光学元件13是石英板,但并不限定于此。在另一实施方式中,第一光学元件13例如是由CaF₂(氟化钙)、BK7、蓝宝石等任意材料构成的玻璃板。此外,另一实施方式的第一光学元件13例如也可以是波尔卡点分束器、反射型ND滤光片、电介质多层膜分束器等。

[0035] 另外,在所述实施方式中,第一光源部11具备卤素灯11a作为光源,但是并不限定于此。在另一实施方式中,第一光源部11也可以具备射出红外光区域的光以及可见光区域的光的一个或多个LED作为光源。同样地,第二光源部12也可以具备射出紫外线光区域的光的一个或多个LED作为光源。

[0036] 此外,另一实施方式的光源单元1如果构成为:第一光源部11与第二光源部12发出不同的光谱的光,而且从第一光输出口1P1输出用第一光学元件13将来自第一光源部11的光与来自第二光源部12的光合成得到的合成光并且从第二光输出口1P2输出透射第一光学元件13后的来自第一光源部11的光,则从各光源部11、12射出的光的波长区域、从第一光输出口1P1及第二光输出口1P2输出的光的波长区域可以是任意的。

[0037] 另外,在所述实施方式中,第二光学元件14配置在透射第一光学元件13后的来自第一光源的光的光路上,但是并不限定于此。另一实施方式的光源单元1也可以构成为不具备第二光学元件14,透射第一光学元件13后的来自第一光源的光直接导向第二光输出口1P2。

[0038] 此外,在所述实施方式中,第一光源部11与第二光源部12在壳体1C内配置成各自的透镜11b、12b本身的光轴交叉,但是并不限定于此。在另一实施方式中,例如,如图5所示,也可以构成为从第一光源部11射出的光被作为反射镜的第三光学元件15反射后导向第一光学元件13,从第一光源部11射出的光与从第二光源部12射出的光在该第一光学元件13交叉。即,在本说明书中,“配置成第一光源部11与第二光源部12的彼此的光路交叉”是指从第一光源部11到达的光与从第二光源部12到达的光在将这些光合成的第一光学元件13交叉。

[0039] 另外,在所述实施方式中,第一光源部11与第二光源部12配置成彼此的光路交叉,第一光学元件13配置在该交叉部CP的附近,但是并不限定于此。并不限定于此,在另一实施方式的光学分析装置100中,如果第一光学元件13存在于来自第一光源部11的光与第二光源部12的光的光路上,第一光输出口1P1设置在被第一光学元件13反射后的来自第一光源部11的光与透射第一光学元件13后的来自第二光源部12的光的光路上(更具体而言合成光的光路上),第二光输出口1P2设置在透射第一光学元件13后的来自第一光源部11的光的光路上,则可以适当地变更第一光源部11、第二光源部12及第一光学元件13的位置、朝向。

[0040] 另外,在所述实施方式中,构成为在第一光学元件13将第一光源部11的光与第二光源部12的光合成,但是并不限于此。在另一实施方式中,也可以构成为在通过了第一光学元件13之后,将第一光源部11的光与第二光源部12的光合成。

[0041] 此外,另一实施方式的光学分析装置100并不限于分析药液等液体试样,也可以分析气体等气体试样。另外,也可以通过同样的装置构成,测定从光学池内的试样产生的荧光。如果这样做,则通过一台装置,能够进行宽波长范围的激发光波长扫描。

[0042] 另外,所述光学分析装置100也可以应用于使用液体试样的光吸收光谱以及电化学地测量的液体试样的特性值来测定液体试样所包含的规定成分的浓度的复合分析装置400。以下,使用图6对这样的复合分析装置400的一个实施方式进行说明。

[0043] <装置构成>

复合分析装置400测定例如在半导体制造装置中使用的药液等液体试样所包含的测定对象成分的浓度。该复合分析装置400例如设置成夹在供给所述药液的药液配管之间,测定该药液的测定对象成分的浓度。另外,使用通过这样做得到的浓度,控制药液的浓度等。另外,作为药液,是两种成分以上的混合药液(混合试样),例如包含在溶解时产生导电性的成分、不产生导电性的成分、或与氢离子(H^+)具有相关的成分。

[0044] 具体而言,如图6所示,复合分析装置400具备:光学测量部(具体而言,所述光学分析装置)100,测量液体试样的光吸收光谱;电化学测量部200,电化学地测量液体试样的特性值;以及信息处理装置300,处理从光学测量部100以及电化学测量部200得到的测量信息。另外,特性值是与液体试样所包含的测定对象成分浓度具有相关的物性值。

[0045] 光学测量部100如上所述是向液体试样照射光并测量液体试样的吸光度的吸光度计。收纳在内部的光学池2例如设置在由与半导体制造装置的药液槽T连接的药液配管(未图示)形成的第一试样流道L1上。另外,第一试样流道L1也可以根据测定对象成分的种类与第一光学池21及第二光学池22的某一个连接。

[0046] 本实施方式的电化学测量部200具备:电导率仪210,测量液体试样的电导率(电导率);以及pH计220,测量液体试样的pH。

[0047] 具体而言,电导率仪210对两个电极211、212之间施加交流电压,根据流过的电流,测量液体试样的电导率(电导率)。本实施方式的电导率仪210在设置有所述光学测量部100的第一试样流道L1上,设置在光学测量部100的上游侧或下游侧。另外,电导率仪210除了交流双极方式以外,也可以是交流四极方式,还可以是电磁感应方式。另外,电导率仪210也可以设置在与第一试样流道L1不同的试样流道上。

[0048] 另外,pH计220根据在pH玻璃电极(工作电极)221与比较电极222之间产生的电位差测量液体试样的pH。本实施方式的pH计220设置在与第一试样流道L1不同的由与药液槽5连接的药液配管(未图示)形成的第二试样流道L2上。另外,pH计220也可以在第一试样流道L1上例如设置在光学测量部100的上游侧或下游侧。

[0049] 信息处理装置300使用通过光学测量部100得到的光吸收光谱(或吸光度光谱)、通过电导率仪210得到的电导率、以及通过pH计220得到的pH,计算液体试样的测定对象成分的浓度。另外,信息处理装置300是具备CPU、存储器、输入输出接口、AD转换器、显示器等输出装置、键盘等输入装置的计算机。而且,根据存储于存储器的成分浓度计算用程序,使CPU以及外围设备协作,发挥作为浓度计算部310的功能。

[0050] 具体而言,浓度计算部310通过将光吸收光谱以及特性值(电导率以及pH)作为说明变量的多变量分析,计算测定对象成分的浓度。另外,作为多变量分析,可以考虑多元回归分析(MLR或ILS)、主成分回归分析(PCR)、最小二乘法(CLS)、部分最小二乘法(PLS(PLS1或PLS2))等。

[0051] 此处,浓度计算部310对光吸收光谱进行一次微分或二次微分的微分处理,将该微分值作为说明变量进行多变量分析。另外,浓度计算部310将光吸收光谱中的多个波长各自的值作为说明变量进行多变量分析。

[0052] 具体而言,浓度计算部310通过使用了以下的式子的多变量分析,计算测定对象成分的浓度。

[0053] [数学式1]

$$\begin{aligned}
 C(\text{浓度}) &= \sum_{i=1}^n (a_i(\text{系数}) \times Abs_i(\text{吸光度})) + b(\text{系数}) \times EC(\text{电导率}) + c(\text{系数}) \times pH + R(\text{残差项}) \\
 &= (a_i, b, c, R) \cdot \begin{pmatrix} Abs_i(\text{吸光度}) \\ EC(\text{电导率}) \\ pH \\ R(\text{残差项}) \end{pmatrix} \\
 &= k \cdot S
 \end{aligned}$$

[0054] 此处, Abs_i(吸光度)是对光吸收光谱进行微分处理到的值,是多个波长(λ₁、λ₂、……λ_n)各自的值。

另外,系数a_i、b、c分别是针对波长λ_i的浓度回归系数、针对电导率的浓度回归系数、针对pH的浓度回归系数。另外,浓度回归系数相当于各说明变量的权重。

此外,k是预先求出的校正曲线(calibration curve),S是光学测量部100以及电化学测量部200的液体试样的测量数据(实测数据)。此处,校正曲线是通过使用上述式子对测定浓度已知的标准试样时得到的光学测量部100以及电化学测量部200的测量数据进行多变量分析而求出的。

另外,在使用吸光度以及电导率的两个说明变量的情况下,在上述数学式1中,只要将零带入pH项即可,在使用吸光度以及pH的两个说明变量的情况下,在上述数学式1中,只要将零带入电导率的项即可。

[0055] 此外,只要不违背本发明的主旨,便可以进行各种实施方式的变形、组合。

附图标记说明

[0056] 100光学分析装置

1光源单元

11第一光源部

12第二光源部

13第一光学元件

1P1第一光输出口

1P2第二光输出口

2光学池

3光检测器

CP交叉部

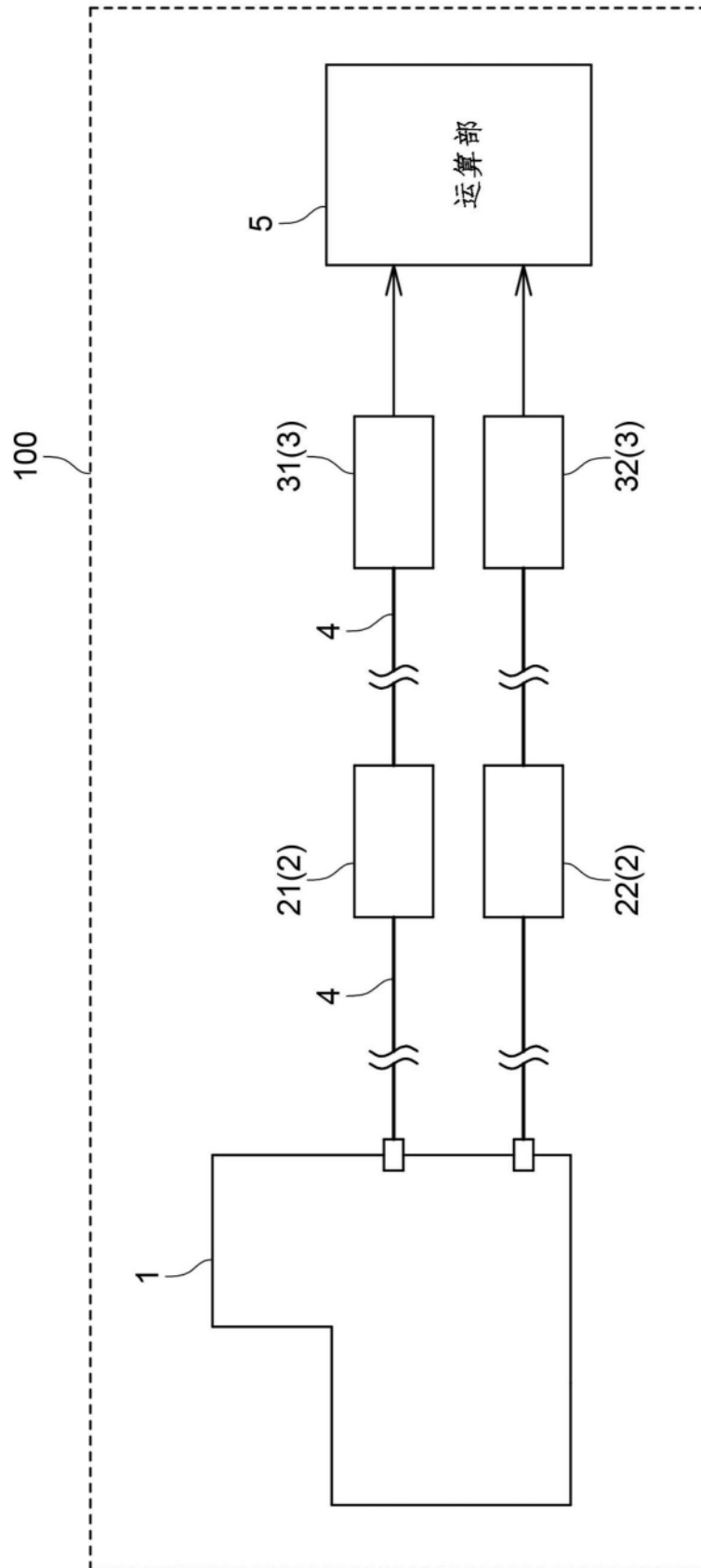


图1

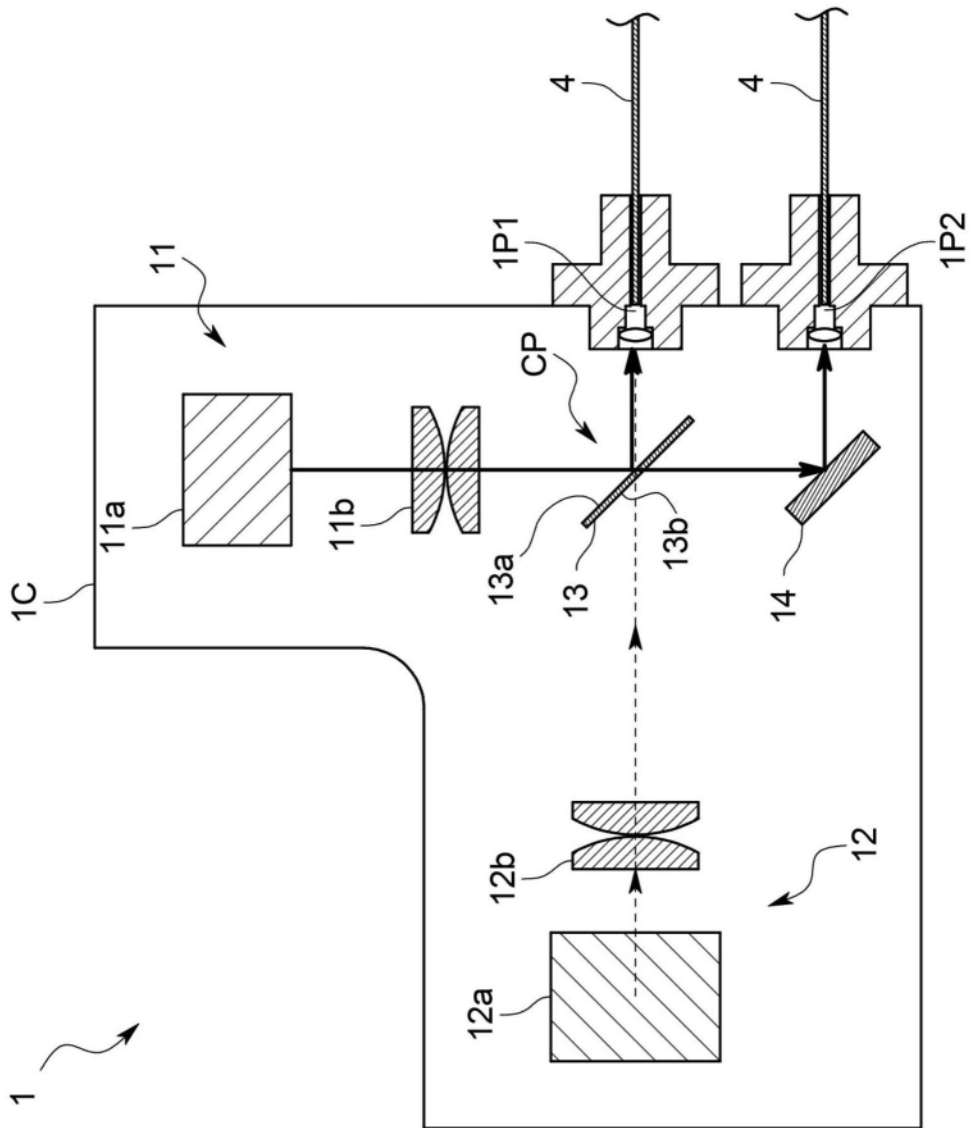


图2

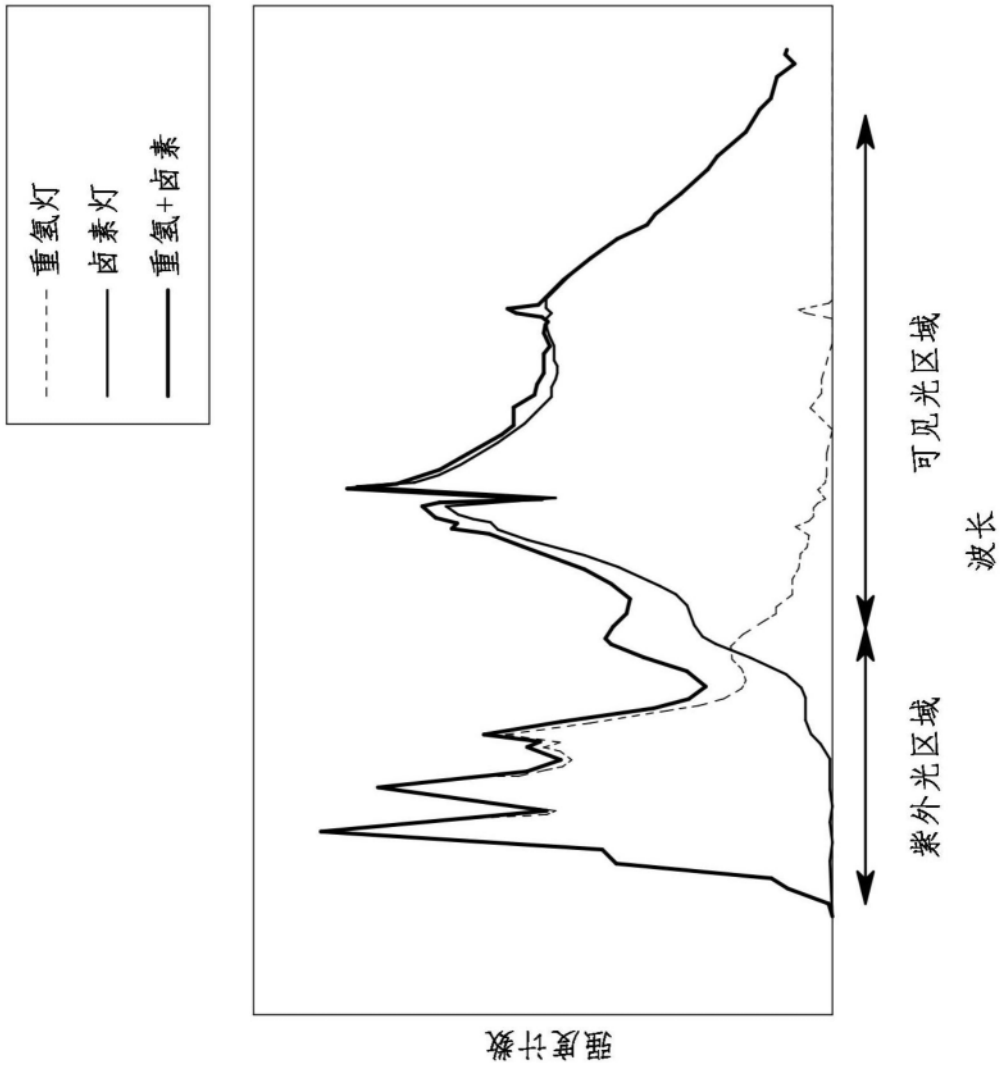


图3

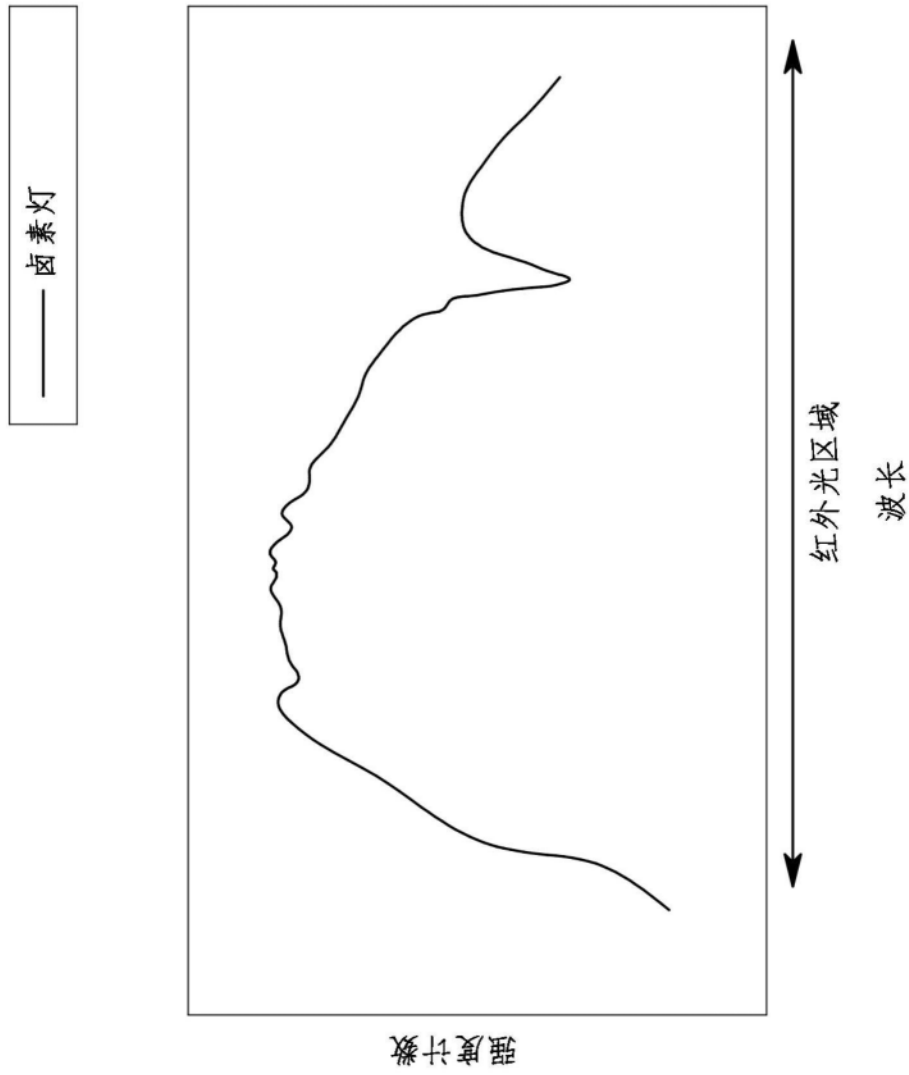


图4

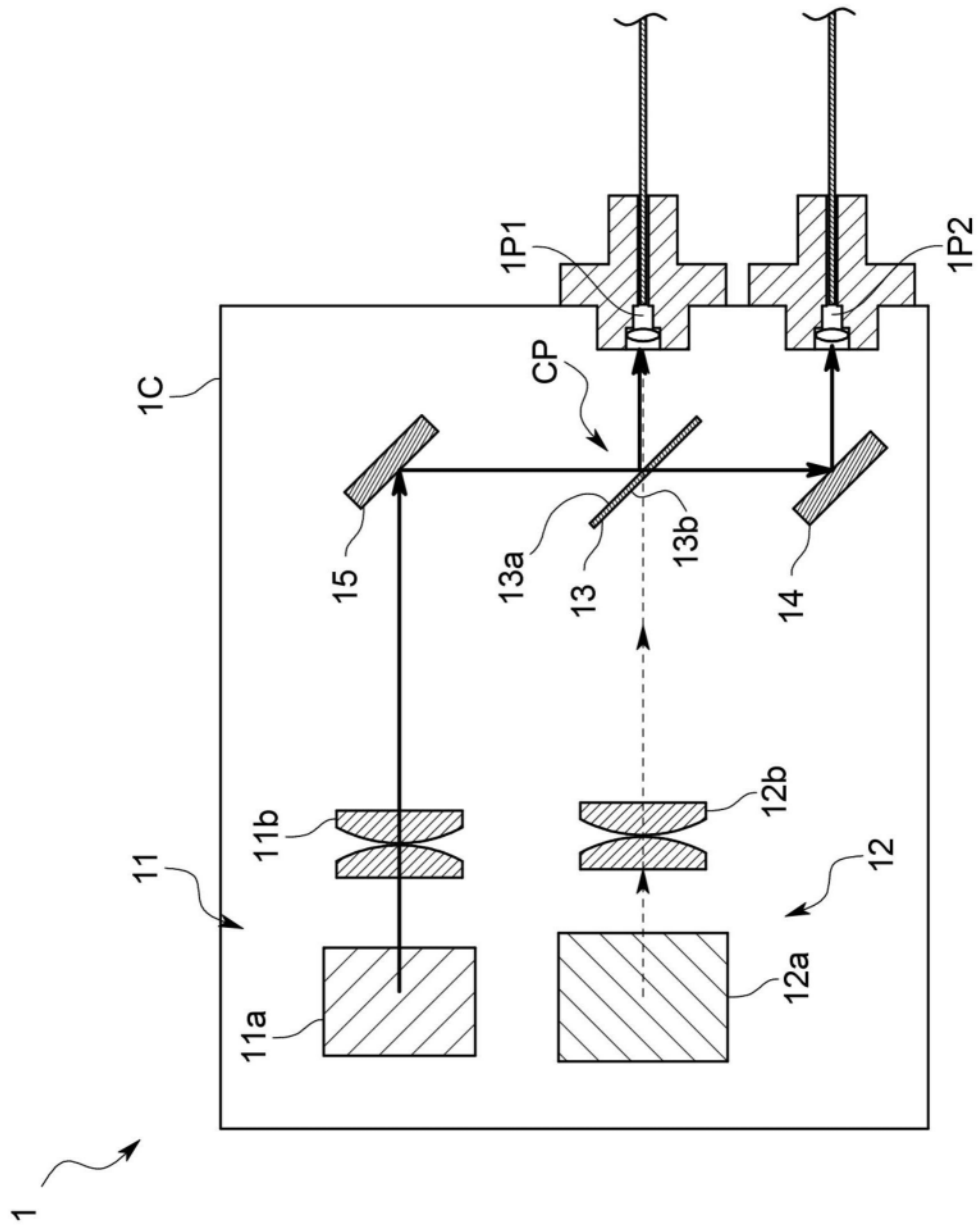


图5

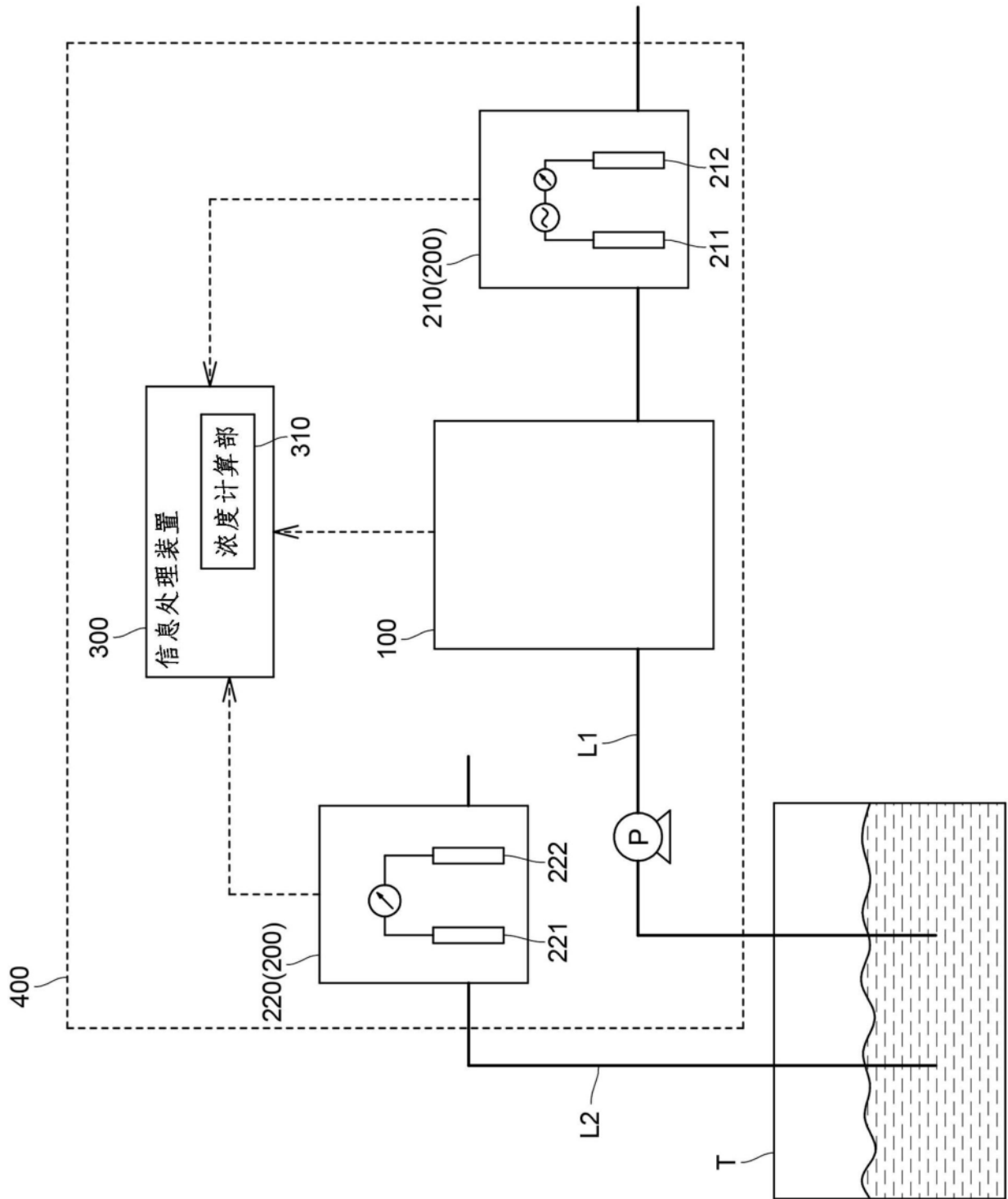


图6