

近赤外分光分析法のプロセスモニタリングへの応用(1)

Application of NIR Spectroscopy for Process Monitoring (1)

— 近赤外分光法の特色とハードウェアの概要 —

— Features and Hardware Overview —

横河電機株式会社 環境機器事業部 営業部 営業技術Gr 大原 寿樹
村田 明弘

TOSHIKI OOHARA, AKIHIRO MURATA

Yokogawa Electric Corporation, NIR Spectroscopy Sales Engineering Group, Environmental & Analytical Products Sales Dept.

1. はじめに

近赤外分光分析法をプロセスモニタリングに応用することによって、温度、流量、反応時間などの間接的なパラメータではなく、反応進捗度や成分濃度、物性値等の真に必要とされるプロセスパラメータが、リアルタイムに入手できる可能性がひらける。

近赤外分光分析法は水和構造の決定などの基礎研究分野に留まらず、化学プロセス、液晶ディスプレイ・半導体プロセス、メッキ・エッチングプロセス等における各種化学量・濃度・性状値のオンラインモニター、バッチ反応工程の終点検知、あるいは品質管理用の測定手段として注目されており、既に多くのプロセスで実用化されている。



図1 NR800プロセス用近赤外分析

本稿は2回の連載より成り、第1回では、近赤外分光分析法の特色と測定を行うハードウェアについて概論的に述べる。第2回では、近赤外分光分析法のポイントとなる検量線の作成方法および近赤外分光分析法の実プロセスへの応用例を紹介する。本稿がこのクリーンかつ高速で、適用範囲の広い分析法の普及の一助になれば幸いである。

2. 近赤外分光法の特色

2.1 近赤外分光分析法とは

近赤外分光法は、物質による近赤外の吸収あるいは発光に基づく分光法である。いかなる波長域を近赤外とするかは文献により若干の差異が見られるが、800～2500nm (12500～4000 cm^{-1}) を近赤外域とする場合が多い。また本稿では近赤外励起のラマン分光法等は含まず、主として近赤外吸収スペクトルの応用について述べる。

図2に測定例として、半導体プロセスの洗浄液の近赤外吸収スペクトルおよび検量線作成結果を示す。赤外分光分析ではサンプルの定性に力点が置かれるが、近赤外分光分析では、むしろ構成成分の定量、性状値の予測が主たる応用範囲となる。

2.2 近赤外域の特色

近赤外域に生じる吸収帯のほとんどは、赤外域 (4000～650 cm^{-1}) に観測される分子の基準振動の第一倍音、第二倍音、結合音などによるものである。これは近赤外域においてもサンプルの官能基、二重結合等につい

洗浄液のスペクル(例)

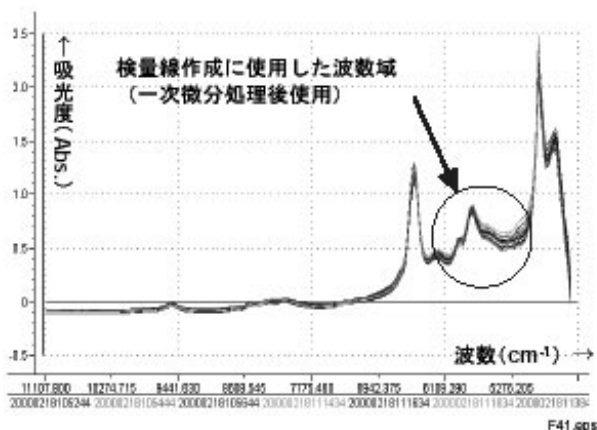


図2 半導体プロセス洗浄液の測定例

て、赤外域とほぼ同様な情報が得られることを意味する。また、近赤外域における有機化合物のモル吸光係数は、赤外域に比べて数百分の一程度と扱いやすい範囲にあるため、透過スペクトル採取時の光路長は1~10mm程度となり、試料の薄膜化あるいは希釈等の前処理は不要となる。すなわち、オンライン測定においても光路長の再現性の高い測定システムが構築可能であり、近赤外分光法のオンライン測定への導入にあたり大きなメリットとなる。

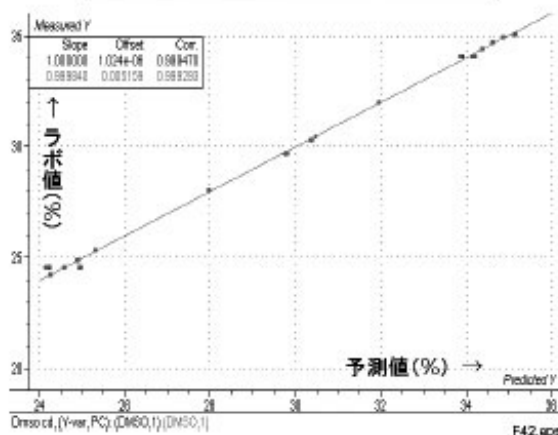
近赤外分光法の特徴についてまとめると以下のとおりである¹⁾。

- ①エネルギーの低い電磁波を用いるため、試料を損傷することがほとんどない。非破壊、無侵襲分光法である。
- ②固体、粉体、フィルム、ペースト、液体、溶液、気体など種々の状態にある試料について適用が可能である。
- ③近赤外吸収だけでなく、拡散反射、発光、光音響分析法なども利用できる。
- ④赤外に比べて近赤外では水の吸収強度がかなり弱くなるので、水溶液での研究や分析ははるかに容易になる。

以上の特長を活かして近赤外分光分析を行うと、次のような特色のある分析法となる¹⁾。

- ①非破壊分析、*in situ* (あるがままの状態)、*in line* 分析

洗浄液の濃度分析検量線(例)



ができる。

- ②非接触分析、あるいは光ファイバーによる分析も可能である(危険な環境にプローブを置き、遠隔操作を行うことも可能である)。オンライン分析に向いている。
- ③絶対定量分析法よりも相対定量分析法が用いられる場合が多い。
- ④多成分の同時分析が可能である。
- ⑤化学量のみならず物理量(粉体の粒度、密度、結晶化度など)の予測もできる。
- ⑥化学薬品を必要としない、すなわち、環境にやさしい分析である。

3. 近赤外分析計のハードウェア

まず近赤外スペクトルを採取するハードウェアについて概説する。

赤外分光分析の分野では、回折格子分光法が用いられることは、特殊な例を除いて最近ではほとんどなく、フーリエ変換分光法(FT-IR)が一般的になっている¹⁾。これは、①光束の利用効率が高いこと(Jacquinotの優位性)、②全波長を同時に検出しているため、信号の使用効率が高いこと(Fellgettの優位性)、③波数精度が高く、高分解能が得られること(Connesの優位性)などのメリットがあるためである。これらのメリットは、近赤外域にもそのまま成立するので、将来的には、ほとんどの近赤外分光計は、フーリエ変換近赤外分光光度計になるであろうと思われる¹⁾。なお、農業用や特定の薬液を測定

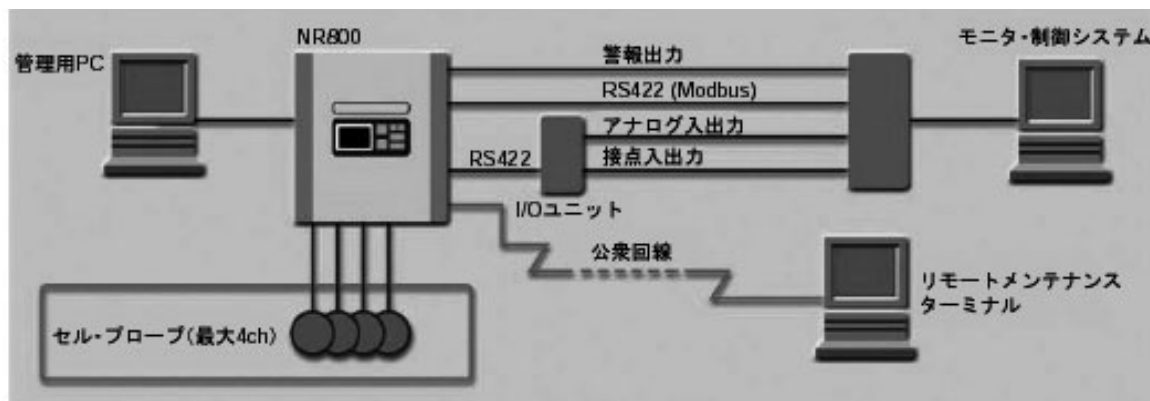


図3 プロセス用近赤外分光分析計NR800のシステム構成

する専用器を用途とするフィルター型分光計も多数上市されているが、本稿での解説は省略する。

3.1 近赤外分光光度計の構成²⁾

本項では、国産唯一のプロセス用近赤外分光分析計NR800のハードウェアについて、ポイントになる部分を紹介する。図3にNR800のシステム構成の概要を示す。

(1) プロセス計器の要件

プロセス計器は、プラントと同様に24時間365日の可用性が求められ、ラボ計器に比べて高度の堅牢性、耐久性が求められる。高度な基本性能を保持すると共に、フィールドに置かれる計器としての基本的な要求を満たすことが重要である。また、保守が容易であることも要求される。

(2) 特長

- ①デュアルファイバー方式の採用:計器本体と測定セル／プローブを結ぶ光ファイバーに対する温度等の環境影響をキャンセルするため、開発当初より光ファイバーケーブルを2本平行に敷設し、サンプル光とリファレンス光の測定結果により環境変動の影響を取り除く方式を採用している。
- ②マルチチャンネル:分光器からの光を直接分岐することにより、4台までの測定セル／プローブが接続可能となった。機械的な切り替え機構なしで4チャンネルまでの同時測定が可能である。
- ③多性状値の同時測定:検量線を最多64本までダウンロードでき、1流路につき12までの性状値演算を同時に行うことができる。
- ④高い基本性能:測定波長範囲0.9～2.5 μm 、およ

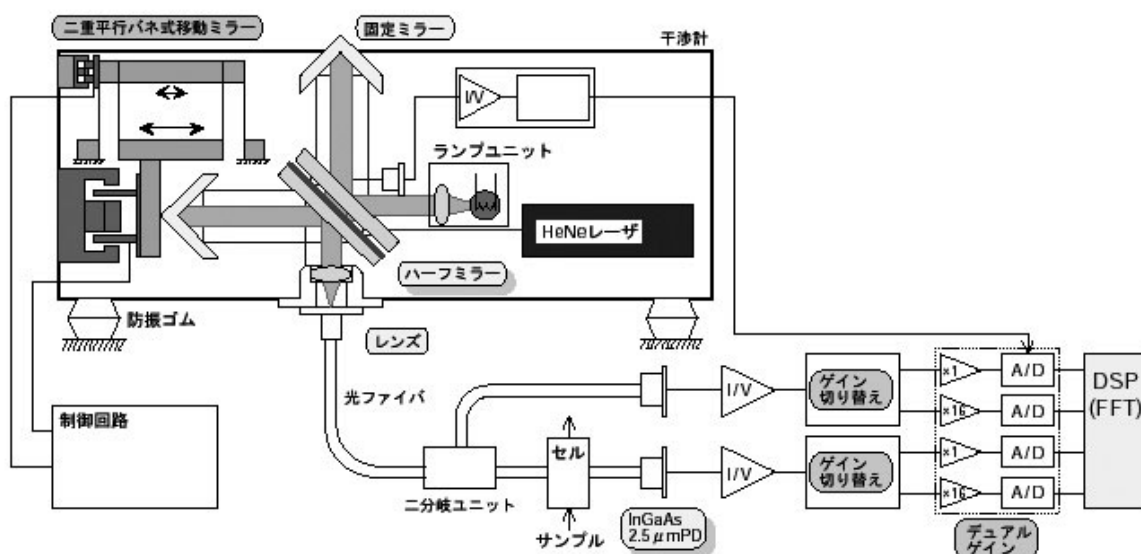


図4 NR800分光計内部の構成

び 4 cm^{-1} の高分解能測定を実現した。

⑤防爆構造:本体については、国内はもとより海外の防爆規格に対しても対応可能である。

(3) 分光計の構成

分光計の内部構成を図4に示す。本分光計はフーリエ変換分光方式を採用しており、干渉計より出射される干渉光を測定光としてサンプルに照射する。すなわち、干渉計からの出射光は光ファイバーに導かれ二分岐ユニットにより2本に分割される。一方は測定光として測定セル中のサンプルを透過した後、本体に戻り、本機専用に設計された光検出器(PD)に導かれる。残る一方は参照光として、測定セルを経由せずに光検出器に導かれる。この双方の信号をフーリエ変換することでサンプルの吸収スペクトルを得る。

(4) 移動ミラー部

図5に移動ミラー部の構成を示す。干渉計では移動ミラー等により光路長を変化させることが必須であるが、可動部となることから、連続運転における安定性、構成部品の摩耗等に対して十分な配慮が必要である。本機では、移動ミラーの支持に2組の平行板バネを組み合わせて用い、VCM(ボイスコイルモータ:スピーカーと同様の駆動方法)により移動させることで、摺動部を持たず、耐久性に優れた移動ミラーを実現した。フィールドに設置されることを念頭に耐震性についても配慮した。

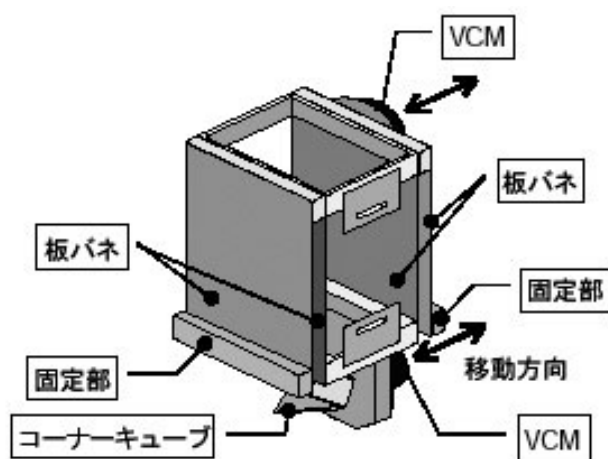


図5 移動ミラー部

(5) InGaAsフォトダイオード

新たに開発した光検出器であるInGaAsフォトダイオードは、広い感度波長範囲を持ち、非常に暗電流の少ないフォトダイオードである。従来のフォトダイオードではカバーできなかった $2.0\sim 2.5\mu\text{m}$ の領域にも感度を持つ。図6に感度特性を示す。

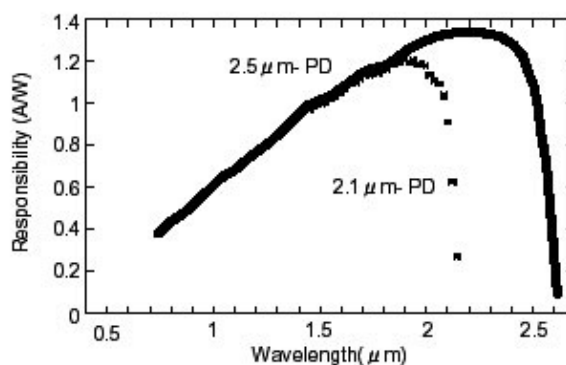


図6 近赤外域用フォトダイオードの感度特性

4. まとめ

第1回目として、近赤外分光分析法の特色とスペクトルを採取するハードウェアの概要について述べた。今回は、近赤外分光分析法を理解するためのキーとなる検量線の作成と、紙幅の許す限り実プロセスへの応用例について述べたい。

参考文献

- 1) 尾崎幸洋, 河田聡 編: 近赤外分光法, 15-16, 79-80, 1996, 学会出版センター
- 2) 南光智昭, 関行裕, 本村尚道: 近赤外分光分析計 InfraSpec NR800, 横河技報 Vol.45 No.3 (2001) p.179
- 3) 尾崎幸洋: 分光光学への招待ー光が拓く新しい計測技術, 1997, 産業図書
* 近赤外を含む分光光学一般に関する入門書
- 4) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄: 化学者のための多変量解析ーケモメトリックス入門, 2002, 講談社
* 化学のための多変量解析についての名著