

Product Introduction

新製品紹介

自動校正・KCl補充を実現した微量サンプリング pHモニター UP-100

Micro Volume Sampling pH Monitor UP-100 achieved Automatic Sampling,
Calibration and KCl Refilling.

中井 陽子

Yoko NAKAI

宮村 和宏

Kazuhiro MIYAMURA

一般的なガラス電極法を用いたpHプローブでの測定では、その原理上、サンプル中へのガラス成分や内部液の溶けだしが問題になる場合がある。堀場製作所では半導体をはじめとする工業プロセスにおいての使用を想定し、微量でのサンプリングが可能であると同時に自動で校正、内部液補充が可能なるpHモニターを上市した。本稿ではモニターの概要とその応用事例について紹介する。

When measuring samples with traditional glass pH electrodes, sample pollution by glass material and internal solution are often problematic. We have developed a novel pH monitor that enables micro volume sampling, automatic calibration and internal solution refill for industrial process monitoring such as in semiconductor industry. In this paper, outline of this pH monitor and its application examples are introduced.

はじめに

HORIBA Gr.では電気化学技術、光学技術、X線技術等様々な基礎技術を応用した分析、計測ソリューションを提供している。その中でもpHメーターはHORIBA Gr.の創業製品であり、創業以来60年以上にわたり皆様にご使用いただいている主力製品である。長年蓄積した技術とノウハウを活かし、耐フッ酸電極や、独自の半導体センサーを使用した電極や、カード式pH計など、それぞれの時代において画期的製品を送り出してきた^[1]。

一方、光学技術を活かした分野として、紫外／近赤外の吸収分光を使用した半導体洗浄工程向けIn-line薬液濃度モニターCS-100シリーズがトップシェアを維持してきた。長年の半導体業界での経験から、pHはプロセス管理上重要なパ

ラメーターである一方、pH電極で測定するとサンプルが汚染される点、校正や内部液の補充といったメンテナンスが煩雑なことから採用に二の足をふむユーザが多く、何等かのソリューションの必要性を感じていた。著者らはこの課題を解決すべく、HORIBA Gr.のpH測定技術、マイクロタス技術、そして半導体製造工程でのIn-line薬液計測技術を融合した微量サンプリングpHモニターを開発した。Figure 1に本装置の外観写真を示す。本稿では本装置の特長と応用事例を紹介する。

pH測定原理

UP-100では一般的に用いられているガラス電極法を採用している。初めにその原理について説明する

Figure 2にpH電極の原理図^[1]を示す。溶液中にガラス電極



Figure 1 微量サンプリングpHモニター UP-100

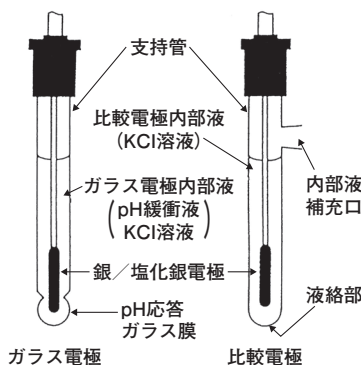


Figure 2 pH電極の原理的な構成図

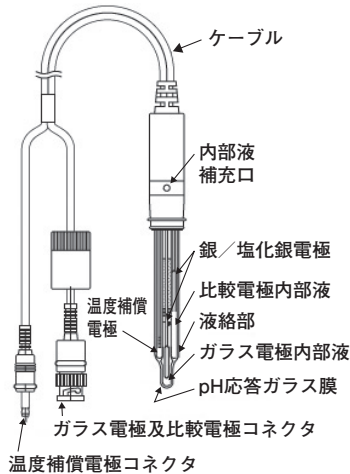


Figure 3 複合型pH電極の構造

(pH電極)と比較電極を浸すと、ガラス電極と比較電極の間に電位差が生じ、この電位差と、その際の液温から Equation 1に従ってpHが求められる。

$$pH(X) = (Ex - Es) / (2.3026RT/F) + pH(S) \dots\dots (1)$$

pH(X) : サンプルのpH値

pH(S) : 校正用標準液のpH値

Ex : サンプル中で計測した電位差

Es : 校正用標準液中で計測した電位差

R : ガス定数

T : 絶対温度

F : ファラデー定数

ガラス電極には通常アルカリ金属を添加したガラスが用いられ、ガラス電極の内部液と試料溶液のpH差に応じた電位が生じる。一方で比較電極部は内部の塩化カリウム溶液が液絡部を通じて試料と接しており、試料のpHが変化しても常に一定の電位を示す。このように比較極を基準とし、ガラス電極に生じた電位との電位差を測定回路にて検出している。一般的にはFigure 3に示すように、ガラス電極と比較電極、さらに温度センサーを一体化した複合型電極が用いられることが多い。

プローブ式ガラス電極における課題

前記のように、簡単に溶液のpHを測定することができるガラス電極ではあるが、その原理上、比較電極の内部液とサンプル液が接している必要がある。液絡部にはポーラス状の物質が使われるなど、比較電極からのKCl浸出は最低限に抑えられるよう設計されているが、半導体製造工程や製薬などサンプルを高純度に保つ必要があるような製造プロセスではごく微量のKClの浸出が問題視されるケースがある。そのような場合はサンプルを一部取り出し、測定後に

廃棄する必要がある。pHの測定頻度が多くなるほどサンプルの廃棄量が増加し、サンプル液のロスによるコスト負荷や廃液処理のコスト負荷が問題となる。また、メンテナンス面では定期的な校正が必要である、さらにKClが浸出することにより、定期的に比較電極へのKCl補充が必要である。このようなメンテナンス作業は実験室であれば容易な作業ではあるが、製造プロセスにおいては、配管中に取り付けたガラス電極を作業者が取り出し、手作業でKClを補充、校正を実施する必要がある。有毒なサンプルが取り扱われる場合は危険を伴う上、生産プロセスをストップさせるの作業が必要となり、高い歩留りが求められる製造現場ではコスト面、安全面でのデメリットがあった。

UP-100の特長と構造

特長

このような問題を肌身で感じてきた中で開発されたのが微量サンプリングpHモニターUP-100である。UP-100は自動校正、自動KCl補充機能を備えており、メンテナンスの手間が大幅に削減されるだけでなく、装置内部でこれらの操作が行われるため人が介在せず安全である。加えて、1測定に500 μLという極微量サンプル量でよいいため、1分に1回の連続測定しても1時間で30 mLという少ないサンプル消費量で済むという利点がある。

装置構成

UP-100の構成をFigure 4に示す。本装置は大きく、コントローラー部とセンサーユニット部に分かれている。コントローラーは製造現場の電装部に、センサーユニットはサンプルの流れる配管エリアに取り付けられることを想定している。コントローラー部はセンサーユニットからの信号を処理する部分で、表示部や操作キー、通信のための入出力ポートが備わっている。センサーユニットはサンプル・校正液等の送液コントロール部や試薬ボトル、pH電極、各種センサーが備わっている。

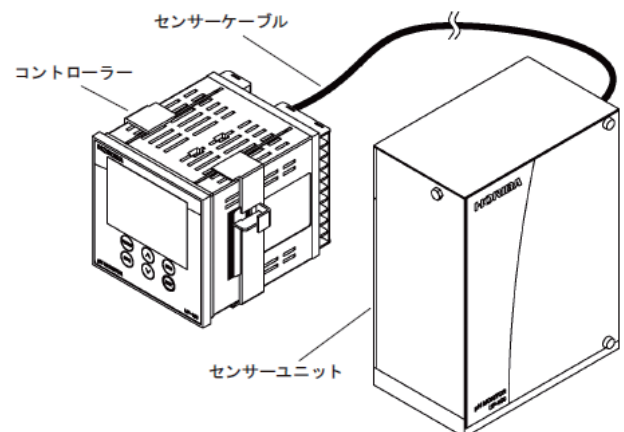


Figure 4 装置構成

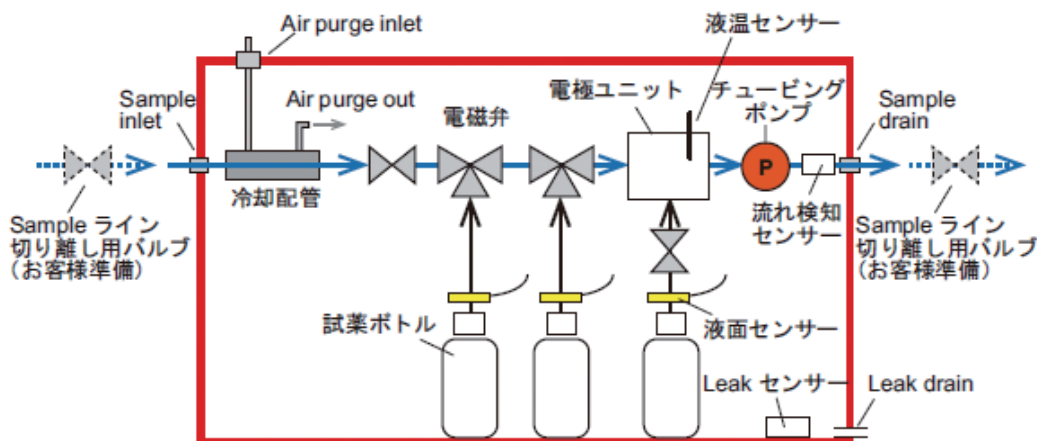


Figure 5 センサーユニットの構成

Figure 5に示すセンサーユニット内部には校正用のpH標準液と比較極用の内部液のボトルがセットされている。サンプルはSample inletポートから導入され、内蔵されたチューピングポンプで吸引し、電極を通して排出される。校正のためにpH標準液を流す場合や比較電極内部への補充のためKClを流す場合は自動的にバルブが開閉し、ポンプでこれらの液を流すようになっている。一連のサンプル測定-校正-KCl補充は一定のシーケンスに従って自動的に行われる。通常の使用状態で試薬の交換周期は連続使用状態で6ヶ月である。工業用の送液ラインでの取り付けを想定し、サンプル圧はInlet側で最大0.2 MPaまで対応可能、高比重のサンプルも測定可能である。

工業用途での遠隔操作を想定し、コントローラー部でのキー操作の他、信号入出力による動作コントロール・各種信号出力、RS-485通信、アナログ出力を備えている。また、予防保全を考慮し、様々なアラーム、エラー出力機能を備えている。たとえば、フローセンサーを搭載しており、流路の詰まりやポンプの故障でサンプルが流れていない場合の検知、校正時の電圧が異常時の検知、電極の劣化検知、ボトル内の試薬が一定量消費され交換が必要な場合、完全に試薬がなくなった場合、などの場合にエラーを出力する仕組みとなっている。

電極構造

微量サンプリングを実現した技術の要は電極部分である。この電極構造をFigure 6に示す。

一般的なpH電極はpH応答ガラスを介して外側にサンプル、内側に内部液があるロッド状の形状であるが、本装置では微量測定を実現するためにpH応答ガラスを内径0.6 mmのキャピラリー形状とした。このキャピラリー内部にサンプルを通し、外側に内部液がある構造となっている。また、比較電極は同じく流通型であり、高圧、高比重サンプルに

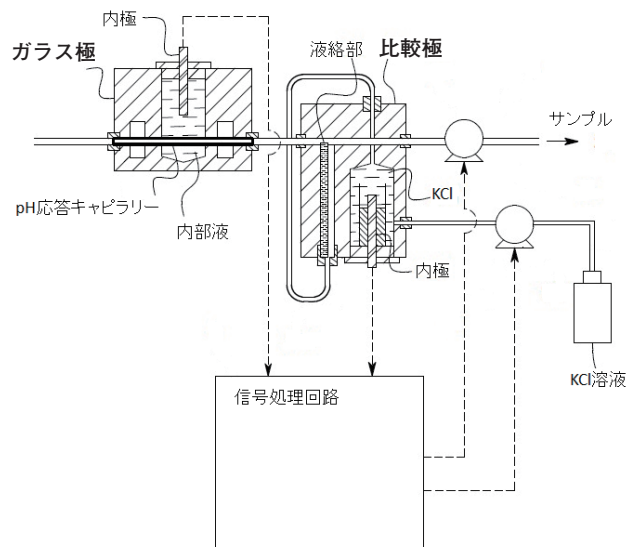


Figure 6 キャピラリー型pH電極

耐えうる独自の構造を開発した。さらに気泡の影響を最小限に抑える構造上の工夫と、ソフトウェアにてノイズを除去するアルゴリズムにて、長時間安定に測定することができる。

UP-100の特色を生かした応用事例

近年、半導体の洗浄プロセスではごく低濃度の薬液が使われることがあり、その濃度測定に対するご要望をいただくことも多い。従来の光学式のモニターでは測定限界の数～数十ppm領域での測定の要望もある。このような場合、pHは水素イオン濃度を対数で表しているため、中性付近ではごく微量の水素イオン濃度の変化を拡大して表すことができる。そこでUP-100を用いて低濃度のアンモニアの測定を行った。

Figure 7にアンモニア濃度とpHの相関図を示す^[2]。測定時のサンプル液への空気中の二酸化炭素の溶け込みを考慮

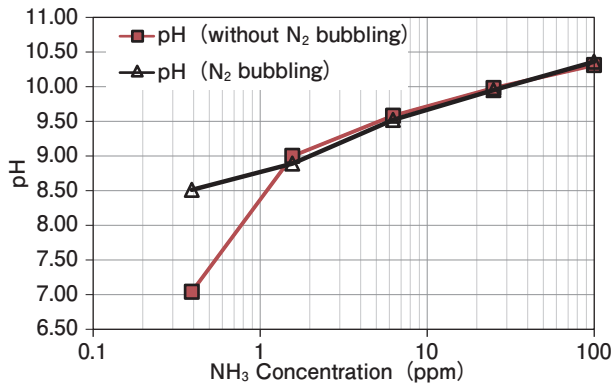


Figure 7 アンモニア濃度とpH相関

し、サンプルをN₂でバブリングした場合としない場合において測定をおこなった。N₂バブリングをおこなった場合は0.3 ppmから100 ppmの範囲においてpHとアンモニア濃度の対数は良好な線形性を示し、pHがアンモニア濃度の指標として活用できると考えられる。

Figure 8に約1 ppmのアンモニア溶液を連続測定されていることがわかる。このように、不慮の事態によって二酸化炭素の溶け込みが発生した場合、連続測定であれば異常をリアルタイムに検出できる。このように低濃度のアンモニアの濃度変化に対する監視と、そこへの二酸化炭素の溶け込みの監視に役立つと考える。

おわりに

その簡易さ・コストの安さからラボ、上下水、工業用など広く受け入れられているガラス電極方式のpHプローブではあるが、製造工程等で精密、連続的に運用する上では、原理上、測定後サンプルの廃棄コスト・メンテナンス上の問題があった。その運用の困難さからpH測定そのものを断念されてきた現場も多くあると思われる。このような問題解決に役立つUP-100をご活用いただくことで、製造プロセスの最適化、省コスト化、品質向上に計測機器メーカーとしての貢献できると考えている。今後、pHのみならず電気伝導率、他のイオン測定などの組み合わせにより、さらに多くの業界へ展開するシリーズ第1号機である。いつの間にか分析・解決している世の中に向けて。

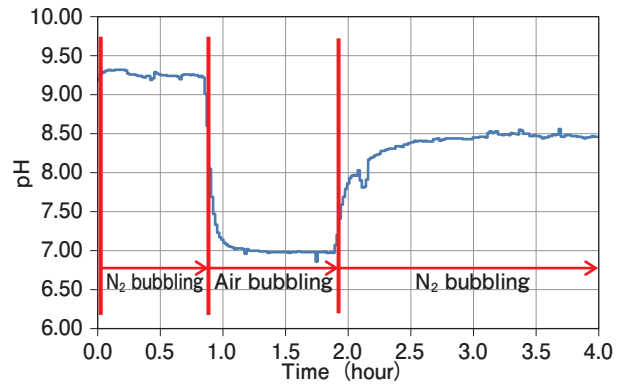


Figure 8 約1 ppmアンモニアの連続測定結果

参考文献

- [1] 大川 浩美, 西尾 友志, “堀場製作所の基礎技術2 pH電極”, *Readout*, 41, 61 (2013)
- [2] Yoko NAKAI, Kazuhiro MIYAMURA, Yoshihiro MORI, “Real-time pH Monitoring of Ultra-diluted Chemistry with Micro-sampling pH Monitor”, 228th ECS meeting, 2015



中井 陽子

Yoko NAKAI

株式会社 堀場製作所 第2製品開発センター
液体計測開発部

宮村 和宏

Kazuhiro MIYAMURA

株式会社 堀場製作所 第2製品開発センター
液体計測開発部