## 固体屈折率の測定技術とその標準確立に関する調査研究

堀 泰明\*

(平成18年12月7日受理)

# A survey on measurement technique to establish solid refractive index standard

Yasuaki HORI

#### 1. 緒言

我が国の光産業界では情報通信,ディスプレイ,光メモリ,光加工等,既に大きな市場を持つ分野を抱え(表1),また昨今の光技術の進展と相まって,非常に大きな成長率で成長すると予測されている<sup>1)</sup>. 一方,国内のガラス産業界からの出荷の分野を見ると,出荷額の約4割が光産業界向けであることが推測でき(表2)<sup>2)</sup>,光学材料が広く用いられ,さらにこれからも需要が増加し続けることを示唆している.

光学材料の種々の特性の一つとして屈折率の測定が行われている。屈折率の測定値は光学機器の設計の為に必要であるため,各光学機器メーカーが独自に所有している屈折率測定器を用いて各種材料,波長に対する屈折率の値を測定している。また,データベースを構築し,レンズ等の光学デバイスの設計および品質管理に利用している。ここで言う屈折率は位相屈折率を指す。屈折率には位相屈折率と群屈折率とに分けられるが,本稿では「屈折率」は位相屈折率を指すものとする。

光学デバイスに使用される光学ガラスの製造法を図1, 2に示す.材料は石英ガラス  $(SiO_2)$  やBK7  $(SiO_2 \coloredge B_2O_2$ ,  $NaO_2$ ,  $K_2O$ 等とからなる)が代表的である.図1はレンズの素材に使用するガラスブロックの製造を例にとり,連続溶解法の様子を示している30. 溶解法は坩堝溶解法と連続溶解法とに分類することができる.前者はガラス収率が少ないという欠点を持つため,現在では連続溶解法が主に行われている.溶解槽で原料を溶解し,清澄槽では泡抜きを行い,撹拌槽で均質化・温度調整を行う.撹拌槽から得られた溶融状態のガラスは棒状に成形され,除冷しながら引き出される.レンズの場合はプレス機によって成形が施され,アニールによって内部の歪みが除

去される. アニールでは電気炉内で加熱, 定温保持, 除 冷が行われている.

近年の半導体露光装置の開発のように非常に高い性能 が要求されるデバイスに対しては、製造工程において10<sup>5</sup>

表1 光産業分野と市場規模(2002年)1)

分野	主な既存市場	国内市場(兆円)
情報通信	TDM 装置,WDM 装置,光增幅器,	0.2
	光 LAN 装置,光ファイバ等	
光メモリ	CD, DVD, MO, MD 等	0.5
ディスプレイ	LCD, PDP, CRT, LED ディスプレイ	2.4
・照明	等	
入出力	デジタルカメラ, デジタルビデオカメラ, FAX,	1.3
	HMD, TV 電話等	
光加工	炭酸ガスレーザ加工装置, YAG レーザ加工装	0.4
	置,KrFレーザ加工装置,ArFレーザ加工装置	
光エネルギー	太陽電池	0.2
環境・センシング	光触媒関連製品	0.4
医療福祉	内視鏡, 医療用レーザ装置, 光 CT 等	0.1
合計		5.4

## 表2 我が国のガラス産業の製品出荷額(2000年)<sup>2)</sup>

ガラス製品分野	年間出荷額 (億円)	
板ガラス(素板)	12,60	
加工板ガラス	2,870	
ガラス繊維	2,010	
電気ガラス	1,890	
ガラスビン	1,820	
生活ガラス, 理化学ガラス等	960	
石英ガラス	660	
光ファイバー	2,740	
ディスプレイ用基板ガラス	1,210	
フォトマスク	1,990	
ガラス磁気ディスク	640	
光通信用部品ガラス等	810	
合計	18,860	

「光ファイバー」,「ディスプレイ用基板ガラス」,「フォトマスク」,「ガラス磁気ディスク」,「光通信用部品ガラス等」を光産業向け出荷として出荷額(合計7390億円)の割合を本文に示した.

<sup>\*</sup> 計測標準研究部門 長さ計測科

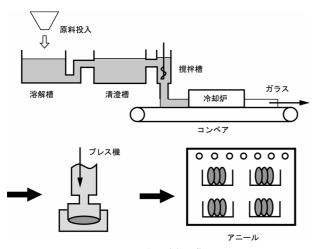


図1 連続溶解法3)

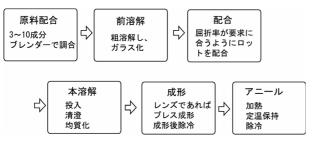


図2 光学ガラス製造工程

オーダーの屈折率値の調整が要求される.その場合には、図2に示すように、原料の調合から連続溶解法による本溶解の間に前溶解と配合という工程が行われる. 前溶解では一度通常の溶解法によってガラスを製造し、ロット毎の屈折率測定を行う. 次に、それを細かく砕き、要求されている屈折率値となるようにそれらを配合し、それを再び溶解してガラスを得る. さらに、アニールの冷却速度によって屈折率調整を行う. アニール後にもう一度10<sup>6</sup>オーダーで精密測定が行われている. 配合前の測定も合わせると、光学ガラス製造にかなりの屈折率測定が行われていることになる.

光学デバイスに求められる性能が近年高くなっていることから、屈折率測定においても精密な測定が必要となっている。また、さらに精密な測定法が実現すれば、例えば半導体露光装置の投影系に使用されているレンズ群の調整など、現在はトライ&エラーによって行われている工程が必要なくなる等、光学機器の製造工程の効率化にも寄与できるという指摘がある。

標準としての固体屈折率測定はこのような光学材料の 需要の増加,および精密な屈折率値のニーズとともにそ の必要性が増していると言える.固体屈折率標準の当面 の目標としては、特定の材料に対して特定の温度(室温), 単一波長(可視域)での絶対位相屈折率測定を10<sup>6</sup>のオーダーの不確かさで行える標準器を準備し、平成19年度内に標準供給の立ち上げを目指している。その後、波長域や群屈折率、複屈折率等ニーズによって拡張していくと考えている。

本調査研究は、我々が現在立ち上げに取り掛かっている固体屈折率標準確立に向けた情報収集を目的として行った. 測定手法としては絶対位相屈折率測定法を中心にとりあげ、最小偏角法、エリプソメトリー、低コヒーレンス干渉法について述べる. また、相対測定ではあるが、ユーザーが最も多いと考えられる手法として臨界角法も取り上げる. さらに固体屈折率標準の次のステップとして標準整備計画が組まれている非線形光学定数測定法についても触れる. 最後に、現時点において10<sup>6</sup>オーダーの不確かさを達成しうる固体屈折率標準としての測定手法および標準供給形態について考察する.

## 2. 最小偏角法

最小偏角法は固体屈折率測定に関して最も精密な測定が行え、また非常に古くから行われてきた測定法であるため技術が成熟しており、光学機器関連メーカーのワーキングスタンダードとして一般に用いられている測定法である.

## 2.1 最小偏角法測定原理

最小偏角法の測定原理を図3に示す. プリズム形状に 加工された光学ガラスの屈折率をnとし、雰囲気の屈折 率は1である場合を考える. 光源から入射された単色光 (入射角: $\theta_i$ ) はプリズムと雰囲気の境界において屈折 し (屈折角: $\phi_1$ ), プリズム内部を通過して, 再びプリズ ムと雰囲気の境界において屈折する(入射角: 6, 屈折 角: $\theta_0$ ). ここで、光源光のプリズムへの入射光とプリズ ムからの射出光の成す角は偏角と呼ばれている、光源か らの入射角 $\theta$ ,を変化させる(実際には入射光は固定し、 プリズムを回転させる) と、それに伴い偏角 $\delta$ が変化する. このとき, ある入射角において偏角が最小となる角度が ある. 屈折角に関するスネルの法則を用いると、偏角が 最小となるのは入射角のと屈折角のとが等しくなるとき であることが分かる.このとき,プリズムの屈折率nは 最小偏角 $\delta_{min}$ と頂角 $\alpha$ とを用いて、次式で表すことが出来 る.

$$n = \frac{\sin[(\alpha + \delta_{\min})/2]}{\sin(\alpha/2)}$$
 (2-1)

最小偏角法による屈折率の測定には, プリズムの頂角お

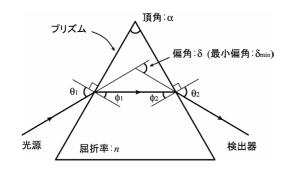


図3 最小偏角法の原理

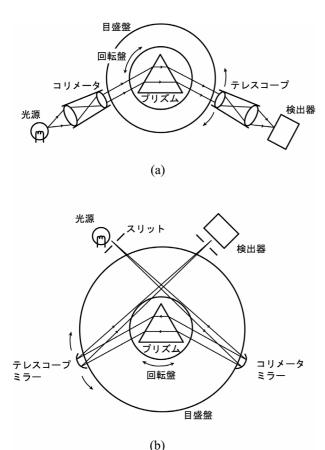


図4 最小偏角法分光計 (a) 屈折型分光計, (b) 反射型分光計

よび最小偏角の測定を行う必要がある.

最小偏角法を行う測定器は図4に示すような一般に分光計と呼ばれている装置が用いられている。大きく2つに分類することができ、図4(a)は屈折型分光計,(b)は反射型分光計である。一般に市販されているのは屈折型分光計であるが、コリメータで使用されている光学素子(主に石英)の透過波長が約300~2000 nmに限られており、この波長域より広い範囲で測定を行う場合にはコリメー

タ部を反射型に改造した分光計が使用される. 測定法は いずれも同じである.

頂角の測定は主にオートコリメーション法によって行われる. 使用する光源のビームとは逆向きに, 検出器側からHe-Neレーザーのような光源を入射する. 回転台にプリズムを置き, レーザー光とプリズムの入射面とが垂直になるように調節し, 入射面からの反射光が検出器に入るときの角度を読む. つぎにプリズムの射出面でレーザー光が反射するようにプリズムを回転させ, また角度を読む. これらの角度差から頂角が得られる.

最小偏角の測定は入射光の向き(非偏角位置)と最小偏角の条件での射出光の向き(最小偏角位置)の角度差から得られる。非偏角位置はプリズムを置かない状態で光源光を入射し、テレスコープおよび検出器を移動させ、光源光を検出した位置の目盛の読み値から決定する。次にプリズムを置き、プリズムからの射出光の位置を何らかの方法で確認してプリズムの回転に対して射出光の動きが反転する場所を見つけ、その場所でプリズムの回転盤を固定する。この状態でテレスコープおよび検出器によって検出された位置が最小偏角位置である。非偏角位置と最小偏角位置の角度の読みの差から最小偏角が求まる。

光源の複数の輝線スペクトルを利用して屈折率の分散を測定することも出来る.この場合,輝線スペクトルの波長によって最小偏角位置が異なるが,ある波長において最小偏角の条件が満たされていれば,そこからプリズム1に対して検出器が2の割合で連動して回転すると,最小偏角の条件を維持したまま他の最小偏角位置を求めることが出来る.一般的に分光計にはプリズムの回転台とテレスコープおよび検出器の回転台の間に1:2のギヤを噛ませることが出来る機構となっている.従って,ある波長において最小偏角位置を上記の手順で決定できれば同じ手順を繰り返すことなく複数の波長における屈折率の値を求めることができる.

分光計によって得られる屈折率の値は、空気等の雰囲気の屈折率に対するプリズムの相対屈折率である。絶対屈折率を求める場合には空気の屈折率を求める必要がある。一般的には空気の温度、気圧、湿度、炭酸ガス濃度を測定し、これらの測定値とEldénの式等から空気屈折率を求め、これを用いてプリズムの絶対屈折率を求める。

最小偏角法で最も屈折率に影響を及ぼすのは頂角および最小偏角の角度の測定不確かさである。仮に1×10<sup>6</sup>以下での屈折率測定を行う場合には(2-1)式より、2~4秒以内での角度決定が必要である。一般に、頂角測定における不確かさの方が測定結果に与える影響が大きい<sup>4</sup>.

#### 2.2 海外標準研における現状および研究実績

米国のNISTでは1950年代から最小偏角法による屈折率 測定の研究が行われている。I. H. Malitson<sup>5)</sup>は,Gaertner 社 (米) 製の屈折型分光計を反射型に改造し,蛍石 (CaF $_2$ ) の屈折率を228~9724 nmまで精密に測定し,広帯域の Sellmeier式やアッベ数の決定等を行っている。光源はCd やHgランプを,検出器はニューマチックセルを使用している。さらにI. H. Malitson $^6$ は,同じ分光計を使用して石 英 (SiO $_2$ ) の屈折率測定を213~3707 nmにおいて行っている。いずれも特定波長における屈折率測定不確かさは  $10^5\sim10^6$ オーダーとなっている。

これらの報告は、光学素子として使用する材料の基本特性として、広い波長域での精密な屈折率の値を求めることが目的であった。次に述べる最近のNISTの研究ではより短波長域での屈折率測定が行われている。これらは主に半導体リソグラフィーの微細化に伴い露光装置に使用する光源が短波長化しており、それらの波長における光学ガラスの精密な屈折率値が光学系の設計上必要になったことが背景となっている。

NISTのR. Guptaら $^n$ はArFエキシマレーザーの波長(193 nm) における屈折率の測定を目的として、測定が自動化されたGaertner社製反射型分光計による屈折率測定を行っている。サンプルはCaF $_2$ およびSiO $_2$ である。光源にCuNeホローカソードランプ $^8$ )、検出器に光電子増倍管を用いて191.6~195.8 nmの波長における屈折率を求めている。空気屈折率は紫外波長域に拡張されたEdlénの式 $^9$ によって求められている。頂角の測定不確かさが0.24秒、最小偏角の不確かさが1.1秒であるが、機構上の制約から別の分光計による測定値が必要となっており、それらの測定間での環境(気圧)の違いが大きな要因となり、屈折率測定不確かさは $10.1 \times 10^6$ となっている。

NISTのJ. H. Burnettら $^{10}$ は $F_2$ エキシマレーザーの波長(157 nm)における屈折率の測定を目的として,同じく自動化されたGaertner社製反射型分光計による屈折率測定をCa $F_2$ ,Sr $F_2$ ,Ba $F_2$ ,LiFに対して行っている.光源は重水素ランプ,検出器は光電子増倍管で,156.8-158.6 nmにおける屈折率を求めている.この波長域においては空気中の酸素の吸収が非常に高いため装置全体をパッケージで覆い,その中を窒素で充填して測定を行っている.窒素の屈折率は紫外域の測定によって得られた分散式 $^{11}$ により求められている.頂角の測定および最小偏角の不確かさは193 nmの測定とほぼ同じであるが,別の分光計を用いることによる最小偏角測定の不確かさの増加と,真空紫外域におけるサンプルの複屈折の存在が要因となり, $5 \times 10^6$ の屈折率測定不確かさとなっている.

NISTでは固体屈折率標準の確立は行われていない.近年まで固体屈折率の標準サンプルが販売されており,日本国内でもこれを基に校正を行っていた企業もあったが,現在では販売は行われておらず,液体屈折率の標準サンプルが販売されているだけである.

ドイツのPTBでは既に固体屈折率標準が確立しており、 クライオスタットを装備した屈折型分光計によって、 1×10<sup>6</sup>の不確かさでの依頼試験を実施している. 1999年 にはPTBの分光計をパイロットとしたラウンドロビン試 験が行われている. このとき日本からは株式会社ニコン と株式会社オハラが参加し、それぞれ自社で保有してい る分光計の不確かさの値付け及び比較が行われたという 実績がある.

#### 2.3 国内の現状および研究実績

日本国内においては、業界規格として、日本光学硝子工業会が定めた光学ガラスの屈折率測定法についての規格が存在する。それによると、測定法は分光計による頂角及び最小偏角測定となっており、光源にHg, He, Cd, Hランプを使用し、 $\pm 4 \times 10^5$ の精度を確保することが要求されている。日本光学硝子工業会は現在9社から構成されており、光学ガラスに関する測定の規格改訂を頻繁に行っている。

産業技術総合研究所(産総研)・関西センター保有の分光計はNISTと同じくGaertner社製分光計を反射型に改造したものである(図5)<sup>12)</sup>. 光源はHg, He, Na等の放電管,紫外・可視域は光電子増倍管によって,赤外域はPbS検出器によって検出する. 産総研・関西センターは大阪工業技術試験所であった時代に光学ガラス製造施設を持っており,この装置によって頻繁に屈折率測定を行っていた. 現在でも同グループの新ガラス材料の研究開発において用いられている. この装置は図6に示すようなクライオスタットによってプリズムを囲み,①サンプル周りを真空にすること,②サンプル温度を-100~100℃に調

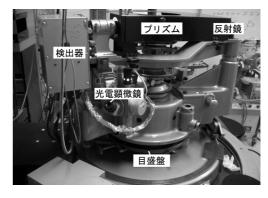


図5 反射型分光計 (Geartner, L-124R, 関西センター) の概観

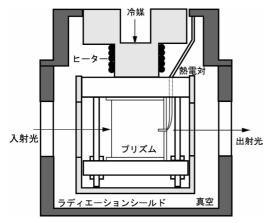


図6 試料プリズムの温度調整用クライオスタット12)

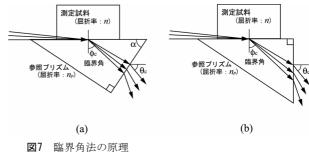
節可能にすること、によって空気屈折率に依存しない測定が可能となっている.このクライオスタットによるサンプル内温度分布は0.3℃以下である.

株式会社オハラの大門ら $^{13}$ は、Möller-Wedel社(ドイツ)製の反射型分光器計を用いて、真空紫外域から赤外域までのSellmeier式を得ることを目的とした測定を行っている。光源にPtNeホローカソードランプ $^{14}$ とスペクトル放電管(Cd、Hg、He、Cs)を使用し、検出器は光電子増倍管とPbS検出器を使用している。頂角が0.2秒、最小偏角が0.4秒という非常に精密な測定を実現し、 $8\times10^{-7}\sim17\times10^{-7}$ という屈折率測定不確かさを達成している。

## 3. 臨界角法

臨界角法は参照プリズムの屈折率との相対測定となり、 厳密には絶対屈折率測定法には含まれない.しかし、装置が簡便で入手も容易であり、屈折率測定として最も多く使用されている手法であることから、本調査研究で取り上げた.

臨界角法の測定原理を図7に示す.図7(a)はアッベ屈折計と呼ばれている.屈折率の分かっている参照プリズムの上に測定試料を載せ,プリズムと試料との境界面すれすれに集光した光を入射する.ただし,参照プリズムは測定試料より屈折率が高いものを使用する.すると,境界面と平行に入射した光は臨界角をで屈折する.臨界角は屈折率が高い物質から低い物質に光が入射する際に全反射が起こる最小の入射角と定義され,臨界角で光を入射する場合の光の進行方向を逆にしたのが図7(a)ということになる.従って,臨界角をより大きい角度で屈折する光は存在しない.これによって参照プリズムから射出した光を観測すると明るい領域と光が来ない暗い領域との間の境界線を見ることができる.



図/ 臨芥角法の原理(a) プルフリッヒ屈折計, (b) アッベ屈折計

臨界角 $\phi_c$ で屈折した光が参照プリズムを射出する角度を $\theta_c$ 、参照プリズムの頂角を $\alpha$ 、参照プリズムの屈折率を $n_b$ とすると、測定試料の屈折率nは、次式で与えられる.

$$n = \sin \alpha \sqrt{n_p^2 - \sin^2 \theta_c} \pm \cos \alpha \sin \theta_c \tag{3-1}$$

 $n_p$ と $\alpha$ が既知であると仮定すると、 $\theta_e$ の値が分かれば測定試料の屈折率を求めることができる。 $\theta_e$ は観測視野の境界線の位置と対応していることから、 $\theta_e$ と境界線位置の関係をあらかじめ調べておけば、境界線位置から $\theta_e$ が分かる。実際には $n_p$ と $\alpha$ の値と(3-1)式を利用し、境界線位置から直接測定試料の屈折率値を求めることが出来るようになっている。

図7(b)はプルフリッヒ屈折計と呼ばれている. 参照プリズムの方向が異なるだけで,原理はアッベ屈折計とほぼ同じである.

臨界角 $\phi$ 。で屈折した光が参照プリズムを射出する角度を $\theta$ 。、参照プリズムの屈折率をn。とすると、測定試料の屈折率nは、次式で与えられる.

$$n = \sqrt{n_p^2 - \sin^2 \theta_c} \tag{3-2}$$

臨界角法では境界線の決定(臨界角の決定)が大きな不確かさ要因となっており、屈折率測定の不確かさは10<sup>-4</sup>オーダーとなっている.

市販されている臨界角法の装置はアッベ屈折計が大半を占めている. アッベ屈折計の市場はその2/3が液体屈折率向けであり, 手持ち型の糖度計としてショ糖濃度を測定したりプロセス屈折計として配管中を流れる液体の屈折率をオンラインで測定するのに多く用いられている.

固体屈折率測定用のアッベ屈折計は残りの1/3の市場を占めている。それでも装置の簡便さ、低価格であることから表3に示すように固体屈折率測定装置としては他に比べて広く普及していることが分かる。その主な出荷先としてはフィルムや光学ガラス関連メーカーとなっている

アッベ屈折計を多く手がけている株式会社アタゴ製の

表3	屈折率測定装置出荷台数
----	-------------

製品名	調査企業数	国内出荷台数合計	主な納入先
分光計 (最小偏角法)	1 社	41 台(累計台数)	光学ガラス・光学機
アッベ屈折計 (固体用)	1 社	179 台(H.17 年度)	器関連メーカー フィルム・ガラス関
エリプソメーター	5 社	約 60 台 (H.17 年度)	<ul><li>連メーカー</li><li>半導体・ディスプレ</li></ul>
干渉方式屈折計	2 社	約10台(累計台数)	イ関連メーカー フィルム・ガラス関
			連メーカー

調査協力企業:株式会社島津デバイス製造,トライオプティクス・ジャパン株式会社,株式会社オハラ,株式会社アタゴ,株式会社堀場製作所,ジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社,大塚電子株式会社,アルバック・イーエス株式会社,ファイブラボ株式会社,東京インスツルメンツ株式会社,ネオアーク株式会社

製品では、屈折計の校正は付属のテストピースを用いて 行うようになっている。株式会社アタゴでは最小偏角法 を行う分光計を社内で保有しており、その測定器を用い てテストピースの屈折率の値付けを行い、それを用いて ユーザーが各自アッベ屈折計の校正を行えるようになっ ている。

臨界角法はその不確かさの値および相対測定法であることから、固体屈折率標準として用いることは難しいと考えられる。また、我々が校正対象とするのはワーキングスタンダードとなっている最小偏角法の分光計となるため、アッベ屈折計を直接校正することは少ないと考えられる。

## 4. エリプソメトリー

エリプソメトリーは、サンプル表面に光を入射し、反射前と反射後の偏光状態の変化からサンプルの光学定数 (屈折率、消衰係数)を決定する手法である。ある基板上の薄膜の膜厚および光学定数の測定に使用されることが多いが、その際には基板の光学定数の値が必要であり、屈折率の測定としては相対測定になるため、薄膜測定についてはここでは触れない。

## 4.1 エリプソメトリーの原理

図8にエリプソメトリーの原理を示す。測定試料に対して直線偏光を入射する場合を考え、直線偏光の振動方位を図の様にPで表す。直線偏光の強度を1に規格化して考えると、p偏光成分とs偏光成分はそれぞれcosP, sinPで表される。試料でのp偏光,s偏光に対する振幅反射率をそれぞれ $r_p$ ,  $r_s$ とすると、試料反射後のp偏光成分およびs偏光成分はそれぞれ $r_p cosP$ ,  $r_s sinP$ となる。振幅反射率の比を表すパラメータとしてyを次式で定義する。

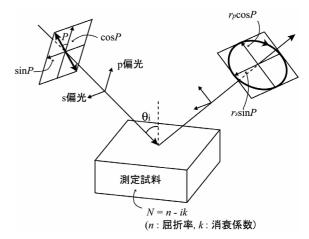


図8 エリプソメトリーの原理

$$\frac{r_p}{r_c} = \tan \psi \tag{4-1}$$

また,反射前と反射後でp偏光,s偏光それぞれにおいて発生する位相差をそれぞれ $\Delta_p$ , $\Delta_s$ とすると,反射で発生する位相差 $\Delta$ は,

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \tag{4-2}$$

となる。これら $\psi$ と $\Delta$ によって反射光の偏光状態が一意に決定される。 $\psi$ と $\Delta$ はエリプソメトリックパラメータと呼ばれており、エリプソメトリーは反射偏光状態から $\psi$ と $\Delta$ を求める手法ということになる。

 $\psi$ と $\Delta$ が求まると、次式 $^{15}$ によって測定試料の屈折率 $^n$ および消衰係数 $^k$ を計算により求めることが出来る.

$$n^{2} - k^{2} = \sin^{2}\theta_{i} \left[ 1 + \frac{\tan^{2}\theta_{i} (\cos^{2}2\psi - \sin^{2}2\psi \sin^{2}\Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^{2}} \right]$$
(4-3)

$$2nk = \frac{\sin^2 \theta_i \tan^2 \theta_i \sin 4\psi \sin \Delta}{\left(1 + \sin 2\psi \cos \Delta\right)^2} \tag{4-4}$$

ここで $\theta_i$ は入射角である.

## 4.2 エリプソメトリーの各測定法

図9(a)は消光法と呼ばれる手法を示している。光源からの光を試料前で偏光子により直線偏光とし,反射光を補償子と検光子を通して検出する。補償子は $\lambda/4$ 板を使用し,軸の方位を入射面に対して $45^\circ$  に固定している。偏光子および検光子は手動もしくは機械的に回転することが出来る。偏光子の方位角Pと検光子の方位角Aを少しずつ変えながら検出強度が最小となる方位角 $P_0$ , $A_0$ を見つける。P,Aに対して検出強度は,

$$I = I_0 \left[ \sin^2(A - A_0) + \sin 2A \sin 2A \sin^2(P - P_0) \right]$$
 (4-5)

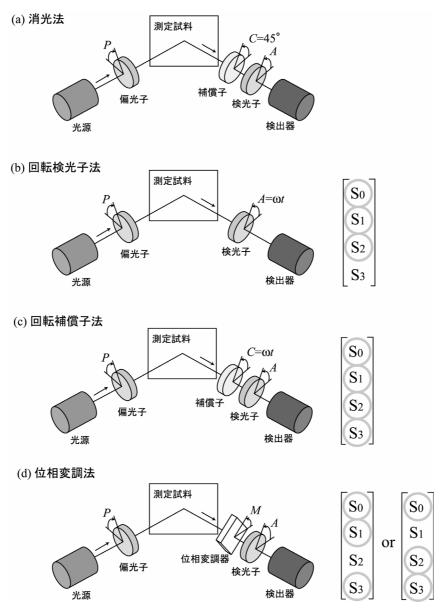


図9 エリプソメトリー各測定法とストークスパラメータ

に従って変化する.ここで, $I_0$ は光源光の強度である. 検出強度が最小になるのは,Pの回転によって補償子を 通過した光が直線偏光となり,それがAによって遮られ た場合である.得られた $P_0$ , $A_0$ より $\psi$ と $\Delta$ は次式で与えら れる $^{16}$ .

$$\Delta = 90^{\circ} - 2P_0 \tag{4-6}$$

$$\psi = -A_0 \tag{4-7}$$

これらと(4-3), (4-4)式を用いて測定対象の屈折率nと消衰係数kが求まる.

図9(b), (c), (d)に示されているのはそれぞれ回転検光子法,回転補償子法,位相変調法と呼ばれる手法である. これらの手法は測定によって反射光のストークスパラメー タを求め、それよりエリプソメトリックパラメータを得る手法であると言える。ストークスパラメータをエリプソメトリックパラメータ $\psi$ 、 $\Delta$ で表すと次のようになる $^{17}$ .

$$\begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi \\ \sin 2\psi \cos \Delta \\ -\sin 2\psi \sin \Delta \end{bmatrix}$$
(4-8)

回転検光子法は図9(b)に示すように、反射前に偏光子を方位角Pで固定し、反射後の検光子を連続的に回転させて、その検出強度の変動を見る手法である。偏光子の方位角を45°とし、検光子を角速度 $\omega$ で回転させた場合、検出される強度は(4-8)式のストークスパラメータを用い

て次式で表される18).

$$I = I_0 \left( 1 + S_1 \cos 2\omega t + S_2 \sin 2\omega t \right) \tag{4-9}$$

ここでtは時間である.この検出強度の変動から $S_1$ 、 $S_2$ を求め、(4-8)式の関係を用いて $\psi$ 、 $\Delta$ が得られる.

回転補償子法は図9(c)に示すように、反射前と反射後に偏光子と検光子を方位角P, Aで固定し、その間の補償子 ( $\lambda/4$ 板) を回転させて、検出強度の変動を見る手法である.  $P=45^\circ$  ,  $A=0^\circ$  とし、補償子を角速度 $\omega$ で回転させた場合、検出される強度は次式で表される $^{18}$ .

$$I = I_0 (2 + S_1 - 2S_3 \sin 2\omega t + S_1 \cos 4\omega t + S_2 \sin 4\omega t)$$
(4-10)

これより $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ を求め, (4-8)式より $\psi$ ,  $\Delta$ が得られる. 位相変調法は図9(d)に示すように, 反射前後の偏光子, 検光子を方位角P, Aで固定しその間に光弾性変調器を入れて, 反射光の位相差を周期的に変調することで得られる検出強度の変動を見る手法である. ここで, 光弾性変調器にひずみを加える方位角をMとする.  $P=45^\circ$ ,  $A-M=45^\circ$ の時, 変調器で発生する位相差を $\delta$ とすると, 検出器で得られる強度は次のようになる $^{18}$ .

$$I = I_0 \big[ 1 - S_3 \sin \delta + \big( -S_1 \sin 2M + S_2 \cos 2M \big) \cos \delta \big] \eqno(4-11)$$

これより,  $M = 0^{\circ}$  とすると,  $S_2$ ,  $S_3$ が求まり,  $M = 45^{\circ}$  とすると $S_1$ ,  $S_3$ が求まることが分かる.

上記から分かるように、手法によって求まるストーク スパラメータの数が異なる.  $S_0$ は1なので既知とすると, 回転検光子法と位相変調法は3つ、回転補償子法は4つと いうことになる. ストークスパラメータが3つの場合, 例えば回転検光子法の場合にはΔについてcosΔの情報し か得られず、従ってΔについては360°のうち0~180°の 場合しか測定することが出来ない. さらに, Δが0および 180°となる試料に対しては測定不確かさが増加すると いう現象が起きる。図10はストークスパラメータから得 られるψ, Δのポワンカレ球上での振舞いを示した図であ る. ポワンカレ球の経度が $\psi$ , 緯度が $\Delta$ である. 回転検光 子法によって得られた $S_1$ ,  $S_2$ の不確かさを $\delta S_1$ ,  $\delta S_2$ とす ると,  $\Delta$ が90°付近である場合には $\delta S_1 \times \delta S_2$ のポワンカレ 球上への投影は小さいが、Δが0°、180°付近となる場合は その投影が大きくなり、ψ, Δの不確かさが大きくなるこ とが分かる.回転補償子法ではストークスパラメータが 4つ求まることから、この様な測定範囲の制限やある領 域で不確かさが増大することがないという大きなメリッ トがある. 位相変調法の場合は条件によって求まるスト ークスパラメータが変化するが、一度に3つしか得られ ないため、回転検光子法と同様に測定範囲の制限や不確 かさの増大が発生する. これを避けるために検出器を2つ

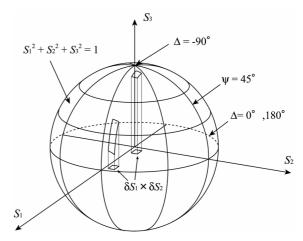


図10 ストークスパラメータ測定誤差とψ, Δの測定範囲の関係 (回転検光子法)

使用し、一度に4つのストークスパラメータを求める手法もある $^{19}$ .

 $\Delta$ の値は材質、光源の波長によって異なる。吸収のない透明な媒質は入射角がブリュースター角より小さいときは  $180^\circ$  ,大きいときは $0^\circ$  となり、回転検光子法では不確かさが大きくなる。金属や半導体の場合、 $\Delta$ は $0\sim180^\circ$  まで条件により連続的に変化する。上の考察より、 $\Delta=90^\circ$  がもっとも不確かさの良くなる条件ということになる。

多波長における試料の光学定数を求める場合を分光エリプソメトリーと呼ぶ.回転検光子法は使用している光学素子に波長依存を示すものがないため、比較的分光測定が行いやすい.回転補償子法では補償子のリタデーションが波長によって異なるため、あらかじめリタデーションを調べて補正を行う必要がある.位相変調法では変調器での位相差が波長に対して変化するため、波長毎に位相変調振幅を変化させる必要がある.しかし、他の測定に比べて1波長の測定時間が短いため、分光エリプソメトリーではその高速性を発揮することが出来る.

## 4.3 エリプソメトリーの不確かさ

不確かさに関して議論する. 入射角に関しては試料の屈折率,消衰係数の広い範囲に対してブリュースター角での入射が最も優れているということが分かっている<sup>20</sup>. 測定手法による不確かさの優劣については未だ議論のあるところだが,ベル研究所のAspnesが比較的厳密に議論を行っている. まず消光法については不確かさが回転検光子法や位相変調法には及ばないと述べている<sup>21</sup>. その理由として回転検光子法や位相変調法では消光法のように厳密に制御する必要のある機構がないことを挙げている. 次に,分光エリプソメトリーについて,回転検光子

法と回転補償子法の比較が行われている22). ポワンカレ 球の議論から分かるように、回転検光子法では $\Delta = 90^\circ$ が最も感度が良くなる. 回転検光子法においては、Siサ ンプルに対して偏光子P=30°に設定することが広い波 長域で感度が良くなる条件であることが分かっている23). 回転補償子法に関しては207~826 nmの波長域において, サンプルをSiとした場合の理論計算より,偏光子 $P = 30^{\circ}$ , 検光子 $A = 30^{\circ}$ , さらに補償子のリタデーションが310 nmに対してλ/4とする場合が最も不確かさが良くなることを 見出している. これらの条件において回転検光子法と回 転補償子法のWとAに関する不確かさの理論値を比較した のが図11である. これによると、wに関しては回転検光 子法 (RAE) が、Aに関しては回転補償子法 (RCE) が それぞれ優れていることが分かる.しかし、Δに関して 回転検光子法 (RAE, ACTUAL) の不確かさは回転補償 子法に比べて非常に大きくなるため、 ψとΔを同時に考慮 した場合には回転補償子法の方が有利である. 理想的な回 転検光子法 (RAE, OPTIMAL) は各波長に対して最適な 条件  $(\Delta = 90^{\circ})$  とした場合の理論値であり、これを実現 するのは難しいと考えられる. この理論計算に基づいて Aspnesは実験での確認を行っている<sup>21)</sup>. 回転補償子法を用 い,波長は551 nm (Xeランプ),サンプルはSiである. そ の結果、不確かさ $\delta \psi = 0.0021^{\circ}$ 、 $\delta \Delta = 0.0030^{\circ}$  が得られ ている. これと(4-3), (4-4)式を用いて屈折率nに対する不 確かさを試算してみると $\delta n = 1.44 \times 10^{-4}$ となった.

分光エリプソメトリーに関しては、Aspnesによって回 転補償子法の優位性が示されている.しかし、単色光源 を用いる場合にはその限りではない.回転検光子法にお

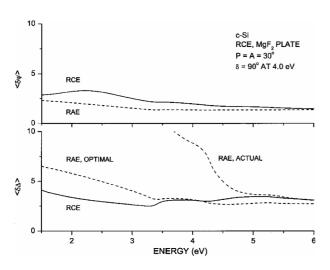


図11 回転検光子法と回転補償子法との不確かさ比較 $^{22}$ RAE (OPTIMAL, ACTUAL):回転検光子法 (最適条件への補正あり、補正なし)、RCE:回転補償子法、 $\delta \Delta$ :  $\Delta$ の測定不確かさ、 $\delta \psi$ :  $\psi$ の測定不確かさ

いて、使用波長、使用サンプルに対して厳密に $\Delta = 90^\circ$  となる条件をあらかじめ調べておけば、図11においてRCE とRAE、OPITMALとの比較となるため、どちらが不確かさに関して優位であるとは一概には言えなくなる.

#### 4.4 エリプソメトリーと固体屈折率標準

エリプソメトリーは産業界では表3にも示しているように、半導体関連が最も大きな市場であり、その用途は専ら薄膜に関する膜厚測定である。エリプソメトリーを用いた固体屈折率測定のニーズとしては、ディスプレイ関連が最も大きい、対象としては液晶の複屈折率、基板や配向膜の屈折率分布である。大型ディスプレイに対して面内2次元走査機能を有している市販機も存在し、既に生産ラインに組み込まれ、オンラインでの測定が実施されている。ディスプレイ産業の成長と供に、エリプソメトリーでの屈折率値測定のニーズが増加すると考えられるため、屈折率値校正に関してもこれから需要が高まるのではないかと考えている。

## 5. 低コヒーレンス干渉法

低コヒーレンス干渉法は屈折率測定装置として市販されているものは僅かであるが、研究段階において優れた 不確かさでの測定実績があり、今尚多くの研究報告がな されている.

## 5.1 広帯域光源とコヒーレンス長

低コヒーレンス干渉法とは、コヒーレンス長が短い、すなわち広帯域なスペクトルを有する光源を用いた干渉測定法である。例えば図12(a)に示す様にスペクトル幅が $\Delta\lambda$ である光源を用い、図12(c)に示す干渉計によって得られる信号は図12(b)に示すように可動鏡の移動に対して局所的に発生する。この信号の半値幅 $\Delta z$ がコヒーレンス長となり、スペクトル幅 $\Delta\lambda$ 、中心波長 $\lambda_c$ との間に次式が成り立つ240.

$$\Delta z = \frac{2\ln 2}{\pi} \frac{\lambda_c^2}{\Delta \lambda} \tag{5-1}$$

つまり、スペクトル幅が広いほどコヒーレンス長は短く なるという関係にある.

## 5.2 時間領域低コヒーレンス干渉法

広帯域光源を用いると、測定試料を干渉光路中に置いた場合と置かない場合とで発生する光学的距離の差を、 干渉信号のピーク検出により測定することが可能となる (図12(b)).この様に可動鏡を移動させる(時間遅延を

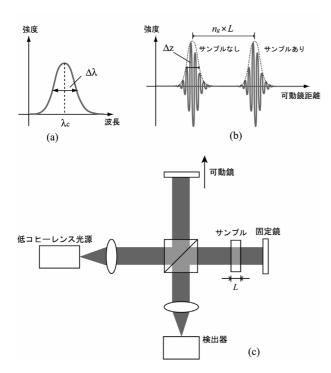


図12 広帯域光源と低コヒーレンス干渉計 (a)広帯域光源スペクトル,(b)低コヒーレンス干渉信号, (c)低コヒーレンス干渉計

与える)ことによって発生する干渉信号から光学的距離 を測定する手法を総称して時間領域低コヒーレンス干渉 法と呼ぶ.

時間領域低コヒーレンス干渉法によって得られた光学的距離の差は、サンプルの群屈折率および厚さに比例した値となる. 群屈折率は多くの波長の光を一つの束(= 波連)と考えた場合、その束の持つエネルギーがサンプル中を透過する速度と真空中の光速との比で定義される. 位相屈折率 $n_0(\omega)$ と群屈折率 $n_0(\omega)$ は次式の関係にある.

$$n_{g}(\omega) = n_{p}(\omega) - \omega \frac{dn_{p}(\omega)}{d\omega}$$
 (5-2)

時間領域低コヒーレンス干渉法で群屈折率を得るためには測定試料厚さを測定することが必要となる.厚さは測定環境,特に温度により変化するため,屈折率と厚さを同時に測定することが好ましいとされる.その為の手法が多く報告されている.

H. Matsumotoら<sup>25)</sup>はマイケルソン干渉計とフィゾー干渉計とを組み合わせたタンデム干渉計による群屈折率,厚さ同時測定を行っている.光源はASE光源(中心波長:1540 nm,半値幅:35 nm)を使用している.厚さの測定を行う為には,サンプルを置かない場合とサンプルを置いて透過させる場合に加えて,サンプル表面からの反射による測定が必要である.そこで図13(a)に示すようにフ

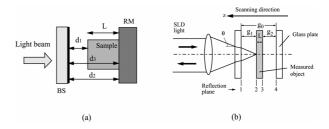


図13 時間領域低コヒーレンス干渉計(測定試料部) (a)タンデム干渉計サンプル設置部(フィゾー干渉計部)<sup>25)</sup> BS:ビームスプリッタ,RM:反射鏡(b)共焦点型低コヒー レンス干渉計サンプル設置部<sup>26)</sup>

ィゾー干渉計部においてサンプルを透過しない場合の光学的距離 $d_2$ , 透過する場合の $d_3$ に加えてサンプル表面で反射する $d_1$ の測定を行っている。それによって求められた群屈折率の不確かさは8.4 ppmとなっている。低分散帯域の波長を使用することで干渉計内での分散バランスが保たれ、厚いサンプルに対しても測定が可能である。

M.Harunaら $^{26}$ は共焦点系のマイケルソン干渉計によって、サンプル厚さ、群屈折率に加えて、位相屈折率の同時測定を行っている。光源はSLD(中心波長:850 nm、半値幅:24 nm)である。図13(b)はサンプル設置部を示す。群屈折率とサンプル厚さ測定はサンプルを図13(b)の右手のガラス板に密着するかしないかの違いだけで、図13(a)と同じ原理での測定となる。位相屈折率の測定は対物レンズの開口数を用いる。サンプル前後のガラス板を取り除き、サンプル表面に焦点を合わせた状態からサンプルを移動させ、サンプル裏面に焦点が合うまでの移動距離 $\Delta x$ を測定する。 $\Delta x$ はサンプル表面でのスネルの法則に従った屈折角に依存するため、サンプルの位相屈折率x0。含む関数となり、対物レンズの開口数をx5、図13(b)の測定で得られたサンプル厚をx2とすると、

$$\Delta z = L \left( \frac{1 - \zeta^2}{n_p^2 - \zeta^2} \right)^{1/2} \tag{5-3}$$

となる. ここで $\zeta = \sin\theta$ である. この関係より $n_p$ が求まる. 群屈折率および位相屈折率の測定不確かさは0.1%という評価がされている. この手法ではサンプルおよびガラス板によって干渉計の分散バランスが崩れ,干渉信号の対称性も崩れてピーク検出に影響が及ぶため $1 \, \mathrm{mm}$ 厚程度のサンプルまでしか測定することができない.

図12(b)に示す低コヒーレンス干渉信号をフーリエ変換する場合を考える(図14). すると、周波数軸上に縞をもつ干渉信号が得られる. それと同時に周波数軸干渉信号の位相情報も得られる. つまり、図14右上の周波数軸上の干渉信号のピークからピークを $2\pi$ と考え、それを周

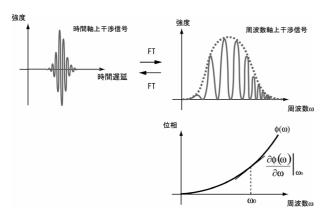


図14 低コヒーレンス干渉信号とフーリエ変換

波数軸上に連続してプロットしたのが右下図ということになる. 周波数軸上の干渉信号の位相  $\phi(\omega)$ は、単一周波数の光に対する干渉計の光学的距離の差によって決定されるため、次式の様に決定される.

$$\phi(\omega) = \omega \times \frac{\left(n_p(\omega) - n^{air}(\omega)\right)L - n^{air}(\omega)z}{C}$$
(5-4)

ここで、 $n_p$ はサンプルの位相屈折率、 $n^{air}$ は空気の位相屈折率、Lはサンプル厚、zは可動鏡の移動距離(固定鏡のアームと同じ距離をゼロとする)、cは真空中の光速である。この $\phi(\omega)$ をある周波数 $\omega_0$ において微分することを考える。すると、(5-2)式の関係を使って次式の様になる。

$$\frac{\partial \phi(\omega)}{\partial \omega}\Big|_{\omega_0} = \frac{\left(n_g\left(\omega_0\right) - n_g^{air}\left(\omega_0\right)\right)L - n_g^{air}\left(\omega_0\right)z}{c} \tag{5-5}$$

ここで $n_g$ はサンプルの群屈折率、 $n_g$ <sup>air</sup>は空気の群屈折率である。(5-5)式右辺はサンプルが置かれた場合と置かれていない場合の群屈折率に関する光学的距離の差(= 群遅延)、すなわち図12(b)の時間領域低コヒーレンス干渉信号のピークの差に相当する。これにさらにサンプル表面からの信号も測定して同様に群遅延を計算すると、H. Matsumotoら<sup>25)</sup>と同じ原理により群屈折率とサンプル厚さの同時測定が可能となる。

この手法は周波数軸上の位相のみを使用し、時間軸上の干渉信号のピーク検出を行わないので干渉計内の分散バランスの影響を受けず、測定するサンプルの厚さに制限がないという特徴がある。また、微分係数を求める周波数 $\omega_0$ の値を次々と変えていけば群屈折率の周波数(波長)依存のカーブをプロットすることができ、測定波長域が広がるというメリットがある。

この測定法は群屈折率の分散情報が非常に重要となる 超短パルス光技術の分野において、使用する光学素子や レーザーキャビティー内のトータルの分散を測定するた めにK. Naganuma ら<sup>27</sup>が使用している手法であり、また市 販器も存在する. さらにD. F. Murphyら $^{28}$ はサンプル厚と 群屈折率の同時測定を $760\sim900$  nmの波長域で行い,不 確かさ $5\times10^{-5}$ という結果を得ている.

## 5.3 スペクトル領域低コヒーレンス干渉法

図12(c)において可動鏡を固定し、検出器の代わりに分光器を置くと、図14右上の周波数軸上の干渉信号が直接得られることになる。この信号をチャネルドスペクトルと呼び、この検出手法をスペクトル領域低コヒーレンス干渉法と呼ぶ。チャネルドスペクトルは強度情報しか入手できない。従って、これを一度フーリエ変換により時間軸上の干渉信号に変換し、もう一度逆フーリエ変換してチャネルドスペクトルの位相(の)を得る。その後は(5-5)式で説明した手順によって群屈折率の分散およびサンプル厚との同時測定を行うことが可能となる。A. Hiraiら<sup>29</sup>はマイケルソン干渉計を2つ繋げたタンデム干渉計と2つの広帯域光源を用いてチャネルドスペクトル検出を行い、675~850 nmの波長域における群屈折率とサンプル厚さ同時測定を行っている。その結果、群屈折率の測定不確かさが6.6×10<sup>-5</sup>となっている。

#### 5.4 低コヒーレンス干渉法と固体屈折率標準

低コヒーレンス干渉法は、その優れた測定不確かさか ら、標準手法としての候補の一つである. しかし、産業 界から求められているのは群屈折率ではなく, 位相屈折 率の情報である. 群屈折率の情報のみでは位相屈折率を 一意に求めることができない31)ため、測定手法に工夫を 加えて位相屈折率を求める必要がある. M. Harunaら<sup>26)</sup> の手法は位相屈折率も測定できるが、厚いサンプルを測 定することが出来ず、制限が大きい. スペクトル領域低 コヒーレンス干渉法で得られるチャネルドスペクトルの 位相 $\phi(\omega)$ は(5-4)式に示されているように、位相屈折率お よび群屈折率の情報を共に含有している. このことを利 用してチャネルドスペクトルをフィッティングし、その 係数より位相屈折率を求めるという手法が試みられてい る<sup>30)</sup>. フィッティング誤差等問題点は存在するが、これ らを解決することで標準供給に資する技術となる可能性 があると考えている.

## 6. 非線形光学定数

非線形光学定数は、標準整備計画では固体屈折率とは 別枠での項目となっているが、固体屈折率の次のステップと位置づけられるため、本調査研究において簡単では あるが触れておく、非線形光学定数にも絶対測定と相対 測定とに大きく分けることができ,固体屈折率と同様, ここでも絶対測定法についてのみ記述する.

## 6.1 2次の非線形光学定数測定法

物質に対して電場Eを与えた場合の非線形分極Pを考えると、次式の関係がある.

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} : \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \cdots$$
 (6-1)

ここで $\chi^{(1)}$ は線形感受率である.  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ は2次, 3次の非線形感受率であり, それぞれ3階, 4階のテンソルで表される

2次の有効非線形感受率 $d_{eff}$ は2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}_{ijk}$ を用いて次式で定義される $^{32}$ .

$$d_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{u}_j^{2\omega} \mathbf{u}_k^{\omega} \mathbf{u}_l^{\omega}$$
(6-2)

ここで、u°、u²⁰はそれぞれ基本波、第2高調波の偏光方位を示す単位ベクトルである。2次の非線形光学定数としては有効非線形感受率を求める場合が多いが、用いる偏光や結晶方位を選択することで、非線形感受率の各成分を求めることも可能となる。

2次の非線形光学定数測定法として位相整合法,メーカーフリンジ法,パラメトリック蛍光法を取り上げる.一般に広く使われている方法に粉末法があるが,これは専ら比較測定として使われるため,ここでは触れない.

## 6.1.1 位相整合法

位相整合法は測定対象となる非線形光学結晶を用いて第2高調波を発生させ、その強度から2次の非線形光学定数を測定する手法である。第2高調波の強度は入射基本波光強度の2乗および有効非線形感受率の2乗に比例する。その関係を用いて、第2高調波の強度と入射基本波光の強度を測定することで、有効非線形感受率を求めることができる。位相整合法は位相不整合量Δkが小さくとれる測定対象に対して適している。

## 6.1.2 メーカーフリンジ法

メーカーフリンジ法は大きく分けて回転法とウェッジ法とがある。いずれも実効的な結晶厚さLを変化させ、それに伴う第2高調波の周期的な強度変化を検出する。この周期的な信号をメーカーフリンジ信号という。メーカーフリンジ信号の周期と包絡線とから有効非線形感受率が求まる。メーカーフリンジ法は位相不整合量 $\Delta k$ が大きくなる結晶に対して適している。薄い試料の場合はメーカーフリンジが得にくいため、適さない。

#### 6.1.3 パラメトリック蛍光法

パラメトリック蛍光法は、周波数 $\omega_p$ の光を非線形光学結晶に入射したとき、異なる周波数 $\omega_s$ 、、 $\omega_i$ を持つ2つの光が発生する光パラメトリック過程を利用する方法である。周波数 $\omega_p$ の光をポンプ光、 $\omega_s$ の光をシグナル光、 $\omega_i$ の光をアイドラ光と呼ぶ、パラメトリック蛍光で発生するシグナル光の強度は、ポンプ光強度と検出立体角に比例するという関係にある。この比例定数に有効非線形感受率が含まれる。ポンプ光強度と検出立体角を変化させ、比例定数を求めることによって、有効非線形感受率を求めることができる。パラメトリック蛍光法は光学系のアラインメントに敏感でないという利点があり、2次非線形光学定数の絶対測定として広く用いられている。しかし、シグナル光が非常に弱いため、検出を慎重に行う必要がある。

#### 6.2 3次の非線形光学定数測定法

3次の非線形光学定数の測定は第3高調波を利用する手法,非線形屈折率(カー効果)を利用する手法,4光波混合を利用する手法等がある.

第3高調波を利用する手法として2次の非線形光学定数 測定と同様のメーカーフリンジ法が存在する.しかし, ほとんどが相対測定としての利用であるため<sup>33</sup>,ここで は取り上げない.非線形屈折率を利用する手法として スキャン法と干渉法が,4光波混合を利用する手法とし て縮退4光波混合法がある.

## 6.2.1 Zスキャン法

Zスキャン法は光路中に測定試料を置き、屈折率の変化による光路の変化を検出することで試料の3次の非線形感受率を測定する手法である.集光された光路中に測定試料を置くと、試料による屈折角に変化が生じる.この変化は試料に光が入射したことによって試料の屈折率が変化したことによるものである.この屈折率の変化は3次の非線形感受率と比例の関係にある<sup>32)</sup>.従って、光の屈折角の変化を調べることによって3次の非線形感受率を求めることが出来る.光が入射したことによって屈折率が変化する現象を非線形屈折率もしくはカー効果と呼ぶ.

## 6.2.2 干渉法

干渉法では、干渉計のアームの片側の光路に測定試料を置き、屈折率が変化することによる光学的距離の変化を干渉計測によって求める手法である。例えばCotterら340はマッハツェンダー型干渉計を用いて、ポンプ光によっ

て発生する僅かな屈折率変化を干渉信号の位相を高分解能で測定することで測定可能としている. その他, トワイマングリーン干渉計を用いた手法<sup>35)</sup>や, サニャック干渉計を用いた手法<sup>36)</sup>などがある.

#### 6.2.3 縮退4光波混合法

同じ周波数 $\omega$ を持つ前進ポンプ波 $\mathbf{k}_1$ ,後進ポンプ波 $\mathbf{k}_2$ ,信号波 $\mathbf{k}_s$ を測定試料である非線形媒質に入射し、同じく周波数 $\omega$ を持つ位相共役波 $\mathbf{k}_c$ を発生する過程を縮退4光波混合と言う。4つの波数ベクトルの間には、位相整合条

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_c$$
 が成り立っている. (6-3)

前進ポンプ波強度,および後進ポンプ波強度は,位相 共役波強度と信号波強度の比に比例するという関係にあ り,比例定数に3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を含む.このこと を利用して,4光波の強度を測定することで3次非線形感 受率 $\chi^{(3)}$ を得ることが可能となる.

## 7. 標準供給形態

以上概観してきた固体屈折率測定法を踏まえて,標準器として適した手法及び,標準供給の形態について考察を行う.

標準器として採用できる可能性があるのは不確かさの 観点から、最小偏角法と低コヒーレンス干渉法に絞られ る.最小偏角法は固体屈折率測定を行っている企業の大 半が所有しており、また、海外標準研が標準器として所 有しているという現実がある.最小偏角法を採用する場 合が標準形態の確立も含めてスムーズに順応することが 可能と考えられる.

低コヒーレンス干渉法は今現在研究の段階にある測定 手法である. 現時点では既に述べたように10<sup>6</sup>の不確か さには到達しておらず,また群屈折率の情報しか得られ ないという欠点がある. しかし,これからの研究の進捗 によっては優れた測定能力で位相屈折率測定法を確立で きる可能性がある. 長さ標準として長年培ってきた干渉 測長技術を固体屈折率に取り入れるというのも一つの現 実的な方法である. 清野ら<sup>37)</sup>はブロックゲージ干渉装置 をほとんど手を加えることなく固体屈折率測定に応用し, 優れた不確かさでの測定結果を示している.

図15に登録事業者として最小偏角法分光計を所有しているメーカーを想定した場合の標準供給形態の模式図を示す.分光計は角度測定がその原理であるため、目盛盤のトレーサビリティを角度標準からとる必要がある.さ

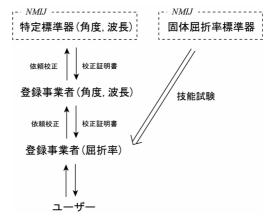


図15 固体屈折率標準供給形態 (登録事業者が最小偏角法による測定能力を持つ場合)

らに、固体屈折率は波長に依存した物理量であるという性格から、測定に使用するランプ光源波長のトレーサビリティを波長標準からとる必要がある.一方、低コヒーレンス干渉法の場合は、光源波長のトレーサビリティのみを波長標準からとることになる。

ここで、波長の校正をどのように行うかという問題がある。企業が一般に所有している分光計の光源は気体放電や金属蒸気放電を利用したスペクトルランプである。現在、日本ではランプ光源の波長校正を行うことが出来ない。長さ標準研究室で固体屈折率標準器を準備する際には最小偏角法であれ、低コヒーレンス干渉法であれ、波長校正を行うことができるレーザー光源を使用せざるを得ず、波長の異なる光源を用いた屈折率値を登録事業者とどうやって比較するかが課題となる。レーザー光源を登録事業者が所有する測定器に組み込むことが可能であれば好ましいが、測定器の改造およびレーザー光源購入の負担をかけることになる。この点は今後解決していかなければならない。

## 8. まとめ

昨今の光産業技術の進展と需要の拡大を背景として固体屈折率標準へのニーズが高まっている。光産業界から求められる光学素子の性能、および既存の屈折率測定技術の能力を鑑み、固体屈折率標準としては10<sup>-6</sup>オーダーの測定不確かさが必要であると考えられる。

固体屈折率測定の現場において使用されている測定法 の調査,および標準として適した測定法を検討すること を目的として本調査研究を行った.

光産業界で光学素子として使用されているものは、その素材として光学ガラスが多く用いられている. 光学ガ

ラス製造の現場を調査した結果, ほとんどが最小偏角法をワーキングスタンダードとして使用していることが分かった. また海外標準研を調査した結果, やはり固体屈折率測定は最小偏角法を用いていることが分かった.

臨界角法は測定器の入手が容易であることから,測定 台数としては最も多い測定法である.しかし,臨界角法 の測定器の校正はメーカーが所有している最小偏角法分 光計を用いて行われているため,我々の校正対象となる ことは少ないと考えられる.

エリプソメトリーは測定対象として様々な材質を用いることが可能であり、測定項目も屈折率、消衰係数、薄膜厚と多岐にわたっているため、多くの応用があり、広く普及している。固体屈折率測定器としての需要も高まってきており、特にディスプレイ業界からのニーズが大きい。将来的に固体屈折率標準の校正対象となる可能性がある。

低コヒーレンス干渉法は産業応用はほとんど行われていないが、固体屈折率測定として有望な手法として多くの研究が行われている. 原理的には群屈折率が測定項目となるが、工夫によって位相屈折率も測定できる手法が開発されており、また、優れた不確かさの結果が得られている.

固体屈折率標準器として10<sup>6</sup>の不確かさを実現する可能性のある手法は、最小偏角法もしくは低コヒーレンス干渉法である。最小偏角法は広く用いられ、成熟した手法である。しかし、メートルの定義の実測法として、ブロードなスペクトルを利用する光コム技術が長さ分野の主流になりつつあり、今後の発展としては低コヒーレンス干渉法が有望であると考えている。また豊富な実績がある干渉測長技術の導入を検討することもできるため、開発の効率化を図ることができる。ただし、標準手法として確立するためには研究による技術進展をさらに図る必要がある。

## 謝辞

本調査研究を行うにあたり、産業技術総合研究所・計 測標準研究部門・光放射計測科の三戸章裕科長、長さ計 測科・幾何標準研究室の渡部司主任研究員、藤本弘之主 任研究員、光技術研究部門・光波制御デバイスグループ の北村直之主任研究員にはお忙しい中、貴重な討論の時間を割いて頂きました.深く御礼申し上げます.計測標 準研究部門の松本弘一副部門長、長さ計測科・長さ標準 研究室の美濃島薫主任研究員、平井亜紀子主任研究員(現 企画本部)、尾藤洋一主任研究員をはじめ、長さ標準研究 室の皆様には日ごろからの懇切なご指導,ご助言を賜りました.ここに深く謝意を表します.

## 参考文献

- 1) 光産業技術振興協会編:光産業の将来ビジョンーボーダレス化の中での進化と展開- (2004) 45-139.
- 2) ガラス産業連合会:ガラス産業技術戦略2025年改訂版 (2002) 7-27.
- 3) 瀧野日出雄:ガラスレンズの製造技術,精密工学会 誌 70-5 (2004) 619-623.
- 4) 早川惇二, 北岡猛志, 山下博志, 岩佐美喜男:紫外, 可視, 近赤外領域における屈折率の精密測定 大阪工業 技術試験所季報 26-4 (1975) 266-273.
- I. H. Malitson: A redetermination of some optical properties of calcium fluoride, Appl. Opt. 2-11 (1963) 1103-1107.
- 6) I. H. Malitson: Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica, J. Opt. Soc. Am. 55-10 (1965) 1205-1209.
- R. Gupta, J. H. Burnett, U. Griesmann and M. Walhout: Absolute refractive indeces and thermal coefficients of fused silica and calcium fluoride near 193 nm, Appl. Opt. 37-25 (1998) 5964-5968.
- 8) K. Danzmann, M. Guenther, J. Fischer, M. Kock and M. Kühne: High current hollow cathode as a radiometric transfer standard source for the extreme vacuum ultraviolet, Appl. Opt. 27-23 (1988) 4947-4951.
- 9) K. P. Birch and M. J. Downs: An updated Edlén equation for the refractive index of air, Metrologia 30-3 (1993) 155-162.
- 10) J. H. Burnett, R. Gupta and U. Griesmann: Absolute refractive indices and thermal coefficients of  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ , and LiF near 157 nm, Appl. Opt. 41-13 (2002) 2508-2513.
- 11) U. Griesmann and J. H. Burnett: Refractivity of nitrogen gas in the vacuum ultraviolet, Opt. Lett. 24-23 (1999) 1699-1701.
- 12) 北村直之:光学ガラス材料の精密屈折率測定,精密 工学会誌 70-5 (2004) 602-605.
- 13) M. Daimon and A. Masumura: High-accuracy measurements of the refractive index and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm, Appl. Opt. 41-25 (2002) 5275-5281.

- 14) J. E. Sansonetti, J. Reader, C. J. Sansonetti and N. Acquista: Atlas of the spectrum of a platinum/neon hollow cathode lamp in the region 1130-4330 Å, http://physics.nist.gov/PhysRefData/platinum/contents.ht ml/.
- 15) 横田英嗣: 偏光解析, 光測定ハンドブック (田幸敏 治, 辻内順平, 南茂夫編), (朝倉書店, 1994) 287-296.
- 16) 鶴田匡夫:応用物理工学選書(2) 応用光学Ⅱ(培風館 1990) 240-244.
- 17) 藤原裕之: 分光エリプソメトリー (丸善 2003) 66-75.
- 18) 藤原裕之:分光エリプソメトリー(丸善 2003)77-124.
- 19) G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine: Two-channel polarization modulation ellipsometer, Appl. Opt. 29-7 (1990) 959-974.
- 20) 吉田貞史: 応用物理工学選書(3) 薄膜(培風館 1990) 189-192.
- 21) D. E. Aspnes and A. A. Studna: High precision scanning ellipsometer, Appl. Opt. 14-1 (1975) 220-228.
- 22) D. E. Aspnes: Optimizing precision of rotating-analyzer and rotating-compensator ellipsometers, J. Opt. Soc. Am. A 21-3 (2004) 403-410.
- 23) D. E. Aspnes: Optimizing precision of rotating-analyzer ellipsometers, J. Opt. Soc. Am. 64-5 (1974) 639-646.
- 24) 近江雅人, 春名正光: 高分解能光コヒーレンストモグラフィ, レーザー研究 34-7 (2006) 470-475.
- 25) H. Matsumoto, K. Sasaki and A. Hirai: In situ measurement of group refractive index using tandem low-coherence interferometer, Opt. Commun. 266-1 (2006) 214-217.
- 26) M. Haruna, M. Ohmi, T. Mitsuyama, H. Tajiri, H. Maruyama and M. Hashimoto: Simultaneous measurement of the phase and group indices and the thickness of transparent plates by low-coherence interferometry, Opt. Lett. 23-12 (1998) 966-968.
- 27) K. Naganuma, K. Mogi and H. Yamada: Group-delay

- measurement using the Fourier transform of an interferometric cross correlation generated by white light, Opt. Lett. 15-7 (1990) 393-395.
- 28) D. F. Murphy and D. A. Flavin: Dispersion-insensitive measurement of thickness and group refractive index by low-coherence interferometry, Appl. Opt. 39-25 (2000) 4607-4615.
- 29) A. Hirai and H. Matsumoto: Measurement of group refractive index wavelength dependence using a low-coherence tandem interferometer, Appl. Opt. 45-22 (2006) 5614-5620.
- 30) H. Delbarre, C. Przygodzki, M. Tassou and D. Boucher: High-precision index measurement in anisotropic crystals using white-light spectral interferometry, Appl. Phys. B 70-1 (2000) 45-51.
- 31) J. R. Rogers and M. D. Hopler: Conversion of group refractive index to phase refractive index, J. Opt. Soc. Am. A 5-10 (1988) 1595-1600.
- 32) 黒田和男: 非線形光学定数の測定, 光測定器ガイド (松本弘一編), (オプトロニクス社 2004) 162-169.
- 33) 小林孝嘉: 非線形光学計測(学会出版センター 1996) 45-54.
- 34) D. Cotter, C. N. Ironside, B. J. Ainsle and H. P. Girdlestone: Ultrafast Phenomena VI (Springer 1988) 369-371.
- 35) G. R. Olbright and N. Peyghambarian: Interferometric measurement of the nonlinear index of refraction,  $n_2$ , of CdSxSe<sub>1-x</sub>-doped glasses, Appl. Phys. Lett. 48-18 (1986) 1184-1186.
- 36) H. Kano, K. Misawa and T. Kobayashi: Periodic structures in difference phase and transmission spectra studied by a femtosecond Sagnac interferometer, Opt. Commun. 188-1-4 (2001) 1-9.
- 37) 清野昭一, 大門昌彦: 光学ガラスの屈折率の光波干 渉測定, 光学 19 (1990) 249-251.