

解説

光学素材の屈折率および光学的均質性の測定

大門 昌彦

(株) オハラ 〒229 相模原市小山 1-15-30

(1990年10月3日)

Measuring Methods of Refractive Indices and Homogeneity of Optical Materials

Masahiko DAIMON

OHARA Inc., 1-15-30, Oyama, Sagamihara 229

1. はじめに

近年、半導体製造におけるリソグラフィ技術の進歩により、以前は電子ビームやX線によらなければ困難だと思われていた微細な回路パターンの形成が、紫外線を使用したリソグラフィにより対応できる可能性が大きくなってきた。これに伴いリソグラフィに使用されるステッパー用レンズの素材評価法も重要度を増している。光学ガラスや合成石英等、ステッパー用レンズの光学素材に要求される光学的性質としてはおもに次のような項目が挙げられる。

- (1) 使用波長での内部透過率が高いこと。
- (2) 屈折率および屈折率の波長分散が正確に測定されていること。
- (3) 一素材内での光学的均質性が高いこと。
- (4) 内部応力による複屈折(光学的歪)が小さいこと。

これらの測定方法は原理的に新しい方法は少なく、光学の発展とともに比較的古くから行われている方法が多い。しかし原理的には同様な方法であっても、測定波長範囲の拡大や測定精度および測定能率の向上が行われている。今回はこのなかから屈折率および光学的均質性の測定について、われわれが試みたいいくつかの方法も含めて解説したいと思う。

2. 屈折率測定法

光学材料のおもな屈折率測定法としては次のような方

法がある。

- (1) 最小偏角法
- (2) オートコリメーション法
- (3) Vブロック法
- (4) プルフリッヒ法
- (5) 干渉測定法

このうち試料の臨界角を測定し屈折率を求めるプルフリッヒ法¹⁾は他の方法に比較し精度が低いので除外し、他の4方法について述べる。

2.1 最小偏角法¹⁻¹¹⁾

図1のように2面を $\lambda/10$ 程度の面精度に研磨加工したプリズム試料を分光計にセットし、望遠鏡からの光線がプリズム表面で反射し再び望遠鏡に戻る位置(オートコリメーション)で望遠鏡の角度を測定する。次に望遠鏡を移動し他の面に対しても同様な測定を行って、この測定値の差 φ から(1)式によりプリズムの頂角 θ を計算する。

$$\theta = 180^\circ - \varphi \quad (1)$$

次に図2のようにコリメーターからの光線をプリズムに入射させ、偏角 δ が最小になるようにプリズムを回転し、このときの屈折光線の位置を望遠鏡で測定する。プリズムの向きを変え、同様な測定を最初の測定と対称な位置でも行い、測定値の差を求めることにより 2δ が求まる。 θ と δ から試料の屈折率 n は(2)式により計算される。

$$n = \sin \{(\theta + \delta)/2\} / \sin(\delta/2) \quad (2)$$

θ および 2δ をそれぞれ $1''$ の精度で測定した場合の

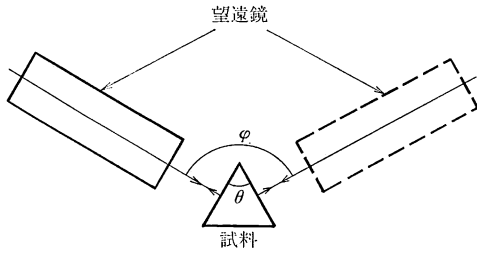


図1 分光計による頂角の測定

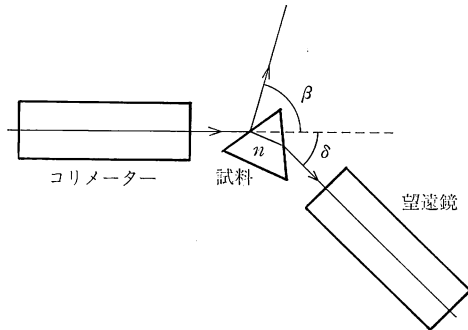


図2 最小偏角法による屈折率測定

表1 最小偏角法における角度測定精度1"当りの屈折率測定精度

θ	n			
	1.4	1.6	1.8	2.0
30°	5.9	7.3	9.0	10.8($\times 10^{-6}$)
40°	4.4	5.6	7.0	8.9
50°	3.5	4.6	5.9	7.5
60°	3.0	4.1	5.5	—
70°	2.6	4.0	—	—

屈折率測定精度を表1に示す。試料の頂角が大きいと精度は向上するが、これは臨界角により制限され最大で $\theta = 2 \sin^{-1}(1/n)$ までである。しかし入射角が大きくなるに従い反射損失が増すとともに有効な光束の幅が狭くなるので、実際の測定では入射角が60°程度以内になるように頂角を選ぶ。その他の測定上の誤差要因については他の文献を参照されたい³⁻⁹⁾。

試料の屈折率の波長分散を測定するためには波長の異なる光源が必要なため、光源としてはH、He、Hg、Cd等のスペクトルランプやレーザーが用いられる。

紫外域および赤外域での屈折率測定にも最小偏角法が広く用いられている。受光素子としては紫外域ではフォトマル、赤外域ではPbS、InSb等の半導体センサーが

多く用いられるが、CCDを使用した例もある¹⁰⁾。CCD以外のセンサーでは素子自体は位置検出能力をもたないので、望遠鏡の焦点部のスリットを通過した光がセンサーに入射する構造となっている。この場合ノイズの少ない信号を得るために、光源と入射スリットの間にはチョッパーを設置し、信号はロックインアンプで増幅することが多い。これらの素子ではプリズムを回転した場合に偏角の変化を連続的に捉えることができないので、試料を最小偏角位置にセットするためには次のような方法のいずれかをとる。

第一の方法は、試料の概略の屈折率 n_0 が既知の場合、これと頂角 θ から試料を最小偏角位置にセットした場合の反射光線の角度 β を(3)式によって計算し、この位置に固定した望遠鏡が反射光を捉える角度に試料をセットする方法である。

$$\beta = 180^\circ - 2 \sin^{-1} \{n_0 \sin(\theta/2)\} \quad (3)$$

この方法では測定された屈折率が n_0 と大きく異なるときは試料のセットをやり直し再測定する必要があるが、適当な n_0 が与えられた場合は試料のセットが高精度で行える。

第二の方法は、測定波長が変わった場合の試料の回転角度は、最小偏角の変化量の1/2になることを利用したものである。すなわち、試料台を望遠鏡の回転角度の1/2だけ回転させるギアを備えた分光計を使用し、可視域のいずれかのスペクトル線で最小偏角位置にセットした後、このギアを用いて望遠鏡と試料台を回転させれば試料はつねに最小偏角位置にセットされることになる。この方法では測定波長ごとに試料のセットをやり直す必要はないが、正しくセットするためにはギアの精度が高くてはならない。

第三の方法は、望遠鏡の位置が最小偏角より大きな位置にセットされている場合、プリズムの回転により屈折光線が2回望遠鏡のスリットを横切ることを利用したもので、この二つのピークの谷間を望遠鏡が検出する位置にプリズムをセットすれば最小偏角位置にセットすることになる。この方法は手軽に利用できるが、ノイズが多い場合にはセットの精度が低下する。

分光計の光学系は反射式¹¹⁾が望ましいが、330~2500 nmの領域であれば屈折光学系を使用した可視域用の分光計でも使用可能である。

光源は前記のスペクトルランプ、とくに紫外域および赤外域に多くの輝線を有するHgランプが多く使われるが、2300 nm程度以上の波長域では適当な輝線がないので、SiC等の発熱体からの連続光をポリスチレンやト

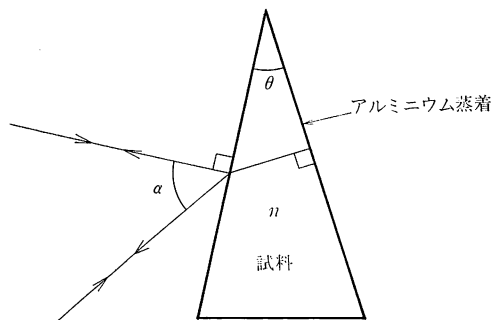


図 3 オートコリメーション法による屈折率測定

表 2 オートコリメーション法における角度測定精度 1" 当りの屈折率測定精度

θ	n			
	1.4	1.6	1.8	2.0
15°	30.8	33.6	36.5	39.6(×10 ⁻⁶)
20°	22.4	24.4	26.5	28.6
25°	17.2	18.7	20.1	21.7
30°	13.6	14.6	15.7	—
35°	10.9	11.6	—	—

リクロールベンゼンに通し、これらの物質による吸収スペクトルにより測定する。

2.2 オートコリメーション法^{1,8,12)}

図 3 のように片面にアルミニウムを蒸着したプリズム試料を用意し、最初に頂角 θ を測定する。次に試料表面からの垂直反射光線と、試料表面で屈折し裏面で反射した光線とのなす角 α をオートコリメーションにより測定する。θ と α から屈折率 n は (4) 式により計算される。

$$n = \sin \alpha / \sin \theta \quad (4)$$

この方法ではコリメーターは不用であるが、オートコリメーション用の光源として前記のスペクトルランプ等を使用する必要がある。

オートコリメーション法で θ および α をそれぞれ精度 1" で測定した場合の屈折率測定精度を表 2 に示す。最小偏角法と同じ入射角を得るために必要な頂角は最小偏角法の場合の 1/2 であるので、これを考慮して表 1 と表 2 を比較すると、オートコリメーション法での屈折率測定精度は最小偏角法の場合の 1/3~1/5 程度であることがわかる。このように精度は劣るが、最小偏角法のような煩雑な操作を必要としないので、測定の自動化に向いている。

2.3 Vブロック法

2.3.1 Vブロック法¹³⁾

図 4 のように、コリメーターと望遠鏡の間に置かれた

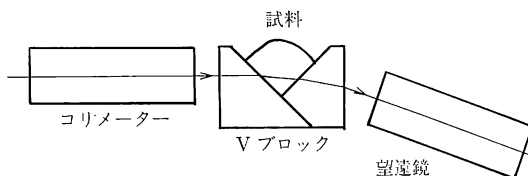


図 4 Vブロック法による屈折率測定

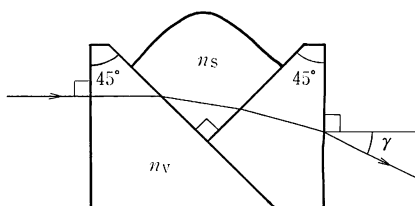


図 5 Vブロックと試料による光線の屈折

表 3 接触液として用いられる液体

名 称	nd(25°C)	νd
流動パラフィン	1.471	57
ツェーデル油	1.510	48
1-ブロムナフタリン	1.656	20
1,1,2,2-テトラブロムエタン	1.635	34
ジヨードメタン	1.736	20
ジヨードメタン+硫黄(飽和)	1.784	19

ガラス製の V ブロックに、一つの角を 90°±1' 程度に研削仕上げた試料を試料と同程度の屈折率に調製した接触液を介してセットする。コリメーターを通過した光線がこの V ブロックに入射すると、試料と V ブロックの屈折率差により偏角を生じ、この角度を望遠鏡により測定する。図 5 のように偏角を γ、V ブロックの屈折率を nV とすると試料の屈折率 nS は (5) 式により求められる。

$$n_s = \sqrt{n_v^2 + \sin^2 \gamma} \sqrt{n_v^2 - \sin^2 \gamma} \quad (5)$$

ただし γ の符号は光線が上向きに屈折した場合を + とする。

望遠鏡は固定式と可動式があり、固定式の場合は接眼部の測微計でスリット像の位置を測定する。可動式では望遠鏡を V ブロックからの出射光を捉える位置まで回転させ、その回転角度を測定する。

光源はスペクトルランプが使用されるが、波長による偏角の差が小さい場合、異なった輝線が重複することがあるのでバンドパスフィルター等で目的のスペクトル線のみ取り出す必要がある。接触液は目的の屈折率を得るため、屈折率の異なった液体 2 種を混合して用いることが多い。表 3 に接触液の原料となる代表的な液体を示

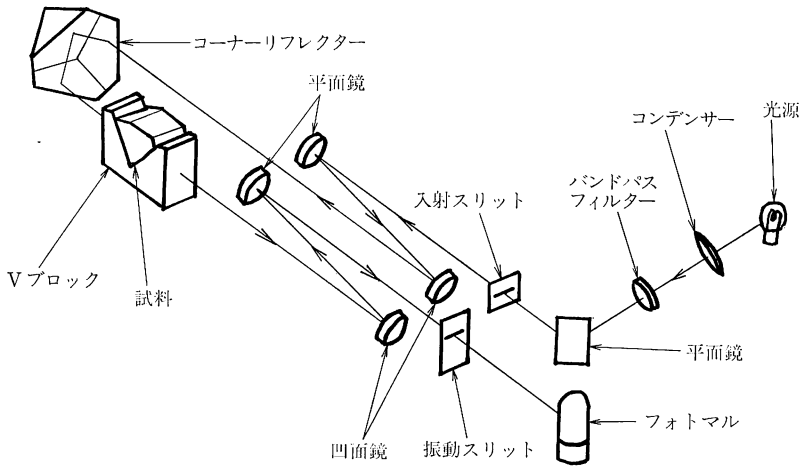


図 6 精密示差屈折計の光路図

す。これらの液体は一部を除き同じ屈折率のガラスよりアッペ数 ν_d が小さく、広い波長範囲で試料と同じ屈折率を有する接触液を調合することは困難である。このため高精度の測定を行うときは、波長ごとに異なった接触液を調合する場合もある。

Vブロック法での測定精度を角度測定精度のみから考えると、1" 当り約 2×10^{-6} の屈折率測定精度となる。しかしVブロック法は比較測定法であるため、Vブロックの屈折率は他の方法で測定しておく必要があることや、可動式の望遠鏡で大きな偏角を測定する場合、Vブロックの角度誤差の影響が大きくなることから、一般的には $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ 程度の精度である。

測定能率の面から考えると、試料の加工が容易であることや、試料の姿勢調整が不要である等の利点があるので、光学素材の品質管理に多く用いられる。

2.3.2 Vブロック法による精密測定

Vブロック法は前記のように可動式望遠鏡を使用した場合、高精度化は期待できない。しかし望遠鏡を固定式にして一種類のVブロックで測定する範囲を限定すれば、Vブロックとの屈折率差に関する限り高精度化の可能性がある。この例として、われわれが試みた折り返し反射光学系を用いた精密示差屈折計¹⁴⁾について述べる。

図6にこの精密示差屈折計の光路図を示す。光源からコンデンサーおよびバンドパスフィルターを通過した光線は入射スリット上に集光され、反射式コリメーターにより平行光束となる。この光束はコーナリフレクターにより折り返され、試料をセットしたVブロックに入射する。ここで偏角を生じた光束は、コリメーターと同様な構造の望遠鏡により振動スリット上に結像し、その後

方にあるフォトマルで受光される。フォトマルからの信号は振動スリットの振動周波数を参照信号としてロックインアンプで増幅される。振動スリットの振幅中心と入射スリット像の中心が一致すると、フォトマルからの信号に振動スリットの周波数成分は含まれなくなるので、入射スリット像の位置決めが高精度で行える。振動スリットは微動ステージに固定され上下に移動できる構造であり、この移動量は分解能 $0.1 \mu\text{m}$ の測長器で測定される。基準試料と測定試料のスリット像位置の差を Δy 、望遠鏡の焦点距離を f とすると偏角 γ は(6)式で表される。

$$\gamma = \tan^{-1}(\Delta y/f) \quad (6)$$

コリメーターと望遠鏡は同一の低膨張合金のフレームに固定されているので、振動や温度変化の影響を受けにくい。この装置ではつねに試料と同じ材質のVブロックを使用するので、測定範囲はVブロックの屈折率に対し $\pm 50 \times 10^{-5}$ 程度である。この場合、光源はタングステンランプとバンドパスフィルターによる単色光でも使用可能である。

精密示差屈折計では基準試料との屈折率差の測定精度は 1×10^{-6} 程度であるので、光学材料のロット内での屈折率変動等を精密かつ迅速に測定することが可能である。

2.4 干渉測定法¹⁵⁾

図7のようにトワイマン型干渉計の片側の光路中に両面を平行平面に研磨した試料をセットし、光路Aと光路Bの干渉次数差の小数部 ϵ を測定する。実際の干渉次数差は ϵ に整数 N を加えたものであり、これらと試料の絶対屈折率 n は(7)式の関係がある。

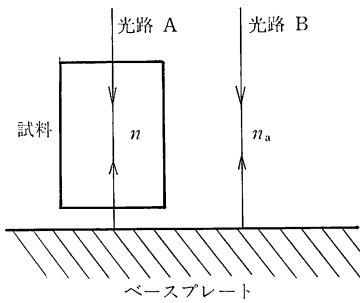


図 7 干渉法による屈折率測定

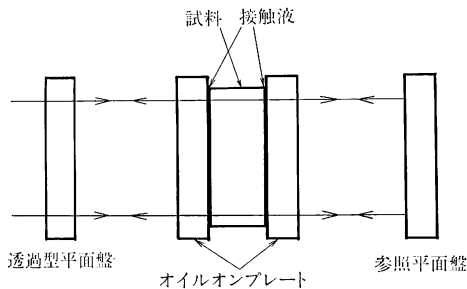


図 8 オイルオンプレート法による光学的均質性の測定

$$n - n_a = (N + \epsilon) \lambda v / (2t) \quad (7)$$

λv は光源の真空波長, t は試料の厚さである. n_a は光路 B の空気の屈折率であり, たとえば Edlén の式¹⁶⁾ から求めることができる. 一方, 試料の絶対屈折率を n_0 と仮定した場合の干渉次数差を N_0 および ϵ_0 とすると, これらは (8) 式により求められる.

$$N_0 + \epsilon_0 = 2t(n_0 - n_a) / \lambda v \quad (8)$$

N は $|(N + \epsilon) - (N_0 + \epsilon_0)|$ が 0.5 未満になるように決めればよい. ただし n_0 は $|(N + \epsilon) - (N_0 + \epsilon_0)|$ が確実に 0.5 未満になる精度で測定しておく必要がある. t は同じ干渉計を用いた合致法¹⁷⁾により正確に測定する. 試料厚が増すと測定精度は向上するが n_0 にも高精度が要求されるので, 薄い試料で測定し n_0 の精度を高めた後, 厚い試料で測定することが必要になる. 測定用の光源としては, 干渉性がよく, 波長が正確に測定されている Cd や Hg₁₉₈ の放電管が用いられる.

この方法では試料を非常に高い精度に加工しなければならない点や予備測定の必要があることから, 素材の品質管理に直接使用することは困難である. しかし厚い試料を使用すれば 10^{-7} オーダーの屈折率測定精度を得られることから, Vブロック法の基準試料等を測定するのに適している.

3. 光学的均質性の測定法

光学素材の光学的均質性を透過波面の測定から求める場合, 試料の面精度が大きく影響するので, この影響を少なくする方法がいくつか考案されている¹⁸⁻²⁴⁾. このなかから今回は光学素材の品質管理に最も多く利用されているオイルオンプレート法について述べる.

両面を 2~3 μm の平面度に研磨または研削した試料に, 両面を平面度 $\lambda/20$ 程度に研磨した高均質のガラス製プレート (オイルオンプレート) を試料とほぼ同じ屈折率に調合した接触液を介して密着させる. これをフィ

ID NO.	1258	PART NO.	000
LOT NO.	0	KIND OF CLASS	BAL35
MELT NO.	J2D0404	PART DIM.	DIA-128
ANNEAL NO.	3502	THICKNESS(mm)	28.0
OIL ON PLATE NO.	15846	DIL NO.	0
PU	.75[E-6]	(+/-)	.37[E-6]
RMS	.09[E-6]		
POWER			
TILTX	-.66[E-6]		
TILTY	+.52[E-6]		
POINT	4070		

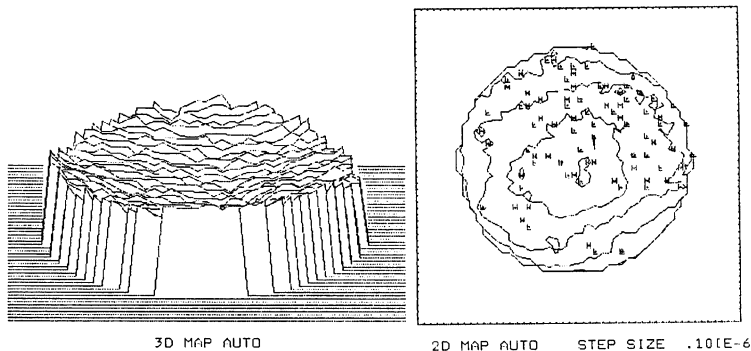


図 9 位相測定干渉計による光学的均質性の測定例

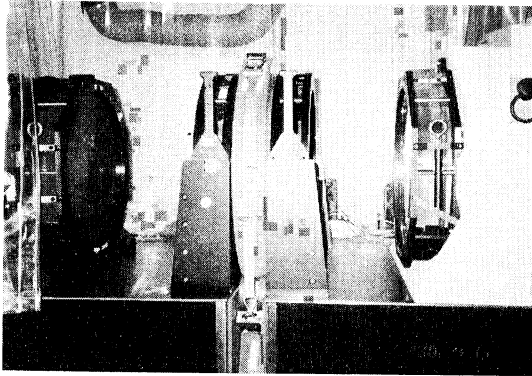


図 10 口径 18 インチ位相測定干渉計による
光学的均質性の測定

ゾー型やトワイマン型干渉計の光路にセットし透過波面を測定する。図 8 はフィゾー型を使用した例である。光源の波長を λ 、光線が試料を一度通過したことにより生ずる光路差の最大値を ΔL (単位, λ)、試料の厚さを t とすると、光学的均質性の PV 値 Δn は (9) 式で計算される。

$$\Delta n = \Delta L \lambda / t \quad (9)$$

ただし ΔL は傾斜成分を除去した値を使う。

試料と接触液の屈折率差を Δn_L 、試料の面精度を ΔS とすると、これらによる Δn の誤差の最大値 Δn_e は (10) 式で表される。

$$\Delta n_e = 2 \Delta S \Delta n_L / t \quad (10)$$

これとは別に低粘性の接触液で ΔS の大きな試料を測定した場合や、試料とオイルオンプレートの間に塵埃等が存在した場合、オイルオンプレートが変形し測定誤差を生じることがあるので注意を要する。また測定中の温度変化は、試料とオイルオンプレートの屈折率変化やオイルオンプレートの面精度変化の原因となるので、室温は一定に保つ必要がある。とくに精密な測定では干渉計付近の温度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 程度に保たねばならない。

最近ではフィゾー型の位相測定干渉計が市販されており、干渉計とオイルオンプレートの誤差をシステムエラーとして測定しておき、試料の測定値からシステムエラーを差し引くことにより、より高精度な測定が可能になった²⁵⁾。図 9 にこの測定結果の例を示す。

試料の直径が大きい場合は、水平で試料とオイルオンプレートを密着した後、干渉計にセットするという方法が困難になるので、干渉計の除振台上でこれらを垂直に立て接触液を流し込みながら密着する方法がとられる。この例として、われわれが使用している口径 18 インチ位相測定干渉計にセットされた試料を図 10 に示す。

4. おわりに

光学材料の屈折率および光学的均質性の測定についてその概要を述べた。この方面の測定に馴染みのなかった方々には何らかの参考になれば幸いである。また、屈折率測定については新しい技術が徐々には取り入れられてはいるが、現在の精密測定技術を結集した測定器が市販されるには至っていない。これはこのような測定器の使用者がごく限られているためと思われるが、光学材料を扱う者としては測定器メーカーの方々に期待したいところである。

文 献

- 1) コールラウシュ：実験物理学，Vol. 3 (商工出版，東京，1956) pp. 42-59.
- 2) 松居吉哉：結像光学入門 (啓学出版，東京，1988) pp. 10-13.
- 3) L. W. Tilton: "Prism refractometry and certain goniometrical requirements for precision," J. Res. N. B. S., **2** (1929) 909-930.
- 4) L. W. Tilton: "Prism size and orientation in minimum deviation refractometry," J. Res. N. B. S., **6** (1931) 59-76.
- 5) L. W. Tilton: "Permissible curvature of prism surfaces and inaccuracy of collimation in precise minimum deviation refractometry," J. Res. N. B. S., **11** (1933) 25-27.
- 6) L. W. Tilton: "Variations in refractive index of CO₂-free dry air and a statistical correlation with solar activity," J. Res. N. B. S., **13** (1934) 111-124.
- 7) L. W. Tilton: "Standard condition for precise prism refractometry," J. Res. N. B. S., **14** (1935) 393-418.
- 8) A. J. Werner: "Methods in high precision refractometry of optical glasses," Appl. Opt., **7** (1968) 837-843.
- 9) D. Tentori and J. R. Lerma: "Refractometry by minimum deviation: accuracy analysis," Opt. Eng., **29** (1990) 160-168.
- 10) G. J. Ulbrich, J. Trede and M. Mross: "Near IR goniometer-spectrometer," Proc. SPIE, **970** (1988) 78-85.
- 11) 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** (1975) 266-273.
- 12) M. J. C. Flude, K. J. Habell and A. Jackson: "Recording refractometer for measuring refractive indices of optical glasses over a wide range of wavelengths," J. Sci. Instrum., **38** (1961) 445-448.
- 13) J. V. Hughes: "A new precision refractometer," J. Sci. Instrum., **18** (1941) 234-237.
- 14) 大門昌彦，増村 明：「折返し反射光学系を用いた示差屈折計の開発と光学ガラスの屈折率精密測定」，光学，**18** (1989) 215-220.
- 15) 清野昭一，大門昌彦：「光学ガラスの屈折率の波長干渉測定」，光学，**19** (1990) 249-251.
- 16) B. Edlén: "The refractive index of air," Metrologia, **2** (1966) 71-80.
- 17) 清野昭一，桜井好正：「ブロックゲージとその測定」，機

- 械の研究, **17** (1965) 425-430, 583-588.
- 18) トゥワイマン: プリズム および レンズ 工作法の研究 (宗高書房, 東京, 1956) p. 588.
- 19) 福崎福七, 増村 明: "光学ガラスの光学的評価技術", セラミックス, **9** (1974) 369-374.
- 20) 長川雅昭, 田島英身, 中川賢司: "セラミックスの評価法", セラミックス, **22** (1987) 514-520.
- 21) F. E. Roberts and P. Langenbeck: "Homogeneity evaluation of very large disk," Appl. Opt., **8** (1969) 2311-2314.
- 22) W. Kowalik: "Interference measurement of continuous heterogeneities in optical materials," Appl. Opt., **17** (1978) 2956-2966.
- 23) I. M. Siddiqui and R. W. Smith: "A holographic interferometer for investigating the homogeneity of optical glass," Opt. Acta, **25** (1978) 737-749.
- 24) J. Schwider, R. Burow, K. E. Elssner, R. Spolaczyk, J. Grzanna: "Homogeneity testing by phase sampling interferometry," Appl. Opt., **24** (1985) 3059-3061.
- 25) 武藤康永: "レーザ干渉計を用いた波面測定", センサ技術, **6** (1986) 32-35.