

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289066

研究課題名(和文) テラヘルツ周波数領域二重変調型エリブソメータ及び複合偏光解析手法の開発

研究課題名(英文) Development of a double-modulation terahertz ellipsometer and analysis of the synthesized polarized light

研究代表者

岩田 哲郎 (Iwata, Tetsuo)

徳島大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：50304548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：通常の見視・紫外波長領域及び赤外波長領域では不透明で測定が行えない工業材料や生体関連試料の精密な評価を目的として、「二重変調型タンデムロックイン検出方式テラヘルツ周波数領域エリブソメータ」の提案と製作、及び評価を行った。最終的に、当初の目的の装置を完成させ、論文としてまとめた。さらに、金属面上の塗装膜の膜厚測定が行えることを実証し、二層膜の測定の可能性を解説論文としてまとめた。また、テラヘルツ周波数領域での幾何学的位相の直接測定の可能性を示唆した後、見視光領域ではあるが、幾何学的位相の非線形挙動を用いた旋光分散の新規な測定手法を提案した。

研究成果の概要(英文)：We constructed a double-modulation, reflection-type terahertz (THz) ellipsometer for precise measurement of the thickness of a paint film that was coated on a metal surface, which was not transparent to the visible and the mid-infrared light. The double-modulation technique enabled us to obtain two ellipsometric parameters directly as a function of angular frequency with a single measurement, while reducing flicker noise due to a pump laser. In the THz frequency region, we carried out direct measurement of the geometric phase. We also proposed a high-sensitive measurement method of optical rotatory dispersion (ORD) of optically active samples by taking advantage of a nonlinear behavior of the geometric phase.

研究分野：光応用計測

キーワード：テラヘルツ エリブソメータ 薄膜計測 光計測 分光計測 幾何学的位相

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ波関連の研究が急速に進展していた(例えば, 応用物理 81, No.4, 2012.) . THz 波は光波と電波の周波数境界に位置し, 自由空間伝搬, 良好な物質透過性, 極低侵襲性といった特長のため, 物性研究のみならず工業材料の非破壊検査など, 様々な分野で応用が期待できたからである. 身近な例としては, 自動車などの塗膜の膜厚測定や含有物のインライン非接触計測の強い要求があった. また, 液晶などの工業材料の生産管理, 生体関連材料の物性情報の収集, 創薬分野では L 体(左旋性物質), D 体(右旋性物質)分子の識別などにも期待が寄せられていた.

装置としては, テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS; terahertz time-domain spectroscopy) が, 全帯域の周波数情報を一度に取得できる点で有望であったが, 塗膜測定においては単純な時間領域パルスエコー法が一般的で, その改良手法も提案されていた[1]. さらに多変量解析手法の導入で, 膜厚検出下限 $5\mu\text{m}$ が報告されていた[2]. 従来は, X線, 超音波, 接触式膜厚計などが利用されていたが, 安全性, 測定精度の点で問題もあった. THz 波の導入で, ある程度は緩和されたが, さらに薄い膜への対応と物性計測の強い要求が課されていた. この要求に応えられる装置は光領域ならばエリプソメータであり, これを THz 領域に移行するのが合理的と考えられた. THz-TDS ではモノサイクル THz 電場波形を直接測定するため, フーリエ変換によってエリプソメータのパラメータである Δ , Ψ の周波数依存性が直ちに得られ, 分光情報にも直結しているからである. 先駆的な仕事が Hangyo らによって報告されていたが[3], 高精度化のために装置, 解析手法の両面でさらなるブレイクスルーが必要とされていた.

2. 研究の目的

(1) 以上のような背景を鑑みて, 本研究の主目的は, 新規な二重変調方式の THz 周波数領域エリプソメータの提案と製作を行い, 基礎性能評価を行うことであった.

(2) そして, 実際に金属基板上の塗装膜の厚さ測定を試みるのが第2の目的であった.

(3) 一方で, 偏光解析の手法として, 偏光に関する幾何学的位相(GP; geometric phase)という量に着目し [4,5], THz 周波数領域で GP の直接測定が行えることを初めて示すことも視野に入れていた. THz-TDS では, 可視・紫外波長領域とは異なり, 電磁波の振幅と位相スペクトルが直接取得できる. このことは, 可視波長領域では干渉測定によってしか得られない GP が直接取得できる可能性を意味するからである. さらに進んで, 不透明散乱媒質中でのキラリティを有する巨大分子を分析するという狙いもあった.

(4) 一連の研究の過程で, GP の非線形挙動を利用した試料の旋光分散測定手法の高

感度測定手法の着想を得た. したがって, サバル板を用いた空間的にインターフェログラムを作成する方式のマルチチャネルフーリエ分光器 (MC-FTS; multichannel Fourier-transform spectrometer) [6]を構築し, その着想を実証する装置の構築と実証とが, 後半の研究の目的の1つにもなった.

3. 研究の方法

(1) 図1に二重変調方式反射型 THz 周波数領域エリプソメータの構成を示す. TiS レーザ(中心波長 800 nm, パルス幅 80 fs, 繰り返し周波数 80 MHz)をビームスプリッタ (BS)でパワー比 9:1 でポンプ光とプローブ光に分けた後, ポンプ光は楕円電極光伝導アンテナ(PCA)に集光させて THz パルス光を発生させる. ここで PCA に $20 V_{pp}$, 100 kHz, duty 比 50%の矩形波を印加して両極性バイアス変調させた. PCA からの THz パルス光は, THz レンズ(L1)によりコリメートし, ワイヤグリッド偏光子 1 (WGP1)により方位 45° の直線偏光とした. WGP1 通過後, 軸外し放物面鏡(OAP)によって試料に入射角 30° で集光させた. ここでは試料として金属面上の塗装薄膜を想定した. 試料から反射した THz 光は, OAP でコリメートされ, 周波数 100 Hz で回転するワイヤグリッド偏光子(RWGP)を通過することにより, 偏光変調周波数 200 Hz となる. 偏光変調された THz 光は, WGP2 で方位 0° の偏光成分のみを透過させる. 方位 0° (紙面に平行)が p 偏光, 90° (紙面に垂直)が s 偏光である. 本システムでは, THz パルス光検出のために EO サンプリグ法を採用した. THz レンズ(L2)により, WGP4 を透過した THz パルス光を EO 結晶(ZnTe)に集光させた. EO 結晶中では, THz パルス光の電場強度に応じたポッケルス効果が生じ, 上述の BS を反射し偏光子を透過したプローブ光が EO 結晶を通過する際, THz パルスの電場強度に応じてその偏光状態が変化する. その偏光状態の変化をバランス検出器で検出した.

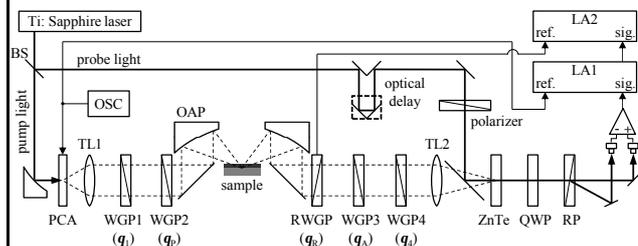


図1 二重変調方式反射型 THz 周波数領域エリプソメータの構成. PCA;光伝導アンテナ, WGP1-4;ワイヤグリッド偏光子, RWGA;回転検光子, QWP; $\lambda/4$ 板, ZnTe; EO 結晶, PR; ロックインプリズム; OSC; 発振器, LA1-2; ロックインアンプ.

バランス検出器からの出力は, PCA の変調信号を参照信号とするロックインアンプ

(LA1)に入力した。LA1からの出力はRWGPでの偏光変調信号(200 Hz)に同期したLA2で同相(in phase)及び直交(out of phase)検波した。LA2の同相出力には,WGP2直後のTHzパルス光電場の,RWGPの方位 0° の時と 90° の時の通過電場強度の差に比例する信号が現れる。直交出力では, 45° の時と 45° の時の差が現れる。それら同相成分と直交成分の出力を時間ステージによる光学的な遅延時間の関数として記録した。これらの波形をフーリエ変換することで,同相と直交成分の周波数領域複素電場スペクトル $E^{in}(\omega)$ と $E^{out}(\omega)$ が得られる。ここで, θ は角周波数を表す。光学的時間遅延ステージの掃引範囲は27.3 ps,1ステップ当たりの時間分解は53.4 fs/stepである。本システムの測定周波数範囲はWGPの透過周波数帯域で制限され,0.1~1.5 THzとなる。またLA1とLA2の時定数は,それぞれ $\tau_1=300 \mu s$, $\tau_2=300 ms$ とした。

図2は二重変調方式反射型THz周波数領域エリプソメータの動作タイミング図である。TiSレーザからの80 MHz出力光(a)は,PCAに印加した100 kHz両極性変調信号(b)で,(c)に示すようなTHzパルス光を放射し,RWGPで変調され(d)ようになる。そしてWGP透過後は(e)のような波形となり,LA1からの出力信号(f)に対して,(g),(h)に示す同相,異相信号で直交検波する。これらの情報からエリプソパラメータの算出を行った。

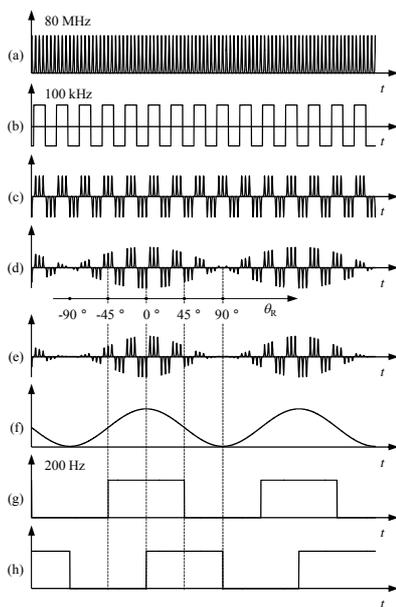


図2 二重変調方式反射型 THz 周波数領域エリプソメータの動作タイミング図。(a) TiSレーザからの出力光(80 MHz), (b) PCAの両極性変調信号(100kHz), (c) PCAからの放射THzパルス光, (d) RWGPで変調されたTHzパルス光, (e) WGP透過後のTHzパルス光, (f) LA1からの出力信号, (g) LA2へ印加するin-phaseと(h) out-of-phase参照信号。

(2) THz周波数領域でGPの直接測定の目的のため,厚さ2.0mmのアルミニウム平板上

に 1.0ϕ ,ピッチ0.25mmの 5×5 の周期的ネジ穴構造を設けた。比較のためにストレート穴,左ネジと右ネジ半分ずつの構造の試料も用意した。図3はそのための測定光学系のブロック図である。通常のTHz-TDSの光学系に45度方位のQWPを挿入し,検光子の方位角 θ を変化させながら波形取得を行い,位相スペクトルからGPを直接取得するというシンプルな構成である。

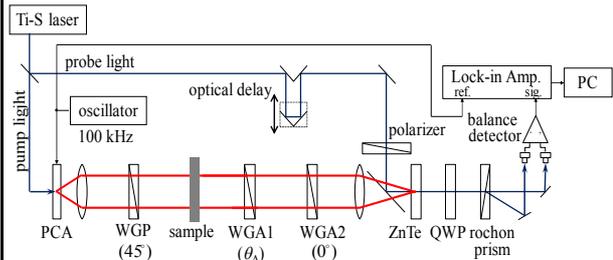


図3 THz-TDSでGPの直接測定のためのシステムブロック図。

(3) 図4はQWPを追加した改変型MC-FTSの構成を示す。フーリエ変換レンズLの前側焦点面に配置した白色光源から出射された光は 45° 方位の偏光子Pを通過後,サバル板SPによって,空間的に互いに変位した水平偏光と垂直偏光に分離される。この2つの直線偏光は,試料がない場合には進相軸方位 $\phi=45^\circ$ のQWPにそのまま入射する。したがってQWPからの透過光は,その設計波長 $\lambda=632.8 nm$ では,それぞれ右回り,左回り円偏光となる。設計波長以外ではQWPのLB量に応じて左右の楕円偏光となる。これら2つの楕円偏光は,方位角 θ の検光子Aを通過後,Lの後側焦点面に配置した面検出器上に干渉縞を形成する。これをフーリエ変換して光源の振幅スペクトルと位相スペクトルを得る。このようにして得られる位相は,干渉に寄与した2つの光束の偏光状態の軌跡をポアンカレ球面上にプロットして得られる2つの球面三角形の面積の差に相当する量であり,幾何学的位相GPと解釈できる。これによって試料のGPの波長依存性を一度に得る。

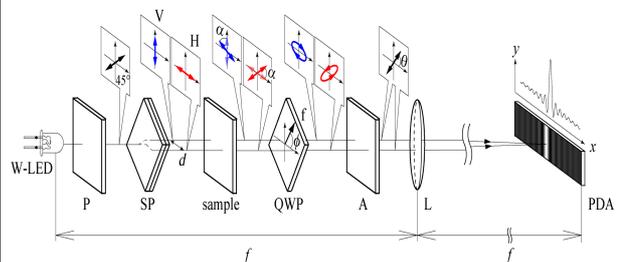


図4 サバル板(SP)を用いた偏光干渉に基づく改変型MC-FTSの光学系。QWP; 零次/4板, W-LED; 白色LED, A; 検光子, L; フーリエ変換レンズ, PDA; フォトダイオードアレー, ϕ ; QWPの進相軸方位, θ ; 検光子の方位角, ; 試料による旋光角。

4. 研究成果

(1) 塗装膜厚の測定結果

製作した装置の基礎性能評価の目的で、Al 基板上にコートした黒のラッカー(ニトロセルロース, 合成樹脂(アクリル, シリコン), 顔料, 有機溶剤)の測定を試みた。そのために、まず膜厚既知の試料を用意し、その複素屈折率を求めた。Al 基板の複素屈折率はドルーデモデルから計算した。図 5 に Al 基板上に厚さ 170 μm でコートした黒のラッカーのエリプソパラメータ $\Psi(\omega)$, $\Delta(\omega)$ の測定結果を示す。

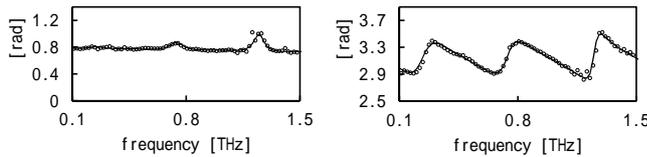


図 5 Al 基板上に厚さ 170 μm でコートした黒のラッカーのエリプソパラメータ $\Psi(\omega)$, $\Delta(\omega)$ の測定結果。

次に、より薄い膜の測定を行った。膜厚 102 μm , 74.1 μm , 41.5 μm , 20.0 μm の場合の測定結果を図 6 に、膜厚 10.4 μm , 5.3 μm , 4.3 μm , 0 μm (Al 基板のみ) の場合の測定結果を図 7 に示す。以上の膜厚参照値は渦電流式膜厚計で検証した。これらの結果から、膜厚 10 μm 以上の試料については、 $\Psi(\omega)$, $\Delta(\omega)$ とともに良く適合していることが分かる。10 μm 以下では、試料の膜厚変化に対して $\Psi(\omega)$ はあまり変化しないが、 $\Delta(\omega)$ は変化が認められる。4.3 μm の塗装膜の場合、20 回の繰り返し測定での標準偏差は 0.3 μm 、相対標準偏差は 6.7% であった。

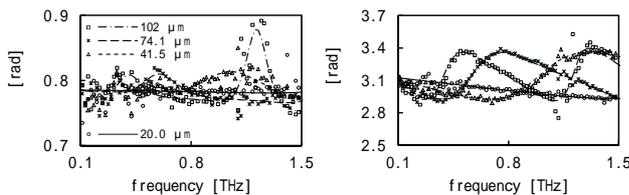


図 6 Al 基板上に膜厚 102 μm , 74.1 μm , 41.5 μm , 20.0 μm でコートした黒のラッカーの $\Psi(\omega)$, $\Delta(\omega)$ の測定結果。

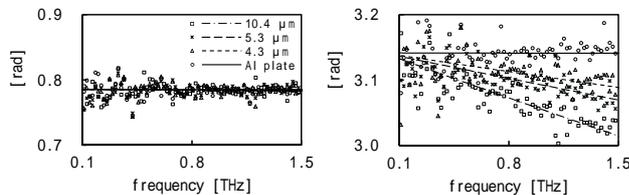


図 7 Al 基板上に膜厚 10.4 μm , 5.3 μm , 4.3 μm , 0 μm (Al 基板) でコートした黒のラッカーの $\Psi(\omega)$, $\Delta(\omega)$ の測定結果。

(2) 塗装膜厚の測定結果

図 3 に示した測定光学系で、THz 周波数領域で GP の直接測定を行った。図 8 に試料の外観とネジ穴の仕様を示す。図 9 は、その測定

結果の一例であり、上段が右ネジ構造、下段が左ネジ構造で、異なる 3 つの周波数での GP の測定結果を偏光子の方位角の関数としてプロットした。図中の赤線は、別途試作済の THz エリプソメータを用いてこれらの試料通過後の偏光状態(楕円率と方位)を求め、それを基にジョーンズ行列解析法で求めた GP の値である。以上より、両者はほぼ一致していることが分かる。周波数が増えると GP の非線形挙動が異なること、右ネジと左ネジとは逆の挙動を示すことが分かる。また、ストレート穴、右と左ネジの混合アレーの試料では、このような挙動は観測されなかった。このような簡単な構造でキラルなメタマテリアル試料が作成できることが再確認できた。

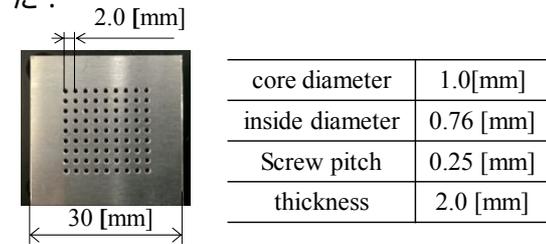


図 8 右ネジ金属穴アレーの写真とその仕様。

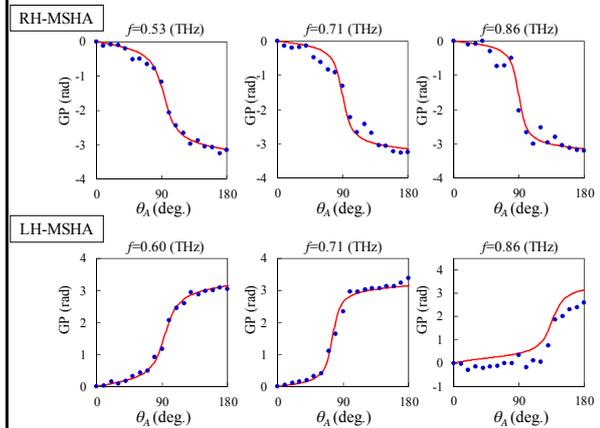


図 9 RH-MSHA(上段)と LH-MSHA(下段)で得られる代表的な 3 つの周波数での GP の θ_A 依存性の測定結果。赤の実線は、別途に行ったエリプソメータでの測定結果から得られた値を基にして、ジョーンズ行列から算出した計算値。

(3) 旋光分散測定結果

GP の非線形性挙動[7]に着目したシミュレーションを行った後、図 4 に示したサバール板を用いた偏光干渉に基づく改変型 MC-FTS を用いて、2 種類の厚さの右旋性水晶製旋板の旋光分散測定を行った。図 10 は、光源を白色 LED とした場合の結果である。測定結果は計算値(黒の実線)に良く適合した。このように、GP の非線形性挙動に着目した高感度旋光分散測定のアプローチが有効であることを実証した。原理的には光学測定における「弱測定」[8]に基づいている。

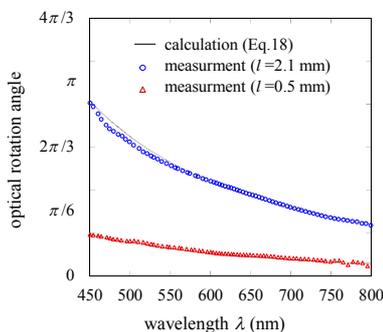


図 10 厚さ 2.1 mm と 0.5 mm の右旋性水晶偏光板の旋光度 $\alpha(\lambda)$ の測定結果 . 黒の実線は数値計算結果を示す .

<引用文献>

- [1] T. Yasuda, T. Iwata, T. Araki, and T. Yasui, Improvement of Minimum Paint Film Thickness for THz Paintmeters by Multiple Regression, *Appl. Opt.* 46 巻, 2007, 7518-7526
- [2] T. Iwata, S. Yoshioka, S. Nakamura, Y. Mizutani, and T. Yasui, Prediction of the thickness of a thin paint film by applying a modified partial-least-squares-1 method to data obtained in terahertz reflectometry, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 34 巻, 2013, 646-659
- [3] T. Nagayama and M. Hangyo, Measurement of complex optical constants of highly doped Si wafer using terahertz ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 79 巻, 2001, 3917-3920
- [4] S. Pancharatnam, Generalized theory of interference and its applications: Part I: Coherent pencils, " *Proc. Ind. Acad. Sci. A*, XLIV 巻 1956, 247-251
- [5] M. V. Berry, Quantum phase factors accompanying adiabatic changes, " *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 392 巻, 1984, 45-47
- [6] M. Hashimoto and S. Kawata, Multichannel Fourier-transform infrared spectrometer, *Appl. Opt.*, 31 巻, 1992, 6096-6101
- [7] H. Schmitzer, S. Klein, and W. Dultz, Nonlinearity of Pancharatnam's topological phase, 74 巻, *Phy. Rev. Lett.*, 1993, 1530-1533
- [8] S. Tamate, H. Kobayashi, T. Nakanishi, S. Sugiyama, and M. Kitano, Geometrical aspects of weak measurements and quantum erasers, *New J. Phys.*, 2009, 11 巻, 093025

5 . 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

M. Ginya, M. Kimura, and T. Iwata, Optical-rotatory-dispersion measurement approach using the nonlinear behavior of the geometric phase, *Optics Express*, Vol. 25, No.4, pp.3024-3037 (2017). (査読有) DOI:10.1364/OE.25.003024

岩田哲郎, 上村裕明, 水谷康弘, 安井武史, 塗装膜厚測定のための二重変調方式反射型 THz エリプソメータ, *塗装工学*, 50 巻, 1 号 pp.13-24 (2015). (査読有)

T. Iwata, H. Uemura, Y. Mizutani, and T. Yasui, Double-modulation reflection-type terahertz ellipsometer for measuring the thickness of a thin paint coating, *Opt. Express*, Vol. 22, No.17, pp.20588-20597 (2014). (査読有)

DOI:10.1364/OE.22.020595

[学会発表](計 5 件)

渋谷 九輝, 南川 丈夫, 水谷 康弘, 安井 武史, 岩田 哲郎, スキャンレスデュアルコム分光イメージング法の提案, 応用物理学会 2016 年 9 月 13~16 日, 新潟朱鷺メッセ (新潟県新潟市).

T. Iwata, A. Sato, and T. Yasui, Direct Measurement of the Geometric Phase of Metal Screw Hole Arrays in THz-TDS, EMN Meeting on Terahertz Energy Materials Nanotechnology May 14-18, 2016 (San Sebastian, Spain).

佐藤 昭洋, 水谷 康弘, 安井 武史, 岩田 哲郎, テラヘルツ周波数領域における幾何学的位相の直接測, *Optics & Photonics Japan 2015* 年 10 月 28~30 日, 筑波大学東京キャンパス (東京都文京区).

木村 誠, 水谷 康弘, 岩田 哲郎, テラヘルツ周波数領域における幾何学的位相の直接測定, *Optics & Photonics Japan, 2014* 年 11 月 5~7 日, 筑波大学東京キャンパス (東京都文京区).

上村 裕明, 水谷 康弘, 安井 武史, 岩田 哲郎, 二重変調方式反射型 THz エリプソメータの製作と金属表面上の塗装膜厚の測定, 第 75 回応用物理学会秋季講演会, 2014 年 9 月 17 日~21 日, 北海道大学 (北海道札幌市).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

岩田 哲郎 (IWATA, Tetsuo)
徳島大学・大学院理工学研究部・教授
研究者番号: 5 0 3 0 4 5 4 8

(2) 研究分担者

安井 武史 (YASUI, Takeshi)
徳島大学・大学院理工学研究部・教授
研究者番号: 7 0 3 1 4 4 0 8