

<研究ノート>

薄膜の干渉スペクトルの測定による 屈折率の波長依存性の決定

松 村 敬 治

Determination of Optical Wavelength Dependence of Refractive Index
by Measuring Interference Spectra of Thin Films

Keiji Matsumura

干渉スペクトルのシミュレーション解析から薄膜の屈折率の波長依存性の定数 A を物質固有の物理量として単独に決定できるかを検討した。今回、ポリ塩化ビニリデンラップフィルムの干渉スペクトルを再解析することで、 $A = 0.0034 \pm 0.0002 \mu\text{m}^2$ を得た。決定した数値の精度は 6×10^{-2} となり、定数 A を独立に決定できたので、シミュレーション解析法は干渉スペクトルの測定に新たな目標を与えることがわかった。

はじめに

我々は、先の論文[1-4] で高速で動作するマルチチャンネル分光器を用いてシャボン玉やセッケン膜の干渉スペクトルが高精度に測定できることを報告した。その測定で得られたデータはグラフィカルなシミュレーション解析を行うと、シャボン玉やセッケン膜の膜厚を精密に決定できるだけでなく、屈折率の波長依存性に関する情報も得られることを示した[2, 5]。本研究は、この干渉スペクトルの解析から得られる屈折率の波長依存性がどの程度の精度を持つものなのかを、食品用のラップフィルムの測定を用いて検討することにした。

食品用のラップフィルムについては、干渉スペクトルのフリンジの極値を読

み取って解析する従来の方法では、膜厚は決定できるが、屈折率の波長依存性までは議論できないことを報告している[6]。その後、シャボン玉の干渉スペクトルに対して演示教材用に開発したエクセル VBA のシミュレーションプログラムソフト[7] を用いて解析を進めると、屈折率の波長依存性を議論できることがわかった[2]。そこで、本研究は、文献[6] で食品用のラップフィルムに対して測定した干渉スペクトルをシミュレーション法で再解析することにより、屈折率の波長依存性を決定し、その決定精度について議論することを目的とする。

干渉スペクトルのシミュレーション解析に用いる理論式

最初に干渉スペクトルをシミュレーション解析するとき用いる理論的な数式について解説する。

ここでは、屈折率 n 、膜の厚さ d の薄膜に垂直に入射した光が透過したときに生じる干渉を分光器で測定する場合について考える。光の波長を λ とすると、干渉スペクトルの透過率 T は次式で表現できる[5]。

$$T = a \cos \left(\frac{4\pi nd}{\lambda} \right) + b \quad (1)$$

ここで、 a と b は、それぞれ、干渉スペクトルのフリッジの振幅と平均透過率で、後述の [補足 I] で示すように理論的には屈折率 n を用いて表現され、薄膜が透明となる波長領域では、 $a + b = 1$ が近似的に成り立つ。

広い波長領域で干渉スペクトルを測定するときは、次式に示す屈折率 n の波長依存性を考慮する必要がある[2, 5]。

$$n = n_0 \left(1 + \frac{A}{\lambda^2} \right) \quad (2)$$

ここで、 n_0 は波長が無限大のときの屈折率で、 A は屈折率の波長依存性の定数である。詳しくは [補足 II] で解説するが、(2)式は、屈折率の波長依存性を干渉スペクトルの解析で独立な定数として決定できるように、コーシーの分

散公式を変形したものである。精度を高めて膜厚を決定するときは、(2)式を(1)式に代入してシミュレーション解析を行うことになる。

実際に測定される干渉スペクトルのフリンジの振幅 a は、短波長側で小さくなる傾向がある。これは、膜厚の不均一度 Δd や分光器の分解能 $\Delta\lambda$ が原因となって生じる。しかし、食品用のラップフィルムのように膜厚 d が波長 λ に比べてずっと大きい場合は、 $\Delta\lambda$ の影響については見積もりが微妙になるのでここでは省略する。 Δd の影響を考慮したフリンジの振幅 a の波長依存性は、次式で与えられる[4, 5]。

$$a = a_0 \left(1 - \frac{8\pi^2 n^2}{\lambda^2} \Delta d^2 \right) \quad (3)$$

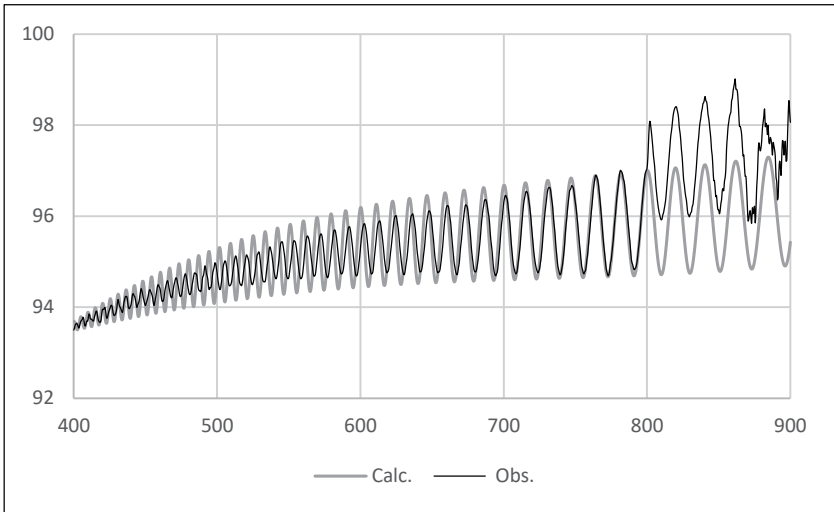
ここで、 a_0 は波長が無限大のときのフリンジの振幅である。(3)式を(1)式に代入してシミュレーションを行うと実測スペクトルの再現が良くなる。

一方、フリンジの振幅 a は、[補足 I] に示すとおり、屈折率で表現されるので、屈折率の波長依存性が振幅 a に対しても現われてくる。しかし、この影響は主に干渉スペクトルの強度軸に現われるものなので、本稿では限定的に扱うことにする。

食品用のラップフィルムのシミュレーション解析

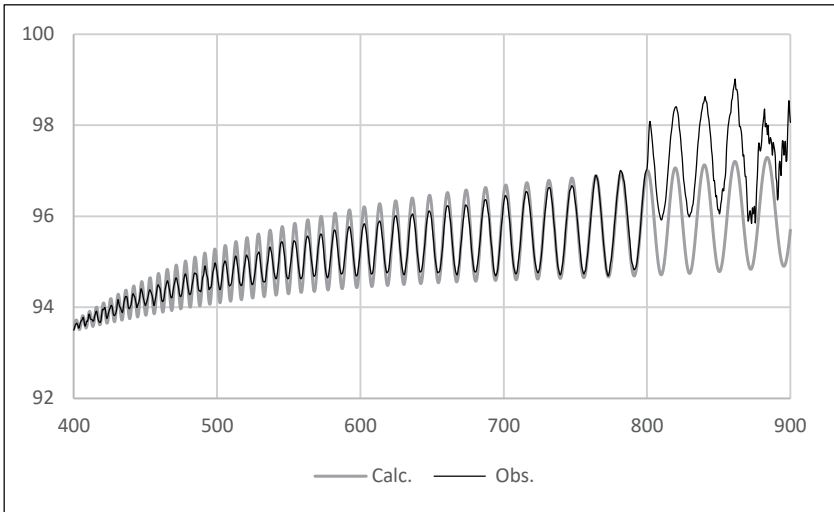
ここでは、ポリ塩化ビニリデンラップフィルム（株式会社クレハ製；商品名はクレラップ）の干渉スペクトルのシミュレーション解析について報告する。この食品用のラップフィルム（クレラップ）については、文献[6]において、干渉スペクトルのフリンジの極値を読み取って解析する従来の方法を用いて膜厚のみを決定した。本稿では、文献[6]の測定データに対して、シミュレーション解析で再解析することにより屈折率の波長依存性についても議論する。

図1に、クレラップの実測スペクトルと初期段階の計算スペクトルを横軸－波長 (nm)、縦軸－透過率 (%) で示す。ここで、黒の曲線で描かれた実測スペクトルは、文献[6]の図2(b)の測定データを用いて描いたもので、そのデータは島津の紫外可視分光光度計 UV2400PC を分解能 2 nm、サンプリング間



[縦軸－透過率(%) 横軸－波長(nm)]

図 1 $A=0.0\mu\text{m}^2$ としたときのシミュレーションスペクトル



[縦軸－透過率(%) 横軸－波長(nm)]

図 2 $A=0.0034\mu\text{m}^2$ としたときのシミュレーションスペクトル

隔 0.5 nm に設定して得られたものである。ここで、実測スペクトルの 800 nm における不連続な振舞いは、分光装置のフィルター切り替え時の不具合によるものである。一方、太いグレーの曲線で描かれた計算スペクトルは、(2)式は無視して、(1)式と(3)式だけを用いて計算したシミュレーションスペクトルである。両者のスペクトルを比較すると、計算スペクトルは、900 nm から 700 nm までは実測スペクトルを再現できているが、700 nm より短い波長領域では、実測スペクトルとのずれが次第に大きくなっている。これに対して、(2)式も考慮して計算したスペクトルを図 2 に示す。図に示すとおり、屈折率の波長依存性の項である(2)式を考慮すると、全領域で実測スペクトルが再現できることがわかる。ただし、ここでは干渉スペクトルのフリンジの間隔と位置の再現、即ち、波長軸(横軸)の再現のみを問題とし、フリンジの振幅(縦軸)の再現については、後でコメントするが、限定的なものにした。

図 2 のシミュレーション解析で決定した物理量を文献[6] の値と一緒に表 1 にまとめて掲載する。表に示したとおり、干渉スペクトルで直接決定できる物理量は、屈折率に膜厚を掛けた値 n_0d と屈折率の波長依存性の定数 A である。今回得られた値は、 $n_0d = 16.719 \pm 0.006 \mu\text{m}$ と $A = 0.0034 \pm 0.0002 \mu\text{m}^2$ であった。ここで、'±' で示した誤差は、シミュレーションの画面上で計算スペクトルが実測スペクトルを再現するとき最適値から明らかにはずれていると認識できる値を持って誤差とした。通常、誤差と言えば最小自乗法の標準偏差から導出するものであると思われるかも知れないが、グラフの縦軸が種々の要因でうまく再現できていないときに最小自乗法を使うと発散するので、今回のようなケースでは、目視で物理量とその誤差を決定するのが妥当であると判断した。

表 1 の n_0d の値から膜厚 d を決定するには、屈折率の値が必要になる。日本化学会編の化学便覧[8] にポリ塩化ビニリデンの波長 589 nm における屈折率が 1.60~1.63 と記載されているので、中間を取って 1.615 とすると、(2)式と A の値から $n_0 = 1.5993$ となる。この値を用いるとクレラップの膜厚は $d = 10.454 \pm 0.004 \mu\text{m}$ と決定できる。この結果は、文献[6] からの値 $d = 10.60 \pm 0.19 \mu\text{m}$ と誤差内で一致している。数値的に見ると、今回の結果は、文献[6] よりも 500 倍も精度が上がっているが、これには、屈折率の値の精度が前提と

表 1 干渉スペクトルの解析で決定した膜厚と屈折率の波長依存性

シミュレーション解析の値	文献[6] の値
$n_0d = 16.719 \pm 0.006 \mu\text{m}$	$nd = 17.12 \pm 0.31 \mu\text{m}$
$A = 0.0034 \pm 0.0002 \mu\text{m}^2$	—
$n = 1.615$ at 589 nm (文献[8])	$n = 1.615$ (文献[8])
$n_0 = 1.5993$	—
$d = 10.454 \pm 0.004 \mu\text{m}$	$d = 10.60 \pm 0.19 \mu\text{m}$

なっていることに留意する必要がある。以上の結果は、文献[6]の結果と比較しながら表1に示す。

まとめ

ここでは、最初に図2のシミュレーションスペクトルの透過率（縦軸）についてコメントする。一般に、縦軸を実測値に一致させる試みは、いろいろな要因を考慮しないといけないので、困難で限定的となる。本研究においても干渉スペクトルのフリッジの振幅に関しては、(3)式を用いてある程度までフィットできたが、これ以上は改善できなかった。図2のシミュレーションは、フリッジの振幅 a に対して 1.5%、膜厚の不均一度 Δd に対して $0.028 \mu\text{m}$ を用いて行った。このシミュレーションの完成度を高めるためには、 a に対する屈折率の波長依存性の影響も考慮する必要がある。この影響は (2)式と後述の [補足 I] の (1.7) 式を用いると、800 nm の a の値を基準として、700 nm、600 nm、500 nm、及び 400 nm の a の値は、それぞれ、0.6%、1.5%、3.0%、及び 5.7% だけ数値を大きくする効果が見積もられるが、この効果は限定的なものなので、今回のシミュレーションには反映させなかった。

平均透過率に b に対しては、測定スペクトルのベースラインを定量的に再現する適当なモデルが見つからなかったため、実測値に合うように仮定した3次曲線の次式を用いた。

$$b = 0.80505 + 5.626 \times 10^{-4} \lambda - 7.147 \times 10^{-7} \lambda^2 + 3.14 \times 10^{-10} \lambda^3$$

フリンジの干渉次数 m は、図 2 の計算スペクトルで帰属すると、884 nm のピークが $m=38$ となり、402 nm のピークが $m=85$ となった。このように干渉次数が一意に決まることが、シミュレーション解析法が高精度となる理由の 1 つである。この方法を用いて決定した $n_0 d$ の精度は 6×10^{-4} となり、文献[6]よりも 500 倍も精度が上がった。しかし、この精度に対して屈折率または膜厚の精度が追いついていないので、 n_0 または d の決定精度に繋がらないのは残念なことである。

一方、屈折率の波長依存性 A に対しては、干渉スペクトルのシミュレーション解析から物質固有の物理量として独立に決定することができた。具体的には、ポリ塩化ビニリデンラップフィルム（クレラップ）に対して、 A の値を 6×10^{-2} の精度で、 $0.0034 \pm 0.0002 \mu\text{m}^2$ と決定することができた。今回得られたこの精度は、干渉スペクトルの測定に、屈折率の波長依存性の決定という新たな目標を与えるはずである。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費・基盤研究 (C) (一般) (代表者：松村敬治，課題番号 16K00980) の助成を受けて行ったものである。

〔補足 I〕 振幅 a 及び平均透過率 b の屈折率 n による表現

ここでは、干渉スペクトルのフリンジの振幅 a と平均の透過率 b を、屈折率 n を用いて表現する式について考える。

大気の屈折率を 1 とし、薄膜の屈折率を n とする。大気中から膜に光が入射するとき、その光の膜での反射率 r と膜への透過率 t は、文献[5] の (15) (16) 式から、それぞれ、次の式で与えられる。

$$r = -\frac{n-1}{n+1} \quad (\text{I.1})$$

$$t = \frac{2}{n+1} \quad (\text{I.2})$$

一方、膜の内部から大気中に光が射出するとき、光の膜の内側での反射率 r' と大気中への透過率 t' は文献[5] の (22)(23) 式から、それぞれ、次の式で表現される。

$$r' = \frac{n-1}{n+1} \quad (\text{I.3})$$

$$t' = \frac{2n}{n+1} \quad (\text{I.4})$$

干渉スペクトルのフリンジの振幅 a に対して、文献[5] の (47)(50)(53) 式を適用すると次式が得られる。

$$a = 2r'^2 t'^2 \quad (\text{I.5})$$

干渉スペクトルの平均の透過率 b に対して、文献[5] の (47)(50)(54) 式を適用すると次式が得られる。

$$b = (1+r'^4) t'^2 \quad (\text{I.6})$$

(I.5)式と(I.6)式のそれぞれに (I.2) (I.3) (I.4) 式を代入すると次の2つの式が得られる。

$$a = \frac{32n^2(n-1)^2}{(n+1)^6} \quad (\text{I.7})$$

$$b = \frac{16n^2 \{(n+1)^4 + (n-1)^4\}}{(n+1)^8} \quad (\text{I.8})$$

よって、干渉スペクトルのフリンジの振幅 a と平均の透過率 b は、屈折率 n を用いて表現することができた。

[補足 II] 屈折率の波長依存性の式について

干渉スペクトルの解析に用いた膜の屈折率 n の波長 λ 依存性には、次式に示すコーシーの分散公式 (Cauchy dispersion formula) と呼ばれる半経験式[9]を用いた。

$$n = A_{\text{Cf}} + \frac{B_{\text{Cf}}}{\lambda^2} + \frac{C_{\text{Cf}}}{\lambda^4} + \frac{D_{\text{Cf}}}{\lambda^6} + \dots \quad (\text{II.1})$$

ここで、 A_{Cf} 、 B_{Cf} 、 C_{Cf} 、 D_{Cf} 、 \dots は実験的に定められる定数であるが、簡単な問題に対しては、第3項以下を省略したものをを用いることが多い。そこで、本稿においても第3項以下を省略して式を変形すると次式が得られる。

$$n = n_0 \left(1 + \frac{A}{\lambda^2} \right) \quad (\text{II.2})$$

ただし、 n_0 と A は次式で表わされる定数である。

$$n_0 = A_{\text{Cf}} \quad (\text{II.3})$$

$$A = \frac{B_{\text{Cf}}}{A_{\text{Cf}}} \quad (\text{II.4})$$

よって、本文の (2) 式は、コーシーの分散公式と同一の式であることが示された。

参考文献

- [1] 松村敬治、塩野正明：「分光測定の高速化によるシャボン玉の膜厚の測定法の確立」西南学院大学人間科学論集 8(1), 27-43 (2012).
- [2] 松村敬治、塩野正明：「シャボン玉の反射光と透過光の分光測定による膜厚の決定」西南学院大学人間科学論集 8(2), 215-228 (2013).
- [3] 松村敬治、塩野正明：「シャボン玉の薄膜の可視分光による干渉実験—反射光と透過光の干渉スペクトルの同時測定—」科学教育研究 38(3), 188-195 (2014).

- [4] 松村敬治：「シャボン玉の測定—シャボン玉ができてから割れるまでの膜厚の追跡—」光技術コンタクト 56(4), 14-22 (2018).
- [5] 松村敬治、塩野正明：「しゃぼん玉とセッケン膜の干渉スペクトルの解析のための理論式」西南学院大学人間科学論集 9(2), 179-203 (2014).
- [6] 松村敬治、最上由佳、牧園美咲、田中武彦：「可視分光によるシャボン玉の膜の厚さの測定」西南学院大学人間科学論集, 5(2), 13-33 (2010).
- [7] 松村敬治：「演示教材のための干渉スペクトルの解析プログラムの作り方—エクセルを用いてシャボン玉やセッケン膜の膜厚を測定する方法—」西南学院大学人間科学論集 13(1), 27-43 (2017).
- [8] 日本化学会編『化学便覧 基礎編 改訂3版』丸善 p.II-556 (1984).
- [9] 山崎 昶編『法則の辞典』朝倉書店 p. 121 (2006).

西南学院大学人間科学部児童教育学科