報 文 2

オンライン可視・近赤外フーリエ分光装置

前 田 芳 夫・井 上 克*

(昭和48年2月8日受理)

On-Line Fourier Spectrometer in the Visible and Near Infrared Regions

Yoshio MAEDA and Masaru INOUE

Naka Works, Hitachi Ltd.
(882, Ichige, Katsuta-City, Ibaraki-Prefecture)

Described is a Fourier transform spectrometer system which is on-line connected with a minicomputer in the visible and near infrared regions. In order to cover a relatively short wavelength region ($0.4\sim 2.3\mu\text{m}$), we adopted a polarization interferometer which comprises two sheet polarizers and a Babinet-Soleil compensator made of crystal quartz. The compensator moves continuously about 30 mm along the hypotenuse by a linear precision cam driver, which produces the optical path difference of $110\mu\text{m}$. The spectral resolution is better than 60 cm^{-1} at $1.5\mu\text{m}$. A PbS cell and a photomultiplier are employed alternately as a detector for this instrument in the near infrared and visible regions. A data processing is carried out by the minicomputer (HITAC 10) with 4 kilowords core memory and some interfaces. The signal from the detector, which is well known as an interferogram, is digitized at a sampling rate of 1000 Hz, being averaged by multiple scanning. The stored interferogram is apodized and is Fourier transformed (D.F.T.) only for 60 seconds. The results of the computation are converted to analog signals and are fed to an X-Y pen recorder to give the spectrum. Owing to high efficiency of the optical system and the high S-N ratio, spectra of very low energy, e.g. the emission from thermally excited materials at about 100°C , were effectively obtained in short scanning time (1 sec/1 scan). The dispersion effect of Soleil compensator and its numerically correcting method are also mentioned.

1. 緒 言

グレーティングやプリズムを用いた従来の分散形分光法に対して、近年、電子計算機のめざましい発達に伴ない、種々の干渉分光法^{1), 2)}が実用化され、注目されてきた。分散系を用いて各波長に対する光成分を空間的に分離し、スリット系により単色光として取り出す分散形分光法に比べ、干渉分光法では、光の干渉を利用して、インターフェログラムと呼ばれるスペクトルのフーリエ変換されたものを測定し、これをフーリエ逆変換することにより、元のスペクトルを得る。(この方法を特にフー

リエ分光法とも言う。) このため、干渉分光法では、従来の分散形分光法にない原理的優秀性を持っている。分散形分光法に不可欠であった狭いスリットを用いる必要がなく、大きな光束をそのまま利用できる throughput advantage (または Jacquinot's advantage), すべてのスペクトル素を同時に測定することができ、そのために高い S-N 比が得られる multiplex advantage (または Fellgett's advantage) がそれであり、非常に高感度で測定効率の良い分光法として知られている。このため、この方法は、主にマイケルソン干渉計を用いて、光源エネルギーの微弱な遠赤外域において、良く用いられてきた³⁾。しかしながら、マイケルソン干渉計では、平面鏡を機械的あるいは電磁氣的に平行移動することによって

* 関日立製作所那珂工場 (茨城県勝田市市毛 882)

光路差を作り出すため、平面鏡を平行移動する際の摺動精度に限界があり、測定対象とする光の波長が短くなると、干渉計としての性能を充分発揮させることが困難になるという不都合があった。これに対し、結晶の複屈折性を利用した偏光干渉計^{4),5)}では、直接平面鏡を移動して光路差を作り出す方法に比し、摺動精度の寄与が小さく、比較的短い波長に対しても充分使用できる。われわれは、複屈折性結晶として、人工水晶の単結晶を用いた偏光干渉計を採用し、近赤外域をカバーする偏光干渉分光装置(日立 072 形)を試作、さらに、これを可視域にまで拡げることを試みた。

また一方、干渉分光法では、スペクトルを得るために、インターフェログラムのフーリエ変換⁶⁾という、かなり面倒な演算処理を行なわねばならず、一つの障害となっていたが、われわれは、干渉計とミニコンピュータ(HITAC 10)とをオンラインで結び、試料の測定からフーリエ変換およびスペクトルの記録までを、比較的短時間のうちに行なうことのできる装置とした。

本報では、偏光干渉計に特有な、いくつかの特徴・問題点について考慮すると共に、おもに試作した装置の機能について述べる。

2. 光 学 系

Fig. 1 に光学系統図を示す。高いエネルギー効率を持つ干渉分光の特質を生かし、微弱発光の測定に主眼を置いたが、同時にミラー M2 の切替えにより、容易に吸収測定を行なうこともできる。S1 は吸収測定用光源で、沃素タングステンランプを使用しており、S2 は発光試料を示す。光源 S1 から吸収セルを通過した光、あるいは発光試料 S2 からの光は、コリメーティング光学系により直径 12 mm の平行光束となり、干渉計に入射する。干渉計は、偏光子 P、バビネ-ソレイユ補償板、検光子 A から成る偏光干渉計で、バビネ-ソレイユ補償板はさらに、バイアス、チップ、コンペンセーターの3つの複屈折性単結晶片より構成されている。複屈折性結晶としては、可視・近赤外域に透過特性を持つ人工水晶を使用しており、それぞれの結晶片の結晶軸は、図示のようにバイアスの結晶軸に対してチップ、コンペンセーターのそれが、90°異なるように配置されている。偏光子、検光子はシートポライザーを使用し、バビネ-ソレイユ補償板の結晶軸に対して、45°傾いた直線偏光のみを通すようになっている。ポライザーは、可視・近赤外域を通じて使用できる良いものがなく、近赤外域(HR 膜)と可視域(ダイクロム)とで交換して使わねばならない。干渉計を出た光束は、近赤外域の場合、ミ

Fig. 1. Optical layout

ラー M3 により検知器 D1 に集光され、可視域においては D2 に入射し、それぞれ電気信号に変換される。近赤外域での検知器 D1 は PbS セルを常温で使用し、可視域では光電子増倍管 D2 を使用している。光学系は一直線上に配置され、きわめてシンプルで、可視域で

Fig. 2. Sensitivity of the instrument

P_v, P_i: polarizers in visible and infrared regions respectively

T_v, T_i: total sensitivity (arbitrary unit) in visible and infrared regions respectively

Fig. 3. Schematic diagram of the data processing system

は、光電子増倍管 D2 を取りはずせば、直接肉眼で干渉縞を観測することができる。使用している各光学素子の透過特性、および総合の感度特性は、Fig. 2 に示されており、可視域では $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、近赤外域では $0.8 \sim 2.3 \mu\text{m}$ をカバーすることができる。

光路差の走査は、コンペンセーターの移動によって行なわれるが、コンペンセーターは線形カムによる直線駆動装置に連結されており、図示の方向に等速運動する。走査時間は、往路 1 sec、復路 0.44 sec、および往路 2 sec、復路 0.88 sec の 2 段切替えて、往路中にインターフェログラムが観測される。この場合の光路差 x は、パイアスの厚さを d_a 、チップの厚さとコンペンセーターの厚さの合計を d_b とすれば、

$$x = (n_e - n_0) \cdot (d_b - d_a) \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 n_e, n_0 はそれぞれ結晶の異常光線、常光線に対する屈折率で、人工水晶の場合、 $n_e - n_0$ は約 0.01 の値である。従って、マイケルソン干渉計においてミラーを移動する場合に比較して、この場合のコンペンセーターの摺動精度は、2 桁低くて良いこととなり、換言すれば、同程度の駆動精度を有する装置を比較すれば、偏光干渉計では、約 $1/100$ の波長の光まで有効であることがわかる。本装置では、コンペンセーターの斜辺方向の移動距離は約 30 mm で、最大光路差は約 $110 \mu\text{m}$ を得る。干渉分光法における分解波数 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ は、最大光路差 $X(\text{cm})$ に対して、一般に、

$$\Delta\nu = 1/(\alpha \cdot X) \quad (2)$$

で与えられる。 α は $1 \sim 2$ の定数であり、アボダイゼーション等により異なるが、 $\alpha = 1$ とすれば、理論分解波数は $1.5 \mu\text{m}$ で、約 90 cm^{-1} となる。アボダイズしな

い場合での実測値では、 60 cm^{-1} 以下を得ている。

3. データ処理系

Fig. 3 は、データ処理系のブロックダイアグラムを示している。検知器からの干渉信号は、FET プリアンプでインピーダンス変換されたあと、最大ゲイン 80 dB のメインアンプで増幅され、A/D 変換器により、1 ワード 13 ビットのデジタル量に変換され、インターフェログラムとして、入力データ・バス・ラインを通して HITAC 10 のコアメモリ (4kW) にストアされる。A/D 変換時間は、約 $50 \mu\text{sec}$ である。一方、干渉計駆動装置に連動するトリガーパルス発生器は、1 周期ごとに、光路差走査のある一定位置においてパルスが発生し、インターフェログラムのサンプリング開始時刻の決定に使用される。サンプリング周期、およびトリガー点と零光路差時点の間の遅れ時間は、水晶振振器を用いたタイマーの計時によって、正確に決定される。HITAC 10 は、インターフェログラムのサンプリング、記憶を行なうほか、多重走査による信号平均化、インターフェログラムのアボダイゼーション、およびフーリエ変換を行なってスペクトルを計算する。計算されたスペクトルは、D/A 変換器を経て、X-Y または、Y-T レコーダに記録されるほか、データタイプライタにより打ち出される。測定条件、アボダイゼーションの種類、記録条件の指定などは、すべてデータタイプライタによるコンピュータとの応答形式により決定される。なお、HITAC 10 は、HITAC 10-II 形に置き換えても、全く同様に使用できる。

4. 計算プログラムと動作

4.1 サンプリング

インターフェログラムのサンプリングは、タイマーの計時による指令にて、一定間隔で行なわれる。サンプリング周波数は、走査時間 1 sec の時 1000 Hz (サンプリング間隔 1 msec)、走査時間 2 sec の時 500 Hz (2 msec) を用いており、1 走査の間に、インターフェログラムは常に 1000 点に分割してサンプリングされる。Fig. 1 におけるコンペンセイターは、往路中、すなわちインターフェログラムを観測している間は等速運動をしており、これにより光路差の走査が行なわれるが、この時の速度を V (斜辺方向) とし、今、波数 ν_0 の単色光の入射を考えると、その検知器出力 $F(t)$ は、

$$F(t) = A \cdot (1 + \cos 2\pi f t) \quad (3)$$

$$A = \text{const.}$$

で与えられる周波数 f の余弦関数となり、周波数 f は

$$f = \nu_0 \cdot \frac{dx}{dt} = (n_e - n_o) \cdot \nu_0 \cdot V \sin \theta \quad (4)$$

となる。ただし、 θ はコンペンセイターの頂角で、約 25° である。走査時間 1 sec の場合を考えると、コンペンセイターの移動速度 V は約 3 cm/sec であり、従って、本装置が光学的にカバーできる波長範囲 $0.4 \sim 2.3 \mu\text{m}$ のうち、 $0.4 \mu\text{m}$ の光は $f \approx 220 \text{ Hz}$ 、 $2.3 \mu\text{m}$ の光は $f \approx 50 \text{ Hz}$ の周波数に変換されることとなる。サンプリング定理によれば、サンプリング間隔 $\Delta\tau$ は

$$\Delta\tau \leq \frac{1}{2f} \quad (5)$$

でなければならない。最高周波数 $f = 220 \text{ Hz}$ について考えると、 $1/2f = 2.3 \text{ msec}$ となり、 $\Delta\tau$ は 1 msec であるので、充分 (5) 式を満足していることがわかる。なお、アンプなど、アナログ処理系の帯域幅が上記周波数をカバーするのは、きわめて容易である。逆に $f > 500 \text{ Hz}$ の信号が存在すると、変換後のスペクトルに疑似信号が加わり、不都合となる。

さて、Fig. 1 に見るように、干渉計の光路差は、パイアスブロックの存在により、零光路差付近よりプラス方向にのみ走査され、フーリエ変換においては片側余弦変換を用いている。従ってサンプリングに際しては、正確に零光路差からサンプリングが開始される必要があり、サンプリング開始点のずれは、位相誤差⁷⁾ となって、スペクトルの形状に影響してくる。Fig. 4 は、 $1.5 \mu\text{m}$ の干渉フィルターを使用し、位相を少しずつずらしてサンプリングを行ない、これをフーリエ変換して、スペクトルへの影響を調べたものである。位相誤差零では左右対称になるスペクトルが、位相誤差を大きくするに従い、

Fig. 4. Spectra illustrating the effect of phase error. The interferograms of $1.5 \mu\text{m}$ monochromatic filter were sampled with some preceded phase shift.

- (a): correctly sampled (phase error=0)
- (b): phase error = $-0.034 \mu\text{m}$ (optical path difference)
- (c): $-0.068 \mu\text{m}$
- (d): $-0.102 \mu\text{m}$
- (e): $-0.136 \mu\text{m}$

非対称となる。光路差で $0.034 \mu\text{m}$ のずれは、サンプリング間隔にして 0.31 ch. (走査時間 1 sec の時、0.31 msec) のずれに相当し、この場合は、サンプリング開始が零光路差より前に行なわれた場合に相当する。零光路差の後にサンプリングが開始される場合は、対称性が Fig. 4 の場合と逆の方向になる。このような位相誤差を防止するため、本装置では、駆動装置より発生されるサンプリングトリガーパルスを使用している。すなわち、駆動装置は、光路差走査の復路のある一定時期に、正確にトリガーパルスを発生し、タイマーの計時をスタートさせる。タイマーは定まった遅延時間の経過により、コンピュータに指令を与え、サンプリングが開始される。一般に零光路差においては、すべての波長の光が同位相で合成されるので、インターフェログラム強度は最大となるから、あらかじめ、サンプリングトリガー時刻と、インターフェログラム強度が最大となるまでの時間を計時することによって、遅延時間に対応する定数が、メモリーに記憶されている。なお、位相誤差については、フーリエ変換時にも補正が可能である⁸⁾。

また、この装置の1つの特徴として、多重走査による信号の平均化がある⁹⁾。元来、干渉分光法では、光学系が明かるく、また S-N 比の良い事が特徴であるが、本装置ではさらに、サンプリングに際して繰返し走査を行ない、インターフェログラム信号の平均化を行なって、S-N 比の向上を図っている。特に、走査時間が 1 sec お

および 2 sec と短いため、S-N 比の悪い微弱な発光などには、有効に活用される。繰返し走査回数のプリセットは、データタイプライタにより指令され、1~10,000 回の範囲で可能である。

4.2 フーリエ変換

スペクトル $S(\nu)$ の復元は、インターフェログラム $F(x)$ のフーリエ変換、すなわち

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (6)$$

の計算により行なわれるが、光路差の走査は有限であること、また、インターフェログラムは零光路差を中心に、+側と-側とで左右対称、換言すれば偶関数であるため、+側のみを計算すれば良く、(6)式は次のように書き換えて計算される。

$$S(\nu) = \int_0^x F(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (7)$$

さらに、これをデジタル計算により行なうには、積分を和の形に置き換え、

$$S(\nu_j) = \sum_{i=1}^{N-1} F(x_i) \cos 2\pi x_i \cdot \nu_j + \frac{1}{2} F(x_0) \quad (8)$$

とする。ここで、 N はインターフェログラムのサンプリング点数である。(8)式はさらに、サンプリング間隔を $\Delta x (= X/N)$ 、スペクトルプロット間隔を $\Delta\nu$ とし、

$$K = \frac{1}{\Delta x \cdot \Delta\nu} \quad (9)$$

とおけば、

$$S(j) = \sum_{i=1}^{N-1} F(i) \cos \frac{2\pi i \cdot j}{K} + \frac{1}{2} F(0) \quad (10)$$

と書き直すことができる。ただし、 $S(j \cdot \Delta\nu)$ を $S(j)$ 、 $F(i \cdot \Delta x)$ を $F(i)$ と略している。従って、 K を法とする余弦関数テーブルを索引することにより、デジタルフーリエ変換の計算は、インターフェログラム $F(i)$ と、余弦関数の真数との掛け算、および和の計算で行なうことができる。それぞれの定数は、通常、サンプリング点数 $N=1000$ 点、スペクトル素数 $M=512$ 点 (近赤外域) (可視域では 750 点)、スペクトルプロット間隔 $\Delta\nu=16.7 \text{ cm}^{-1}$ で行なっている。HITAC 10 のサイクルタイムは $1.4 \mu\text{sec}$ であり、上記の条件において、フーリエ変換に要する時間は、約 60 sec である。

インターフェログラムのフーリエ変換に先立って、アポダイゼーション¹⁰⁾を行なう場合がある。フーリエ変換の積分範囲は、本来無限でなければならないが、これを

有限の光路差 X の範囲内で観測されたインターフェログラムを用いる場合、これは本来の理想的インターフェログラムと、boxcar truncation 関数との積となっている。アポダイゼーションは、このような装置関数の補正を行なうものであるが、アポダイゼーションを行なうと、一般に副極大が減少する効果と共に、主ピークの幅が広くなり、分解能は低下する。従って、アポダイゼーションの要・不要、およびアポダイゼーション関数の選択は、対象とするスペクトルの形状や、その時の目的によって異なる。このため、本報におけるプログラムでは、代表的なアポダイゼーション関数を、通常 3 種類記憶させておき、データタイプライタからの指定によって、それらを選択して行なわれる^{*}。

4.3 計算プログラム

Fig. 5 に測定及び計算手順のフローチャートを示す。プログラムはベーシックアセンブラーにて作成されており、紙テープにて読み込まれる。フォトリーダーによるプログラムテープのロードと同時に、イニシャルセトルーチンが自動的に実行され、A/D 変換器の入力マルチプレクサのチャンネルセット、フーリエ変換時に使用する余弦関数テーブルの作成などが行なわれ、測定の準備を完了する。測定に際しては、データタイプライタによる走査速度、多重走査回数のプリセットのあと、A/D 表示器をモニターとしてアナログアンプゲインを手動調整し、インターフェログラムのサンプリングが行なわれる。フーリエ変換は、インターフェログラム素 $F(i)$ に対して、スペクトル $S(1) \sim S(M)$ に対する値を計算し、これを M 個のメモリに記憶させて $i=1 \sim N$ の積分を並列的に行なう方式で、我々はこれをリアルタイム方式と言っているが¹¹⁾、多重走査を行なうこと、およびフーリエ変換時間に比べてサンプリング間隔がきわめて短かいことから、サンプリングされたインターフェログラムはいったんコア・メモリに記憶され、指定されたアポダイゼーション関数との掛算が行なわれた後に、フーリエ変換される。計算されたスペクトルもまたコア・メモリに記憶され、X 軸、Y 軸の拡大率、記録波数範囲、波数マーカの要・不要などの指定に従って、ペンレコーダ上に描かれる。必要に応じて、データタイプライタによるスペクトルの作表も可能であり、この場合には、割り込み作業方式により、レコーダへの記録と同時に処理にて行なわれる。

レコーダへのスペクトル記録時間は約 40 sec であり、

* 常用しているアポダイゼーション関数は、次のような形の 3 種である。(1) $A \cos k_1 x + B \cos k_2 x$, (2) $(\sin kx)/kx + C$, (3) $1 - x/D$,

Fig. 5. Flow chart

Symbols denote as follows.

□: manual preset by TTY

◇: decision

□: subroutine

フーリエ変換時間 60 sec のほか、走査時間、諸条件の設定に要する時間を加え、通常 2 min 程度で、1 回の測定を終えることが可能である。

4.4 波長分散の影響による波数軸の補正

一般に、バビネ-ソレイユ補償板に使用する材料は波長分散を持っており、常光線、異常光線に対する屈折率の差 Δn もまた、波長依存性がある。Fig. 6 は、人工水晶の場合の Δn の波長依存性を示す図である。このよう

Fig. 6. Wavelength dependence of $n_e - n_o$ of crystal quartz

に Δn に波長依存性がある場合の、スペクトルへの影響を検討してみる。

我々が干渉計の出力として得られるインターフェログラム $F(x)$ は、スペクトル $S(\nu)$ のフーリエ余弦変換となっている。すなわち、

$$F(x) = \int_0^{\nu_M} S(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad (11)$$

ここで ν_M は最大波数を示す。一方、光路差 x は、(1) 式のように、 Δn と結晶片の厚さの差 $z (=d_b - d_a)$ との積で決定され、 Δn が波数 ν の関数となっていることを考慮して、(1) 式を次のように書き直す。

$$x = \Delta n \cdot z = f(\nu) \cdot z \quad (12)$$

ただし、 $f(\nu)$ は ν の関数である。

(12) 式を (11) 式に代入すると、

$$F(z) = \int_0^{\nu_M} S(\nu) \cos \{2\pi\nu \cdot f(\nu) \cdot z\} d\nu \quad (13)$$

$$\nu \cdot f(\nu) = \nu^* \quad (14)$$

とおき、(13) 式を書き直すと、

$$F(z) = \int_0^{\nu_M} S^*(\nu^*) \cdot \cos 2\pi\nu^* z \cdot \frac{1}{f(\nu) + \nu \cdot f'(\nu)} \cdot d\nu^* \quad (15)$$

$$\text{ただし、} S(\nu) = S\left(\frac{\nu^*}{f(\nu)}\right) = S^*(\nu^*)$$

$1/\{f(\nu) + \nu \cdot f'(\nu)\}$ は、(13) 式における ν についての積分を、 ν^* に変数変換したために生じた項で、これを、

$$\frac{1}{f(\nu) + \nu \cdot f'(\nu)} = k(\nu) = k^*(\nu^*) \quad (16)$$

とおき、(15) 式を ν^* についてフーリエ変換すれば、

$$\begin{aligned} F.T.\{F(z)\} &= F.T.\left\{\int_0^{\nu_M} S^*(\nu^*) \cdot k^*(\nu^*) \cos 2\pi\nu^* z \cdot d\nu^*\right\} \\ &= S^*(\nu^*) \cdot k^*(\nu^*) \end{aligned} \quad (17)$$

ただし、 $F.T.\{\}$ はフーリエ変換を示す。

(17) 式からわかるように、 Δn に波長依存性がある場合、インターフェログラム $F(z)$ をフーリエ変換することにより我々が得られるのは、 ν^* に対するスペクトル $S^*(\nu^*)$ であり、本来のスペクトルすなわち ν に対するスペクトル $S(\nu)$ を得るには、 $S^*(\nu^*)$ を (14) 式により ν^* から ν への変数変換をしなければならない。このことは、(14) 式により波数軸を修正することに等しい。なお、(17) 式における $k^*(\nu^*)$ の存在は、装置関数に関

Table 1. Wavenumber correction

True Hg Line ν	Observed ν^*	$\nu^* - \nu$	Corrected ν'	$\nu' - \nu$
5845 } cm^{-1} 5857 } (5867) 5909 }	5712 cm^{-1}	-155 cm^{-1}	5880 cm^{-1}	+13 cm^{-1}
6538	6420	-118	6532	-6
7168	7100	-68	7162	-6
7314 } 7369 } (7335)	7280	-55	7330	-5
8860	8930	+70	8850	-10
9862	10010	+148	9850	-12

Fig. 7. Interferogram of Xe emission
scanning time: 1 sec, repetition: 30, sampling points N=1000

係し、 $k^*(\nu^*)$ なる特性の光学フィルター*)を通して観測したことに相当する。

実験結果では、以上の影響を考慮しない場合、たとえば、近赤外域 $1.6 \mu\text{m}$ における Δn を採用して計算を行なうと、 $0.8 \mu\text{m}$ および $2.3 \mu\text{m}$ 付近では、約 180cm^{-1} の波数ずれが生じた。これらの補正については、Hg および Xe などの発光スペクトル線を基準とし、(14) 式の $f(\nu)$ を求めることによって補正を行なった。この波数軸補正は、コンピュータによるフーリエ変換の際に行なわれ、チャート上のスペクトルは、波数リニアのまま得ることができる。

Table 1 は、Hg の発光スペクトル線を例にとりて、

* (16) 式において、 $f(\nu)$ の高次成分が小さいとすれば、 $\nu'(\nu) \ll f(\nu)$ となり、 $k(\nu) \doteq 1/f(x) = 1/\Delta n$ 、従って、フィルターの透過特性は、Fig. 6 の曲線と逆の関係（反比例）があると見て良い。

波数軸補正を行なう前の観測波数と、補正を行なった結果とを示したものである。近赤外域では、直線近似による波数軸補正を行なっており、補正後の波数精度は 15cm^{-1} 以内にはいつている。

5. 測定例

可視域における測定は、現在性能チェックの段階であり、いまだ特徴的なデータを得ていないが、近赤外域での二・三の測定例を示す。測定試料の調製法、測定の手法などは、従来の分光光度計での方法をそのまま利用できる。測定条件は、走査速度、走査回数、および装置ゲインの3つのパラメータがあり、またフーリエ変換時にアポダイゼーション関数の選択がある。

Fig. 7 は、Xe 原子の発光を測定した場合のインターフェログラムであり、Fig. 8 は、それをフーリエ変換して得られたスペクトルを示す。このように、比較的シャ

Fig. 8. Spectrum of Xe emission obtained by Fourier transforming the interferogram of Fig. 7 after apodization.

spectrum plot points $M=512$,

plot interval $\Delta\nu=16.7\text{ cm}^{-1}$

ープなラインスペクトルを持つ試料では、インターフェログラムの振動が長く続く。レーザー光のように理想的な単色光の場合には、完全な余弦関数となり、装置の精度チェックに利用することができる。Fig. 7 のインターフェログラムはアポダイゼーションを行なう前のものであり、Fig. 8 はこれにアポダイゼーション関数を乗じたあ

と、フーリエ変換して得られたものである。図中に示すいくつかのスペクトル線により、波数軸が良く一致していることがわかる。このような発光試料は、熱励起分子発光、炎光、蛍・燐光、反射光などを含め、干渉光束を直径 12 mm の平行光束とするため、光源位置において、スポット径 4 mm 以内の部分が見測される。

Fig. 9 は吸収測定の一例で、phenyl acetylene の吸収スペクトルである。C-H 結合の伸縮のオーバートーンによる吸収が示されている。シングルビーム方式であるため、バック・グラウンドのスペクトルを重ねて記録している。%T, あるいは Abs. を得るには、光学系の改良によるダブルビーム化が望まれるが、バックグラウンドとサンプルとを続けて測定し、コンピューター処理により吸収スペクトルを得るいわゆるシーケンシャルダブルビーム方式は、プログラムの段階で行なうことができる。

Fig. 9. Absorption spectrum of phenylacetylene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$).

cell thickness: 1 mm

Fig. 10 は半田ゴテの近赤外発光を測定したもので、電圧を落とし、約 105°C に温度を下げた状態でも、充分に測定することができる。この場合の装置のゲインは、最大ゲインの約 $1/20$ で測定しており、きわめて微弱な発光まで容易に捉え得ることがわかる。繰返し走査回数は 10 回であるが、走査時間 1 sec で測定しているのので、測定に要する時間はわずか 15 sec 程度に過ぎない。

さて、この装置に用いている偏光干渉計の 1 つの応用として、薄膜の膜厚測定がある。Fig. 11 はその原理図であり、入射角 θ にて薄膜に入射した光は薄膜表面お

Fig. 10. Emission spectra of soldering iron.
scanning time: 1 sec, repetition: 10,
amp. gain: 5% of full gain
(a): 100 v. 250°C, (b): 55 v. 105°C,
(c): (b)×5 scale

よび裏面にて反射し、それら2つの反射光の間で干渉が生ずる。この時の両反射光間の光路差 x は、屈折角を ϕ 、膜の厚さを d 、屈折率を n とすると、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} x &= 2nd \cos \phi \\ &= 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \end{aligned} \quad (18)$$

従ってこの装置で薄膜の反射を測定すれば、インターフェログラム上の零光路差の位置より、(18)式で与えられる x の距離だけ離れた位置に、薄膜での干渉によるピークが現われる。(18)式を書き直すと、

$$\begin{aligned} d &= \frac{x}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} = K \cdot x \\ K &= 1/2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} = \text{const.} \end{aligned} \quad (19)$$

となり、インターフェログラム上で x の距離を測定することにより、膜厚 d を容易に知ることができる。従来、半導体の製造過程において、シリコン基板上に生成した酸化シリコン膜、フォトリソ層、ポリシリコン層、などの膜厚の測定には、5° 研磨法、タリサーフ法などの機械的方法、あるいは赤外分光光度計による薄膜での干渉の測定などで行なっていたが¹²⁾、これらの方法に比べてこの装置では、前処理がまったく不要であること、完全非破壊測定ができること、またこの場合にはフーリエ変換の必要がなく、きわめて短時間 (10 sec/1 サンプル以下) で測定できることなどの特質を持っている。

Fig. 11. Schematic model for reflection from a film deposited on a substrate.

Fig. 12. Interferogram of reflection from poly-silicon layer.

The thickness of poly-silicon layer calculated from this interferogram is $2.1 \mu\text{m}$.

(optical path difference between the reflected rays: $x=14.2 \mu\text{m}$.)

る。Fig. 12 は、厚さ $2.1 \mu\text{m}$ のポリシリコン層の反射を測定した場合のインターフェログラムで、薄膜での干渉による明確なピークが見られる。測定結果では、 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ の厚さの酸化シリコン膜 (シリコン基板上)、 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ のポリシリコン膜 (酸化シリコン膜上)、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ のフォトリソ層 (シリコン基板上) が、約 5% の精度で測定された。

6. 結 言

以上、偏光干渉計を用いた、近赤外・可視域に感度を持つ、オンラインフーリエ分光装置について述べた。この装置では、(1) 分散素子やスリットなど、入射光を減

衰させる素子がまったく必要なく、光学系がきわめて明かるい。(2) 同時測光の利点により良い S-N 比が得られる。さらに、多重走査によるインターフェログラムの平均化を行ない、微弱な光エネルギーの高 S-N 比測定ができる。(3) 走査時間が短かく、迅速測定が行なえる。(4) コンピュータとオンラインで接続されているので、測定が迅速・容易に行なえ、また豊富なデータ処理が可能であるなど、従来装置にない新しい特徴を備え、特に微弱な発光(蛍・燐光、熱励起分子発光、炎光、散乱光、天体発光、反射光など)の測定、低透過率物質の吸収測定に有利であると考ええる。

今後、装置の機能改良と共に、その応用測定、特に可視域における応用データの収集に力を入れて行きたいと考えている。

最後に、本装置の開発にあたり、種々御指導をいただいた東工試・間宮真佐人氏、および装置のオンライン化に御協力をいただいた日立那珂・佐々木朋昭氏に、深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 藤田: 応用物理, **35** (1966) 614.
- 2) 西: 電子総研調査報告, No. 169 (1970).
- 3) H. A. Gibbie and N. W. B. Stone: *Infrared Phys.*, **54** (1964) 762.
- 4) 色摩, 吉永: 照明学会雑誌, **53** (1969) 573.
- 5) 間宮: *Hitachi S. I. News*, **14** (1971) No. 5~6.
- 6) G. Horlick: *Appl. Spect.*, **22** (1968) 617.
- 7) J. Connes: *Rev. Opt.*, **40** (1961) 62.
- 8) E. V. Loewenstein: *Appl. Opt.* **2** (1963) 491.
- 9) M. J. D. Low: *J. Chem. Educ.*, **43** (1966) 637.
- 10) A. S. Filler: *J. Opt. Soc. Am.*, **54** (1964) 762.
- 11) H. Yoshinaga, S. Minami, M. Inoue et al.: *Appl. Opt.* **5** (1966) 1159.
- 12) F. Reizman and W. V. Gelder: *Solid-State Electronics*, **10** (1967) 625.