# 広帯域化が進む分光エリプソメトリー

田所　利康

## Spectroscopic Ellipsometry with Expanded Measurement Wavelength Range

Toshiyasu TADOKORO

More than 130 years have passed since Paul Drude published the first paper on ellipsometry. Spectroscopic ellipsometry has progressed rapidly in the last quarter century and is now widely used not only for precise film thickness measurements but also for the evaluation of optical properties of film materials over a wide wavelength range.
This paper reviews spectroscopic ellipsometry with expanded measurement wavelength range, and introduces examples of its application to the evaluation of optical properties of thin-film samples.

**Key words:** spectroscopic ellipsometry, polarized light, dielectric function, optical constant, Kramers-Kronig relation

## はじめに

エリプソメトリーの最初の論文 [1,2] から 130 年以上の時を経て，分光エリプソメトリー技術はこの四半世紀で急速に進歩し，単なる精密膜厚測定の枠を超えて，広い波長帯域における膜材料の光物性評価に利用されています [3]．

本稿では，分光エリプソメトリーがカバーする測定波長帯域の広さに注目して，分光エリプソメーターの概要について解説し，その測定解析例を紹介します．

## 1.　測定波長の広がり

エリプソメトリーの歴史上，Paul Drude が行ったナトリウムの D 線波長における金属の光学定数（屈折率 $n$，消衰係数 $\kappa$）測定が最初の実験的な成果でした [4]．現在使用されているエリプソメトリーの解析式は，基本的に，Drude によって当時導出されたものです．Drude によって始められたエリプソメトリー測定は，その後，1960 年頃までは手動測定の時代が続きます．手動測定では，1 波長の偏光解析パラメーター（振幅比角 $\Psi$, 位相差角 $\Delta$）を得るのに 1 時間程度を要していました [3]．1975 年，Aspnes らは測定を自動化し，紫外可視領域（220 ～ 720 nm）の分光エリプソメトリー測定を行いました [5]．1980 年頃から現在に至るまで，フォトダイオードアレイ（photodiode array: PDA）検出器の登場，コンピューターの高速化など様々な技術革新に支えられて，分光エリプソメトリーは測定波長域の拡大，測定の高速化を果たしてきました．

## 2.　広い周波数帯における誘電関数 [3,6]

誘電体などの物質に光が照射されると，光の電場によって物質内に電荷の偏り「分極」が生じます．その代表は，原子内の電子と原子核が形成する電子分極です．分極の大きさは誘電率 $\varepsilon$ で表されます．分極で発生する電荷対は電気双極子と呼ばれ，光の交流電場に応答振動し，振動する電気双極子は電磁波を放射します（電気双極子放射）．電気双極子放射には周波数依存性があり，結果として，可視領域では媒質中を透過する光の位相速度が遅くなります．この位相速度 $v$ が遅くなる割合を真空中の光速 $c$ との速度比 $n \equiv c/v$ で定義したものが屈折率です．

複素誘電率（$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$）の周波数分散である誘電関数の基本形は Lorentz 振動子です．Lorentz 振動子は，分極により生じる正/負の電荷がバネで束縛された古典的モデルで，電子分極では，光の交流電場に対して原子核は動かず電子だけが粘性流体中をバネ振動する物理モデル（強制加振させられる減衰振動子）を仮定します．Lorentz モデルの運動方程式は次式で与えられます．

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0^2 x - eE_0 \exp(i\omega t) \quad (1)$$

ここで $m_e$ と $e$ は，それぞれ電子の質量と電荷です．右辺第 1 項は減衰係数（Damping coefficient）$\Gamma$ を比例係数とする粘性流体中の粘性抵抗です．右辺第 2 項の $\omega_0$ はバネの共鳴角周波数（$\omega_0 = \sqrt{k_F/m_e}$）で

あり，光の電場によって変位した電子が，フックの法則（$F = -k_F x$）に従って復元することを表しています．右辺第 3 項は外場として振動子に加わる光電場 $E_0 \exp(i\omega t)$ が電子に与えるクーロン力です．(1) 式の光電場によるエネルギーの流入（右辺第 3 項）と粘性抵抗によるエネルギーの散逸（右辺第 1 項）が等しいとき，(1) 式は調和振動子の運動方程式と等しくなります．

図 1 に Lorentz モデルの誘電関数例を示します．図

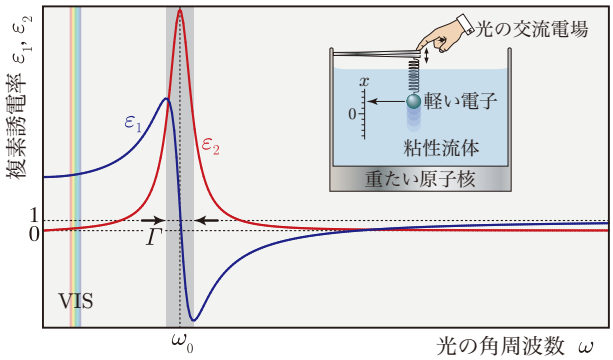


図 1 Lorentz モデルの誘電関数例

では，電子分極により生じた Lorentz 振動子の共鳴角周波数 $\varepsilon_0$ が紫外領域に位置するように描かれています．

物質の複素誘電率（$\varepsilon \equiv \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$）の実部 $\varepsilon_1$，虚部 $\varepsilon_2$ の周波数分散，すなわち誘電関数は互いに独立ではなく，物質中の電荷が光の交流電場に応答振動することで必然的に決まる因果律で結びつけられていて，両者の関係はクラマース・クローニッヒの関係式（Kramers-Kronig relation）で表されます [7]．分光エリプソメトリーの特徴の一つは，クラマース・クローニッヒの関係式を満たす誘電関数モデルを使って Ψ-Δ スペクトルの解析を行い，物質の光物性を評価できることです．

物質内では複数種類の分極が起こり，分極電荷の有効質量に応じた角周波数で共鳴吸収が生じます．図 2 に，分極の種類と広い周波数帯における単純化された誘電関数モデルを示します．物質の比誘電率 $\varepsilon$ は，真空中の比誘電率 $\varepsilon = 1$ と物質固有の分極の寄与である電気感受率 $\chi$ の線形和で表されます．物質内には，イオン分極（分子・原子団・結晶格子の分極振動），電子分極（原子内電子の分極振動）が存在し，それぞれ分極電荷の有効質量に依存した共鳴吸収波長帯を持ちます．すなわち，重たいイオン分極の振動は周波数の低い赤外領域，軽い電子分極の振動は周波数の高い紫外領域

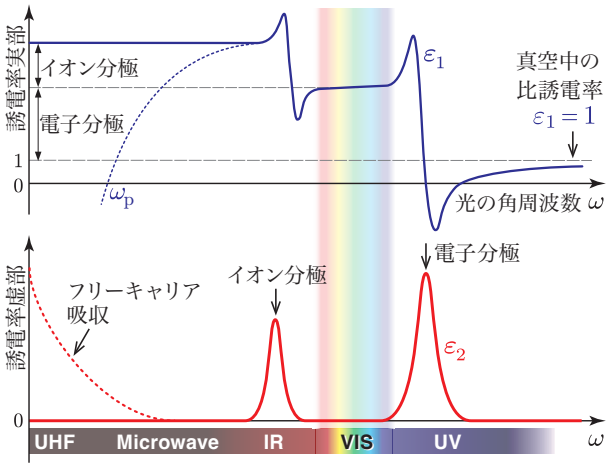


図 2 周波数に依存した誘電関数モデル

で共鳴が起こり，光が吸収されて消衰係数 $\varepsilon_2$ はピークを持ちます．なお，イオン性を示さない Si や Ge などの結晶ではイオン分極は起こりません．また，物質中にフリーキャリアが存在する場合，フリーキャリアによっても光が吸収されます．

広帯域の Ψ-Δ スペクトル解析を行う場合，解析波長全域の誘電関数に関与する全ての電気感受率を，クラマース・クローニッヒの関係式を満足する振動子モデルで記述します．

## 3. 分光エリプソメーター

現在，市販の分光エリプソメーターでは，測定波長域が異なる 3 ～ 4 機種で，真空紫外（約 140 nm）から赤外（約 30 $\mu$m）までの領域をカバーしています．ここでは，各波長領域をカバーする代表的な分光エリプソメーターについて概説します．

### 3.1 真空紫外領域

電磁波のうち可視領域（約 400 ～ 800 nm）を中心とする波長領域を特に「光」と呼びます．可視光より波長が短い紫外光の中で最も短波長側の領域：10 ～ 200 nm 付近を真空紫外（VUV: vacuum ultra violet）と呼びます．なお、波長帯の区分の仕方によっては，軟 X 線と一部が重なることもあります．「真空紫外線」という呼び名は，この波長帯が酸素分子・窒素分子などの吸収帯に当たるため地球大気中を長い距離は通過できず，地球周辺では事実上真空状態でのみ伝播することに起因しています．ただし，媒質によっては真空紫外光が透過する波長帯もあり，真空紫外測定に対応する装置の窓材にはそのような物質を使用します．これより波長が短くなると X 線となって透過力が強まり、波長の

長い紫外線や可視光線よりも物質中を透過しやすくなります．

図 3 に J. A. Woollam Co., Inc. 社製 真空紫外域多入射角分光エリプソメーター VUV-VASE の外観を示します．VUV-VASE は，真空紫外領域から近赤外

図 3 真空紫外域多入射角分光エリプソメーター VUV-VASE

領域（波長範囲：146 nm ～ 1100 nm，オプションで 2500 nm まで拡張可）をカバーする分光エリプソメーターです．測定時には簡単な操作でサンプルチャンバーを窒素パージでき，使い勝手を損なうこと無く最大 300 mm ウエハの自動マッピング測定を行うことができます．

### 3.2 紫外・可視・近赤外領域

可視領域を中心とした一般的な分光エリプソメーター製品の多くは，PDA 分光検出器による高速測定を行うことができます．

図 4 に，紫外・可視・近赤外領域をカバーする分光エリプソメーターの例として J. A. Woollam Co., Inc. 社製 二重回転補償子型高速分光エリプソメーター RC2 の外観を示します．

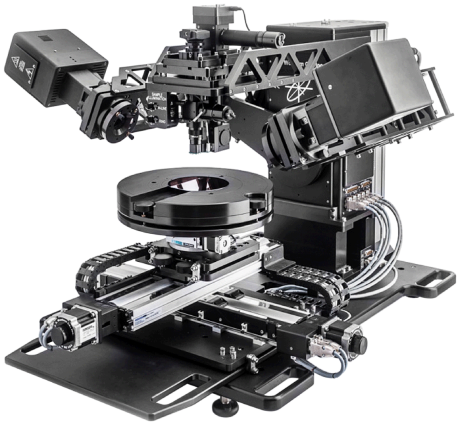

図 4 二重回転補償子型高速分光エリプソメーター RC2

RC2 では，広帯域アクロマート補償子を使った二重回転補償子方式が採用されてます．これにより紫外から近赤外領域にわたる広い波長範囲（最大 193 ～ 2500 nm）におけるミューラー行列全 16 成分の測定解析が可能になり，複屈折性や円二色性など複雑な光学特性を持つサンプルに対応することができます．

### 3.3 赤外領域

波長：約 2 ～ 30 $\mu$m の赤外領域では，一般的な可視領域を中心とする分光エリプソメーターで採用される PDA 分光検出器の代わりに，フーリエ変換赤外分光（Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR）が採用され，偏光の位相変調機構と組み合わされた二重変調方式の装置構成が一般的です．

図 5 に，J. A. Woollam Co., Inc. 社製 赤外域多入射角分光エリプソメーター IR-VASE Mark II の外観を示します．

図 5 赤外域多入射角分光エリプソメーター IR-VASE Mark II

IR-VASE Mark II は，偏光変調部に回転補償子法，分光部にフーリエ分光法（FTIR）を採用することで，波長 1.7 ～ 30 $\mu$m（333 ～ 5900 cm$^{-1}$）の広い赤外領域での分光エリプソメトリー測定が可能で，FTIR が得意とする物質のキャラクタリゼーションと分光エリプソメトリーの特長である高感度・高精度な薄膜解析を両立させています．

これら測定波長帯が異なる複数台の分光エリプソメーターを使用して，同一サンプルの広い波長帯域の Ψ-Δ スペクトルを測定し，誘電関数モデルを用いて全ての測定 Ψ-Δ データに対してコンシステントな収束結果が得られるように同時フィッティング解析を実施

すれば，真空紫外領域（約 140 nm）から赤外領域（約 30 $\mu$m）に渡る広い波長帯域における材料の光物性評価を行うことも可能です．

## 4.　薄膜の光物性評価例

**2. 広い周波数帯における誘電関数**で概観したように，光の周波数帯によって入射する光電場に対する物質の応答が異なるために，広い周波数帯全体では複雑な誘電関数が形成されます．

測定目的が精密な膜厚測定であれば，膜が透明な波長帯で測定を行えば十分で，広い波長帯域で測定して複雑な誘電関数を相手に解析する必要はありません．例えば，金属酸化物などの誘電体膜の場合，可視領域で透明（消衰係数 $\kappa = 0$）なので通常の可視領域の分光エリプソメーターを使えば精密な膜厚，屈折率測定ができます．

膜材料の光学物性が研究対象の場合，当然ながら，どんな光物性が知りたいかによって測定解析すべき波長帯が変わります．例えば，内部バンド間遷移に伴う電子分極の消衰係数スペクトル形状やバンドギャップを正確に決定したい場合，ワイドバンドギャップの材料では紫外領域のできるだけ短波長側まで測定する必要があるでしょう．分子振動に起因するイオン分極やフリーキャリア吸収などにより形作られる光学定数スペクトルの形状を知りたい場合，必要に応じて近赤外領域から遠赤外領域の測定解析を行います．

ここでは，材料光学物性評価において広帯域な分光エリプソメトリー測定の有用性を示すいくつかの応用例を紹介します．

### 4.1　RGB フィルターの光学定数評価

液晶ディスプレイ（Liquid crystal display: LCD）等の表示素子で使用される RGB フィルターは，白色光から光の三原色（Red=赤，Green=緑，Blue=青）を取り出すフィルタです．鮮やかなフルカラーを表示するには，色度座標上における RGB の各座標ができるだけ大きくバランスの取れた三角形を作ることが重要です．また，透過波長帯では高い透過率，それ以外の可視光を顔料吸収により透過抑制することが明るく鮮やかな色再現に欠かせません．

図 6 に RGB 各フィルター（膜厚：1.1 $\mu$m）の透過率スペクトルシミュレーション，図 7 に携帯電話の LCD に使用されている RGB モザイクフィルターの顕微反射画像例を示します．図 6 は，次に示す図 8 ～ 図 10 の解析によって得られた光学定数スペクトル（図 11）から計算で求めました．

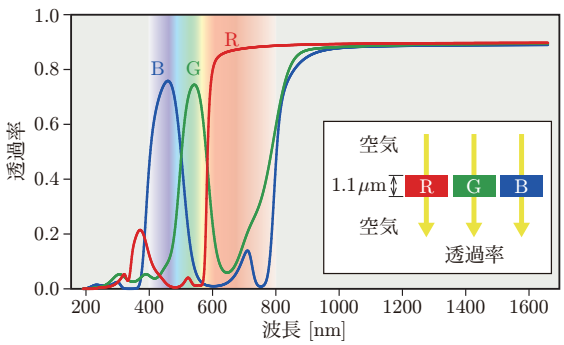


図 6 RGB カラーフィルター膜の透過率スペクトル

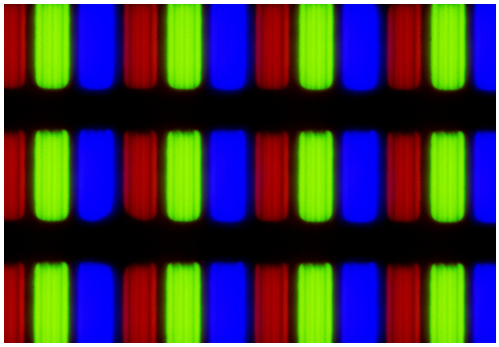

図 7 携帯電話の LCD に使用されている RGB モザイクフィルターの顕微反射画像

RGB 各フィルターに対して実施した Ψ-Δ スペクトルのフィッティング解析結果を図 8（Red 膜），図 9（Green 膜），図 10（Blue 膜）に示します．

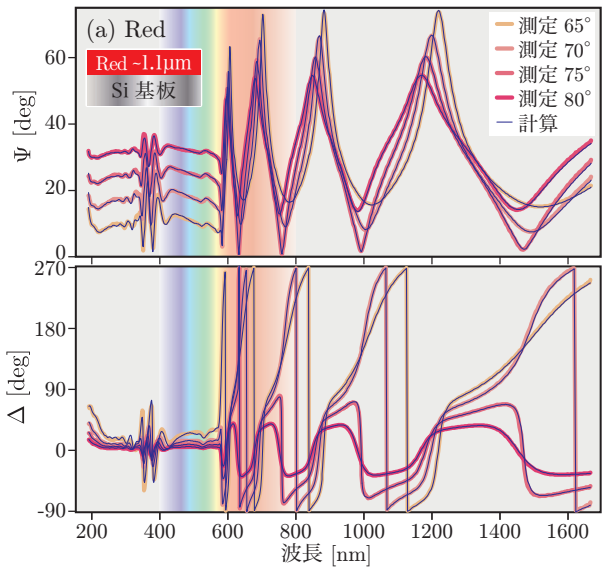


図 8 R 膜の Ψ-Δ スペクトルフィッティング解析結果

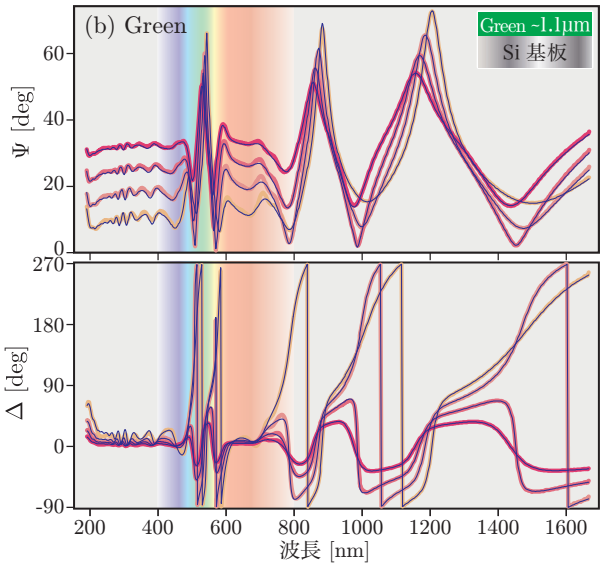


図 9 G 膜の Ψ-Δ スペクトルフィッティング解析結果

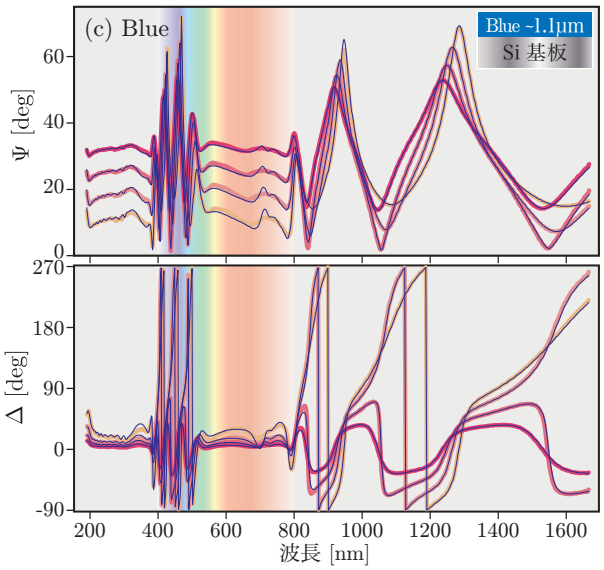


図 10 B 膜の Ψ-Δ スペクトルフィッティング解析結果

測定サンプルは, 単結晶シリコン基板上に成膜された Red 膜，Green 膜，Blue 膜で，各サンプルの膜厚は約 1.1 $\mu$m です．測定は，波長範囲：約 190 ～ 1670 nm, ,入射角：65°，70°，75°，80° で行いました．

Red，Green，Blue のいずれの膜も可視領域に顔料による強い吸収帯があるため，可視領域のみの測定解析では光学定数と膜厚を切り分けて正確に決定することは困難です．このような吸収膜でも，図 6 に示すように近赤外領域では透明になります．図 8 ～ 図 10 では，近赤外領域において透明膜として正確な膜厚解析を行い，可視領域を含む全解析波長領域の精度の高い光学定数スペクトルを決定しています．

図 11 に得られた RGB フィルターの光学定数スペクトルを示します．正確な光学定数情報は，透過波長帯での高透過率とそれ以外の可視光波長での透過抑制を両立させる最適膜厚が得られるだけでなく，より高性能な RGB フィルターの材料開発に役立ちます．

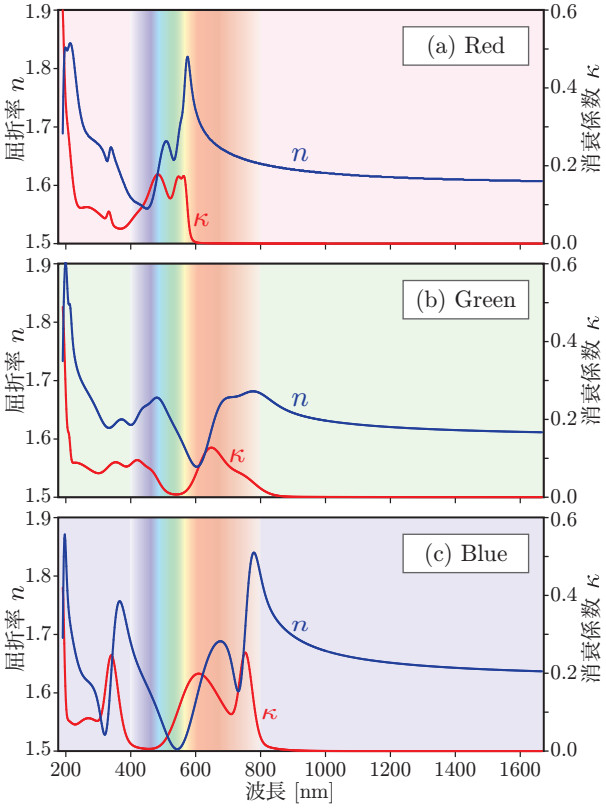


図 11 RGB フィルターの光学定数スペクトル

### 4.2 透明電極の屈折率傾斜膜解析

錫（Sn）をドープした酸化インジウム（$In_2O_3$）は，通常，ITO（indium tin oxide）と呼ばれ，電気伝導性と可視光の透過性を併せ持つことから，LCD などの透明電極に広く利用されています．ITO は，成膜法や成膜条件によって結晶性に違いが生じ易く，電気特性，光学特性が変化します．そのため，製品間・試料間で光学特性が異なったり，試料内の異なる測定場所で光学定数が違ったりするため，光物性の評価対象としてはやっかいな材料の一つです．特に，結晶化過程で生じる膜厚方向の密度分布（屈折率傾斜）は，分光エリプソメトリー解析を難しくする要因の一つです．

ここでは，ガラス基板（Corning 7059，1 mm 厚）上に成膜された ITO 膜の測定解析例を紹介します．

図 12 に単純な ITO 単層膜を仮定した場合の Ψ, Δ フィッティング結果を示します．均質単層膜を仮定した Fig.12 (a) Ψ, (b) Δ の解析結果は全体的に収束状態がよくありません．特に，フリーキャリアを記述す

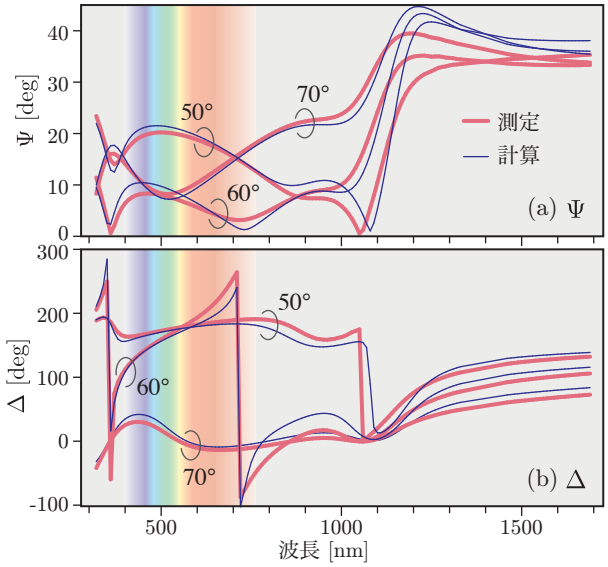


図 12 均一単層膜モデルを使った 3 入射角 Ψ-Δ スペクトルフィッティング解析結果.

る Drude モデルのパラメーター：プラズマ周波数，減衰係数に適正な解が得られておらず，近赤外領域の Ψ が大きくずれています．これは，膜厚方向に膜質分布を持つ ITO 膜を均一な単層膜と仮定したことが原因と考えられます．本例のように膜厚方向に光学定数が分布している膜を一般に屈折率傾斜膜と呼びます．

ITO の光学定数は，基本的に，紫外領域にある電子バンド間遷移の共鳴吸収と赤外領域に広がるフリーキャリア吸収によって決まります．光学定数スペクトルに強く影響するフリーキャリアの移動度，キャリア密度を解析するためには，少なくとも近赤外領域を含めた測定が必要になります．

測定には回転補償子型分光エリプソメーターを用い，波長範囲：320 nm ∼ 1690 nm，入射角：50°，60°，70° で測定しました．本解析では，ITO 膜の誘電関数を Tauc-Lorentz モデル（紫外領域の電子バンド間遷移）と Drude モデル（フリーキャリア吸収）の 2 つの振動子を用いてモデル化しています．フリーキャリア吸収を記述する Drude モデルは，次式で与えられます．

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} = -m^* \Gamma \frac{dx}{dt} - eE_0 \exp(i\omega t) \qquad (2)$$

ただし，$m^*$ はキャリアの有効質量，$\Gamma$ は減衰係数です．Drude モデルの $\Gamma$ は，キャリアの平均散乱時間の逆数 $\langle\tau\rangle^{-1}$ で与えられます．Lorentz モデル (1) 式と Drude モデル (2) 式の違いは，Drude モデルに復元力の項 $m_e\omega_0^2 x$ がないことです．これは，電場に応答して移動した自由電子に対して，Drude モデル (2) 式では平衡位置に戻そうとする復元力が働きません．キャリアが自由に電場応答できる長波長領域（$\lambda >\sim 1\,\mu$m）では，ITO 中で電場振動が継続できず光は入り込むことができません．つまり，$\lambda >\sim 1\,\mu$m の領域では ITO は導電性があり金属的に振る舞います．しかし，「フリーキャリア」と言えども電場によって無限に加速されるわけではなく，光電場の角周波数がキャリアの電荷 $e$，有効質量 $m^*$，密度 $N$，真空の誘電率 $\varepsilon_0$ で決まるプラズマ角周波数 $\omega_p = (e^2N/\varepsilon_0 m^*)^{1/2}$ を超えると，キャリアは電場振動に追いつけなくなり ITO 中に光が透過し始めます．ITO が導電性を持ちながら，可視領域で高い光透過率を示す理由はここにあります．

解析では，図 13 のように，屈折率傾斜膜を仮想的な複数層のスラブに分割し，屈折率が徐々に変化する多層膜としてモデル化しています．

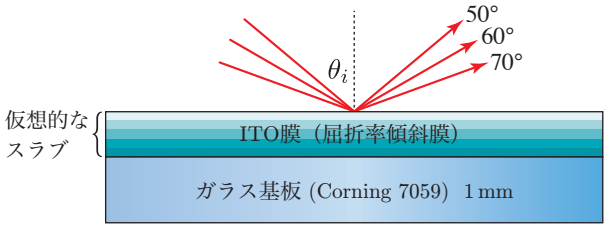


図 13 ITO 膜の屈折率傾斜を仮想的な複数層のスラブに分割した層構造モデル.

図 14 に ITO 膜の屈折率傾斜を仮定した Ψ, Δ フィッティング結果を示します．

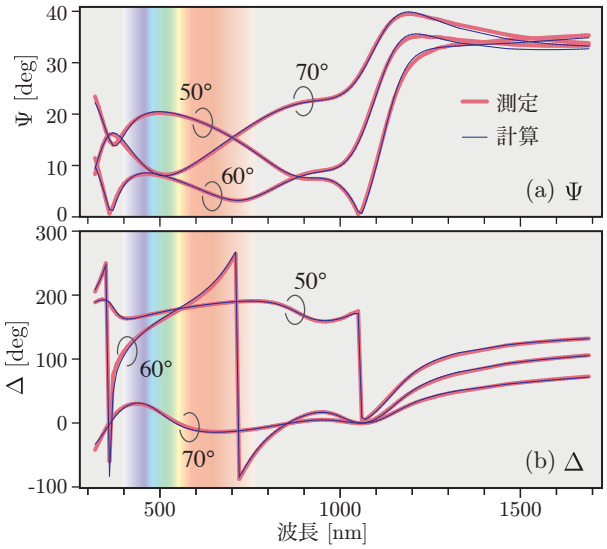


図 14 屈折率傾斜を仮定した 3 入射角 Ψ-Δ スペクトルフィッティング解析結果.

単純な ITO 単層膜を仮定した図 12 との比較で分かるように，屈折率傾斜を仮定した図 14 では，特に (a) Ψ の近赤外領域における収束が著しく改善し，解析波長領域全体でフィッティング精度が向上しています．図 14 の解析により得られた ITO 膜の膜厚値は 93.49 nm でした．

図 15 に解析により得られた ITO 膜の光学定数スペクトルを示します．特に，フリーキャリア吸収に強く影響される近赤外領域で，膜の表面付近（top）と基板界面付近（bottom）の $n$, $\kappa$ が大きく異なっています．これは，膜の厚さ方向で導電性も大きく変化していることを意味しています．

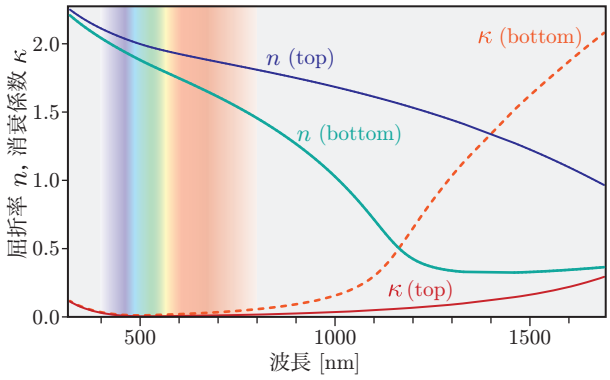


図 15 ITO 膜（屈折率傾斜膜）の光学定数スペクトル．

### 4.3 宇宙機用材料の広帯域測定

宇宙機に使用される材料は，太陽が放射する紫外 ～ 近赤外域の電磁波の吸収および反射の制御が必要とされる他，宇宙機自身（300K 程度）が放射する赤外域電磁波の制御，さらにはタッチダウンする小惑星（例えば，400K 程度）が放射する赤外域電磁波の反射の制御が要求されるため，0.2 ～ 100 $\mu$m に渡る広い波長域における光学特性，熱特性の測定が必要になります [8]．

図 16 に，各種誘電体膜の広域光学定数スペクトルの測定例を示します．サンプルは，BK7 ガラス基板上にイオンビームアシスト法（ion-beam assisted deposition: IAD）で成膜した $TiO_2$ 膜，シリコン基板上に ECR（electron cyclotron resonance）プラズマ成膜法で成膜した $ZrO_2$ 膜，$Al_2O_3$ 膜，$SiO_2$ 膜です．紫外可視近赤外領域（0.19 ～ 1.7 $\mu$m）と赤外領域（1.7 ～ 30 $\mu$m）をそれぞれ別々の分光エリプソメーターで測定し，全測定波長域をクラマース・クローニッヒの関係式を満たす 1 つの誘電関数モデルで解析しました．

可視領域における屈折率を見ると，電子分極の寄与の大きさに依存して，$TiO_2$，$ZrO_2$，$Al_2O_3$，$SiO_2$ の

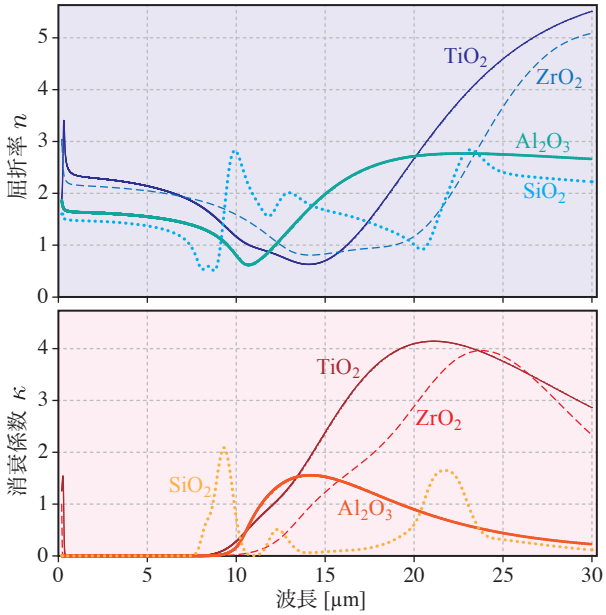


図 16 各種誘電体材料の広域光学定数スペクトル

順に低くなっていることが分かります．一方赤外領域では，材料によってイオン分極による共鳴吸収帯の消衰係数スペクトルの形状が大きく異なり，それに伴い屈折率スペクトルも大きく変化しています．

同じ材料であっても，成膜法や成膜条件によって光学定数が異なる場合があります．図 17 は成膜法が異なる 2 種類の $TiO_2$ 膜の光学定数スペクトルです．

測定サンプルは，(a)IAD で成膜した図 16 の $TiO_2$

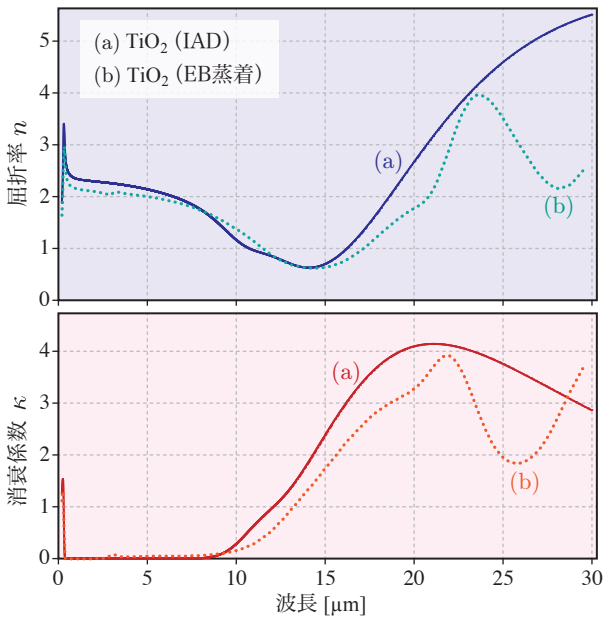


図 17 成膜法で異なる $TiO_2$ 膜の光学定数スペクトル

膜，(b) EB（electron beam）蒸着法で成膜したシリコン基板上の $TiO_2$ 膜です．図 17 の通り，同じ材料でも，成膜条件が異なれば，同じ光学定数になるという保証はなく，特に赤外領域における光学定数スペクトルは，まるで別の材料と思えるほど異なっています．

この事例から分かるように，サンプル一つ一つの光学定数を丹念に分光エリプソメトリー測定することが，材料の熱光学特性を論じる出発点であると言っても過言ではありません．

## おわりに

広帯域化した分光エリプソメトリーの測定・解析に話題を絞って概説しました．最近では，テラヘルツ領域における分光エリプソメトリーの研究開発も行われており，さらなる広帯域化が期待されています [9]．

## 文献


1) P. Drude: “Ueber Oberflächenschichten”, Annalen der Physik und Chemie, **36** (1889) 532-560.
2) P. Drude: “Ueber Oberflächenschichten”, Annalen der Physik und Chemie, **36** (1889) 865-897.
3) 藤原裕之：『分光エリプソメトリー』 第 2 版 (丸善, 2011).
4) P. Drude: “Bestimmung der optischen Constanten der Metalle”, Annalen der Physik und Chemie, **275** (1890) 481-554.
5) D. E. Aspnes and A. A. Studna: “High Precision Scanning Ellipsometer“, Appl. Opt. **14** (1975) 220-228.
6) 田所利康, 『ビジュアル解説 光学入門』, 朝倉書店, pp.47-76 (2024).
7) Charles Kittel(著), 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎 (訳), “固体物理学入門 (下)”, 丸善, pp.3-7 (1998).
8) Sumitaka Tachikawa, Hosei Nagano, Akira Ohnishi, Yuji Nagasaka : ‘‘Advanced Passive Thermal Control Materials and Devices for Spacecraft: A Review’’, International Journal of Thermophysics, **43** (Springer, 2022) 91. https://doi.org/10.1007/s10765-022-03010-3
9) T. Hofmann, D. Schmidt and M. Schubert: “THz Generalized Ellipsometry Characterization of Highly-Ordered Three-Dimensional Nanostructures”, *Ellipsometry at the Nanoscale* (Springer, 2013) 411-428. https://doi.org/10.1007/978-3-642-33956-1



※本稿は，田所利康：『広帯域化を遂げる分光エリプソメトリー』, 光学, **51**, 10 (2022) 455. を配布用に再校正・カラー化した改訂版です（2025 年 7 月）.



田所 利康（Toshiyasu TADOKORO） 博士（工学）

有限会社テクノ・シナジー
代表取締役

〒193-0832
東京都八王子市散田町 2-46-16
電話 & FAX：042-667-1992
tado@techno-synergy.co.jp
http://www.techno-synergy.co.jp/