MOCVD-Ta₂O₅ 薄膜の成長過程のエリプソメトリー による *In-Situ* 解析*

安 春 鎬** 杉 本 克 久***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 1 (1991), pp. 58-66

In-Situ Ellipsometric Analysis of the Formation Process of Ta₂O₅ Thin Films in MOCVD*

Choonho An** and Katsuhisa Sugimoto***

The formation process of Ta₂O₅ films in MOCVD using Pentaethoxy tantalum (PET) as the metal organic source and O₂ as the reactant gas has been analyzed by *in-situ* ellipsometry at deposition temperatures of 473-773 K. According to the change in the growth rate of the films, the formation process can be divided into three stages, that is, the initial stage, the transition stage and the final stage. The growth rate and the optical constant of the films were found to depend on the type of substrate, the deposition temperature, and the deposition time. The corrosion resistance of the films also depends on substrate temperatures. The films formed at 673 K had the highest corrosion resistance in HCl and HF solutions. These films also showed a very high value of resistivity such as $1.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ at 10 mHz. All films obtained at temperatures of 473-773 K had amorphous structures.

(Received September 18, 1990)

Keywords: Ta₂O₅ films, metalorganic chemical vapor deposition process, *in-situ* ellipsometry, optical constant, corrosion resistance

I. 緒 言

Ta₂O₅ 薄膜は、化学的および熱的に安定であるため耐食材料⁽¹⁾や耐熱材料⁽²⁾として、誘電率が大きい($\epsilon=22-25$ ⁽³⁾⁻⁽⁵⁾)ためストレージ・キャパシタの誘電体材料⁽⁶⁾⁽⁷⁾として、屈折率が比較的大きい($N_2=2.20 \pm 0.03$, $\lambda=546.1 \text{ nm}$ ⁽⁸⁾)ため反射防止皮膜⁽⁹⁾や光導波路材料⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などとして、さらに α -Ta₂O₅ の場合はイオン伝導性があり、燃料電池や酸素センサ⁽¹²⁾としての応用が期待されている。このような用途を考えた Ta₂O₅ 薄膜の作製法としては、熱酸化法⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾、陽極酸化法⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、反応性スパッタリング法⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、イオンプレーティング法⁽²⁰⁾、および有機あるいは無機化合物を用いる CVD 法⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁸⁾⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾などがある。これらの方法の中で有機タンタル化合物の熱分解反応を用いる MOCVD 法(Metalorganic Chemical Vapor Deposition Process⁽¹⁾⁽³⁾⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾)は、(1)低温で成膜可能であるため基板材料の選択範囲が広い、(2)高温プロセスに比べて膜の欠陥が少ない、(3)大面積の基板上にも成膜可能、(4)つき回りが良好、(5)多層薄膜あるいは複合酸化物薄膜の形成も可能、という特徴があり、耐食材料あるいは防食

被覆形成という立場からみると魅力的な方法である。

著者らは MOCVD 法による酸化物多層薄膜防食被覆を研究しており⁽¹⁾⁽²⁶⁾、すでに Ta₂O₅ 薄膜を Al₂O₃ および Cr₂O₃ 薄膜と組み合わせることにより優れた耐食性が得られることを発見している⁽¹⁾。しかし、最良の耐食性を得るには、析出中の薄膜の性質の変化を時々刻々知り、最良の特性を得た時点で析出を打切る必要がある。このためには、各析出条件での薄膜成長過程のその場(*in-situ*)解析がなされねばならない。

本研究の目的は、ペンタエトキシタンタル(Pentaethoxy Tantalum; Ta(OC₂H₅)₅)を原料蒸気源とする MOCVD 法において、形成される Ta₂O₅ 薄膜の膜厚および光学定数の析出時間による変化をエリプソメータにより *in-situ* 測定し、薄膜の成長過程を解明することである。MOCVD 法による酸化物薄膜成長過程の解析へのエリプソメトリーの応用はすでに著者らによって TiO₂ 薄膜についてなされており⁽²⁷⁾、各種析出条件下での薄膜の成長速度と光学の性質の変化を極めて鋭敏にとらえることができることが知られている。本研究では種々の析出条件下での Ta₂O₅ 薄膜の成長速度と光学定数の時間的变化を求めると共に、形成した Ta₂O₅ 薄膜の高濃度塩酸中および緩衝フ

* 1990年4月日本金属学会春期大会に発表

** 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

ッ酸溶液中におけるエッチング速度を測定して、薄膜の形成条件と耐食性との関係について検討した。さらに、形成条件が薄膜の結晶構造、組織、および電気的性質に及ぼす影響についても調べた。

II. 実験方法

1. MOCVD 装置

本実験に用いた Ta₂O₅ 薄膜の作製装置を Fig. 1 に示す。装置は反応セル、蒸気源セル、配管によって構成されている。反応セルは縦型のコールドウォール型であり、ヒーターを内蔵する基板ホルダーを中央に有している。ガス導入ノズルはセルの側壁の基板正面の位置に設けられている。配管中での蒸気の凝縮を抑えるため、配管を蒸気源セルと同じ温度に維持した。原料蒸気と反応ガス(O₂)とが均一に混合するように、ガス導入ノズルは2重管構造にした。Fig. 2 に反応セルの概略を示す。セルの両側面にはエリプソメトリー測定のために、BK-7 光学ガラス付窓を取り付けた。光学窓の取付角度は、入射角および反射角共に60°とした。析出反応が行われている間、析出物が光

Fig. 1 Schematic of MOCVD apparatus.

Fig. 2 Details of MOCVD chamber.

学ガラス窓に付着することを防ぐために、シャッターによって窓を遮蔽できるようにした。シャッターはエリプソメトリー測定時だけ開いた。

2. Ta₂O₅ 薄膜の作製

エリプソメトリーのための基板には、多結晶 Pt 板(25 mm×15 mm×0.5 mm)と単結晶 Si(100)を用いた。Pt 基板は、前処理として7および1 μmのダイヤモンドペーストで研磨し、表面を鏡面状に仕上げた。その後直ちに蒸留水で洗浄し、アセトン超音波脱脂をし、空気吹き付け乾燥を行った。Si(100)基板は、化学研磨された市販のウェハー(φ75 mm×0.38 mm)から切り取り、蒸留水で洗浄した後アセトン超音波脱脂、空気吹き付け乾燥を行った。赤外分光分析用および透過電子顕微鏡(TEM)観察用の薄膜の析出のための基板としては、それぞれ圧縮成形した KBr ペレット(φ13 mm×0.5 mm)および NaCl 単結晶の劈開面を用いた。原料蒸気源には、レアメタリック社製の99.9999%のペンタエトキシタンタル(Ta(OC₂H₅)₅)を用いた。ペンタエトキシタンタルは m.p. および b.p. がそれぞれ 294 K および 420 K でそして室温で無色透明な液体⁽²⁸⁾であり、蒸気圧が高く、かつ取り扱いが容易であるため、MOCVD の蒸気源としてよく用いられている^{(1) (3) (23)–(25) (29)}。反応ガスとしては O₂ を、キャリアガスには N₂ を、それぞれ用いた。本研究では、予備実験としてペンタエトキシタンタルの加熱温度、各ガスの流量比、などを変えて実用レベルの成長速度になる薄膜の作製条件を求めておいた。予備実験の結果に基づいて、本研究で用いた薄膜の作製条件を Table 1 に示す。基板温度は 473~773 K の範囲で変化させた。

3. エリプソメトリー

MOCVD による Ta₂O₅ 薄膜の成長過程における情報を得る目的で、析出時間 60 s 毎にガスの供給を中断して基板表面のエリプソメータ値(Δ , Ψ)の変化を *in-situ* で測定した。エリプソメータ値(Δ , Ψ)は、ポーラライザとアナライザの回転による手動消光点方式によって求めた。入射光の波長は 546.1 nm、入射角は 60.00°とした。エリプソメータ値(Δ , Ψ)と反射による偏光状態の変化(P)との間には式(1)によって表わされる関係がある^{(30) (31)}。

$$P = R^p / R^s = \tan \Psi \cdot \exp(j\Delta) \quad (1)$$

ここで R^p および R^s は、それぞれ入射面に対して平行な成分(p成分)および垂直な成分(s成分)の複素振幅反射係数である。したがって、均質な薄膜に覆われている金属表

Table 1 Conditions for Ta₂O₅ film deposition.

Substrate Temp., T/K	Ta(OC ₂ H ₅) ₅ Temp., T/K	Oxygen flow rate, $\dot{V}_{O_2}/m^3 \cdot s^{-1}$	Nitrogen flow rate, $\dot{V}_{N_2}/m^3 \cdot s^{-1}$
473~773	393	3.3×10^{-6}	16.7×10^{-6}

Fig. 5 Relationship between optical constant, $n_2 - ik_2$ ($\lambda = 546.1$ nm), of Ta₂O₅ films and film thickness, d , on the Pt substrate.

きくなった段階になると、膜中の微細な粒子が凝集して構造的欠陥を形成することが考えられる。例えば、Ag の蒸着膜では基板温度が高いほど、また膜厚が増加するほど、連続的な構造に成りにくいことが知られている⁽³²⁾。

Fig. 6 に Si(100) 基板上に 473~773 K で Ta₂O₅ 薄膜を析出させた場合の膜厚の時間的変化を示す。Pt 基板上での析出の場合 (Fig. 4 参照) と同様に、いずれの温度における膜厚-時間曲線にも、膜厚 50~100 nm の範囲において成長速度の異なる領域が認められる。すなわち、膜厚成長曲線には、初期領域、遷移領域、後期領域の各領域が存在する。ただし、各領域での膜厚増加速度は、Pt 基板上での場合に比べて小さい。

Si(100) 基板上での Ta₂O₅ 薄膜の膜厚成長に伴う光学定数の変化を Fig. 7 に示した。光学定数の実数部 n_2 の値は、773 K での析出の場合は、膜厚が大きくなるほど小さくなるが、これよりも低い温度での析出皮膜の場合はほとんど一定である。これに対して、光学定数の虚数部 k_2 は、いずれの温度における析出皮膜も膜厚約 50 nm 以上になるとゼロよりも大きくなり、その変化の程度は析出温度の高いものほど大きい。このような n_2 および k_2 の膜厚変化に伴う変化は Pt 基板上と Si(100) 基板上とは少し異なっており、基板の性質によって生成する薄膜の性質が少し変わることを示している。Pt 基板上での析出時間 360 s までの初期領域における薄膜の平均成長速度を求め、基板温

Fig. 6 Relationship between thickness of Ta₂O₅ films, d , and deposition time, t , on the Si(100) substrate at various temperatures.

Fig. 7 Relationship between optical constant, $n_2 - ik_2$ ($\lambda = 546.1$ nm), of Ta₂O₅ films and film thickness, d , on the Si(100) substrate.

度の逆数に対してプロット (Arrhenius plot) し、Ta₂O₅ 析出反応の見かけの活性化エネルギーを評価した。直線の傾

きは基板温度 573 K 以上と以下とでは異なっており、見かけの活性化エネルギーは 573 K 以上では $111.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 573 K 以下では $154.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった. 573 K 以下では生成する薄膜の光学定数が小さく、膜自体の性質が異なるものと考えられる. なお、清田⁽²⁹⁾は、693~723 K の領域における減圧 MOCVD-Ta₂O₅ 薄膜の成長の活性化エネルギーとして、 $133.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ という値を報告している.

2. 薄膜の溶解速度

種々の基板温度で形成した薄膜を酸溶液中で均一にエッチングし、基板温度が膜の耐食性に及ぼす影響を調べた. 各薄膜のエッチング速度の時間変化を追うことによって、各薄膜の厚さ方向の耐食性の変化、言い換えると化学的性質の変化、を知ることができる. 本研究では Pt 基板上に形成した Ta₂O₅ 薄膜を緩衝フッ酸溶液 (BHF; 46.5% HF : 40% NH₄F = 3 : 17) 中および $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 溶液中に浸漬して、膜厚の減少をエリプソメータにより測定し溶解速度を求めた. 緩衝フッ酸 (BHF) 溶液は、Si 基板表面を損傷させることなく基板上の酸化膜を徐々にエッチングすることが可能であるため、Si の表面の研究に良く用いられている溶液である⁽³³⁾⁽³⁴⁾. Fig. 8 は、基板温度 573 K で形成した Ta₂O₅ 薄膜を BHF 溶液中に浸漬した場合のエリプソメータ値 (Δ , Ψ) の時間による変化とそれらの値が最もよく乗る理論的 Δ - Ψ 曲線を示す. この図により 573 K で得られた薄膜は、BHF 溶液中でのエッチングによって成長過程の場合 (Fig. 3 参照) とは逆の経路をたどって薄くなって行くことが分かる.

Fig. 9 は、このようにして求められた膜厚の減少の時間的な変化をまとめたものである. 図から明らかなように、BHF 溶液中での Ta₂O₅ 薄膜の平均溶解速度は基板温度 473 K のとき $8.8 \text{ pm} \cdot \text{s}^{-1}$, 573 K のとき $0.75 \text{ pm} \cdot \text{s}^{-1}$,

Fig. 8 Δ - Ψ plot for the dissolution of Ta₂O₅ films, which was deposited at 573 K on the Pt substrate, and theoretical Δ - Ψ locus.

Fig. 9 Relationship between thickness, d , of Ta₂O₅ films on the Pt substrate and the exposure time, t , in BHF solution.

673 K のとき $0.88 \text{ pm} \cdot \text{s}^{-1}$, 773 K のとき $2.8 \text{ pm} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、573~673 K で形成された皮膜の耐食性は良好であり、温度がこれ以上になってもまたこれ以下になっても耐食性は劣化する. 基板温度 473 K および 773 K で形成された薄膜は、浸漬初期の膜厚の減少が急である. これは Fig. 5 に示された膜厚 100 nm 以上の部分の光学定数の実数部 n_2 の値の低下と良い対応関係がある. すなわち、 $n_2 = 1.5$ 程度の部分の耐食性は極めて悪い. また、773 K で形成した薄膜では、浸漬後 72 ks 経過した時点で基板より剝離が起こった. これは不均一エッチングによるものであり、基板温度が高くなるほど構造的欠陥が多い不均質な膜になるためと考えられる.

Fig. 10 は、Pt 基板上に種々の温度で形成した Ta₂O₅ 薄膜を $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 溶液中に浸漬した時の膜厚の時間による変化を示す. 基板温度 573~773 K で形成した Ta₂O₅ 薄膜は、 $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 溶液中では膜厚の減少がほとんど認められず、この溶液に対する耐食性は極めて高いことが分かる. しかし、573 K および 773 K で形成した薄膜は、ある時間経過後部分的に基板からの剝離が起こった. 673 K で形成した薄膜にはこのような剝離は認められなかった. 473 K で形成した薄膜は、他の温度で形成した薄膜と違って、 $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 溶液中でほとんど耐食性を示さず、すぐ剝離を起こしてしまった.

3. 薄膜の電気的性質

各温度で形成した Ta₂O₅ 薄膜の電気的性質を知る目的で、Al/Ta₂O₅/Al の MIM 構造キャパシタを作製して

Fig. 10 Relationship between thickness, d , of Ta₂O₅ films and immersion time, t , in 6 kmol·m⁻³ HCl solution.

Fig. 11 Resistivity of Ta₂O₅ films as a function of formation temperature.

Ta₂O₅ 薄膜のインピーダンスを測定した。Fig. 11 は、種々の基板温度で形成した厚さ 100 nm から 170 nm までの Ta₂O₅ 薄膜の比抵抗をエリプソメタによる膜厚と測定周波数 10 mHz におけるインピーダンス値から求めた結果を示す。薄膜の比抵抗は析出温度が高いほど大きくなる傾向があり、673 K で形成した薄膜の比抵抗は $1.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ となった。これは、473 K で形成した薄膜の場合の

$2.6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ に比べるとほぼ 1 オーダー大きく、この温度領域における耐食性の向上とよく対応している。

4. 薄膜の組成および構造

Fig. 12(a) および (b) には、KBr 基板上に種々の温度で形成した Ta₂O₅ 薄膜と参照試料として用いた結晶質 β-Ta₂O₅ の赤外吸収スペクトルをそれぞれ示す。KBr 基板上に形成した Ta₂O₅ 薄膜のスペクトルには、600 cm⁻¹ 付近にピークを持つブロードな吸収ピークと 885 cm⁻¹ 付近にピークを持つ肩状のピークが現れる。久宗ら⁽³⁵⁾ は、光 CVD 法によって析出温度 673 K で形成した Ta₂O₅ 薄膜の赤外分光分析を行い、600 cm⁻¹ にブロードな吸収ピークと 900 cm⁻¹ に肩状のピークが現れ、これらのピークが Ta-O 結合による吸収ピークである、と報告している。600 cm⁻¹ 付近のピークは、析出温度が高いほど高波数側にずれる傾向が認められる。また、基板温度 473 K および 573 K で形成された薄膜には、2800~3600 cm⁻¹ の波数範囲に O-H 結合によると考えられる⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾ 吸収ピークが認められる。このような吸収ピークは、基板温度 673 K 以上の薄膜には見られない。これは、基板温度が低い場合には原料蒸気の熱分解反応の頻度が減り、表面上に未分解物の O-H 基が吸着されやすいため、と考えられる。次に、結晶質 β-Ta₂O₅ のスペクトルには 595, 745, 830, および 885 cm⁻¹ にそれぞれのピークを持つ 4 本の吸収ピ

Fig. 12 Infrared transmission spectra for Ta₂O₅ films deposited on the KBr substrate (a) and β-Ta₂O₅ standards (b).

(a) $T_s=473$ K

500 nm

(b) $T_s=573$ K

500 nm

(c) $T_s=673$ K

500 nm

Fig. 13 Transmission electron micrographs (left) and electron diffraction patterns (right) for Ta₂O₅ films of 40 nm thickness deposited on the NaCl substrate at 473 K (a), 573 K (b), and 673 K (c), respectively.

ークが明瞭に認められる。McDevitt と Baun⁽³⁷⁾ は 240~700 cm⁻¹ の波数範囲, また, Sidorov⁽³⁸⁾ は 576~1041 cm⁻¹ の波数範囲でそれぞれ結晶質 β -Ta₂O₅ の赤外分光分析を行い, 455, 575 cm⁻¹ および 733, 860 cm⁻¹ にピークを持つ吸収ピークが現れた, と報告している。また, Knausenberger と Tauber⁽⁸⁾ は, TaCl₅-CO₂-H₂ 系の熱 CVD 法によって 1173 K で形成した薄膜の場合には, 525 cm⁻¹ にブロードな吸収ピークと 630, 710, 900, および 1040 cm⁻¹ にそれぞれ肩状のピークが現れたと報告している。これらは, 本研究で参照試料として用いた結晶質 β -Ta₂O₅ のスペクトルとはほぼ一致しており, 結晶質 Ta₂O₅ における Ta-O 結合の吸収ピークと同定されている。KBr 基板上に形成した Ta₂O₅ 薄膜のスペクトルと結晶質 β -Ta₂O₅ のスペクトルにおける Ta-O 結合によるピークの位置の違いは, この温度範囲で形成される薄膜がアモルファス構造であることによると考えられる。Ta-O 結合による 600 cm⁻¹ 付近のピークの強度は, 基板温度が高くなるほど大きくなっており, 析出温度が高くなるほど膜中での Ta-O 結合の量および強さが増すものと考えられる。

Fig. 13 は種々の温度で形成した Ta₂O₅ 薄膜の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真および電子回折像を示す。試料は, NaCl 単結晶の劈開面上に薄膜を厚さ 40 nm 位析出した後蒸留水中に浸漬して下地の NaCl を溶解し, 溶け残った薄膜を採取して得た。TEM 写真によれば, 基板温度 473 K で形成した薄膜は, 滑らかで均質な組織であり (Fig. 13(a)), 基板温度 573 K で形成した薄膜はやや粒状を帯びて少し不均質な組織になっており (Fig. 13(b)), そして基板温度 673 K で形成した薄膜は粒状のマトリックスの中に細かい帯状の組織が見られる不均質な組織を示す (Fig. 13(c))。析出温度の違いによって薄膜の電子顕微鏡組織にはこのような違いが見られるけれども, 各基板温度で得られた薄膜の電子回折像はいずれも不鮮明な回折リングを示しており, いずれの温度で得られた薄膜もアモルファス構造であることが分かる。これは赤外分光分析の結果ともよく対応している。なお, 基板温度 573 K や 673 K の薄膜の TEM 写真に見られる粒状の組織が何であるかは今のところ不明であるが, 結晶化の前駆体段階に関係した組織変化であろうと考えられる。薄膜の耐食性が著しく良くなるのは基板温度 573 K 以上であることから (Fig. 9), このような組織変化と耐食性との間には密接な関係があるものと考えられる。

N. 結 論

PET-O₂ 系の MOCVD における Ta₂O₅ 薄膜の成長過程を, *in-situ* エリブソメトリーを用いて基板温度 473~773 K の範囲で解析した。また, 得られた薄膜の耐食性, 電気的性質, 組成および結晶構造について検討した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) 薄膜の成長過程は, 成長速度の変化によって, ①成長速度が比較的小さく直線的成長を示す初期領域 (膜厚 50 nm 以下), ②成長速度が急に増加する遷移領域 (膜厚 50~100 nm), および③再び成長速度が減少する後期領域 (膜厚 100 nm 以上), の 3 つの段階に分けられる。

(2) 薄膜の光学定数は初期領域では変化しないが, 遷移領域および後期領域では時間と共に変化する。これらの領域における光学定数の変化の仕方は基板の種類によって異なる。

(3) 薄膜の酸溶液中における耐食性は, 形成時の基板温度に依存する。基板温度 673 K で形成した薄膜が, 6 kmol·m⁻³ HCl 溶液および緩衝フッ酸溶液中で最も高い耐食性を示す。

(4) 薄膜の比抵抗は析出温度が高くなるほど増加する。基板温度 673 K で形成した薄膜の比抵抗は, 測定周波数 10 mHz で $1.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ であり, 良い絶縁性を有する。

(5) 基板温度 473~773 K の範囲で形成される薄膜はアモルファス構造の Ta₂O₅ と同定される。膜の組織は, 析出温度が高いほど不均一な粒状の組織になる。

文 献

- (1) 石川盛夫, 杉本克久: 防食技術, **38**(1989), 579.
- (2) P. Kofstad: J. Electrochem. Soc., **109**(1962), 776.
- (3) E. Kaplan, M. Balog and D. Frohman-Bentchowsky: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 1570.
- (4) P. S. Wilcox and W. D. Westwood: Can. J. Phys., **49**(1971), 1544.
- (5) L. I. Maissel and R. Glang, eds.: *Handbook of Thin Films*, McGraw-Hill, New York, (1970), Chap. 16, p. 17.
- (6) C. Hasimoto, H. Oikawa and N. Honma: IEEE Trans. Electron Devices, **36**(1989), 14.
- (7) K. Ohta, K. Yamada, K. Shimizu and Y. Tarui: IEEE Trans. Electron Devices, **29**(1982), 368.
- (8) W. H. Knausenberger and R. N. Tauber: J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 927.
- (9) A. G. Revesz, J. F. Allison and J. H. Reynolds: Comsat. Tech. Rev., **6**(1976), 57.
- (10) D. H. Hensler, J. D. Cuthbert, R. J. Martin and P. K. Tien: Appl. Opt., **10**(1971), 1037.
- (11) H. Terui and M. Kobayashi: Appl. Phys. Lett., **32**(1978), 666.
- (12) G. M. Choi, H. L. Tuller and J. S. Haggerty: J. Electrochem. Soc., **136**(1989), 835.
- (13) G. S. Oehrlein: J. Appl. Phys., **59**(1986), 1587.
- (14) G. S. Oehrlein and A. Reisman: J. Appl. Phys., **55**(1984), 3715.
- (15) G. S. Oehrlein, F. M. d'Heurle and A. Reisman: J. Appl. Phys., **55**(1984), 3715.
- (16) D. A. Vermilyea: J. Electrochem. Soc., **110**(1963), 250.
- (17) K. Huber: J. Electrochem. Soc., **110**(1963), 1263.
- (18) Y. Nishioka, H. Shinriki and K. Mukai: J. Electrochem. Soc., **136**(1989), 872.
- (19) S. Roberts, J. Ryan and L. Nesbit: J. Electrochem. Soc., **133**(1986), 1405.
- (20) M. A. Mohammed and D. V. Morgan: Thin Solid Films, **176**(1989), 45.
- (21) T. Takahashi and H. Itoh: J. Less Common Metals, **38**(1972), 211.

- (22) D. J. Peacock: *Electrochem. Technology*, **4**(1966), 443.
- (23) C. C. Wang, K. H. Zaininger and M. T. Duffy: *RCA Review*, **31**(1970), 728.
- (24) M. Saitoh, T. Mori and H. Tamura: *Int. Electron Device Meeting Tech. Dig.*, (1986), 680.
- (25) 岡田 勝, 深谷博幸, 井戸敏之: *電気化学*, **53**(1985), 109.
- (26) 石川盛夫, 杉本克久: *日本金属学会誌*, **51**(1987), 1054.
- (27) 豊田正道, 杉本克久: *日本金属学会誌*, **54**(1990), 925.
- (28) D. C. Bradely, W. Wardlaw and A. Whitley: *J. Chem. Soc.*, **76**(1954), 3820.
- (29) 清田久晴: *月刊 Semiconductor World*, **5**(1986), 103.
- (30) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, New York, (1977), 283.
- (31) 松田史郎, 杉本克久: *日本金属学会会報*, **17**(1978), 798.
- (32) 金原 粲, 藤原英夫: *薄膜*, 裳華房, (1987), 45.
- (33) G. Gould and A. Irene: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989), 1108.
- (34) J. P. S. Pringle: *J. Electrochem. Soc.*, **119**(1972), 484.
- (35) 久宗義明, 穂苅泰明, 小林敬三: *1987年応用物理学会予稿集*, p. 528.
- (36) A. D. Cross: *赤外線吸収スペクトル入門*, 名取信策, 千原呉郎訳, 東京化学同人, (1968), 75.
- (37) T. McDevitt and W. L. Baun: *J. Amer. Ceram.*, **47**(1964), 622.
- (38) T. A. Sidorov: *Tr. Fiz. Inst. Akad., Nauk USSR*, **12**(1960), 236.