低圧 CVD による TiO_2 薄膜の形成過程の *In-Situ* エリプソメトリー解析

呉 徹[†] 原 信義 杉本 克久

東北大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 4 (1994), pp. 448-454

In-Situ Ellipsometric Analysis of Formation Process of TiO_2 Thin Films in Low-Pressure CVD

Tetsu Go, Nobuyoshi Hara and Katsuhisa Sugimoto

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

The formation process of a TiO_2 thin film on a Si(100) substrate by low-pressure CVD with tetraisopropyl titanate (TPT) has been studied by *in-situ* ellipsometry. Changes in the growth rate and the refractive index of the film obtained from ellipsometry were examined as a function of the substrate temperature, the vaporization temperature of TPT, and the flow rate of O_2 reactant gas. The formation process of the film at the substrate temperatures below 569 K can be divided into two regions; the initial region corresponding to the nucleation of TiO_2 and the steady state region corresponding to the growth of the TiO_2 layer after coalescence of the nuclei. The initial region was undistinguishable at the substrate temperatures higher than 600 K. The growth rate in the steady state region increased with increasing substrate temperature and the refractive index decreased. At a constant substrate temperature of 695 K, both the growth rate and the refractive index increased with increasing vaporization temperature of TPT. A Raman spectroscopic analysis indicated that the film has an anatase structure. An infrared spectroscopic analysis suggested that the more ordered anatase is formed with the higher substrate temperature.

(Received December 7, 1993)

Keywords: TiO_2 films, low-pressure chemical vapor deposition, ellipsometry, *in-situ* analysis, growth rate, refractive index

I. 緒 言

化学気相析出法(CVD法)によって作製される TiO_2 薄膜は、誘電率が大きい、屈折率が大きい、化学的に安定である、などの特徴をもつ。そのため、VLSIのストレージキャパシタ⁽¹⁾やゲート絶縁膜⁽²⁾、反射防止膜⁽³⁾⁽⁴⁾、あるいは防食コーティング⁽⁵⁾⁽⁶⁾などへの応用をめざして多くの研究が行われている。これらの研究においては、 TiO_2 薄膜の形成条件とできた薄膜の物理的あるいは化学的性質との関係が詳しく調べられているが、しかし薄膜の形成過程に関しては、豊田らの研究⁽⁷⁾を除きほとんど調べられていない。

CVDにおける薄膜の形成過程を知るためには、実際に薄膜の形成が行われている環境中で、気相/基板界面の状態の変化を時々刻々測定し解析する必要がある。しかし、CVDでは常圧あるいは減圧下で薄膜を作製することや、成膜時の温度が高いことなどの制約があり、そのため通常用いられている多くの表面分析法を用いることができない。そのような制約があるなかで、CVDが行われる環境中でも使用できる数少ない方法の一つにエリプソメトリーがある⁽⁸⁾。

エリプソメトリーは、可視光をプローブとして薄膜の屈折率と膜厚を求める方法である。この方法には、単分子層程度の極めて小さな膜厚の変化も検出できる、非接触・非破壊的方法である、測定環境の自由度が大きい、装置の自動化によって高速かつ連続的な測定が可能、などの特長がある⁽⁹⁾。そのため、この方法をCVDプロセスに適用した場合、実際に薄膜が成長している状態のままで、屈折率と膜厚をリアルタイム測定することが可能である。また、このようにして得られる連続的なデータから、核発生の様子や表面粗さの増大の様子などを知ることができる⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾。

本研究では蒸気源にテトライソプロピルチタネイト(tetraisopropyl titanate; TPT)を用いた低圧CVDにおける薄膜の形成過程を明らかにするため、薄膜の成長に伴う屈折率と膜厚の変化をエリプソメトリーで*in-situ*(その場)測定した。また、基板温度、TPT蒸発温度および O_2 ガスの流量を成膜パラメータとして、これらが薄膜の形成過程にあたる影響について調べた。さらに、成膜条件による薄膜の組成および結晶構造の変化を調べ、エリプソメトリーで得られた屈折率および膜厚の変化との対応関係についても検討した。

[†] 東北大学大学院生

II. 実験方法

1. エリブソメトリー

装置には自作の回転アナライザ型自動エリブソメータを使用した。この装置の概要についてはすでに別報で述べている⁽¹⁵⁾。光源には 100 W 超高压 Hg ランプを使用し、ここからの光をコリメータレンズおよび干渉フィルタで波長 546.1 nm の単色平行光束にした。そして、方位角を入射面に対して 45° に固定したポーラライザによってこれを直線偏光にした。さらに、薄膜のない基板からの反射光が直線偏光に近く、この付近で測定精度が低下するので、 $1/4$ 波長板によってこの直線偏光を楕円偏光にしてから、CVD 反応セル中の基板表面に入射した。入射角は 60° とした。そして、回転アナライザ(回転速度 1 s^{-1})を透過した後の反射光の強度変化を Si フォトダイオード検出器で測定し、アナライザの回転角と反射光強度の関係からエリブソメータ値、相対的位相差(Δ)と振幅反射係数比($\tan \Psi$)を求めた⁽¹⁶⁾。なお、この装置で 1 回の測定に要する時間は約 0.5 s であるが、データ処理の都合上、2 s 間隔で連続的に測定を行った。

測定データの解析においては、光学的に均質・等方的な平行平面膜が生成すると仮定し、これが成長する場合の理論的 Δ - Ψ 曲線を、実測した Δ - Ψ 軌跡にフィッティングさせる図形的方法と、数値解析によって屈折率と膜厚を求める川端の方法⁽¹⁷⁾を用いた。前者は全体的な屈折率および膜厚の変化を見通すのに都合がよく、また後者はそれらの細かな変化を数値的に求めるのに都合がよい方法である。

2. 薄膜の作製

薄膜の作製には、コールドウォール型低圧 CVD 装置を使用した。この装置は著者らが以前に報告したもの⁽¹⁵⁾と同一である。本研究における成膜条件を Table 1 にまとめて示す。基板には両面を鏡面研磨した単結晶(100)Si(25 mm×15 mm×0.5 mm)を用いた。基板の前処理として、2%HF 水溶液中で表面酸化層を除去した後、蒸留水洗浄、 N_2 吹きつけ乾燥した。蒸気源にはテトライソプロピルチタネイト($\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 、高純度化学研究所製、純度 99.999 mass%)を、またキャリアガスには高純度 N_2 ガスを使用した。なお、本研究では、基板温度(T_s)、TPT 蒸発温度(T_{TPT})および O_2 ガスの流量を成膜パラメータとしたが、特に断らない限り TPT 蒸発温度は 308 K であり、また、 O_2 ガス流量 $13.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の場合の結果を示す。

Table 1 Conditions for TiO_2 film deposition.

Substrate	Singlecrystalline Si(100), Polycrystalline Pt
Vapor source	$\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$
Vapor source temp.	292-323 K (308 K)
Substrate temp.	535-727 K
Carrier flow rate	$1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
O_2 gas flow rate	0 or $13.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Total pressure	2.5 kPa

3. 薄膜の分析

薄膜の組成をオージェ電子分光分析法により調べた。測定にはオージェマイクロプローブ(日本電子製, JUMP-7100)を使用した。測定時の到達真空度は $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下であり、一次電子の加速電圧を 3 kV、電流を $0.5 \mu\text{A}$ とした。また、Ar イオンスパッタリングを併用することにより、薄膜の深さ方向の組成変化についても調べた。

薄膜の結晶構造については、ラマン分光分析法および赤外分光分析法により調べた。ラマン分光分析では、レーザラマン分光計(日本分光製, NR-1800)を用いて直角散乱スペクトルを測定した。光源には Ar イオンレーザ(波長 514.5 nm、出力 100 mW)を使用した。赤外分光分析では、フーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所製, FTIR-4200)を使用し、薄膜を形成していない Si 基板を参照試料として、 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で透過スペクトルを測定した。

III. 実験結果および考察

1. 薄膜の形成過程

Fig. 1 に、各基板温度において成膜したときの、薄膜の成長に伴う Δ - Ψ 軌跡を示す。基板温度の上昇とともに Δ - Ψ 軌跡は Ψ が増加する方向へ変化することが観察される。このように、基板温度によって Δ - Ψ 軌跡が変化することから、生成する薄膜の光学的性質も基板温度によって変化していると考えられる。なお、測定値は Δ が 90° および 270° において不連続となっているが、これは反射光が直線偏光となるときに測定精度が低下するためである。

Fig. 1 中の測定データの解析例として、Fig. 2 に基板温度 569 K で成膜したときの Δ - Ψ 軌跡と、種々の屈折率を仮定して計算した理論的 Δ - Ψ 曲線(以下、単に理論曲線とする)を示す。実測値と理論曲線を比較すると、成長の初期には屈折率が 2.40 の理論曲線(曲線 A)に実測値は一致するが、約 40 nm 成長した後はこの理論曲線からずれ始め、より屈折率の大きな理論曲線(曲線 B から D)へ連続的に移行することがわかる。

Fig. 1 Δ - Ψ locus for growth of TiO_2 film on Si substrate at various substrate temperatures.

Fig. 2 Δ - Ψ locus for growth of TiO_2 film on Si substrate and theoretically calculated Δ - Ψ curves at substrate temperature of 569 K.

なお、透明膜の場合には Δ - Ψ 軌跡は周期性をもつが、Fig. 2においては Δ が 360° 変化した後、軌跡は元の位置には戻らない。このことは、生成した薄膜は厚くなると光学的に均質な平行平面膜として近似できなくなることを意味している。平行平面膜からのずれの原因は、主に表面粗さの増加によるものと推察される。

薄膜の成長初期の膜厚と光学定数の変化を詳細に知るため、実測値の数値解析によって屈折率と膜厚を求め、形成時間によるこれらの変化を検討した。Fig. 3(a)および(b)に、Fig. 2の569 Kにおける Δ - Ψ 軌跡から求めた屈折率および膜厚の形成時間による変化を示す。Fig. 3(a)に示す屈折率は成膜開始と

Fig. 3 Refractive index, n , (a) and thickness, d , (b) as a function of deposition time, t , at substrate temperature of 569 K.

ともに急激に増加し、約100 s後にはほぼ一定値となるが、約200 s以降は再び増加する。一方、Fig. 3(b)に示す膜厚もまた、約100 sを境にして変化する。ここで、膜厚-時間曲線の0から100 sまでの膜厚変化が極めて小さい領域を初期領域(領域I)、100 s以降の膜厚変化が大きい領域を定常領域(領域II)と呼ぶことにする。初期領域に比べ、定常領域において膜厚は急激に増大する。また、定常領域で膜厚の増加する割合は時間の経過とともに小さくなる。このような屈折率および膜厚の時間的な変化は、定性的には次のような薄膜の形態の変化によるものと推察される。すなわち、初期過程は核発生から核が合体するまでの過程であり、このときに薄膜は島状構造となり、時間とともに合体した部分の占める割合が増加するとともに密度も増加する。それによって屈折率は増加するが、成長は主に横方向に進行するため膜厚はあまり増加しない。一方、核が合体した後は、薄膜の密度変化はなくなるので屈折率は変化せず、また、厚さ方向に薄膜が成長することによって膜厚が増加するようになる。しかしながら、薄膜が厚くなって表面粗さが増大するようになると、エリブソメトリーは表面粗さの影響を強く受けるので⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、見かけ上、屈折率の増加と膜厚増加速度の減少が生じるものと考えられる。

2. 薄膜の組成・結晶構造

Fig. 1の*in-situ* エリブソメトリー測定で得られた、薄膜の光学的性質の変化の原因を知るため、組成と結晶構造について調べた。組成についてはオージェ電子分光分析の結果から相対感度係数法により求めたが、その際には、予め測定しておいたバルク単結晶ルチル(rutile)のOとTiのピーク強度比を2:1として決定した相対感度を使用した。なお、Arイオンエッチングにより深さ方向の組成変化についても調べたが、Ti酸化物ではOが優先スパッタリングされるために⁽²⁰⁾、薄膜本来の組成を求めることはできなかった。そこで、各基板温度において表面組成のみを測定した結果をTable 2に示す。いずれの場合も表面にはTi, Oのほかに2~3 at%のCが存在しているが、薄膜内部にCの残留は見られなかった。したがって、この汚染Cの存在を考慮すると、薄膜の表面組成は基板温度によらず、ほぼ化学量論的な TiO_2 となっていることがわかる。

Fig. 4に各基板温度で作製した薄膜のラマンスペクトルを示す。図からわかるように、いずれのスペクトルにも144, 395, 523, 642および963 cm^{-1} に5つのラマンバンドが見られる。これらのスペクトルをSi基板のスペクトルと比較したところ、523および963 cm^{-1} のバンドはSi基板からのものであり、それ以外が薄膜からのものであることがわかった。本研究で得られた薄膜のラマンバンドは、Ohsakaらが理論計算あるいは多結晶の測定から求めたアナターゼ(anatase)のラマンバンド⁽²¹⁾と一致することから、薄膜の結晶構造は基板温度によ

Table 2 Film composition of the surface determined by AES.

T_s/K	Ti(at%)	O(at%)	C(at%)
569	32.8	64.0	3.3
635	32.8	64.3	2.9
695	33.5	64.5	2.0

Fig. 4 Raman spectra for TiO_2 films deposited on Si substrates at various substrate temperatures.

らずアナターゼと同定される。一方, Parker と Siegel⁽²²⁾ は TiO_2 微粒子のラマンスペクトルを測定し, 化学量論組成からのずれによってバンドがシフトすることを報告している。本研究の場合には, いずれのスペクトルにおいてもバンドのシフトは生じていないことから, 薄膜の内部組成もまた, 化学量論的な TiO_2 となっていると考えられる。

しかしながら, ラマンスペクトルの測定に用いたのと同じの試料について赤外吸収スペクトルを測定したところ, その場合にはスペクトルに違いが見られた。Fig. 5 に基板温度による赤外吸収スペクトルの変化を示す。いずれのスペクトルにも 440 cm^{-1} にシャープな吸収バンドが見られるが, 基板温度が 663 K 以上になると 530 cm^{-1} 附近にブロードなバンドが出現し, 基板温度が高くなるほどこのバンドの吸収は強くなる。基板温度が低い場合に 530 cm^{-1} のバンドが消失する原因の1つとして薄膜の配向が考えられるが, 入射角を変えて測定を行ったところ, スペクトルの形状に変化は見られなかった。したがって, 基板温度によるスペクトルの変化は, 薄膜の微視的な構造の変化に起因すると思われる。 695 K 以上で作製した薄膜のスペクトルの形状はアナターゼ粉末のスペクトル⁽⁷⁾と類似であることから, 基板温度が高くなるほど完全なアナターゼ構造に近づくものと考えられる。なお, 高波数域のスペクトルには TPT の分解による残留有機物あるいは水分は検出されなかった。

Fig. 5 Infrared spectra for TiO_2 films deposited on Si substrate at various substrate temperatures.

Bayer によれば⁽²³⁾, TiO_6 -八面体構造のゆがみが増大することによってエネルギーの異なる Ti-O の格子振動が現れる。 TiO_6 -八面体構造がわずかにゆがんだ構造のルチルは, 波数が $660\sim 830\text{ cm}^{-1}$ の範囲にただ一つの吸収バンドが現れるのに対して, TiO_6 -八面体構造が大きくゆがんだアナターゼは二つの分離したピークが現れる⁽²³⁾。これは, ルチルが TiO_6 -八面体の対向 2 稜共有構造であるのに対して, アナターゼは 4 稜共有構造であり, 稜共有が多いために八面体のひずみが大きい⁽²⁴⁾。このことから, 基板温度が低い場合の薄膜は TiO_6 -八面体構造のゆがみが小さく, 完全なアナターゼとは異なる稜共有構造を有していることが推察される。

3. 薄膜の屈折率と成長速度

Fig. 6 に, 基板温度と屈折率の関係を示す。屈折率は, Fig. 3(a) のような屈折率-時間曲線において, 屈折率が一定と見なせる範囲での平均値をとっている。図からわかるように, 基板温度の上昇とともに屈折率は低下する。前述したように, このとき薄膜の組成変化は生じないので, この主原因は薄膜の密度が低下するためであると考えられる。この結果は著者の一人が以前に報告した⁽⁷⁾ TPT- O_2 系の常圧 CVD の場合とは対照的である。常圧 CVD では, 本研究の条件よりも低い温度範囲 ($373\sim 573\text{ K}$) で薄膜が生成し, そのとき, 基板温度の上昇とともに屈折率が增大することが観察された。このような本研究

Fig. 6 Refractive index of TiO_2 films, n , as a function of substrate temperature, T_s .

との相違は、薄膜の結晶化の有無によるものと考えられる。つまり、本研究においては成膜条件の違いによらず薄膜はアナターゼに結晶化しているのに対して、常圧 CVD においては常にアモルファスであった。したがって、薄膜が結晶化するまでの間は基板温度が高くなるほど緻密な膜が生成するのに対して、一度、結晶化が生じるようになると薄膜の密度は逆に低下するようになると思われる。前述した赤外分光分析の結果によれば、基板温度が高くなるほどより完全なアナターゼに近づくものと考えられるが、これによって屈折率が変化するとしても、それは大きくなる方向である。したがって、薄膜の結晶構造の変化が屈折率を低下させる直接的な原因なのではなく、結晶構造が変化する際には薄膜の微視的構造の変化が生じ、それによって粒界やボイドが増加することによって屈折率が低下するものと推察される。

以上のように、薄膜の密度は基板温度によって異なると考えられるので、その場合には Fig. 3(b) に示した膜厚-時間曲線から単純に成長速度を求めることはできない。そこで、基板温度による薄膜の密度の違いを補正するため、有効媒質近似 (Effective Medium Approximation; EMA)⁽²⁵⁾ を適用した。この方法では、薄膜をバルク相とボイドからなる混合相と仮定することにより、実測した屈折率 n から、式 (1) によってバルク相の体積分率 V_b を評価することができる。

$$V_b = 1 - (n^2 - n_b^2) / (1 + 2n_b^2) / (1 - n_b^2) (n^2 + 2n_b^2) \quad (1)$$

ここで、 n_b はバルク相の屈折率であり、本研究ではアナターゼの値 2.6584⁽²⁶⁾ を用いた。また、この V_b と膜厚 d の積を有効膜厚 d_{eff} と定義すると、これは生成した薄膜の重量に比例する量と見なすことができる⁽¹⁵⁾。

Fig. 7 に、各基板温度における有効膜厚-時間曲線を示す。

Fig. 7 Relationship between effective thickness of TiO_2 film, d_{eff} , and deposition time, t , at various substrate temperatures.

基板温度が 569 K 以下では初期領域が見られるが、この期間は基板温度が高くなるほど短くなり、600 K 以上で消失する。前述したように、初期領域は核発生から核が合体するまでの過程に対応していると考えれば、次のような推察が可能である。すなわち、基板温度が低い場合には成長速度が低いのみならず、核発生密度も低いために初期領域が長期間にわたって見られると考えられる。これに対して、基板温度が上昇すれば、成長速度、核発生密度ともに増加すると予想されるので、その場合には隣り合う核と核が合体するまでの期間は短くなり、初期領域の期間も短くなると考えられる。

Fig. 7 の有効膜厚-時間曲線において、定常領域の傾きから成長速度を求めた。成長速度は Fig. 3(a) に示したような屈折率-時間曲線において、屈折率がほぼ一定と見なせる範囲での値をとった。Fig. 8 に基板温度に対する成長速度 R_g のアレニウスプロットを示す。600 K 以下では基板温度と成長速度の間にアレニウスの関係が見られることから、成長速度は表面反応律速になっていると考えられる。この直線の傾きから見かけの活性化エネルギーを求めたところ、 O_2 ガスを導入した場合には $99.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、また、 O_2 ガスを N_2 ガスに置換した場合は $98.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となって、両者の値に違いは見られなかった。TPT- O_2 系の低圧 CVD において、Takahashi ら⁽²⁷⁾ は O_2 ガス濃度によって成長速度は変化しないことを報告しているが、Yokozawa ら⁽²⁸⁾ は O_2 ガス濃度の増加に伴い成長速度は増加し、見かけの活性化エネルギーは低下することを報告している。このような違いは、成膜条件の違いに起因すると考えられるが、少なくとも本研究の条件下では、 O_2 ガスの有無は薄膜の成長速度に影響を与えないことがわかる。

Fig. 8 からわかるように、基板温度が 600 K より高い場合には、成長速度は拡散律速に移行すると考えられる。そこで、この場合の成長速度の TPT 蒸発温度依存性を調べた。Fig. 9 に、基板温度 695 K における TPT 蒸発温度と成長速度および屈折率の関係を示す。基板温度が 600 K よりも低い場合には TPT 蒸発温度に依存せずに薄膜成長速度が一定であるのに対して、Fig. 9 に示す 695 K では、成長速度は TPT 蒸発温度の

Fig. 8 Arrhenius plot for growth rate of TiO_2 films. Fig. 9 Growth rate, R_g and refractive index of TiO_2 films, n as a function of TPT vaporization temperature, T_{TPT} .

上昇, すなわち TPT 濃度の増加とともに大きくなることから, この場合の成長速度は拡散律速になっていると考えられる. また, 成長速度は TPT 温度の上昇によって指数関数的に増大することから, TPT 温度が低い場合と高い場合とでは, 成長速度の差によって薄膜の微視的構造に違いが生じることが予想される. そこで, この場合について赤外吸収スペクトルを測定したところ, TPT 温度の上昇によって 530 cm^{-1} のバンドが消失するのが観察された. また, 図に示すように TPT 温度の上昇とともに屈折率は増加しており, これは薄膜の結晶構造の変化とよい対応関係を示していた. したがって, この結果と Fig. 6 の結果と合せて考えると, TPT 濃度が一定であれば基板温度が高いときほど, また, 基板温度が一定であれば TPT 濃度が低いときほどより結晶性のよい薄膜が生成するが, このような構造変化が生じる場合には薄膜の密度が低下し, これに伴って屈折率も低下すると考えられる.

N. 結 論

テトライソプロピルチタネイト (TPT) を用いた低圧 CVD において, 成膜条件による薄膜の形成過程の変化を *in-situ* エリブソメトリーで調べた. また, 薄膜の組成と結晶構造を調べ, エリブソメトリー解析の結果との対応について検討した. 本研究の結果は以下のようにまとめられる.

- (1) 基板温度 569 K 以下での薄膜の形成過程は, 成長速度の違いによって初期領域と定常領域に分けることができる. 初期領域の期間は基板温度が高くなるほど短くなり, 基板温度 600 K で消失する.
- (2) 屈折率は基板温度の上昇とともに低下する. また, O_2 ガスの有無による屈折率の違いは見られない.
- (3) 基板温度 600 K 以下では, 成長速度と基板温度の間にアレニウスの関係が成立する. 見かけの活性化エネルギーは, O_2 ガスの導入の有無によって変化せず, その値は約 $99\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である.
- (4) 基板温度 695 K において, TPT 温度が高くなるほど成長速度は増加する. また, このときに屈折率は大きくなる.
- (5) 薄膜の結晶構造は, 基板温度が高くなるほど完全なアナターゼに近づく.

文 献

- (1) N. Rausch and E. P. Burte: J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 145.
- (2) T. Fuyuki, T. Kobayashi and H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys., **25**(1986), 1288.
- (3) K. S. Yeung and Y. W. Lam: Thin Solid Films, **109**(1983), 169.
- (4) H. J. Hovel: J. Electrochem. Soc., **125**(1976), 983.
- (5) S. R. Kurtz and R. G. Gordon: Thin Solid Films, **147**(1987), 167.
- (6) 石川盛夫, 杉本克久: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1054.
- (7) 豊田正道, 杉本克久: 日本金属学会誌, **54**(1990), 925.
- (8) 杉本克久: 表面技術, **43**(1992), 424.
- (9) D. E. Aspnes: Appl. Surf. Sci., **22/23**(1985), 792.
- (10) A. Canillas, E. Bertran and J. L. Andujar: J. Appl. Phys., **68**(1990), 2752.
- (11) S. Kumar and B. Drevillon: J. Appl. Phys., **65**(1989), 15.
- (12) R. W. Collins and B. Y. Yang: J. Vac. Sci. Technol.,

- B7**(1989), 1155.
- (13) A. M. Antonie and B. Drevillon: J. Appl. Phys., **63**(1988), 360.
- (14) Y. Cong, I. An, H. V. Nguyen, K. Vedom, R. Messier and R. W. Collins: Surf. Coat. Technol., **49**(1991), 381.
- (15) 吳 徹, 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1041.
- (16) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, New York, (1977), 283.
- (17) 川端州一: 応用物理, **57**(1988), 1868.
- (18) D. E. Aspnes: Phys. Rev. B, **41**(1990), 10334.
- (19) D. E. Aspnes, J. B. Theeten and F. Hottier: Phys. Rev. B, **20**(1979), 3292.
- (20) J. B. Malherbe, S. Hofmann and J. M. Sanz: Appl. Surf. Sci., **27**(1986), 355.
- (21) T. Ohsaka, S. Yamaoka and O. Shimomura: J. Raman Spec., **7**(1978), 321.
- (22) J. C. Parker and R. W. Siegel: J. Mater. Res., **5**(1990), 1246.
- (23) G. Bayer: Thesis No. 3240, Federal Inst. of Technology, Zurich, (1962).
- (24) 桐山良一, 桐山秀子: 構造無機化学 I, 共立全書, 共立出版, (1979), 116.
- (25) D. E. Aspnes: Thin Solid Films, **89**(1982), 249.
- (26) G. V. Samsonov, Ed.: *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Data Company, New York, (1982), 228.
- (27) Y. Takahashi, H. Suzuki and M. Nasu: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1**, **81**(1985), 3117.
- (28) M. Yokozawa, H. Iwasa and I. Teramoto: Jpn. J. Appl. Phys., **7**(1968), 96.