

レーザー光照射による p 型 Si の局所的陽極酸化とナノ構造制御

大木 早苗*¹, 大澤 修一*², 中野 武雄*³, 馬場 茂*⁴

Selected area anodization for nanostructure formation on p-type silicon surface controlled by laser beam irradiation

Sanae OOKI*¹, Shuichi OSAWA*², Takeo NAKANO*³, and Shigeru BABA*⁴

ABSTRACT : The effect of low power helium–neon laser (632.8 nm) irradiation on the anodization of p-type silicon in hydrofluoric acid solution was studied. The laser beam of 2 mW power with a Gaussian diameter of 0.9 mm was successfully employed to control the formation of porous silicon (PS) of good quality. The photoluminescence (PL) of PS was excited by a violet laser diode (409 nm), and the spectra were acquired with an optical microscope from an area of about 60 μm in diameter on the PS surface. The microscopic distribution of the PL spectra appeared in a corresponding manner with the beam intensity distribution during the formation process.

On the laser-irradiated surface the electrochemical reaction is enhanced by the current concentration due to the photoconduction in the body, while photo-excited electrons recombine with holes near the surface suppressing the reaction. Under an optimized condition PS which exhibited sharp PL at peak energy of 2.0 eV with 0.3 eV FWHM could be obtained. Though the critical condition may vary with the electrical property of employed silicon wafer, it is demonstrated that microfabrication is made possible in wet processing on p-type silicon surface by tuning only laser beam intensity of about 0.1 W/cm².

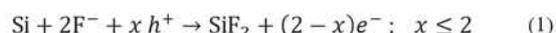
Keywords : Porous silicon; Anodization; Photoluminescence; Microfabrication

(Received April 4, 2013)

1. はじめに

多孔質シリコン (porous silicon; PS) は 1956 年 Uhlir がシリコン (ケイ素; Si) ウェハを電気化学的に加工する研究¹⁾を進める中で発見した材料である。当時の報告としては、フッ酸 (HF) を主剤とする溶液中で全面的な溶出が起きない程度の低い電流密度で (100) Si ウェハを陽極化成すると、極めて細い腐食孔が表面から垂直に深さ数 10 μm にわたって形成されることを述べただけである。一般に、HF 溶液中に p 型 Si (p-Si) と白金 (Pt) を電極として浸し、Si 内部の正孔を溶液側 (表面) に導くように

電流を流すと Si 原子の溶出が起こる。この反応は、水素 (H) で終端された表面の Si 原子に正孔 (h⁺) が流れこむことで H 原子との結合が切れ、そこにフッ素イオン (F⁻) が入り込んで、



のように SiF₂ を生じることが出発点になる^{2,3)}。片腕が F 原子と結合した Si 原子は、F の大きな電気陰性度のために母材側に伸ばしたバックボンドが弱まり、HF との反応が促進する。最終的に Si 原子は、



の反応を経て、SiF₄ となって液中に引き抜かれる (最終生成物としては H₂SiF₆)。この反応は正孔や F⁻ の供給によって律速されるため、Si 母材の電気的特性 (平均特性およびそのマイクロなばらつき) や溶液中のイオン種 (濃度や他のイオン種) によって、進み方が大きく変わる。

*¹ : 工学研究科物理情報工学専攻 2008 年度修士 ([現] オリンパスイメージング(株))

*² : 同上 2007 年度修士 ([現] ジャパンディスプレイ(株))

*³ : 理工学部物質生命理工学科助教

*⁴ : 理工学部物質生命理工学科教授 (baba@st.seikei.ac.jp)

電子論の視点では、SiのHF溶液に接する界面での電子のエネルギー準位の分布（バンド構造）は、Fig.1に示すようにショットキー接合に類似したものになっている。Siの表面に空乏層が形成されていることは、PtとSiを両電極として電流電圧特性を測定するとダイオード的な整流性がみられる⁴⁾ことからわかる。正孔はこの空乏層を越えてHF溶液の界面まで移動する必要がある。

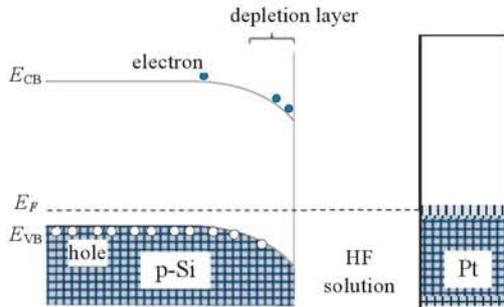


Fig.1 Energy band bending of p-Si in HF solution. Electronic levels of Si-H bond lie around the Fermi level E_F .

p-Si側に正の電位を与えることで正孔は界面に流入できるようになり、Si原子の溶出が始まる。初期においてはSiの構造欠陥などを起点に腐食孔が発生するが、やがて、正孔の供給流束の向きや優先腐食面（100）を反映しながら、空乏層（ $\times 2$ ）の厚みを仕切り壁とする穴が奥に向かって伸びる。こうした構造は、正孔の流れが空乏層のパーコレーションによって腐食孔の先端部で細く絞られて高密度になり、たどり着いたSi:H表面で集团的に反応を起こすために生じる^{5,6)}と考えられている。とび出た穴では先端で正孔流が絞られず溶出が抑制されるので、腐食孔の列は先端を揃えて前進する（Fig.2）。なお、不純物濃度が低い（高抵抗の）p-Siでは、正孔流は厚い空乏層を通るうちに拡散的になり、腐食孔は垂直に伸びるのではなく細孔が樹枝状に広がった構造になる⁷⁾。

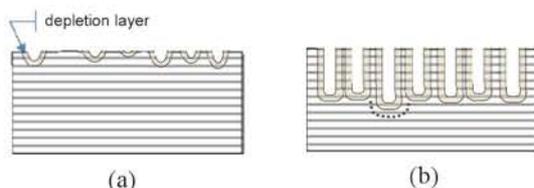


Fig.2 (a) Initial formation of pores by etching.
(b) Pores advance almost horizontally because the hole flux is not pinched up enough at a protruded tip.

Siの電気化学反応およびその多孔質構造が世界中で

注目されるようになったのは1990年、PSに形成されたSiの量子細線構造で量子形状効果（Quantum size effect, QSE）によって電子が可視域の強い発光を示す⁸⁾とCanhamが報告してからである。Siのバルク結晶は間接遷移型半導体で、励起した電子が正孔と再結合するにはフォノンを助けを借りるの必要があり、実際に室温では赤外波長域（ ~ 1.1 eV）で弱い発光を示すだけである。強いフォトルミネッセンス（photoluminescence; PL）がSiで観測されたことで、オプトエレクトロニクスやディスプレイの新しい展開が期待された。ナノメートル（mesoscopic）領域の材料が形成される機構やそれが示す物性について、電気化学⁹⁾あるいは物理¹⁰⁾の視点で研究が進んだ。また、電解質の種類や濃度あるいは電流密度などの化成条件と構造との関係について多くの知見が得られた^{11,12,13)}。ただ、PSの発光準位（luminescence band）の特定とそこに効率よくキャリアを注入する技術に突破口を見出すことができず¹¹⁾、オプトエレクトロニクス分野での関心はやや薄らいでいる。しかし、サイズの揃ったナノ結晶粒子を乾式製膜技術によって形成する研究¹⁴⁾が進展しつつあり、また、PSの多孔質性に注目した低誘電率材料や新フォトニクス材料^{15,16)}あるいはセンサー¹⁷⁻²⁰⁾への応用に向けて精力的な研究が続いている。

今回の研究は、 $1\sim 2$ cm²程度の小さな試料でも面全体で均質なPSを形成することが必ずしも容易でないことに注目して、PS形成における電気化学処理をレーザー光で局所選択的に制御しようというエンジニアリング的な視点から始まっている。かなり安定した調整が可能であることがわかったので以下に報告したい。

通常、p型Siを陽極化成する場合は暗室で行い、n型Siでは正孔を供給するために光を照射するとされている。もっとも、p-Siに光を照射することによってSi表面の電気化学処理を調整できることは、旧くは榊⁴⁾に指摘されていたし、Asano *et al.*²¹⁾はp-Siの陽極化成中に光照射することでPL発光特性が改善されることを報告している。また、Dhanekarは化成処理する際に光照射するとPSのガスセンサーの感度と安定性が高まる²²⁾と報告している。しかし、いずれも試料全面への光照射であり、PS層形成の局所的制御やパターニングの可能性に言及したわけではない。

本研究の目的に類似した研究として、p-Siを陽極化成するときに陽子ビームを局所的に照射すると正孔の流れが妨げられて量子構造を微細加工することができる²³⁾、あるいはn-SiをHF溶液中で酸化するときにレーザー光を照射するとPL発光が発現する²⁴⁾などの報告がある。なお、

陽極化成処理後に光照射する研究^{11,25)}は多数あるが、これは形成されたPS構造の光酸化に関連するものであって、PS形成時における光照射の効果ではない。

2. 実験装置と試験条件

2.1 試料の準備

用いたSiウェハは、(100)片面が鏡面研磨されたBドーブp型Si(直径 100 mm, 厚さ $525 \pm 25 \mu\text{m}$)で、抵抗率は $5 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ である。ウェハは純水で希釈した5% HF液で酸化膜を除去し、未研磨面側に約 $1 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム膜をスパッタしてから、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ に切り出した。さらに保護テープ(日東電工)E-MASK® RP-301を試料表面側に貼り付けて汚れないようにして、電極側にテフロン被覆銀メッキ銅線をIn-Sn合金ではんだ付けし、側面とAl電極側をエチレン酢酸ビニル(EVA)共重合樹脂を融解して被覆した(Fig. 3)。

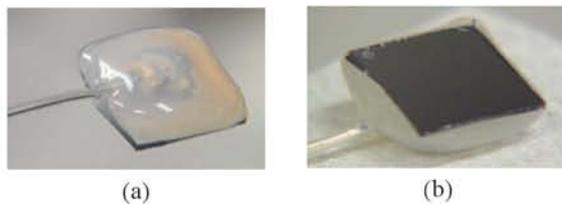


Fig. 3 (a) View of a sample, ready for anodization. (a) Al electrode side covered with EVA (ethylene vinyl acetate) copolymer. (b) Si (100) side.

2.2 陽極化成および電流・光照射の条件

電解液には、フッ化水素酸(HF, 特級 46%)とエチルアルコール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 特級 99.5%)を1:1に混ぜたものを用い、テフロンの反応槽に入れた。試料はSi面を水平上向きに反応槽にセットされ、対向電極には白金(Pt)板を用いた。電源にはAdvantest R6243を用い、 $10 \sim 50 \text{ mA}$ の範囲で定電流を流し、通電時間は20分とした。

反応槽は、破碎水を入れた超音波洗浄槽に入れてある。氷水を用いたのは、過去の実験において、低温で陽極化成する方が強いPL特性が得られたためである。超音波槽の使用はSi面に発生する水素の気泡を除くため、液温の上昇を避けるために電力20Wのものを用いている。氷水はときどき破碎水を補給しながら攪拌したが、温度計は $2 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲を表示していた。

He-Neレーザは直線偏光の632.8 nmを用い、Siの鏡にs偏光として入射させ、垂直落射させた。Fig. 4に示す配置において、光源から約80 cm離れた試料面で、レーザ光線を光パワーメータAdvantest TQ8210で測定する

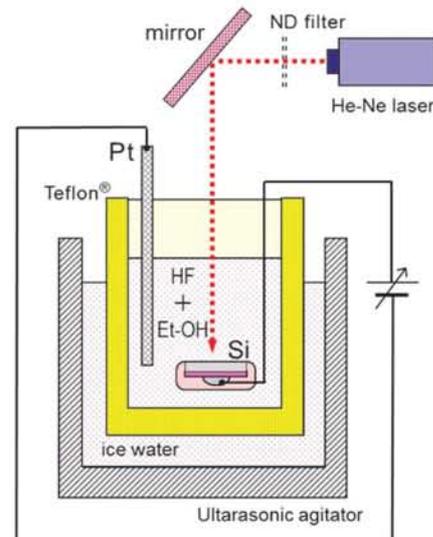


Fig. 4 Schematic of electrochemical cell compatible with laser beam irradiation. Anodization was carried out in an ultrasonic bath cooled with ice.

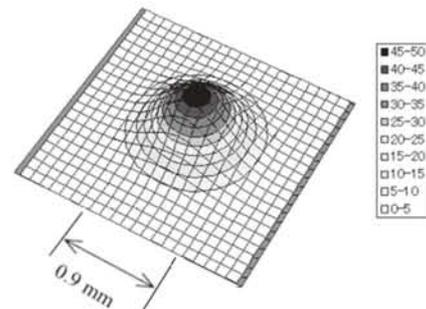


Fig. 5 Intensity profile of laser beam at the anodization surface. Unit mesh is 0.1 mm in length, and intensity is normalized to be 50 at the center.

と、全パワーで 0.73 mW (633 nm 換算)であった。この光路に減衰フィルタ ND 1.25, 1.5, 2, 4, 8 を単独あるいは組み合わせて挿入することにより、試料面上で実測強度 $0.73, 0.37, 0.28, 0.23, 0.18, 0.10 \text{ mW}$ を実現させた。なお 0.1 mm のスリットを用いてビーム強度の分布を調べたところ、中心強度の $1/e^2$ になる半径(ガウス半径)を 0.45 mm とするガウス分布に近い広がりであった(Fig. 5)。したがって、全パワーが 0.73 mW のときの中心部のパワー密度は 0.23 W/cm^2 である。

Si試料は化成処理した後に純水中ですすぎ、エチルアルコールで脱水した後、大気中で保存した。

2.3 PL測定系

PL測定系の概要をFig. 6に示す。PS試料は光学顕微鏡(Olympus BH-2)のステージに置き、入射角 60° で半導体レーザ(日亜化学, 波長 409 nm , 最大出力 5 mW)

を照射してPLを励起した。レーザー光は集光されて試料上で直径が0.5 mm程度になっている。写真用カメラの結像位置に0.8 mmφの石英の光ファイバーが接続され、PL発光を分光器（相馬光学 S-10）に導いている。この光ファイバーの受光部に対応する試料上の共焦点部の大きさは直径約60 μmである。PL発光は460～800 nmの波長範囲で分光され、光電子増倍管（浜松ホトニクス H7732-10）で強度を測定した。測定系全体での波長感度を校正するため、クリプトン豆電球を試料位置にセットし、数種の投入電力において輝度スペクトルが黒体輻射のPlanck分布に一致するように補正係数を決定した。フィラメントの輝度温度は、2000～2500 Kであった。

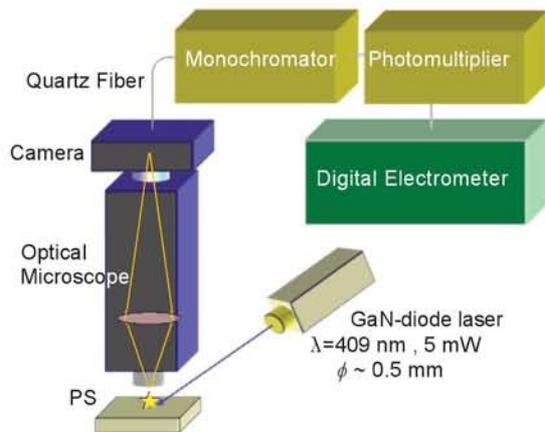


Fig.6 Microscopic measurement system for photoluminescence spectrum.

3. 実験結果

3.1 化成時にレーザー照射して得られたPSの構造

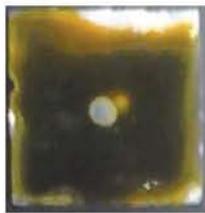


Fig.7 A typical image of anodized Si surface. The formation of PS was hindered at laser-irradiated point.

陽極化成した後の試料の外観を Fig. 7 に示す。化成面のほぼ全面が暗い褐色を呈しているのに対し、レーザー光を照射した中央部に直径約 1.0 mm の鏡面部がスポット的に残っている。レーザー光強度を下げるもしくは化成電流を増やすことによって、このスポットの径は小さくなる。Fig. 7 の試料の断面を走査電子顕微鏡（SEM）で観察すると、褐色に見えた部分には約 15 μm 厚のPS

層が形成されていた（ Fig. 8(a) ）。レーザー照射部に近づくと、照射部外周の薄い黄色の環状部分で幅約0.1 mm にわたってPS層に厚さの急な勾配ができていて、厚さゼロの鏡面部へと続いている（ Fig. 8 (b) ）。

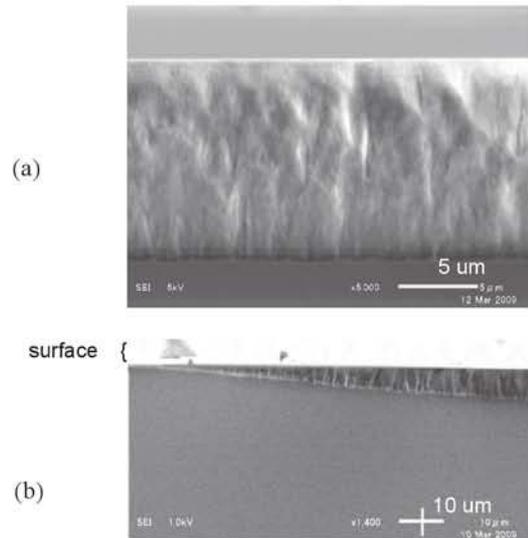


Fig.8 Cross-sectional SEM images. (a) PS structure formed at non-irradiation area. (b) 45° view at the peripheral zone of laser-irradiated area, where the thickness of PS varies. The bright surface shows its insulating nature. The center of laser beam was far on the left.

20～30 mA の電流を流すと、試料表面上に見られるレーザー照射の跡は薄くなる。しかし、後述するPL発光の強度分布や、30～40 mA 以上の電流を流すと照射中心部でひび割れが発生していることから、照射強度の分布を反映してPS形成過程に影響が出ていることを確認できる。また、さらに強いレーザー光を照射して大きな電流を流すと、PS層にはく離が生じた。はく離したPS部の断面の走査電子顕微鏡（SEM）像をFig. 9 に示すが、表面寄りのPS層が収縮するように変形している。

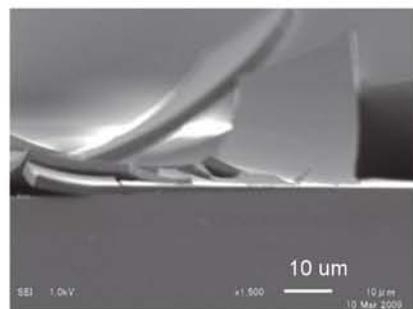


Fig.9 Crack generation in PS layers was observed under high current conditions. The stress was tensile.

作製した試料に紫外線（375 nm）のLEDライトを当て

ると、PS層ができていない個所はPL発光を示す。とくにレーザー照射中心に近い個所に形成されたPS層は明るいPL発光を示した（化成条件によっては、照射部の外周部が環状に発光した）。

3.2 レーザー光強度によるPL特性の変化

レーザー光線を照射して陽極化成した試料では、PLの特性が照射中心からの距離を反映した同心円的な特徴を持っている。PLの強度が場所によって違うので、まず、照射した中心部で観測されたPLスペクトルの照射光強度による変化を提示する。Fig. 10 は電流 20 mA で 20 分化成した試料のPLスペクトルである。照射光強度が 0.23 mW のときにPLの発光強度は最大になった。照射光強度が 0.28 mW以上になるとPL発光は急激に弱くなり、0.73 mW を照射した場合には全く発光していない。

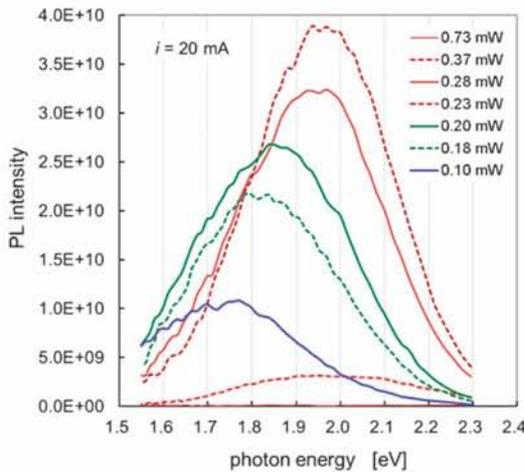


Fig.10 Enhancement of PL property by laser irradiation up to 0.23 mW at $i_A = 20$ mA. Laser irradiation with higher intensity promotes photochemical etching.

中央部でPL発光が弱まったのは、構造観察の項で述べたように、PS層が形成されなくなったからである。この場合、照射部の外周に半透明のPSが細い環をなすように形成され、光学顕微鏡では環の部分にニュートンリングができていたのが見えた。この環状部のPSは強いPL発光を示した。

3.3 光照射中心から半径方向のPL特性の変化

レーザー光強度を 0.23 mW, 化成電流を少し増やして $i_A = 30$ mA として、試料の全面にPS層が形成されるようにした。このときのPLスペクトルの場所依存性を、照射中心から半径方向に 0.05 mm 毎に観測位置をずらしな

がら観測した (Fig. 11)。結果として中心部は最大強度ではなかったが、0.20 mmで最大を示し、外側に行くほど弱くなった。PLスペクトルのピーク波長としては照射中心ほど短波長であるとは言えないが、1.9~2.0 eV 付近にふくらみがみられるので、短波長の発光成分を多く含んだPL特性とってよいであろう。

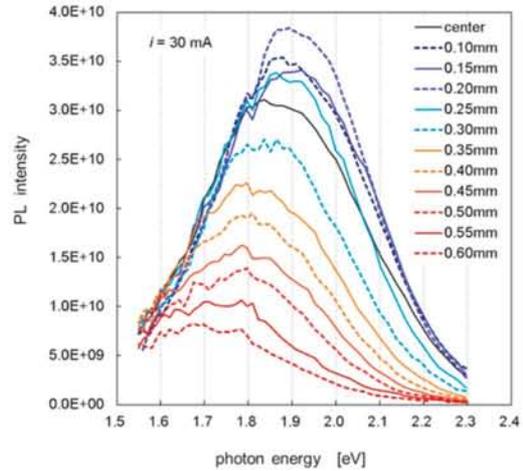


Fig. 11 Distribution of PL spectra over PS anodized at $i_A = 30$ mA with laser-irradiation of 0.23 mW.

PL特性のうちスペクトルのピークの大きさとそのエネルギー値に注目して、照射ビーム直径上で観測された場所による変化を Fig. 12 と Fig. 13 に示す。レーザー光強度が大きい条件では、照射部中心にPSが形成されない様子も見てとれる。PL発光している試料でレーザー光照射部の中心付近でピーク強度が小さくなっているのは、PS層の厚さが薄いことを示している。

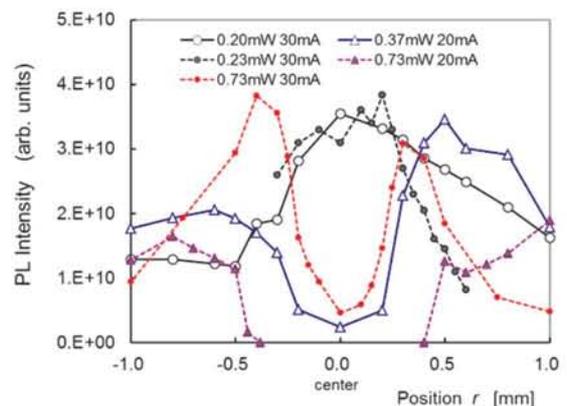


Fig.12 Radial distribution of PL spectral intensity at the respective peak energy.

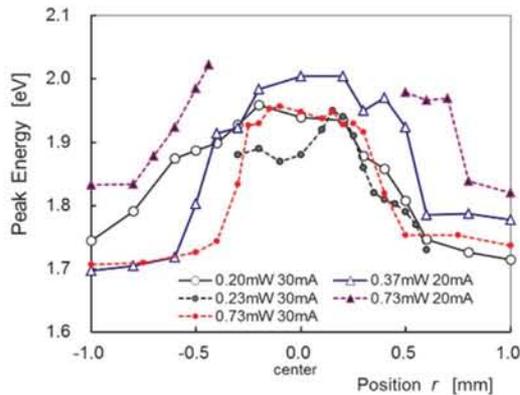


Fig. 13 Radial distribution of the peak energy of PL spectrum.

また、PS層が形成されなかったすぐ外側(例えば、0.73 mW, 20 mA で $r = -0.5$ mm)には、発光強度は小さいが、半値幅 (FWHM) が 0.30 eVでピークエネルギーが 2.0 eV を超すPS層が形成されていた。光強度と電流をさらに微調整すれば、照射中心で同等の特性をもつPSを実現できると考えられる。

光照射強度と化成電流のパラメータに対して、照射部付近に形成されたPSで観測された最も明るいPL強度を整理するとFig. 14 のようになる。

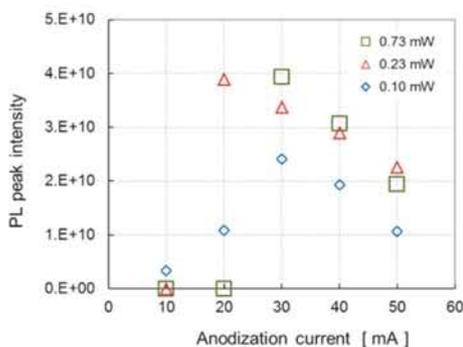


Fig. 14 Variation of PL peak intensity with parameters of anodization current and laser beam intensity.

3.4 レーザー照射部にてきたPSの総合特性

以上の観測結果をもとに、ひび割れが生じることも含めて、化成電流と照射光強度がPS層形成に与える影響を整理すると、

1. 電流が 20 mA 以下では、照射光強度が 0.23 mW以下において、光が強いほど明るく短波長寄りのPLを発する。
2. 光強度が 0.23 mW以上の場合、化成電流が小さいと照

射部にはPS層は形成されず、エッチングも起きない。このとき、化成電流を増すと未形成部の面積は縮小する。例えば、0.73 mW の光を照射しても 30 mA を流すと中心部にPSが形成された。

3. 強い光照射によってPSが形成されなかった部分の外周には、環状のPSが形成される。この部分のPSは強いPL発光を示す。
4. レーザー光強度が弱いと大きい電流を流すほど強いPL発光を示すが、PLのピーク波長やスペクトル形状への影響は照射光強度が与えるほどには大きくない。また、40 mA 以上の電流を流すと照射部付近のPSにひび割れが生じる。光強度が 0.73 mW では、30 mA でも一部にクラックが入り、薄片状のはく離を生じた。

これらの特徴を Fig. 15 に図的に整理した。

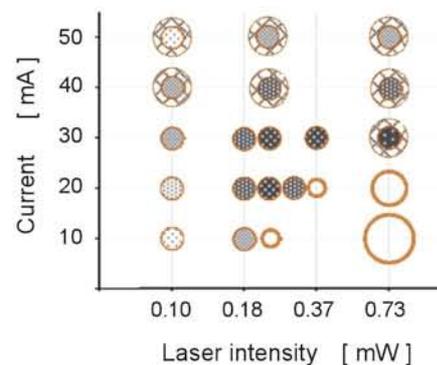


Fig. 15 Effect of current and laser on the PS profile. Darkness of a mark means the PL intensity at the center, and open circles also represent the size of PL-emission rings. Cross-hatched circles denote crack-generation.

4. 考察と結論

波長 633 nmにおけるSiの消衰係数は $\kappa = 0.02$ であり、光照射による電子-正孔対の生成はp-Si の表面直下の 3 μm 程度の領域で発生している。一方、高抵抗のp-Siでは電子の拡散距離は数 100 μm になるものもあるといわれ、実際に本実験で用いた厚さ 500 μm のウェハの厚み方向の電気抵抗を測定すると、レーザー光の照射によって照射中心部で数分の 1 に減ることから、このp-Siでも電子の拡散距離は 100 μm 以上に及んでいると推測される。そこで、Siウェハ中の局所的電気伝導率が光電子の濃度に比例して変化していると仮定して、

$$\sigma(r, z) = \sigma_e \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \exp\left(-\frac{z}{L}\right) + \sigma_h \quad (3)$$

とおくと、ウェハの上面と下面に与えた電位差に対してウェハ内部に生じる電位分布を求めることができる。ここで、 r はウェハ表面で照射中心からの距離、 z は表面から深さ方向の距離であり、 σ_e は自由電子による電気伝導度、 w はレーザー光のガウス半径、 L は拡散距離、 σ_h はp-Siの暗伝導度である。得られた電位分布をもとに、ウェハ表面に流れ込む電流密度の分布を計算できる。これらのパラメータ次第で結果は大きく変わるが、実験条件に近いと考えられる数値を採用してシミュレーションすると、レーザー光の照射部中心付近では抵抗率が低いために電位勾配が緩やかになっていて (Fig. 16 (b)), その表面では平均の数倍以上の電流密度となって電流集中が生じていること (Fig. 16 (a)) がわかる。

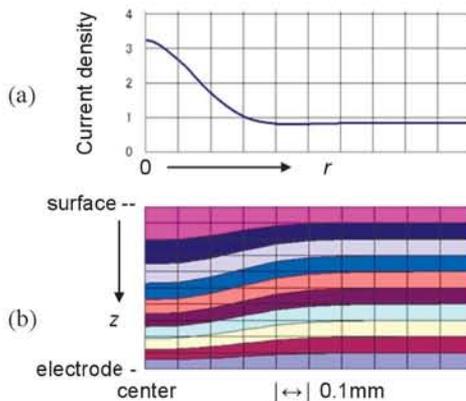


Fig. 16 Simulated current concentration at the laser-irradiation center. (a) Current density at the surface calculated from the conductivity and the potential gradient. (b) Potential distribution in the Si wafer, where the conductivity varies as eq. (1) with assumed parameters of $w = 0.3$ mm, $L = 0.2$ mm, and $\sigma_{pc}/\sigma_h = 16$.

また、3.1 で述べたひび割れが発生する現象は、電流密度を大きくするとPSの構造がスポンジ状から層状に変化して割れやはく離を生じるという執行ら²⁶⁾の報告と一致している。したがって、レーザー光照射によってp-Si中に光伝導が促され、照射部付近に電流集中が起きていると結論してよいであろう。

一方、強い光によってp-Siの表面の空乏層あるいはPS表面に発生した光電子は、p-Siの内部から拡散してくる正孔と再結合して正孔濃度を減少させるため、式(1)の腐食反応の進行を妨げてPSを形成し難くすると考えられる。p-Siへの光照射は腐食を抑制する効果があり、微

細加工に利用できるというMartinsら²⁷⁾の報告に合致する結果である。

以上まとめると、高抵抗のp-Siに電気化学的処理を行う場合、スポット的な光照射は光伝導によって内部が低抵抗化して生じる電流集中と表面付近で正孔濃度が減少する二つの効果によって、照射個所の化学反応をON/OFFレベルで制御できることがわかった。また、多孔質シリコン (PS) を形成する場合には、光強度の微調整だけでPL特性を局所的に変えることができた。PS形成における光照射の効果は以前より知られていたが、本研究の結果は、0.1 W/cm²程度のむしろ低いエネルギー密度の光によって、電気化学反応を制御できることがわかったことである。微細加工の水準としては、Fig. 12あるいはFig. 13のPL特性の面内分布は0.9 mm程度に広がっているが、これは用いたレーザー光のガウス直径を反映したものであり、レーザー光を絞れば、光電子の拡散距離 (このp-Siでは0.1 mm) 程度の寸法精度で電気化学反応を制御することができるはずである。

謝辞

本研究の遂行にあたり、試料作製やPL測定作業において、卒研生の栗又尚子、並木大、井上寿宏、安田優、高橋明各君の真摯で精力的な貢献があった。

参考文献

- 1) A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J., **35**, 333-347 (1956).
- 2) D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. **105**(7), 402-408 (1958).
- 3) R. Memming and G. Schwandt, Surf. Sci., **4**(2), 109-124 (1966).
- 4) 榊 裕之, 今井勇次, 生産研究 (seisan-kenkyu, iis-ut) **31**(4), 227-230 (1979).
- 5) J.B. Flynn, J. Electrochem. Soc. **105**(12), 715-718 (1958).
- 6) S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity, 2 ed.," (Academic Press, New York, 1982).
- 7) R. L. Smith and S. D. Collins, J. Appl. Phys. **71**(8), R1-R22 (1992).
- 8) L.T. Canham, Appl. Phys. Lett., **57**(10), 1046-1048 (1990).
- 9) 執行和浩, 電気化学および工業物理化学 (denki kagaku) **67**(11), 1072-1077 (1999).

- 10) V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart, *Mater. Sci. Eng. B* **69**, 11-22 (2000).
- 11) A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**(3), 909-965 (1997).
- 12) O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**(1), 1-126 (2000).
- 13) M.J. Sailor, "*Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, 1 ed.," (Wiley -VCH, Weinheim, 2011) p. 15.
- 14) M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt and J. Blasing, *Appl. Phys. Lett.* **80**(4), 661-663 (2002).
- 15) N. Dalbosso and L. Pavesi, *Laser Photon. Rev.* **3**(6) 508-534 (2009).
- 16) B. Gelloz and N. Koshida, *Thin Solid Films* **518**(12), 3276-3279 (2010).
- 17) Z. Gaburro, H. You, and D. Babić, *J. Appl. Phys.* **84**(11), 6345-6350 (1998).
- 18) S.E. Lewis, J.R. DeBoer, J.L. Gole, and P.J. Hesketh, *Sensor Actuator B: Chem.* **110**(1), 54-65 (2005).
- 19) A.M. Rossi, L. Wang, V. Reipa, and T.E. Murphy, *Biosens. Bioelectron.*, **23**, 741-745 (2007).
- 20) M.S. Salem, M.J. Sailor, K. Fukami, T. Sakka, and Y.H. Ogata, *J. Appl. Phys.*, **103**(8), 083516-7 (2008).
- 21) T. Asano, K. Higa, S. Aoki, M. Tanouchi and T. Miyasato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** Pt. 2 (4A), L373-L375 (1992).
- 22) S. Dhanekar and S. Islam, *Nanotechnology*, **23**, 235501-09 (2012).
- 23) M.B.H. Breese, F.J.T. Champeaux, E.J. Teo, A.A. Bettiol, and D.J. Blackwood, *Phys. Rev. B*, **73**(3), 035428-7 (2006).
- 24) N. Yamamoto and H. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(10), 5706-5709 (1999).
- 25) H. Koyama, Y. Matsushita, and N. Koshida, *J. Appl. Phys.*, **83**(3) 1776-1778 (1998).
- 26) 執行和浩, 瀬尾真浩, 安住和久, 高橋英明, *表面技術* **47**(11), 949-956 (1996).
- 27) M.C. Martins, R.M. Gamboa, J. Maia Alves, J.M. Serra, A.M. Vallera, *Appl. Surf. Sci.* **138-139**, 330-334 (1999).