機能性遷移金属酸化物薄膜の極限ナノ加工

鈴木 直毅^{*1,*2}・田中 秀和^{*1,*2}・柳澤 吉彦^{*2}・山中 理^{*2}
Luca PELLEGRINO^{*2}・李 奉局^{*1,*2}・李恵りょん^{*1,*2}・川合 知二^{*1,*2}

Nano Fabrication of Functional Transition Metal Oxide Thin Films

Naoki SUZUKI^{*1,*2}, Hidekazu TANAKA^{*1,*2}, Yoshihiko YANAGISAWA^{*2}, Satoru YAMANAKA^{*2},
Luca PELLEGRINO^{*2}, Bong Kuk LEE^{*1,*2}, Hea Yeon LEE^{*1,*2} and Tomoji KAWAI^{*1,*2}

^{*1}JST-CREST, 4-1-8 Honmachi, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

^{*2}The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

(Received May 14, 2007, Accepted August 4, 2007)

Transition metal oxide films show a rich variety of peculiar properties, such as ferroelectricity, ferromagnetism, high T_c superconductivity, colossal magnetoresistance, and so on. The method to process the oxide films down to nano scale is still under development. In this paper we introduce several techniques to process oxide films on the basis of AFM lithography and nanoimprint lithography. Using AFM based lithography, nanostructures of several tens nanometers have been realized. By Mo lift-off technique with nanoimprint lithography, we have obtained a large area dot array whose dot size is ~ 120 nm. These methods will lead to various room temperature functional oxide devices operated by light, electric field, magnetic field, and so on.

1. はじめに

遷移金属酸化物は、電子強相関により、強磁性や強誘電性、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果などの様々な特性を示すことが知られている。これらの物性を生かした、メモリ、センサなどの開発が進められている。

(La, Sr)MnO₃などの金属酸化物強磁性体は、電子のスピン偏極率が大きく、室温においても高いトンネル磁気抵抗効果を示すことが期待されており、magnetic random access memory (MRAM)への応用を目指す研究が数多く行われている¹⁻³⁾。またサイズを小さくすることによって、スピン注入磁化反転などの新現象を酸化物薄膜素子へ導入することも期待できる。金属酸化物を用いたferroelectric random access memory (FeRAM)は既に市販されており、ICチップを初めとして、様々な用途へと展開されつつある。強誘電体は金属酸化物に非常に多く、まさに金属酸化物の独壇場となっている。

これらのデバイスの実用化、高性能化のためには、素子の微細化による、新現象の発現や大面積への集積化は避けて通れない。ここでFig. 1に、現在までに行われている遷移金属酸化物の加工例を挙げてみる。加工手法としては、フォトリソグラフィ、原子間力顕微鏡 (AFM) リソグラフィ、電子ビームリソグラフィ (EBL)、収束イオンビーム (FIB) リソグラフィなどがある。このうち、フォトリソグラフィは大量生産型、後者3つは一品創作型と分類することが出来る。フォトリソグラフィは、シリコンプロセスにおいては、現在数10 nm サイズまでのパターンを大面積に加工する手段として確立されており工業的に広く用いられている。しか

し、フォトリソグラフィによる酸化物薄膜、特にヘテロ構造の加工は、1 μ m 以下のサイズでは非常に困難である。

一方、一品創作型手法を用いると、酸化物薄膜でも数10 nm 級の加工が可能になる。例えばEBLとFIBリソグラフィを用いることにより、それぞれ20 nm 幅⁴⁾、40 nm 幅⁵⁾の(La, Sr)MnO₃のキンクが形成されている。しかし、これらの手法においては、レジスト、エッチング、イオンダメージの問題などから、数 μ mにおよぶ均一な細線を作製するのが難しく、多くの報告例は200-300 nm 程度である。

本稿においては、我々のグループで行われた、従来の限界を超えたサブ50 nm 級の微細加工を実現するAFMナノリソグラフィ法と、多層膜の加工や大面積への展開を可能とする、AFMリソグラフィ-モリブデン・リフトオフ法やナノインプリント・リソグラフィ (NIL)-モリブデン・リフトオフ法について、紹介する。

2. 直接的AFMリソグラフィによる酸化物薄膜の加工

原子間力顕微鏡 (AFM) は、試料表面を原子スケールで観察する手段として広く用いられているが、これを試料表面のナノ加工に応用することができる。Fig. 2にAFMリソグラフィの模式図を示す。通常のAFM装置を用い、探針に導電性のものを用い、サンプル表面に電界を引加 (探針側が負電界) する。すると走査部分が、酸化し盛り上がってくるのが観測される。これは探針部分に吸着した水をマイクロセルとして、試料表面が局所的に陽極酸化されることによると考えられている。また、物質によっては酸化物パターンをエッチングで選択的に除去することができ、薄膜に溝が形成される。

この現象を利用した超微細加工は、Si, Ti, Al, GaAsなどで既に行われており、単一電子デバイスなどが作製されている¹⁷⁻²¹⁾。精度は10 nm 級に達しており、これは従来のナノリソグラフィ-と比較しても精度が高い上に、AFMが元

^{*1} JST-CREST「医療に向けた自己組織化等の分子配列制御による機能性材料・システムの創製」(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

^{*2} 大阪大学産業科学研究所 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1)

Fig. 2 The schematic figure of AFM lithography.

Fig. 3 (a) The result of AFM lithography on LBM0 thin film. The left side figures are the AFM images of as patterned (top) and after HCl etching (bottom). The right side figure shows their cross sections. (b) AFM 3D image of LBM0 nano-channel whose width is ~ 30 nm fabricated by AFM lithography⁷⁾.

のパターンを作製する上では、通常の陽極酸化とは異なり、AFM 探針に負バイアス印加時はパターンニング制御が困難で、逆に正バイアスを印加した場合に、細線を作成することが可能であった²²⁾。これは、LBM0 では既に十分酸化状態にあるため、陽極酸化機構が有効に働かないことが原因であると考えられる。正バイアスで細線が形成される機構は不明であるが、陰極還元とそれに伴う電界によるイオンのマイグレーションによるものと考えている。この細線は 10^{-2} N の塩酸水溶液中で数分エッチングすることによって除去することができ、酸化物薄膜に Fig. 3(a) の左下に見られるような溝が形成される。Fig. 3(a) の右側の図は、エッチング前後におけるそれぞれの断面図を示す。AFM リソグラフィ時の引加電圧が高いほど細線は高く盛り上がり、その分だけ深くエッチングされることがわかる。

Fig. 3(b) にこの手法を用いて作製した、LBM0 のナノチャンネル構造の 3D-AFM 像を示す⁷⁾。約 30 nm 幅のナノチャンネルが形成されていることが分かる。また、このナノチャンネルは約 5 μm の長さに渡って均一であり、30 nm サイズまでのナノ構造体においてもバルクと同等の物性を示す、品質

Fig. 4 Magnetic resistance curves for 10 μm , 1 μm and 500 nm LPCMO channel. Each curve is normalized by the resistance at 9 T. The inset shows the AFM figure of the 500 nm channel²³⁾.

の高いものであった。

このような、酸化物ナノ構造による新規物性発現の例を挙げる。超巨大磁気抵抗を示す (La, Pr, Ca) MnO_3 のナノチャンネル構造体を直接的 AFM リソグラフィにより作製し、両端を外部電極とつなぎ、ナノチャンネルの電気伝導測定を行った。その結果、幅 500 nm のナノチャンネルについては、50 K において磁場存在下、3 桁におよぶ急激な抵抗変化を観測している (Fig. 4)²³⁾。チャンネル幅が 1 μm , 10 μm のマイクロチャンネルについては、そのような急激な抵抗変化は見られない。これは、(La, Pr, Ca) MnO_3 が、電荷秩序絶縁相と強磁性金属相との 2 相の混合状態であり、一つのドメインのサイズが、ちょうどナノチャンネルのチャンネル幅 (500 nm) と同程度であることが原因であると考えられる。このため、少ない数であっても電荷秩序絶縁相ドメインが存在する限り、ナノチャンネルは絶縁体として振る舞うが、磁場の引加によって、最後の電荷秩序絶縁相ドメインが強磁性金属相ドメインへと転移することによって、ナノチャンネルの電氣的振る舞いが絶縁体から金属へと急峻に変化するのである。これは、金属酸化物ナノ構造体を作製することにより、新規な物性が見いだされた例である。この現象を利用すれば、単一ドメイン FET が実現可能になると考えられる。一つの酸化物ドメインを切り出し、光、電場、磁場などの外場によって相転移を誘起することにより、大きな on-off 比が期待できる。

3. モリブデン・ナノマスク-AFM リソグラフィ法

AFM リソグラフィは、酸化物薄膜をナノ加工する手段として非常に有力であるが、適用範囲が限られる。まず、電気化学的反応を利用するため、酸化物薄膜に導電性がなければならない。そのため、絶縁体の加工は原則不可能である。また、導電性があるものでも、AFM による局所的電気化学反応によりパターンニングができないものや、マグネタイト (Fe_3O_4) や後述する $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ のようにパターンが形成してもエッチングによって、除去できないものも存在する。

Fig. 5 (a) Schematic figures of AFM lithography with Mo nano-mask technique and the AFM images for each process and (b) lateral nano-FET of $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ⁸⁾.

そこで、我々はこれらの問題を解決でき、ユニバーサルナノ加工技術となりうる、モリブデン・ナノマスク-AFM リソグラフィ法を開発した⁸⁾。Fig. 5(a)にこの手法の模式図及び、実際に得られた構造の AFM 像を示す。まず、酸化物薄膜の上に PMMA 薄膜をスピコートし、その上に金属膜をスパッタで形成する。続けて、その Mo 薄膜を AFM リソグラフィを用いて加工を行う。Mo は金属であるため AFM による加工が容易で、陽極酸化されると水溶性の MoO_3 となるため、基板を純水中で数分間超音波洗浄するだけで、パターンが除去できるという利点がある²⁴⁾。その MoO_3 除去後、この Mo マスクをレジストとして、Ar イオンによるドライエッチングを行うことにより、Mo パターンを PMMA 層に転写する。この Mo/PMMA の 2 層パターンをレジストとして、ドライエッチングまたはウェットエッチングを行うことにより、金属酸化物薄膜を加工する。その後、Mo/PMMA パターンをアセトンで除去することにより金属酸化物薄膜のナノパターンを得る。ドライエッチングの利点は、任意の酸化物を加工することができることである。ただしドライエッチングに対するエッチング速度は Mo の方が酸化物より約 3 倍速いので、この方法で厚さ 10 nm 以上の酸化物を 100 nm 以下の精度で加工するのは難しい。この場合は、ウェットエッチングを用い、適当なエッチング条件を見つけることによって、酸化物薄膜を 50 nm 程度の精度で加工することができる。

Fig. 5(b) に、この手法を用いて作製した $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (FMO) の横型電界効果トランジスタを示す。FMO は非常に高い強磁性転移温度（～400 K 以上）を持つ強磁性半導体で、室温動作可能なスピンエレクトロニクスデバイスへの応用が期待されている物質である²⁵⁾。この FMO を直接的 AFM リソグラフィで加工すると、ナノパターンは形成するものの、エッチングでパターンを除去することができない。

しかし、AFM リソグラフィを用いてモリブデン・ナノマスクを作製し、リン酸でケミカルエッチングを行うことにより、Fig. 5(b)のようなナノパターンが形成できた。これまでにナノチャンネルは 50 nm 幅、エアギャップ部は 60 nm 幅を実現している。

4. AFM リソグラフィ-モリブデン・リフトオフ法

前節で紹介した、モリブデン・ナノマスク法は、AFM リソグラフィによる直接加工が困難な薄膜についても、加工することができ、AFM リソグラフィの適用範囲を大きく拡大するものであった。

これら、直接的 AFM リソグラフィと Mo ナノマスク-AFM リソグラフィ法とに共通する特徴として、基本的に薄膜に細い溝や細孔を形成するために有効な手法である。逆に酸化物の細線やナノドットのみを残し、まわりすべてを除去した方がデバイス形成には好都合なことも多い。

このような場合にリフトオフ法を用いることが考えられる。リフトオフ法自体は広く行われており、通常は基板上に高分子のレジストのパターンを作製し、その上から目的の薄膜を形成し、レジストをアセトンなどの有機溶媒で除去して、目的物の微細構造体を得る。この手法を金属酸化物に適用することによって、酸化物薄膜をケミカルエッチングする必要がなくなり、任意の酸化物やさらには多層膜のナノ構造体を得ることが期待される。しかし、通常の高分子のレジストを用いたリフトオフ法を単純に適用した場合、問題が生じる。金属酸化物の形成は通常数百℃という高温で行われるため、高分子のレジストは壊れてしまう。

そこで、我々は AFM リソグラフィで加工した Mo ナノマスクをレジストにしたリフトオフ法を試みた²⁶⁾。Mo は高融点金属であるため、数百℃の温度でも安定である。Mo リフトオフの手順であるが、まず、アルミナ基板上に厚さ約 20 nm の Mo 層をスパッタで形成し、続けて AFM リソグラフィによって MoO_3 のパターンを作製する (Fig. 6(a))。 MoO_3 層を純水中でエッチングすることによって除去し、幅約 150 nm の溝を作成した (Fig. 6(b))。溝の底にわずかに残ったモリブデンの薄い層を CF_4 で軽くドライエッチングした後、厚さ 10 nm の FMO 薄膜を PLD で蒸着した。基板温度は 340℃で行った。これは通常の高分子のレジストならば溶融したり変形したりする温度であるが、モリブデンは高融点金属であるため、そのような溶融或いは変形は決して起こらない。サンプルを冷却後、モリブデン層を過酸化水素水で除去することにより、Fig. 6(c)のようなナノ細線が得られた。幅は約 150 nm で、モリブデンパターンの形を反映していることが分かる。

Fig. 7 にこのようにして作製された FMO ナノ細線の 3D-AFM 像を示す。Fig. 7 下図は Fig. 6(c)と同じものであり、Fig. 7 上図は、下図の拡大図である。この図から、ナノ細線が、典型的な結晶粒の大きさ (100–300 nm) と比べるとほとんど均一で平坦であることが分かる。ところどころ、約 10–20 nm 程度の盛り上がりが見られるが、上図から、その盛り上がりが、パターンのエッジ部分だけに見られ、中心部

Fig. 6 Process of Mo lift-off for preparation of the oxide nanostructure. The tops show the schematic figures for each step. The middles and the bottoms are topographic images and the cross sections of the patterns along the yellow lines, respectively²⁶⁾.

Fig. 7 AFM 3D images for the FMO pattern fabricated by Mo lift-off process. The top shows the enlarged AFM image of the enclosed area in the bottom image²⁶⁾.

はほとんど平坦であり、グレイン構造になっていないことがわかる。

5. NIL-モリブデン・リフトオフ法

Mo リフトオフ法の今後の発展として、大面積に集積された酸化物ナノデバイスの形成が要求されることが考えられる。

Mo リフトオフ法を大面積加工法へと拡張するために、Mo 膜のパターニングにナノインプリント・リソグラフィ (NIL) を用いる研究も行っている。NIL はナノサイズの加工技術として、近年急速に注目を集めるようになっている。手法は、凹凸のパターンを形成したモールドを、基板上的のポリマー等に押しつけパターンを転写するものであり、大別して熱ナノインプリント法と光ナノインプリント法とに分けられる。本研究では、光ナノインプリント法を用いてみた。光インプリント法は、基板に塗布した液状の光硬化性樹脂に対して、透明なモールドで型押しし、モールドの背面から紫外光により樹脂を硬化させ、離型することにより、基板上的の樹脂を成型する手法であるが、樹脂が液体で流動性が高いことから高精度のパターニングが期待される。またプロセスに基板依存性がないこともこの手法の魅力である。

本研究においては、NIL によって作製された高分子パターンを用い、通常のリフトオフプロセスによって、モリブデンパターンを得る。我々が用いた光感光性樹脂は、光硬化することにより溶剤に溶けなくなるので、リフトオフのために、2 層インプリント法²⁷⁾を用いた。NIL を用いたモリブデン・リフトオフ法のプロセスを **Fig. 8** に示す。この手法においては、まず基板の上にリフトオフ用のレジストをスピコートする。その後、光感光性樹脂をスピコートし、**Fig. 8(a)** のような 2 層レジストを作製する。その後、モールドを用いてレジスト上部の光感光性樹脂をパターニングし、その後、ドライエッチングを行い、**Fig. 8(c)** のようなレジス

トパターンを作製する．その後、モリブデンをスパッタし、レジスト下部のリフトオフ用レジストを溶剤で除去することにより、モリブデンパターンが形成する．更に、FMOをPLDで蒸着し（Fig. 8(e)），モリブデンを過酸化水素水で除去することによりFMOのパターンが形成する(Fig. 8(f))．

Fig. 9 に、得られたFMOパターンのSEM像を示す．約120 nm のナノアレイが形成しているのが分かる．このナノアレイに対し、X線回折測定を行ってみたところ、FMOに帰属するピークがはっきりと現れており、FMO ナノアレイ

が基板からエピタキシャルに成長していることが分かった．

現在NILは、数10 nm 級のナノ構造体を安価に大量生産できる、実用的ナノテクノロジー技術として注目を集めている．NIL-Mo リフトオフ法が有効であることから、将来的には機能性酸化物ナノデバイスの大面積化および高密度化がこの手法によって可能になると考えられる．

また、NIL-Mo リフトオフ法により、大面積の金属酸化物ナノアレイが作製可能であることは、材料物性研究においても意義は大きい．X線回折のような測定は、本来ナノ構造体単体について行うことは極めて困難であるが、本研究のようにナノアレイを大面積に作ることによって、そのような物性測定法（他にも例えば、磁化測定、光電子分光測定、各種吸収スペクトル測定など）をナノ構造体に適用することも可能となる．このことは、ナノ材料の物性研究を大きく進歩させることが期待される．

6. おわりに

本稿で、現在我々が進めている様々な、酸化物ナノ構造の作製法について紹介した．直接的AFMリソグラフィとMo ナノマスク法により、様々な酸化物を数10 nm 級のサイズにまで微細加工ができることを示した．また、Mo リフトオフ法によりボトムアップ的に、酸化物ナノ構造を局所的に形成する手法を紹介した．

これらの手法の特徴をまとめた表をTable 1 に示す．分解能に関しては、直接的AFMリソまたはMo ナノマスク法が数10 nm の分解能を達成している．AFM-Mo リフトオフ法の場合は、現時点ではまだ150 nm 程度の分解能であるが、Mo 膜を加工する点については、Mo ナノマスク法と同一なので、やはり数10 nm 級の加工が理論的に可能である．NILを用いた場合、現時点で我々が到達した精度は100 nm 程度であるが、これは、モールドや使用するレジストにも依存している．NILを用いた、10 nm あるいはそれ以下のレジストの加工の報告例もすでにいくつか現れており^{27,28)}、精度に関しては更に向上できるであろう．AFMリソグラフィにおいては、カーボンナノチューブを探针として用いることにより、6 nm の加工も可能になっており²¹⁾、将来的には、いずれの手法を用いても、金属酸化物の10 nm 級の超微細加工も可能になると考えられる．

Mo リフトオフ法は、多層膜を初めとして、加工対象の選択性が広いのが利点である．また、NILを用いることによって、大面積加工も可能になる．またナノインプリント用

Fig. 8 Mo lift-off process flow with NIL.

Fig. 9 SEM images of the FMO patterns fabricated by Mo lift-off with NIL technique. The dot size is 120 nm.

Table 1 Comparison between the four methods we introduced in this paper

	Direct AFM	Mo nano-mask	Mo lift-off with AFM	Mo lift-off with NIL
Expected resolution	~10 nm	~10 nm	~10 nm	~10 nm
Target object	groove, hole	groove, hole	line, dot	line, dot, groove, hole
Selectivity of Oxides	Poor	High	Any oxides	Any oxides
Multi-layered Film	Difficult	Possible (thin layer)	Possible	Possible
Large scale fabrication	Impossible	Impossible	Impossible	Possible
Positioning	<50 nm	<50 nm	<50 nm	~1 μm

モールドの選択により，凸パターンも凹パターンも作製できるのが強みである．また，前述したように，NIL を用いることにより同一のナノ構造体を大量に基板に形成することができるため，X 線回折や磁性や吸収分光などの手順を用いて，ナノ構造体の物性を調べることができる．

一方，AFM リソグラフィをベースとした加工法は，パターンの位置あわせに優れている．AFM 測定によって得られたパターンを見ながら，リソグラフィの位置決めを行うので，50 nm 以下の精度で配線の位置決めを行うことも容易である．NIL を用いた場合は，形状が作製したモールドに限定されてしまうが，AFM はパターンを自由に作製することができるため，様々な形状のナノデバイスを一品創作的に作製し，外部の電極と自由自在に接続するなどの，研究開発現場レベルでのナノ加工において力を発揮すると考えられる．

これらの手法を効果的に使い分けることにより，多様な光・電界-磁気機能を高温で実現する，高密度大面積な酸化物ナノスピントロニクスデバイスが実現することが期待される．

謝辞

本研究は科学技術振興機構のCREST研究「医療に向けた自己組織化等の分子配列制御による機能性材料・システムの創製」の一環として行われた．また本研究推進にあたり，大阪大学産業科学研究所の金井真樹博士，佐藤一成博士から幾多の御協力を得ました．ここに謝意を表します．

〔文 献〕

- 1) A. Gupta and J. Z. Sun: *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1999) 24.
- 2) Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, M. Kawasaki and Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 022509.
- 3) Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, Y. Ogawa, M. Kawasaki and Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 042509.
- 4) T. Arnal, M. Bibes, A. V. Khvalkovskii, A. Aassime, Ph. Lecoeur, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, A. K. Zvezdin and K. A. Zvezdin: *J. Mag. Mag. Mat.*, **300** (2006) e274.
- 5) O. Céspedes, S. M. Watts, J. M. D. Coey, K. Dörr and M. Ziese: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 083102.
- 6) Y. Du, S. Atha, R. Hull, J. F. Groves, I. Lyubintsky and D. R. Baer: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5213.
- 7) M. Hirooka, Y. Yanagisawa, T. Kanki, H. Tanaka and T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 163113.
- 8) L. Pellegrino, Y. Yanagisawa, M. Ishikawa, T. Matsumoto, H. Tanaka and T. Kawai: *Adv. Materials*, **18** (2006) 3099.
- 9) I. Pallecchi, L. Pellegrino, E. Bellingeri, A. S. Siri and D. Marré: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 4435.
- 10) C. W. Schneider, S. Thiel, G. Hammerl, C. Richter and J. Manhart: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 122101.
- 11) Suresh Donthu, Zixiao Pan, Benjamin Myers, Gajendra Shekawat, Nianqiang Wu and Vinayak Dravid: *Nano Lett.*, **5** (2005) 1710.
- 12) Yayoi Takamura, Rajesh V. Chopdekar, Andreas Scholl, Andrew Doran, J. Alexander Liddle, Bruce Harteneck and Yuri Suzuki: *Nano Letters*, **6** (2006) 1287.
- 13) Shu Shimada, Shingo Hirano and Makoto Kuwabara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 6721.
- 14) Yu Lu, X. W. Li, G. Q. Gong and Gang Xiao: *Phys. Rev. B*, **54** (1996) R8357.
- 15) M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître and A. Fert: *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 233.
- 16) X. W. Li, A. Gupta, Gang Xiao, W. Qian and V. P. Dravid: *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3282.
- 17) E. S. Snow and P. M. Campbell: *Science*, **270** (1995) 1639.
- 18) Kazuhiko Matsumoto, Yoshitaka Gotoh, Tatsuro Maeda, John A. Dagata and James S. Harris: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 477.
- 19) E. S. Snow, D. Park and P. M. Campbell: *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 269.
- 20) Yuichi Matsuzaki, Akira Yamada and Makoto Konagai: *Journal of Crystal Growth*, **209** (2000) 509.
- 21) Yoshitaka Gotoh, Kazuhiko Matsumoto and Tatsuro Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 2578.
- 22) W. Li, T. Kanki, H. Tohyama, J. Zhang, H. Tanaka, A. Takagi, T. Matsumoto and T. Kawai: *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 7091.
- 23) Yoshihiko Yanagisawa, Hidekazu Tanaka, Tomoji Kawai, Luca Pellegrino: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 253121.
- 24) Marco Rolandi, Calvin F. Quate and Hongjie Dai: *Adv. Materials*, **14** (2002) 191.
- 25) Mizue Ishikawa, Hidekazu Tanaka and Tomoji Kawai: *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 222504.
- 26) Naoki Suzuki, Hidekazu Tanaka and Tomoji Kawai: *Adv. Materials*, *in press*.
- 27) Michael D. Austin, Haixiong Ge, Wei Wu, Mingtao Li, Zhaoning Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon and Stephen Y. Chou: *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 5299.
- 28) Michael D. Austin, Wei Zhang, Haixiong Ge, D. Wasserman, S. A. Lyon and Stephen Y. Chou: *Nanotechnology*, **16** (2005) 1058.