エチレングリコール水混合溶液中で Al-Nd 合金薄膜上に
形成した陽極酸化膜の電気的特性

水谷文一*, 竹内佐千江**, 鷹羽 寛**, 宇恵 誠*, 杉山 淑***

*三菱化学(株) 科学技術研究センター (〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央 8-3-1)
**三菱化学(株) 科学技術研究センター (〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000)
***シーエーシーズ(株) 横浜分析センター (〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000)

The Electrical Properties of Anodic Oxide Films Formed on Al-Nd Alloy Thin Films in
Mixed Solutions of Ethylene Glycol and Water

Fumikazu MIZUTANI*, Sachie TAKEUCHI**, Hiroshi TAKAHA**,
Makoto UE* and Kiyoshi SUGIYAMA***

*MCC-Group Science & Technology Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation (8-3-1, Chuo, Ami-cho, Inashiki-gun, Ibaraki 300-0332)
**MCC-Group Science & Technology Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation (1000, Kamoshida, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227-8502)
***Yokohama Laboratory, Center for Analytical Chemistry and Science, Inc. (1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227-8502)

In mixed solutions of ethylene glycol and water, Al-Nd alloy films were anodized at 1 mA cm⁻² up to 100 V. Al-10 wt.%Nd and Al-3 wt.%Nd sputtered films were used as substrates, and electrolytes containing various kinds of solute were used. After annealing at 300°C, FT-IR spectrum and dielectric strength were measured for each sample. By anodizing in the electrolytes, the species originating from the ethylene glycol are incorporated into the oxide films, as well as the anions of the solute. As a consequence of the incorporation, the electrical properties of the anodic films are varied. Whereas various kinds of electrolyte were used for two kinds of Al-Nd substrates, FTIR peak position associated with Al-O stretching vibration and the dielectric strength had a certain relationship. Therefore, it is considered that the insulating property mainly depends on the microstructure of the oxide films, and that the influence of a change in the oxide film composition is very small.

Key Words: Anodization, Aluminum Alloy, Electrical Property, FTIR, Flat Panel Display

1. 緒 言

最近では、平面テレビやパソコンの液晶モニタには、LCD(液晶ディスプレイ)が急速に普及しつつあり、大型・高精細化が進んできている。液晶ディスプレイの配線材料は、初期には Ta や Cr などの高融点金属であったが、大型・高精細化により、配線抵抗を下げる必要が生じてきたため、現在は Al ないしは Al 合金配線が主流となっている。

Al を配線材料として用いる際の最大の問題は、LCD 製造工程で配線が加熱されると、配線上にヒロックと呼ばれる突起物が発生し素子破壊や断線を引き起こすことである。このため、Al を合金にしたり、保護膜をつけたりして、耐熱性を向上させている。この保護膜には、非常に均一な膜厚での製膜が要求されるため、ナノメートルレベルでの膜厚制御と、ピンホールのない製膜が可能な、陽極酸化法が実用化された^{1),2)}。広く用いられているアモルファス TFT(薄膜トランジスタ)–LCD では、この陽極酸化膜は、絶縁膜を兼ねている³⁾。このとき、基板および化成液の種類によって、得られ

る酸化物皮膜の耐熱性および電気的特性が大きく変わる^{4)~6)}ので、適切な基板および化成液の選択が重要である。

基板材料としては、初期には半導体集積回路で蓄積した知見から、Al-Si-Cu 合金が検討されたが、いずれも、皮膜内部の不均一構造により、良好な結果は得られていない^{4),7),8)}。これに対し、耐熱性の高さから近年広く普及してきた Al-10 wt.%Nd(=Al-2 at.%Nd)⁹⁾は、化成液の組成や陽極酸化条件を適切に選べば、高性能な酸化物皮膜の形成が可能である^{5),6),10)~12)}。

本稿では、Al-Nd 合金上にエチレングリコール水混合溶液中で陽極酸化膜を形成した配線について、化成液の種類が加熱後の絶縁特性に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

Al-10 wt.%Nd 合金薄膜を、無アルカリガラス基板(コーニング, # 7059)上に、スパッタ装置(ULVAC, MLX-3000)を用いて形成した。スパッタの際、基板は 100°C に加熱した。

Table 1 Electrolytes used.

Electrolyte composition				σ /mS cm ⁻¹	pH
Solute	Solute /wt. %	Water /wt. %	EG /wt. %		
Ammonium malonate	1	10	89	0.98	7.4
Ammonium succinate	1	10	89	0.98	7.5
Ammonium glutarate	1	10	89	0.9	7.5
Ammonium adipate	1	10	89	0.85	7.6
Ammonium suberate	1	10	89	0.74	7.5
Ammonium azelate	1	10	89	0.68	7.3
Ammonium sebacate	1	10	89	0.65	7.4
Ammonium maleate * ¹	1	10	89	0.79	7.6
Ammonium benzoate	1	10	89	0.6	6.9
Ammonium γ -resorcylate	1	10	89	0.51	5.4
Ammonium salicylate	1	10	89	0.58	5.6
Ammonium tartrate	1	10	89	0.78	7
Ammonium malate	1	10	89	0.86	7
Diammonium hydrogencitrate	1	10	89	0.61	6.2
Ammonium lactate * ²	1	10	89	0.62	6.2
Ammonium aspartate	1	10	89	0.51	9.3
Ammonium glutamate	1	10	89	0.47	9.2
Ammonium pentaborate	1	10	89	0.4	5.7
Ammonium dihydrogenphosphate	1	10	89	0.72	8.4
Ammonium tungstate	1	10	89	0.11	6.3
Ammonium molybdate	1	10	89	0.52	7.2
Ammonium malonate	1	50	49	4.35	6.8
Ammonium succinate	1	50	49	4	6.7
Ammonium glutarate	1	50	49	3.52	6.3
Ammonium adipate	1	50	49	3.32	7.2
Ammonium suberate	1	50	49	2.7	6.3
Ammonium azelate	1	50	49	2.61	6.6
Ammonium sebacate	1	50	49	2.54	6.9
Ammonium maleate * ¹	1	50	49	3.1	6.5
Ammonium phthalate * ³	1	50	49	2.07	5.5
Ammonium benzoate	1	50	49	1.87	5.3
Ammonium γ -resorcylate	1	50	49	2.1	6.8
Ammonium salicylate	1	50	49	2.07	5.3
Ammonium tartrate	1	50	49	3.3	6.7
Ammonium malate	1	50	49	3.6	6.2
Diammonium hydrogencitrate	1	50	49	2.56	5.6
Ammonium lactate * ²	1	50	49	2.33	5.3
Ammonium aspartate	1	50	49	2.04	9.2
Ammonium pentaborate	1	50	49	1.47	6.8
Ammonium tungstate	1	50	49	0.54	5.3
Ammonium molybdate	1	50	49	1.95	5.9
Ammonium dihydrogenphosphate	1	50	49	3.45	8.1

* 1, Maleic acid/NH₃=2/1.5 * 2, Lactic acid/NH₃=1/0.7 * 3, Phthalic acid/NH₃=2/1.5

All of the other acid-base balances of the electrolytes are equivalent.

EG, Ethylene glycol. σ , Electrolytic conductivity.

到達真空度は 2.0×10^{-5} Pa 以下であった。なお、Nd 含有量の影響も検討するため、同様の方法により、Al-3 wt.%Nd 基板も作製した。重量変化から推算した膜厚はともに約 400 nm である。次に、得られた Al 合金薄膜を直流電源(Keithley, 2400 型ソースメータ)を用いて陽極酸化し、酸化物皮膜を形成した。最初に 1 mA cm^{-2} の定電流で 100 V まで陽極酸化を行い、引き続き 100 V で 2 時間の定電圧陽極酸化を行った。 1 mA cm^{-2} の定電流陽極酸化には数分間かかっており、十分に平滑な膜ができていると思われるが、より均一な膜厚にするために、定電圧陽極酸化を行った。このときに使用した化成液をまとめて表 1 に示す。陽極酸化して得られたサンプルは、直ちにイオン交換水で洗浄し、付着した化成液を除去した。さらに、窒素ガス雰囲気中 300°C で 1 時間の

熱処理を行った。なお、熱処理を行ったのは、実際に LCD を製造する場合には配線保護膜の形成後に CVD などの加熱工程が含まれることがほとんどであるためである。

得られたサンプルについて FT-IR と電子特性(静電容量、耐電圧)の測定を行った。FT-IR(Nicolet, Magna-IR 560)は、試料室に窒素気流を 20 分流した後、高感度反射法によって測定した。電子特性の測定には、対向電極として $1 \text{ mm}\phi$ の Al 電極を取り付けた MIM(Metal-Insulator-Metal)素子を用いた。静電容量は、真空容器中、1 kHz で測定した。また、耐電圧は、基板をグラウンド、取り付けた対向電極を作用電極として、0 V から 1 V 刻みで電圧を印可し、0.1 A 以上の電流が流れた電圧を絶縁破壊電圧として、正方向、負方向それぞれ 10 点ずつを平均して求めた。なお、膜厚の測

定には、分光反射率測定法とカーブフィット法を組み合わせた非接触光学式薄膜測定装置 F 20(FILMETRICS 社製)を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 酸化物皮膜の組成

図 1～図 3 にそれぞれ、Al-10 wt.%Nd 上に含水量 10 wt.%の化成液中、Al-3 wt.%Nd 上に含水量 50 wt.%の化成液中、および Al-10 wt.%Nd 上に含水量 50 wt.%の化成液中で形成した酸化物皮膜の FT-IR スペクトルを示す。すべて

の酸化物皮膜に 940～960 cm⁻¹ 付近に Al-O 伸縮振動に由来する大きなピークが観察された。

含水量 10 wt.%の化成液中で陽極酸化した場合、1440～1480 cm⁻¹ および 1570～1590 cm⁻¹ 付近にそれぞれ CO₂⁻ 対称、および非対称伸縮振動に起因すると見られるブロードなピークが観察された。一方、これらのピークは、含水量 50 wt.%の化成液中で陽極酸化した皮膜では、一部の化成液を除いてほとんど観察されていない。溶質アニオンが皮膜中に取り込まれることはよく知られており¹³⁻¹⁵⁾、その取り込み量は、一般的に、化成液の含水量が少ないほど多くな

Fig. 1 FTIR spectra of the anodic films formed on Al-10 wt.%Nd alloy in ethylene glycol solution containing 10 wt.% water and various ammonium salt.
Anions in the electrolytes are shown in the figures (λ, wavenumber).

Fig. 2 FTIR spectra of the anodic films formed on Al-3 wt.%Nd alloy in ethylene glycol solution containing 50 wt.% water and various ammonium salt.
Anions in the electrolytes are shown in the figures
(κ , wavenumber).

と考えられる⁵⁾ため、このピークは、溶質のカルボキシル基由来と思われる。ただし、化成液の含水量が 50 wt.% であっても、酒石酸などの皮膜に取り込まれやすい溶質の場合には、これらのピークが観察されている。一方、この CO_2^- 対称、非対称伸縮振動に起因すると見られるピークは、溶質がカルボキシル基を含まない無機酸塩であっても、化成液の含水量が 10 wt.% の場合は、はっきりと観察されており、このときのカルボキシル基は溶媒であるエチレングリコールに由来すると考えられる。タングステン酸のエチレングリコール溶液中での陽極酸化について、化成液/皮膜の界面付近でエチレングリコールの酸化が起きているとの推論が報

告されているが¹⁶⁾、エチレングリコール-水混合溶液中での陽極酸化の場合においても、わずかではあるが溶媒由来の成分も取り込まれるものと思われる。

スベリン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸を含む化成液中で陽極酸化して形成した皮膜の場合は、化成液の含水量が 10 wt.% では、 $2850\sim 2860\text{ cm}^{-1}$ および $2920\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ 付近にそれぞれ CH_2 対称、および非対称伸縮振動に起因するピークが観察されたが、化成液の含水量が 50 wt.% の時にはほとんど観察されなかった。このピークは、セバシン酸、アゼライン酸、スベリン酸と分子量の大きいもの程、大きいことから、溶質中のアニオンの取り込み量に対応しているも

Fig. 3 FTIR spectra of the anodic films formed on Al-10 wt.% Nd alloy in ethylene glycol solution containing 50 wt.% water and various ammonium salt. Anions in the electrolytes are shown in the figures (κ , wavenumber).

のと思われる。さらに、無機酸を含む化成液の場合には、一部 CO_2^- 対称、非対称伸縮振動と重なって明瞭でないものもあるが、それぞれ五ホウ酸およびリン酸を含む化成液中で陽極酸化して形成した皮膜に、B-O-B 伸縮振動(1400 cm^{-1}) および P=O 伸縮振動($1150\sim 1180\text{ cm}^{-1}$) に起因すると考えられるピークが観察されている。

このように、FT-IR の結果から、エチレングリコール-水混合溶媒中で陽極酸化した場合には、皮膜中に溶質アニオンに由来する成分が取り込まれると同時に、溶媒であるエチレングリコールの酸化に起因するカルボキシル基も取り込まれており、化成液の種類に応じて、微妙に異なった組成となっていることがわかる。

3. 2 酸化物皮膜の微細構造と電気的特性

得られたサンプルの膜厚、比誘電率、Al-O 伸縮振動に由来するピーク位置、および耐電圧をまとめて表 2 および表 3 に示す。これらの表に示した酸化物皮膜は、すべて非接触光学式薄膜測定装置を用いたカーブフィッティングによる膜厚測定ができていますので、均質性は高い。したがって、部分的な結晶化は起こっておらず、すべてアモルファス Al_2O_3 であると考えられる。

微細構造が特徴的に現れるのは、FT-IR 測定における Al-O 伸縮振動に由来するピークの位置であるが、このピークが高波数なら Al-O 結合が強いということになる。図 4 に Al-O 伸縮振動ピークの位置と比誘電率の関係を示す。全体的には、Al-O 伸縮振動ピークが高波数のもののほど比誘電率が高くなっている。また、化成液の含水量が同じ場合には、基板の Nd 含有量の多いものの方が、比誘電率が高い傾向が見ら

Table 2 Properties of the oxide films anodized at 1 mA cm^{-1} to 100 V in the electrolytes containing 10 wt.% H_2O .

Solute	C_{Nd} /wt. %	t_{cc} /s	d /nm	ϵ_r	κ_{Al-O} / cm^{-1}	$E_{ds}/\text{MV cm}^{-1}$	
Ammonium malonate	10	225	141.2	9.9	947.1	-7.3	6.9
Ammonium succinate	10	202	142.2	9.7	949.2	-8.2	7.8
Ammonium glutarate	10	204	148.7	10.2	950.8	-7.9	7.4
Ammonium adipate	10	206	148.8	10.7	952.1	-6.8	6.4
Ammonium suberate	10	207	152.8	10.3	954	-7.4	7
Ammonium azelate	10	206	150.3	10.5	954.3	-6.5	6.6
Ammonium sebacate	10	205	157.7	10.9	955.4	-7.2	6.7
Ammonium maleate	10	190	135.2	9.4	937	-6.5	6.5
Ammonium benzoate	10	213	141.9	10	954.4	-6.3	6
Ammonium γ -resorcyate	10	214	156.9	9.9	952.1	-7.7	7.1
Ammonium salicylate	10	226	142	10	954.4	-8.4	7.3
Ammonium tartrate	10	205	136.3	9.6	948.9	-8	7.5
Ammonium malate	10	217	136.2	9.2	949.8	-8.9	7.6
Diammonium hydrogencitrate	10	208	134.7	9.6	950	-8.2	7.8
Ammonium lactate	10	239	140.6	10	955.2	-7.9	7
Ammonium aspartate	10	208	142.1	10	953.6	-8	7.1
Ammonium glutamate	10	207	141.8	9.9	953.1	-8.6	7.5
Ammonium pentaborate	10	203	136.8	9.7	954	-6.5	6.8
Ammonium tungstate	10	209	143.2	10.2	956.4	-7	6.8
Ammonium molybdate	10	120	140.4	10	955.2	-6.9	5.9
Ammonium dihydrogenphosphate	10	169	134.7	9.2	936.9	-7.6	7.4

C_{Nd} , Nd content in the Al-Nd alloy substrate used.
 t_{cc} , Time required for constant current anodizing.
 d , Thickness of the films. ϵ_r , Relative permittivity.
 κ_{Al-O} , FTIR peak position associated with Al-O stretching vibration.
 E_{ds} , Dielectric strengths. (GND : Al-Nd substrate)

Table 3 Properties of the oxide films anodized at 1 mA cm⁻¹ to 100 V in the electrolytes containing 50 wt.% H₂O.

Solute	<i>C_{Nd}</i> /wt. %	<i>t_{cc}</i> /s	<i>d</i> /nm	<i>ε_r</i>	<i>κ_{Al-O}</i> /cm ⁻¹	<i>E_{ds}</i> / MV cm ⁻¹
Ammonium malonate	3	307	149.5	10.5	961.6	-5.3 4.7
Ammonium succinate	3	217	145	10.1	961.1	-6.8 6.5
Ammonium glutarate	3	221	148.4	10.3	962.3	-7.2 6.7
Ammonium adipate	3	220	147.9	10.4	963.3	-7.5 6.5
Ammonium suberate	3	219	146	10.2	963.5	-7.3 6.7
Ammonium azelate	3	218	148.2	10.4	963.6	-7.1 6.1
Ammonium sebacate	3	185	148	10.6	963.4	-5.3 3.7
Ammonium maleate	3	255	142.1	10.1	960.4	-7.4 6.5
Ammonium phthalate	3	236	143.2	10.2	962	-5.9 6
Ammonium benzoate	3	218	147	10.2	963.1	-6.1 5.8
Ammonium γ-resorcylate	3	274	144.6	10.3	963	-1.6 2.5
Ammonium salicylate	3	250	147.4	10.6	962.9	-6.3 5.9
Ammonium tartrate	3	259	140.1	10.1	958.1	-7.3 6.4
Ammonium malate	3	258	143.1	10.2	959.4	-6.7 6.3
Diammonium hydrogencitrate	3	263	143.8	10.2	960.2	-7.2 6.3
Ammonium lactate	3	286	143.9	10.2	963	-5.2 4.8
Ammonium aspartate	3	224	150.4	10.5	963.4	-6.9 6.5
Ammonium pentaborate	3	211	145	10.1	960.5	-7.2 7
Ammonium tungstate	3	269	142.2	10.1	963.1	-5.1 4.9
Ammonium molybdate	3	217	143.8	10.2	962.2	-6.6 6.4
Ammonium dihydrogenphosphate	3	194	142.8	9.8	952	-7 7.2
Ammonium succinate	10	220	151.3	10.5	959.8	-8.1 7
Ammonium glutarate	10	222	155	10.7	961	-7.7 6.8
Ammonium adipate	10	222	153	10.6	961	-6.8 6.7
Ammonium suberate	10	220	152.9	10.7	961.1	-7 6.6
Ammonium azelate	10	218	151.8	10.6	961.2	-6.8 6.2
Ammonium sebacate	10	208	154.3	10.6	961.1	-6.6 6.6
Ammonium salicylate	10	253	146.5	10.4	960.9	-6.7 6.6
Ammonium tartrate	10	264	145.8	10.3	957	-6.4 6.1

C_{Nd}, Nd content in the Al-Nd alloy substrate used.
t_{cc}, Time required for constant current anodizing.
d, Thickness of the films. *ε_r*, Relative permittivity.
κ_{Al-O}, FTIR peak position associated with Al-O stretching vibration.
E_{ds}, Dielectric strengths. (GND : Al-Nd substrate)

Fig. 4 Relationship between relative permittivity (*ε_r*) and FTIR peak position associated with Al-O stretching vibration (*κ_{Al-O}*).
● Substrate : Al-10 wt.%Nd, H₂O content in the electrolyte : 10 wt.%.
◆ Substrate : Al-10 wt.%Nd, H₂O content in the electrolyte : 50 wt.%.
◇ Substrate : Al-3 wt.%Nd, H₂O content in the electrolyte : 50 wt.%.

れている。なお、Al-Nd 合金の陽極酸化については、Nd 濃度が高い場合には皮膜の表面に Nd 濃縮層が見られることが報告されているが¹⁷⁾、10 wt.%Nd 以下では Nd は酸化物皮膜中にほぼ均一に分布していると考えられる⁶⁾。

また、Al-O 伸縮振動ピークの位置と酸化物皮膜の耐電圧の関係を図 5 に示す。耐電圧は、比誘電率とは逆に、Al-O 伸縮振動ピークが低波数のものほど高く、正逆バイアスいずれも 950 cm⁻¹ 付近で最大であった。耐電圧の最大値は約 8 MV cm⁻¹ であるが、陽極酸化と同じ方向の正バイアス(−方向)の方が、逆バイアス(+方向)よりやや高く、これまで水分量や電流密度を変えて実験した結果^{5),6)}と一致した。一般的には、Al-O 結合が強いほど、耐電圧も強くなると考えられるが、逆の結果になったのは、陽極酸化後の熱処理によって、Al-O 結合は強固になるが、酸化物皮膜全体としては、逆に欠陥あるいは歪みを生じるためと推定される。欠陥あるいは歪みの発生を補う効果が最大となるところが、Al-O ピーク位置で 950 cm⁻¹ 付近であると思われる。耐電圧に関しては、比誘電率で見られた Nd 含有量の影響は見られなかった。

図 5 中にプロットした酸化物皮膜にはさまざまな化成液成分が取り込まれているが、全体としてみると、耐電圧と酸化

Fig. 5 Relationship between dielectric strength (E_{ds}) and FTIR peak position associated with Al-O stretching vibration (κ_{Al-O}).

- Substrate : Al-10 wt.%Nd, H_2O content in the electrolyte : 10 wt.%.
- ◆ Substrate : Al-10 wt.%Nd, H_2O content in the electrolyte : 50 wt.%.
- ◇ Substrate : Al-3 wt.%Nd, H_2O content in the electrolyte : 50 wt.%.

物皮膜の微細構造の指標である Al-O 伸縮振動ピークの位置との間には一定の相関が認められる。また、比誘電率の場合と違って、耐電圧は Nd 濃度の影響を受けにくいので、酸化物皮膜の組成の変化が耐電圧に及ぼす影響は微細構造の変化の影響よりもかなり小さいと考えられる。

4. 結 言

電子工業で用いられる Al-Nd 合金配線にエチレングリコール-水混合溶液中で形成した酸化物皮膜の電気的特性について検討した。エチレングリコール-水混合溶液中で陽極酸化すると、得られた酸化物皮膜中には、化成液中の溶質および溶媒由来の成分が微量取り込まれ、電気的特性が変化する。このとき、電気的特性は、主として酸化物皮膜の微細構造、すなわち化成液成分の皮膜内の分布によって決まり、取り込まれた化成液成分の種類の影響は少ない。

(Received July 18, 2002 ; Accepted November 27, 2002)

文 献

- 1) 水谷文一, 宇恵 誠 ; 表面技術, 52, 86 (2001)
- 2) 水谷文一, 宇恵 誠 ; 表面科学, 22, 376 (2001)
- 3) 荒井俊明 ; 表面技術, 50, 10 (1999)
- 4) F. Mizutani, S. Takeuchi, T. Nishiwaki, N. Sato, and M. Ue ; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 500, p. 113 (Materials Research Society, 1998)
- 5) M. Ue, F. Mizutani, H. Takaha, S. Takeuchi, K. Sugiyama, T. Nishiwaki, and N. Sato ; *Electrochim. Acta.*, 47, 217 (2001)
- 6) F. Mizutani, S. Takeuchi, H. Takaha, M. Ue, K. Sugiyama, T. Nishiwaki, Y. Yoshida, and N. Sato ; *J. Electrochem. Soc.*, 148, (10), B 419 (2001)
- 7) R.-L. Chiu, P.-H. Chang, and C.-H. Tung ; *J. Electrochem. Soc.*, 142, (2), 525 (1995)
- 8) R.-L. Chiu, P.-H. Chang, and C.-H. Tung ; *J. Electrochem. Soc.*, 143, (3), 984 (1996)
- 9) T. Onishi, E. Iwamura, and K. Takagi ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, (4), 2339 (1997)
- 10) T. Arai, Y. Hiromasu, and S. Tsuji ; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 424, p. 37 (Materials Research Society, 1997)
- 11) T. Arai, and H. Iiyori ; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 500, p. 119 (Materials Research Society, 1998)
- 12) T. Arai, and H. Iiyori ; *Thin Solid Films*, 318, (1/2), 257 (1998)
- 13) H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, and X. Zhou ; *Trans. IMF*, 75, (1), 18 (1997)
- 14) 幅崎浩樹, 清水健一, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood ; 表面技術, 49, 854 (1998)
- 15) 幅崎浩樹, 清水健一, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood ; 表面科学, 19, 772 (1998)
- 16) J. R. Morlidge, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood ; *Thin Solid Films*, 258, 341 (1995)
- 17) A. E. Herrera-Erazo, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, and G. E. Thompson ; *Corrosion Science*, 42, 1823 (2000)