광촉매 TiO2 층의 비접촉식 공정을 통한 저온 실리콘 산화박막 성장

고천광・이원규†

강원대학교 화학공학과 (2008년 2월 1일 접수, 2008년 3월 6일 채택)

Low Temperature Growth of Silicon Oxide Thin Film by In-direct Contacting Process with Photocatalytic TiO₂ Layer on Fused Silica

Cheon Kwang Ko and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University Kangwon 200-701, Korea (Received February 1, 2008; accepted March 6, 2008)

자외선 조사에 따른 광촉매 TiO₂의 표면에서 발생하는 활성산소종의 기상확산을 이용하여 실리콘기판 위에 산화박막을 성장시켰다. 자외선의 세기, 기판의 온도와 반응기 내의 산소 압력을 공정변수로 한 결과, 일정두께의 실리콘산화박막의 성장이 자외선의 세기가 증가할수록 빨랐으며, 자외선램프의 세기를 60 W BLB 램프에서 1 kW 고압수은 랩프로 변경할 경우 성장속도가 8배 정도 빨라졌다. 반응기 내의 압력이 증가할수록 실리콘 산화박막의 성장속도는 느렸다. 대부분 산화박막의 성장은 20 Å에서 포화되었으며, 자외선의 세기가 증가할수록 포화상태까지 도달시간이 빨라졌다. 성장된 산화박막을 열처리를 통하여 전형적인 열산화막의 물성에 도달할 수 있었다. 광활성 산소종의 기상확산은 실리콘 산화박막의 저온 형성에 대한 광촉매 활용이라는 새로운 산화공정 방법으로 사용이 가능함을 확인할 수 있었다.

The possibility of silicon oxidation through the aerial-diffusion of active oxygen species has been evaluated. The species originate from the surface of TiO_2 exposed by UV. Among process parameters such as UV intensity, substrate temperature and chamber pressure with oxygen, UV intensity was a major parameter to the influence on the oxide growth rate. When 1 kW high pressure Hg lamp was used as a UV source, the growth rate of silicon oxide was 8 times as faster as that of a 60 W BLB lamp. However, as the chamber pressure increased, the growth rate was declined due to the suppression of aerial diffusion of active oxygen species. According to the results, it could be confirmed that the aerial-diffusion of active oxygen species from UV-irradiated photocatalytic surface can be applied to a new method for preparing an ultra-thin silicon oxide at the range of relatively low temperature.

Keywords: silicon oxidation, aerial-diffusion, active oxygen species, photo catalytic TiO2

1. 서 론

Self-cleaning, 탈취, 방오, 자가소독, 친수성 등 TiO₂의 광촉매 기능은 자외선 조사를 통하여 발현되며, 이들 특성은 ·OH, O₂', H₂O₂ 그리고 ¹O₂와 같은 활성산소종 등의 발생에 기인한다. 지금까지 이들 활성산소종 들은 TiO₂ 표면에서 발생되며 표면 확산을 통하여 흡착된 유기 또는 무기물과의 반응이 일어나는 것으로 알려졌다[1-5]. 따라서 반응재료의 광촉매 표면에의 부착이 없이는 광촉매에 의한 산화반응이 일어나지 않는 것으로 알려졌다[6]. 그러나 최근 들어 TiO₂의 표면 반응만이 아닌 활성산소종의 표면탈착 및 확산에 의한 반응 결과가 보고되어, 광촉매 반응이 2차원적 표면반응과 아닌 3차원적 확산에 의한 반응이 가능하다는 것이확인되었다[7-10].

TiO₂에 의한 methylene blue 표백[7]은 TiO₂ 박막이 형성되어진 파이

택스 유리에 자외광을 조사하면 일정간격으로 떨어진 다른 기판 위의 methylene blue가 표백된다. 이와 같은 현상은 TiO₂가 없는 상태에서 자외선을 조사 했을 때는 나타나지 않았다. 따라서 methylene blue를 표백시키는 것은 TiO₂ 표면에서의 활성산소종의 기상확산이 중요한 원인이라는 것이 증명되었다. 또한 TiO₂ 입자로부터의 OH 라디칼의 확산과 광촉매 반응은 TiO₂ 입자에 자외선을 조사하면 TiO₂ 입자가 함유되어진 PVC의 광분해가 일어나게 된다[8]. 이때 PVC의 광분해는 TiO₂와의 직접적인 접촉이 없이도 일정거리에 존재하는 PVC가 분해되는 것이 관찰되었다. 이런 현상이 일어나려면 지금까지 알려진 광촉매의 표면 반응으로는 설명하기 어렵다. 따라서 표면에 생성된 OH 라디칼의 일부분이 기상으로 확산하여 일정거리 내(수십 μm)에 있는 PVC를 산화분해 시키기때문이라고 설명된다. TiO₂에 의한 SiC 표면처리[9]는 실온에서 박막으로부터 일정거리에 둔 SiC 및 다이아몬드에서 자외선을 TiO₂에 투과시키면 광분해가 일어나 CO₂가 발생되는 것이 확인되었다. 분해속도는 매우 낮았지만 광촉매와의 직접적인 접촉이 없어도 고체 재료의 산화분해

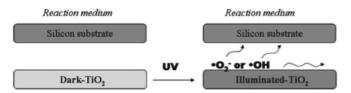


Figure 1. Schematic illustration of aerial-diffusion of active oxygen species from the UV-irradiated TiO₂ surface.

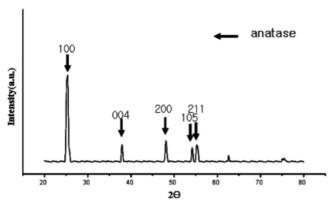


Figure 2. XRD patterns of TiO_2 thin films on the quartz plate annealed at 400 °C for 1 h.

가 일어나는 것은 TiO_2 표면에서의 활성산소종의 기상확산의 결과로 판단된다. TiO_2 의 remote photocatalytic lithography[10]는 유리기판에 초박막의 유기물을 형성한 후, TiO_2 박막 위에 일정거리를 띄워둔 다음 자외선을 조사하면 미세패턴을 유리기판 위에 형성할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이와 같은 결과는 광조사에 따른 활성산소종의 표면탈착 및 기상확산에 기인한다.

기존의 연구결과를 바탕으로 자외선이 조사된 TiO₂ 광촉매에서 발생되는 활성산소종의 기상확산에 따른 실리콘 기판의 산화박막 형성이 가능할 것으로 생각되며, 반도체 공정에서 요구하는 저온의 극초박막 실리콘 산화박막 형성은 광촉매의 활성산소종의 기상확산을 응용할 수 경우상당한 장점을 가질 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 광촉매 표면에서의 활성산소종의 기상확산과 실리콘 기판과의 반응으로 산화박막이 형성되는 것과 형성 특성에 대한 연구가 필요하다. 자외선 조사에 따른 반도체 광촉매 표면에서 형성되어진 활성산소종의 표면탈착, 공간 확산과 실리콘기판 산화에 대한 기본 개념은 Figure 1과 같다.

본 연구에서는 무기물인 실리콘의 산화현상을 자외선램프의 세기, 온도, 압력 등 여러 가지 공정변수를 통하여 표면의 실리콘 산화박막의 형성에 대하여 조사하였으며, 이들 박막의 물성에 대한 것을 자연산화막 및 열산화막과의 비교를 통하여 특성을 분석하였다. 결과적으로 실리콘 산화박막의 저온 형성에 대한 광촉매 활용이라는 새로운 산화공정 방법을 제시하였다.

2. 실 험

실험에 사용된 기판으로는 크기가 2×2 cm인 p형 실리콘 단결정 웨이퍼를 사용하였다. $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 를 1:1:2비의 혼합액에 30 min간 실리콘 웨이퍼를 담궈 표면에 원자나 분자 상태로 존재하는 중금속과 유기오염물을 제거한 후 탈이온수로 세척하였다. 표면에 존재하는 자연산 화막을 제거하기 위해 $HF:H_2O$ 를 1:50비로 희석된 HF용액으로 처리하였으며, 탈이온수를 이용하여 세척한 후 질소 가스를 불어 건조시켰다.

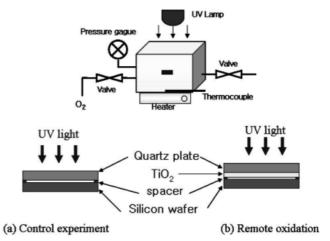


Figure 3. Schematic illustration of the experimental apparatus (a) control experiment and (b) the remote oxidation experiment.

광촉매 박막은 TiO₂졸(Nano Solution, NSP-1000)을 이용하여 석영판에 1500 rpm으로 1 min 동안 스핀 코팅하여 100 nm의 TiO₂ 박막을 준비하였다. 코팅된 TiO₂ 박막은 100 ℃에서 건조를 하였으며, 400 ℃에서 1 h 동안 열처리하여 TiO₂ 박막을 준비하였다. X-ray diffraction (XRD) 분석을 통하여 석영판 위에 준비된 TiO₂의 박막의 결정구조를 알아본 결과 Figure 2와 같이 아나타제상으로 나타냄을 확인할 수 있었다.

활성산소종의 기상확산에 의한 실리콘 산화박막 성장을 알아보기 위해 TiO2가 코팅된 석영판과 실리콘 기판을 Figure 3과 같이 장치하고 성장 특성을 비교하였다. 자외선램프, 기판의 온도와 반응기 내의 산소 압력 변화에 따라 실리콘 산화박막을 성장시켰다. 자외선 조사 시 TiO2의 표 면에서 발생되는 활성산소종의 기상확산에 의한 실리콘 산화박막의 성장 특성에 대해 알아보기 위해 시료가 반응기 내로 직접 조사되는 자외선에 의해 성장되는 실리콘 산화박막, 자외선이 조사된 TiO2의 표면에서 발생 되는 활성산소종의 기상확산에 의해 실리콘 산화박막 성장을 위한 대조 실험을 준비하였다. TiO2의 광활성에 영향을 주는 인자로는 자외선의 세 기, 기판의 온도 및 산소 압력의 공정조건을 도입하여 산화막을 성장시켰 다. 자외선의 세기는 램프의 종류를 60 W blacklight blue (BLB) 램프, 300 W 자외선램프, 1 kW 고압수은램프로 변화시킴으로 조절하였으며, 기판의 온도는 활성산소종의 기상확산 반응기 하부에 열을 가해 25 ℃, 200 ℃, 300 ℃로 하여 실리콘 산화박막을 성장시켰다. 활성산소종의 기 상확산법을 이용한 산화막 성장 실험 조건을 Table 1에 정리하였다. 형성 된 산화박막의 두께와 굴절률을 Spectroscopic ellipsometer (Nano View, SE MG1000-V)로 분석하였다. 성장된 산박막의 결합 구조는 Fourier transform infrared (FT-IR, ABB, FTLA 2000)에 의해 흡광도 의 변화로 확인하였다. 실리콘 웨이퍼 표면을 구성하고 있는 Si와 O의 결 합에너지를 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo VG, SIGMA PROBE)를 사용하였다. High resolution transmission electron microscope (HRTEM, JEM-2011, JEOL)을 사용하여 실리콘 표면에 성장된 산화박막을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성산소종의 확산에 의한 실리콘 산화박막의 성장특성

산소분위기의 반응기 압력을 1 atm으로 유지한 채로 실리콘기판 온도를 25 $^{\circ}$ C, 200 $^{\circ}$ C, 300 $^{\circ}$ C로 증가시켰을 때 사용한 자외선램프의 종류에 따라 나타나는 실리콘 산화박막의 성장두께를 Figure 4에 나타내었다. 자

238 고천광·이원규

Table 1. Typical Experimental Conditions for Silicon Oxidation

TiO ₂ thickness	100 nm		
UV lamp type	- 60 W BLB (Blacklight blue) lamp		
	- 300 W UV lamp		
	- 1 kW high pressure Hg lamp		
Pressure	$1 \sim 5$ atm		
Oxidation time	0~600 min		
Temperature	25 °C, 200 °C, 300 °C		
Distance from lamp	10 cm		

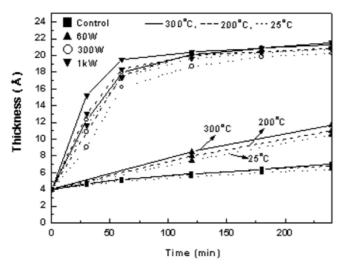


Figure 4. Effects of temperature and UV lamp type on the grown thickness of silicon oxide (temperature; (—): 300 $^{\circ}$ C, (---): 200 $^{\circ}$ C, (···): 25 $^{\circ}$ C).

외선램프의 세기와 기판의 온도에 따라 산화박막의 성장 속도가 증가하 는 현상을 보여준다. 그러나 광촉매가 실리콘 기판에 접하지 않은 경우는 거의 산화박막이 형성되지 않음을 보여주었다. Figure 5는 25 ℃에서 반 응기 내의 산소 압력이 1 atm. 3 atm. 5 atm으로 증가할수록 자외선램프 의 종류와 상관없이 산화박막의 성장이 둔화됨을 확인하였다. 여기서 기 판의 온도 증가에 따라 실리콘 산화박막의 성장속도가 증가함은 자외선 조사 시 TiO2 표면에서 발생되는 활성산소종의 기상확산을 촉진시키는 효과에 기인한 것으로 생각된다. 60 W BLB 램프를 이용하여 실리콘 산 화박막을 성장시킬 경우 20 Å까지 성장시키기 위해 10 h 이상 필요로 하게 됨을 외삽을 통하여 알 수 있었다. 300 W 자외선램프를 이용하여 기판의 온도와 반응기 내의 산소압력 조건을 변화시켜 실리콘 산화박막 의 성장결과는 60 W BLB 램프를 사용한 경우보다 성장속도가 8배나 증 가하였으며, 자외선램프의 세기 증가에 따라 TiO2 표면에서 광활성에 의 해 활성산소종의 발생이 증가하여 성장속도가 증가한 것으로 생각된다. 공정조건 변화에 의해 성장된 실리콘 산화박막은 최대 20 Å의 두께에서 성장이 포화됨을 확인하였다. 1 kW 고압수은램프를 이용한 실리콘 산화 박막의 성장은 20 Å 성장을 위한 최소 공정 조건으로 300 ℃의 기판 온도와 1 atm의 반응기 내의 산소압력에서 3 h 정도의 산화시간에 도달 하였다. 300 W 자외선램프와 1 kW 고압수은램프는 기판 온도와 반응기 내의 산소 압력 변화에 의한 실리콘 산화박막의 성장이 20 Å에서 포화 되는 성장특성을 보여 주었다. 실리콘 산화박막의 성장속도는 자외선 세 기와 기판의 온도 및 반응기 내의 산소 압력에 민감하였다. 일정두께(15 Å)의 실리콘 산화박막을 성장시키기 위한 시간은 자외선의 세기가

Table 2. Process Times Required to Grow a Silicon Oxide Layer of 15 Å at Various Process Conditions

UV lamp	Pressure (atm)	Temperature ($^{\circ}$ C)		
type		25 ℃	200 ℃	300 ℃
60 W BLB lamp	1 atm	417 min	374 min	355 min
	3 atm	443 min	392 min	366 min
	5 atm	455 min	403 min	379 min
300 W UV lamp	1 atm	55 min	49 min	44 min
	3 atm	124 min	73 min	47 min
	5 atm	169 min	81 min	56 min
1 kW high pressure Hg lamp	1 atm	47 min	40 min	28 min
	3 atm	53 min	45 min	30 min
	5 atm	59 min	49 min	39 min

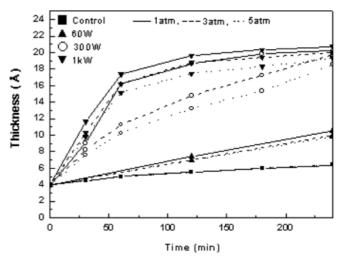


Figure 5. Effects of oxygen pressure and UV lamp type on the grown thickness of silicon oxide (pressure; (—): 5 atm, (---): 3 atm, (···): 1 atm).

증가할수록 감소하였다(Table 2). 광촉매 TiO₂가 접하지 않는 조건에서 의 측정된 두께의 변화는 자외선에 의한 실리콘 웨이퍼의 손상에 의해 실리콘 기판의 변형을 주어 엘립소미터로 두께 측정 시 오차가 발생한 것으로 사료된다. 본 실험의 결과에서 자외선이 조사된 TiO₂ 표면에서 발생되는 활성산소종의 기상확산으로 실리콘 웨이퍼는 산화시켜 산화박막을 형성함을 확인할 수 있었다.

3.2. 활성산소종의 기상확산에 의해 형성된 산화박막의 특성

Figure 6은 자외선의 세기, 기판의 온도와 반응기 내의 압력에 따라 성장된 산화박막의 굴절률 측정 결과이다. 굴절률은 1.457~1.459의 범위를 나타내고 있으며, 기판의 온도 증가에 따라 굴절률이 증가하며, 압력이 증가할수록 굴절률 값은 감소하는 경향을 보인다. 산화박막 내에 존재하는 산소 결핍이 온도 및 압력의 증가에 따라 점차 보완되는 것으로 생각된다.

일반적으로 실리콘 산화박막은 $1040\sim1080~{\rm cm^{-1}}$ 에서 Si-O의 stretching mode와 $445\sim450~{\rm cm^{-1}}$ 에서 Si-O의 rocking mode가 나타난다[11]. Si-O stretching mode $(800\sim1300~{\rm cm^{-1}})$ 의 모양은 ${\rm SiO_x}$ 에서 양론비와 Si-O bond strain에 민감한 영향을 끼친다. 이들 피크의 위치 및 세기는 시료의 두께 혹은 분자결합상태에 따라 달라진다. 특히 피크의 세기는 산

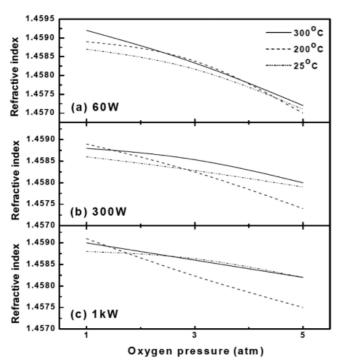


Figure 6. Refractive index of silicon oxide grown by the aerial-diffusion of active oxygen species as a function of temperature and pressure at several lamp of (a) 60 W, (b) 300 W, (c) 1 kW.

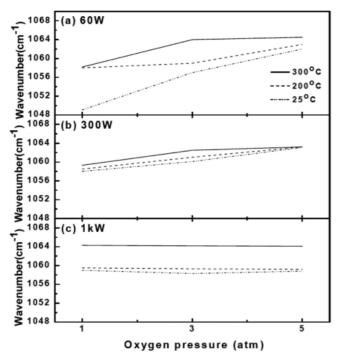


Figure 7. Peak position of Si-O stretching mode for silicon oxide as a function of temperature and pressure at several lamp of (a) 60 W, (b) 300 W, (c) 1 kW.

화층의 두께의 함수임이 이미 알려져 있으며, 박막의 조성 및 결합형태, 불순물 유무 그리고 결합의 결함 등의 요인에 의해 따라 피크의 위치가 변하게 된다[12]. 실리콘 웨이퍼 위에 형성된 산화막이 20 Å의 두께를 갖게 되도록 10 h 동안 60 W BLB 램프를 이용하여 성장시켰으며, 300

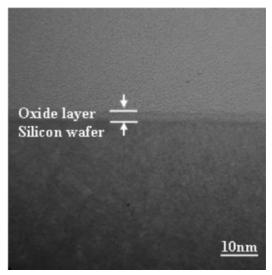


Figure 8. TEM image of a silicon oxide grown by the aerial-diffusion of active oxygen species using 300 W UV lamp at 300 °C for 200 min.

W 자외선램프와 1 kW 고압수은램프를 이용하여 5 h 성장시킨 후 FT-IR 흡광도 피크 결과를 산소 압력에 따라 분석한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 일반적으로 SiO_x 박막의 경우 x값이 2에 근접할수록 Si-O stretching mode의 흡광도 피크가 높은 파수 쪽으로 이동한다고 알려져 있다[13,14]. 결과에서 보듯이 충분한 산화시간으로 성장된 실리콘 산화 박막의 Si-O stretching mode에 의한 1064 cm $^{-1}$ 의 흡광도 피크가 나타났으며, 기판의 온도 증가에 따라 흡광도 피크는 높은 파수로 편이가 보이고 있다.

TEM 분석을 통해 TiO₂의 기상확산에 의해 형성된 실리콘 산화박막을 확인하였다. Figure 8은 300 W의 자외선램프, 산소압력 1 atm, 기판의 온도가 300 $^{\circ}$ C의 조건 하에서 기상확산에 의해 형성된 실리콘 산화박막을 보여주고 있다. TEM 분석으로 확인된 실리콘 산화박막의 두께는 22 Å으로 나타나고 있다.

XPS 분석으로부터 실리콘 산화박막을 구성하고 있는 Si (2p)와 O (1s)의 결합 에너지를 분석하였다. 일반적으로 실리콘 산화박막의 경우 Si (2p)의 결합에너지는 103.2~103.9 eV의 값을 가지며, 또한 O (1s)의 결합 에너지는 532.4~534.4 eV의 범위로 나타난다. Figure 9는 60 W BLB 램프를 이용하여 산화시간이 10 h, 산소압력 1 atm, 기판의 온도가 300 ℃일 때의 산화박막과 300 W 자외선램프와 1 kW 고압수은램프를 이용하여 5 h의 산화시간으로 성장시킨 산화박막의 XPS 결과를 비교한 것이다. 열산화막의 Si (2p)와 O (1s)의 결합에너지는 103.1 eV와 532.4 eV를 나타내고 있으며, 자연산화막의 경우 102.6 eV와 532.1 eV를 보이 고 있다. Si (2p)의 결합에너지는 자외선램프의 세기가 증가할수록 103.1 eV로 이동하고 있으며, O (1s)의 결합에너지는 532.2 eV로 일정하게 나 타내고 있다. TiO2의 표면에서 발생한 활성산소종의 기상확산에 의해 제 조된 실리콘 산화박막의 Si와 O의 결합에너지가 열산화막의 결합에너지 로 편이 됨을 보여주고 있다. 본 실험에서 얻은 실리콘 웨이퍼의 표면을 구성하고 있는 산화박막이 전형적인 열산화법에 의해 제조된 실리콘 산 화박막과 유사한 물성[15,16]을 보임을 알 수 있었다.

3.3. 열처리 후 실리콘 산화박막 특성 분석

실리콘 산화박막의 성장에 있어서 기판의 온도가 큰 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 열처리를 통해 성장된 박막의 물성 변화에 대해 알아보았다. 기판온도 25 ℃, 압력 1 atm, 60 W BLB 램프 하에서 10 h 동안

240 고천광·이원규

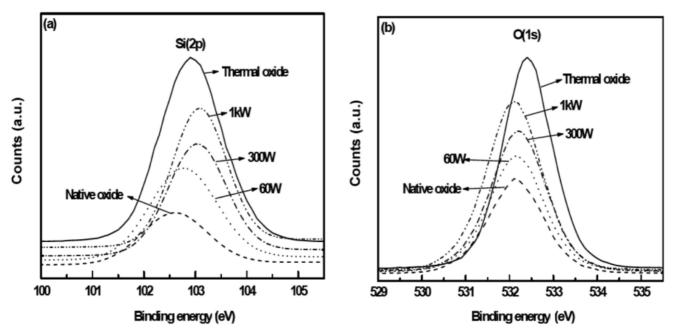


Figure 9. Comparison of binding energies of (a) Si (2p) and (b) O (1s) analyzed from several silicon oxides.

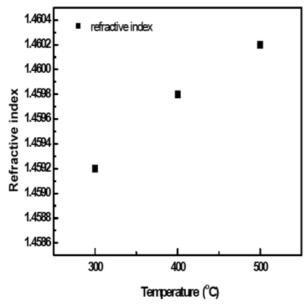


Figure 10. Variation of refractive index of silicon oxide annealed at several temperatures at N_2 ambient for 1 h.

성장된 실리콘 산화박막을 이용하여 300 ℃, 400 ℃, 500 ℃에서 열처리하여 특성 변화를 확인하였다. Figure 10과 같이 열처리 온도가 증가할수록 박막의 굴절률이 증가하였다. 열처리를 통해 기상확산을 통해 성장된산화박막이 굴절률 값이 1.46으로 이동하고 있으며, 이는 기판의 온도 증가가 표면에 흡착된 물질들의 migration에 의해 박막이 조밀해졌음을 의미하고 있다. 열처리를 통한 실리콘 산화박막의 물성 변화를 FT-IR을 이용해 분석한 결과 Figure 11과 같이 1040~1080 cm¹에서 보이는 Si-Ostretching mode 피크가 열처리를 통해 전형적인 실리콘 산화박막에서보이는 위치인 1064 cm¹에 가까워지고 있다. 열처리를 통해 실리콘 산화박막 내에 존재하는 결함의 재결합으로 인해 피크의 편이가 발생하였

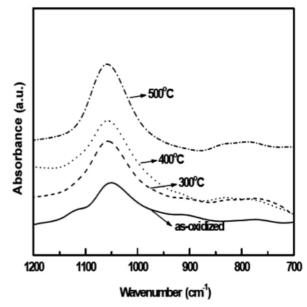


Figure 11. Comparison of FT-IR spectra of silicon oxide annealed as a function of temperature at N_2 ambient for 1 h.

으며, 실리콘 산화박막의 화학양론적 계수를 갖는 산화박막에 근접하고 있음을 의미하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 자외선이 조사된 광촉매 TiO₂의 표면에서 발생하는 활성 산소종의 기상확산을 이용하여 무기물 실리콘 산화박막을 성장시킬 수 있음을 확인하였다. 실리콘 산화박막 성장에 있어서 자외선의 세기와 기 판의 온도가 증가할수록 성장속도는 증가하였으나, 반응기 내의 압력이 증가할수록 성장속도는 감소하였다. 일정시간 후에 산화박막의 성장은 포화상태 두께인 20 Å에 도달하였으며 자외선의 세기가 증가할수록 포화상태까지 도달시간이 빨랐다. FT-IR 분석으로부터 성장된 시료들에서 1064 cm⁻¹ 부근에서 Si-O의 전형적인 분자 결합들이 나타났고, 기판 온도가 증가할수록 1064 cm⁻¹ 영역으로 편이하여 이상적인 SiO₂의 구조가나타났다. 300 W 자외선램프를 이용하여 성장된 실리콘 산화박막의 Si (2p)와 O (1s)의 결합에너지는 103.1 eV와 532.2 eV를 보이고 있다. 성장된 산화박막을 500 ℃에서 열처리 하였을 때 굴절률이 전형적인 산화박막의 굴절률 값인 1.46에 접근하고 있음을 확인하였다.

감 사

2005년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음.

참 고 문 헌

- 1. M. A. Fox and C. C. Chen, J. Am. Chem. Soc., 103, 6757 (1981).
- 2. P. V. Kamat, Chem. Rev., 93, 267 (1993).
- H. Courbon, M. Formenti, and P. Pichat, J. Phys. Chem., 81, 550 (1977).
- 4. L. Sun and J. R. Bolton, J. Phys. Chem., 100, 4127 (1996).
- 5. M. A. Grela, M. E. J. Coronel, and A. J. Colussi, Phys. Chem.,

- **100**, 16940 (1996).
- H. V. Damme and W. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., 101, 4373 (1979).
- T. Tatsuma, S-I. Tachibana, and A. Fujishima, J. Phys. Chem. B., 105, 6987 (2001).
- 8. W. Y. Choi, S. H. Kim, S. M. Cho, H. I. Yoo, and M. H. Kim, *Korean J. of Chem. Eng.*, **18**, 898 (2001).
- Y. Ishikawa, Y. Matsumoto, Y. Nishida, S. Taniguchi, and J. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., 125, 6558 (2003).
- 10. T. Tatsuma, W. Kubo, and A. Fujishima, *Langmuir*, **18**, 9632 (2002)
- K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, and R. L. Opila, J. Appl. Phys., 87, 1322 (2000)
- 12. G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B., 5, 530 (1987).
- D. A. Carl, D. W. Hess, and M. A. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. A., 8, 2924 (1990).
- S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda, L. Ley, and J. Ristein, *Applied Surface Science.*, 113, 585 (1997).
- W. F. Wu and B. S. Chiou, Semicond. Sci. Technol., 11, 1317 (1996).
- 16. W. J. Coleman, Appl. Opt., 13, 946 (1974).