

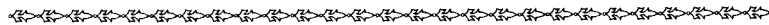
コンビナトリアル分子層エピタキシー

研究代表者	東工大 フロンティア創研	教授	鯉沼 秀臣
共同研究者	東北大 工学研究科	教授	宮本 明
同	理化学研究所	リーダー	瀬川 勇三郎
同	東工大 資源研	教授	山本 隆一
同	東北大 金研	教授	川崎 雅司

[ポスター発表]

- 1) コンビナトリアルレーザーMBE装置を用いた高速合成・条件最適化プロセスの確立
村上真[○]、高橋竜太、松本祐司、福村知昭、Mikk Lippmaa、川崎雅司、鯉沼秀臣
- 2) コンビナトリアル超格子チャンバーの開発とペロブスカイト系超格子薄膜の
高速合成と評価
鯉田崇[○]、荒井信之、松本祐司、Mikk Lippmaa、川崎雅司、鯉沼秀臣
- 3) コンビナトリアルPCVD装置による電界効果型太陽電池デバイスの高速構造最適化
松木伸行[○]、山口潤、小林学、鯉沼秀臣
- 4) 広がるコンビナトリアル材料開発の世界
伊高健治[○]、大久保勇男、久保田瞳、長野みか、南秀樹、大澤健男、松本祐司、鯉沼秀臣
- 5) 一括X線回折によるコンビナトリアルエピタキシャルライブラリーの高速評価
大谷亮、福村知昭、表和彦、菊池哲夫、原田仁平、鯉沼秀臣、川崎雅司
- 6) モバイルコンビナトリアルPLD装置の開発
石田哲夫、長沢春男、佐藤利弘、Mikk Lippmaa、福村知昭、鯉沼秀臣、川崎雅司
- 7) コンビナトリアル計算化学システムの開発と応用
高見誠一[○]、篠田克己、横須賀俊之、黒川仁、草谷友規、鈴木研、
久保百司、今村詮、川崎雅司、鯉沼秀臣、宮本明
- 8) 分子層エピタキシーと低次元超構造形成の反応設計
久保百司[○]、篠田克己、横須賀俊之、黒川仁、草谷友規、鈴木研、
高見誠一、今村詮、川崎雅司、鯉沼秀臣、宮本明

- 9) ZnO の光学特性と GaN との比較 チア・チン・ハウ
- 10) ZnO 量子井戸中の励起子特性 山本貴一
- 11) キレート配位能を有するポリアリーレンエチニレン類の合成とその性質
福元博基[○]、山本隆一、鯉沼秀臣
- 12) 基板上において配向性を有するポリ(3-アルキルチオフエン)、n-アルカン薄膜の構造
小久保尚[○]、佐藤貴夫、山本隆一、鯉沼秀臣



Combinatorial Molecular Layer Epitaxy of Low Dimensional Superstructures

Hideomi Koinuma
Professor, Tokyo Institute of Technology.

This project was aimed to establish new systems for speeding up the exploration of new materials and devices with specific properties based on atomically regulated low-dimensional structures. The screening of new functional structures and materials was facilitated drastically by the combinatorial laser molecular beam epitaxy system which was designed on the concept to integrate the both advantages of combinatorial chemistry and molecular layer epitaxy. Highly efficient performances of this system have been verified in the exploration of new functional oxide and organic thin films and devices by the strong aids of high-throughput screening and theoretical prediction techniques which were also developed in this project. The elemental technologies we have developed attract much interest in all over the world as a new nano combinatorial technology that contributes to future materials science and industry.

コンビナトリアル分子層エピタキシー

鯉 沼 秀 臣

東京工業大学フロンティア創造共同研究センター 教授

1. 本研究の目標

科学技術の進歩は、新しい物質や応用機能の発見ばかりでなく、研究開発の効率を飛躍的に高める手法の提案とそのシステム化によってもたらされる。大量の実験データを系統的かつ高速に蓄積し、処理することは、単なる量的問題ではなく、研究開発の質を向上させ、優先権の確保にもつながるのである。溶液系有機合成の高速化に成功をおさめたコンビナトリアルケミストリーは、従来の1つ1つ作ってはテストする方法に代わって、目的とする物質、材料の探索に最も影響すると考えられる（または計算で予測した）因子（組成、種々の作製条件）を系統的に変え、その影響を高速かつ定量的に評価する科学的手法である。その基本は1つ1つの反応系を小型化し、多数集積化・自動化することにある。本研究は、コンビナトリアルケミストリー概念を固体材料・デバイスに適用し、世界に先駆けてシステム開発することを目的とした。特に1つ1つの材料を分子層レベルで制御したナノ固体材料開発のスピードを画期的に向上させるシステムの構築と、それによる新機能の発見を目指した。

具体的システムとして、レーザ MBE 法とコンビナトリアルケミストリー概念とを組み合わせた“コンビナトリアルレーザ MBE”を提案した。1回の実験で、効率良く1～数原子の厚みを有する電荷中性の成長単位を自由に積み重ねた人工超構造を、複数集積化したコンビナトリアルライブラリーを作成する反応技術を確立する。また、それに見合う高速評価技術、および高速材料設計のための計算化学プログラムを開発し、高速材料設計、高速材料合成と高速評価の三位一体の取り組みにより、半導体よりも遥かに多彩な基礎物性を有するセラミックス、および有機材料への展開も視野に入れ、次元制御された新物質構造（人工結晶、超格子、量子細線、量子ドット）を構築し、構造と物性の相関を系統的に調べ、新規材料探索を積極的に推し進めるのが本研究の目標である。

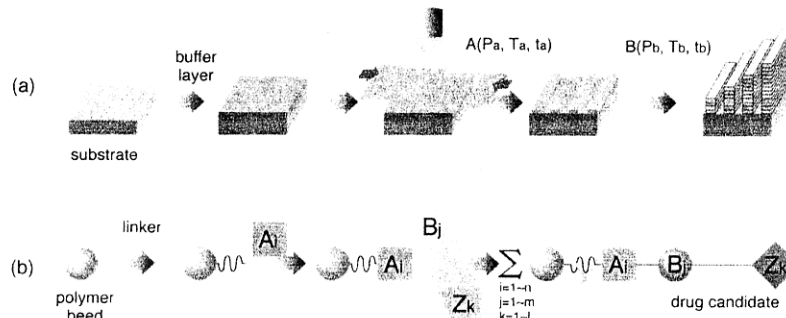


図1：コンビナトリアルナノテクノロジーと医薬におけるコンビナトリアルケミストリーとの対比

2. 本研究の構成

本研究では、図2に示すように、コンビナトリアル材料開発の3本柱である、高速材料設計（宮本グループ）、高速材料合成（鯉沼、山本グループ）、および高速材料評価（瀬川グループ）の合計4つ

の研究拠点を配置した。最終年度では、高速材料評価に強力なサポートを得るため、新たに川崎グループを組織した。また、同じ領域内で、戦略的基礎研究事業に携わっていた日立基礎研究所の外村博士との共同研究も開始した。

3. 具体的な研究成果

3. 1 システム（ハードウェア）の開発

① コンビナトリアルレーザ MBE

酸化物薄膜の原子レベル成長を可能にするレーザ MBE 手法と高速材料探索に有効なコンビナトリアルケミストリー概念とを組み合わせ、種々のコンビナトリアルレーザ MBE 装置の開発を行った。基本原理は、マスクングによって1枚の基板上をいくつかの堆積領域に区画し、組成、構造、堆積温度などの合成パラメータを系統的に変化させた薄膜をそれぞれの堆積領域に一度（パラレル型）にもしくは連続的（シーケンシャル型）に堆積するというものである。マスクングの手法には、1次元マスク、2次元マスク、固定マスク（カルーセル）などのタイプがあり、それぞれのマスクング法を採用した具体例を図3に示す。これらマスクング機構と、レーザ照射するターゲットの種類（切り替え）、およびレーザパルス数による堆積量のデジタル制御により、1枚の基板上に種々の組成、構造、堆積条件の異なる薄膜を1回の実験で作成することができる。

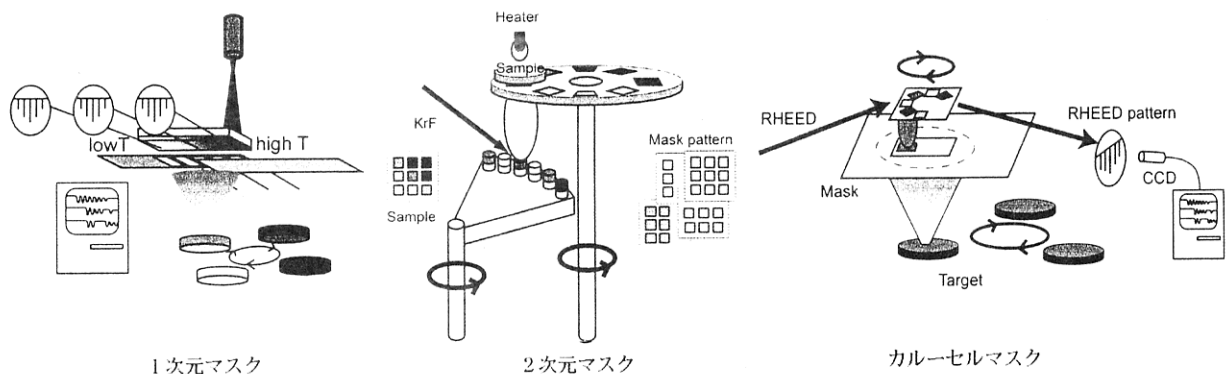


図3：種々のコンビナトリアルレーザ MBE システム

図4は、“コンビナトリアルレーザ MBE 装置”の一例である。2次元マスクを用いたこのシステムでは、1枚の基板上に3mm x 3mm の9つの薄膜が一度に合成することが可能である。その他にも、1次元マスクを用いた“コンビナトリアル超格子作製装置”では、その場診断技術である走査型 RHEED と組み合わせ、原子レベルで膜厚を制御しながら、パラレルに10個以上の超格子を作成できる。YAG レーザによる基板加熱システムと併用すれば、1枚の基板で最大300℃程度の温度差をつける“温度傾斜法”により、堆積温度の高速最適化が可能である。また、固定マスク方式に試料回転を組み合わせた“カルーセル法”では、1回の基板の出し入れで8回の同様の実験を行うことができ、薄膜成長の

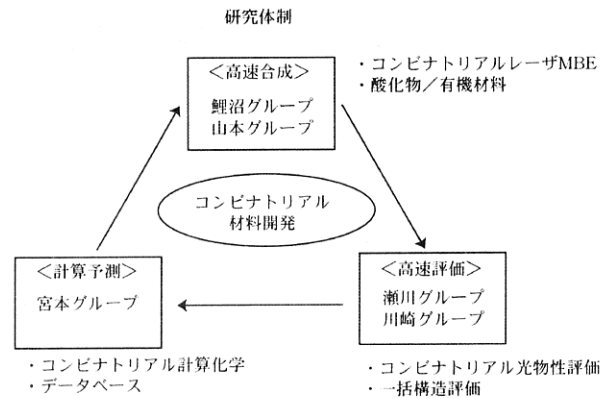


図2：鯉沼チームの研究体制

条件出し、PLD 条件での高温超伝導薄膜の作製に威力を発揮した。

②その他のコンビナトリアル合成装置の開発

プラズマ CVD プロセスにコンビナトリアル手法を適用したコンビナトリアル PCVD デバイス作製装置やコンビナトリアルスパッタ装置等、レーザアブレーション以外の薄膜プロセスを用いた種々のコンビナトリアル薄膜作製装置の開発も行った。さらに STM などの表面構造評価装置とを組み合わせたコンビナトリアル PLD-STM 装置など、様々な材料研究にコンビナトリアル手法が適用できることを実証した。

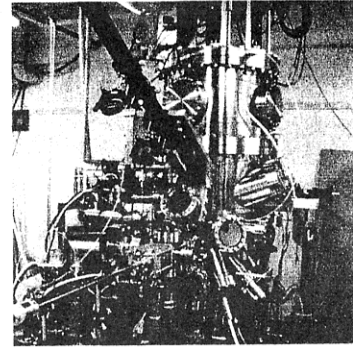


図4：コンビナトリアルレーザ MBE

3. 2ハイスループット評価システム開発

①構造評価

一括して複数のコンビ試料の X 線回折を短時間で測定できるコンビナトリアル X 線回折装置を理学電機と共同開発した。一括 X 線回折装置では、X 線の発散を利用したパラレル評価法を採用し、イメージングフィルター上への約 5 秒の露光で 1 枚の基板に集積された薄膜超格子の主ピークとサテライトピークを 1 度に解析できることを実証した。さらにコンポジションスプレッドによる組成変調に依存した格子定数の変化、ストレスの緩和などの現象を高速にかつ詳細に調べることができた。詳細は、共同研究者の川崎雅司教授からの共同研究者講演の報告に委ねる。参照されたい。

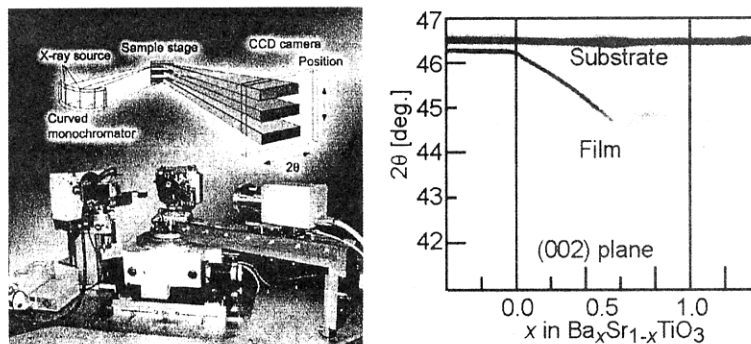


図5：一括 X 線回折装置と (BaSr) TiO₃ 組成傾斜膜の格子緩和

一方、原子レベルでの構造解析には、日立製の“マイクロサンプリングシステム”を用いて、コンビナトリアル薄膜ライブラリーの任意の組成／構造に対応した箇所断面 TEM 観察を高速に行うシステムを確立した。

②物性評価

物性評価では、熱電材料のコンビナトリアル探索のために、多チャンネル型の熱電材料評価装置を開発した。また、high-k 材料の探索のために、市販品の円筒共振型のマイクロ波顕微鏡を用いたり、東北大の長先生の開発した別方式のマイクロ波顕微鏡の設計／製作を行い、Si(001)基板上に系統的に堆積温度と組成を変えて作成した(BaSr)TiO₃ 薄膜の誘電率と誘電損失の評価を高速に行うことができた。さらに、市販品(セイコーインスツルメント)であるが、従来主として超伝導体のボルテックス観察に用

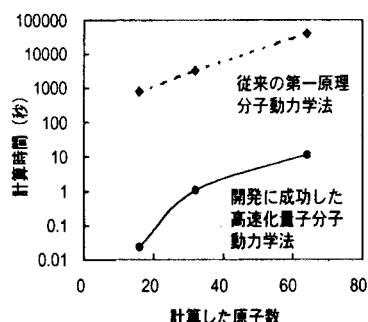
いられてきた走査型 SQUID 顕微鏡が、遷移金属ドーパ希薄磁性半導体のコンビナトリアル探索に有効であることも明らかにした。

3. 3 インフォーマティクス

分子層エピタキシーや低次元構造の実現には、原子・分子レベルでの結晶成長機構、析出分子の表面拡散過程、結晶核形成過程、ヘテロ接合界面などに対する深い理解が必要である。しかし、実験的にはこれら素過程を詳細に解明することは非常に困難で、理論化学的アプローチが期待されている。

表 1：開発した主な計算化学プログラム

プログラム名	開発言語
高速化量子分子動力学プログラムColors	Fortran
結晶成長シミュレータMOMODY	Fortran
分子動力学プログラム	Fortran
粗視化分子動力学プログラムDual-MOMODY	Fortran
統合化分子動力学シミュレータNEW-RYUDO	C



そこで、表 1 に掲げるような種々の計算化学プログラム（主なもの）を開発した。

図 6：開発プログラムと第一原理分子動力学計算プログラムの計算時間の比較

① 薄膜成長過程のシミュレーション

サファイア(0001)基板上に成長した MgO 量子ドットの 2 次電子エミッター特性について調べた。

② 物質材料設計

SrTiO₃ (001) 面上における均一 YBCO 薄膜形成のためのバッファ層の理論設計を行った。

と同時に、コンビナトリアル計算化学の提唱とそのため的高速量子分子動力学計算プログラムの開発などの成果を得ることができた。詳細については、共同研究者である宮本明教授からの共同研究者講演の報告に委ねる。参照されたい。

③ 自動制御

Lab View™ プログラムによる、種々のコンビナトリアルシステム自動化制御ソフトの開発も併せて行った。主な制御プログラムを表 2 に示す。

表 2：コンビナトリアルシステム自動化制御ソフト一覧

プログラム名	開発言語	コンビナトリアル ρ -T 測定装置制御	Labview
一括 X 線回折装置制御 (プロトタイプ)	Labview	コンビナトリアル TFT 評価装置制御	Labview
一括 X 線回折装置制御 (製品版)	Labview	コンビナトリアルレーザー MBE 装置制御	Labview
一括 X 線回折・解析 (プロトタイプ)	IGOR	C-V 測定装置制御	Labview
一括 X 線回折・解析 (製品版)	Labview	Scanning RHEED monitoring system	LabVIEW, C, assembler
コンビナトリアル透過測定装置制御	Labview		
コンビナトリアル THG 測定装置制御	Visual Basic	I-V measurement software	LabVIEW
4 軸 X 線回折・解析	IGOR	熱電測定 (室温測定のみ)	Igor Pro マクロ

3. 4 新物質・新現象の発見

3. 4. 1 遷移金属ドーパ酸化亜鉛、二酸化チタン薄膜の作製と新規材料探索

コンビナトリアルレーザ MBE 手法を用いて、ZnO と TiO₂ の母体酸化物にそれぞれ遷移金属イオンを系統的にドーピングした一連の試料を高速合成した。その中で Co をドーピングした酸化亜鉛が、低温で吸収端付近の紫外光領域の波長の光で、すでに実用化されている CdMnTe のそれに匹敵するファラデー回転効果を有することを見出した。また、同様に二酸化チタンに遷移金属をドーピングしたもののうち、Co をドーピングしたものが、図7に示すように走査型 SQUID 顕微鏡で明瞭な磁区構造が観察され、室温で透明かつ強磁性的であることも見いだされた。

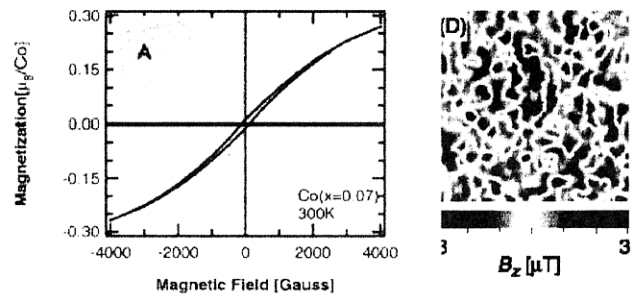


図7：Coドーピング二酸化チタン薄膜の室温透明磁性

3. 4. 2 電界効果型アモルファスシリコン太陽電池の開発

アモルファスシリコン太陽電池の変換効率向上を目指し、不純物ドーピングではなく電界効果により内部電界を形成してキャリアを収集する構造の「電界効果型 a-Si:H 太陽電池」(図8(a))を提案した。コンビナトリアル PCVD-PLD 法を用いて、種々のデバイスパラメータを系統的に変えた電界効果型太陽電池をコンビナトリアル合成し、特性の評価を行った。TCO に 30V 電圧印加した場合、電圧印加が無い場合と比較して短絡電流値が 7.4%、変換効率が 5.5%増加し、電界効果によって太陽電池特性が向上することが初めて実証された(図8(b))。

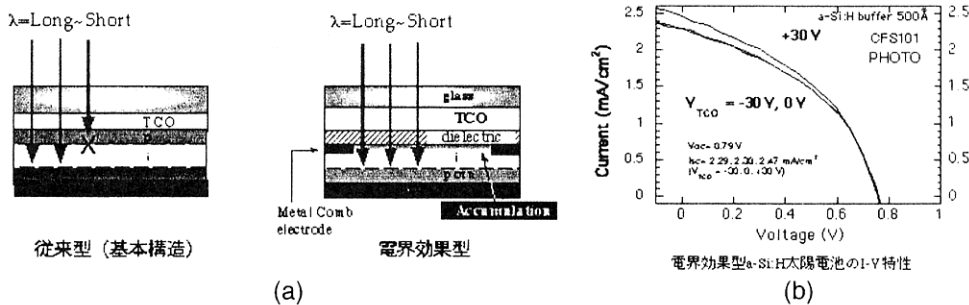


図8：電界効果太陽電池の原理と I-V 特性

3. 4. 3 格子整合基板の探索による無歪み薄膜の制作

格子整合基板を用い、ZnO を井戸層とする ZnO/MgZnO 多重量子井戸をコンビナトリアル化学の手法を用いて制作し光学特性の評価を行った。異なった高さの障壁を持つ一連の井戸幅を変えた試料で非常に井戸幅の変化と光学特性の変化の信頼性が高い実験結果が得られた。これらの試料の発光強度の温度変化から見積もった量子効率率は、GaN に匹敵する高いものであった。また井戸幅の減少に伴う励起子エネルギーの増加も良好で、良質の量子井戸が制作された事を示している。

3. 4. 4 励起子束縛エネルギーの量子井戸内での増加の確認

量子井戸の誘導放出機構を明確にし、かつ励起子束縛エネルギーを求めるため低温 (5~K) から室温に至る範囲での誘導放出スペクトルの温度依存性を求めた。ZnO 薄膜における室温誘導放出過程は、

励起子相互の非弾性散乱により、片方の励起子がイオン化され、他方の励起子が輻射再結合するものである。量子井戸における温度依存性は ZnO のそれと同じ振舞を示し、この誘導放出の機構は励起子間非弾性散乱であることが明らかになった。エネルギー位置の解析より、励起子束縛エネルギーの井戸幅依存性を実験的に決定することが出来た。井戸幅の減少に伴い、束縛エネルギーが 90meV 程度まで増加し、光学フォノンエネルギーを大幅に凌駕した。これは量子閉じこめ効果による増加と説明することができる。ZnO 量子井戸における励起子とフォノンとの結合定数につ

いては、定量的に求められていなかった。そこで我々は、吸収帯半値幅の温度依存性を求めることにより、その定量化を試みた。解析によって求められた励起子フォノン相互作用強度を薄膜と量子井戸とで比較したところ、井戸幅を狭くしたときに、相互作用強度が小さくなることが分かった。この傾向は、量子閉じこめ効果に伴う励起子束縛エネルギーの増大により、束縛エネルギーが光学フォノンエネルギーを越えた為、励起子が光学フォノンの散乱により、自由電子正孔対にイオン化してしまう確率が減ることに対応している。量子井戸構造を採用すれば、フォノン散乱が抑制され励起子がより安定に存在できるという実用上意味のある結論を得ることができた。

3. 4. 5 π 共役高分子の合成

π 共役高分子は、主鎖に沿った一次元 π 電子系に起因した興味深い電子・光学特性を発現する。このような特性は π 共役高分子の集合状態での配列、すなわちスタッキングに大きな影響をうけることが最近の研究によって明らかにされている。本研究では、 π 共役高分子の分子配列の制御をニッケルやパラジウムなどの有機金属錯体を用いたジハロゲン化芳香族化合物の重縮合により可能にすることを見出した。この手法を用いることにより、結合位置の異なる高分子の副生を抑制し、目的とする π 共役高分子を効率よく合成できた。

3. 4. 6 真空蒸着法による π 共役高分子の薄膜化と物性評価

一次元に広がった π 共役高分子は一般的に剛直であり、置換基の導入により溶媒への溶解性を向上させない限り、多くが不溶不融である。真空蒸着による π 共役高分子の薄膜化は、製膜化が困難な不溶不融の高分子を規則正しく制御することが可能な手段の一つである。本研究では、真空蒸着による薄膜化を π 共役高分子に適用することにより、機能性材料の探索および電子デバイスの開発をコンビナトリアルケミストリーの手法を用いて効率よく行うことを確立した。1,4-dibromobenzene と 1,3-dibromobenzene、2,5-dibromopyridine と 3,5-dibromopyridine を 10:0、8:2、6:4、5:5、4:6、2:8、0:10 の各割合で混合し、上で述べた重縮合法によって合成したコポリマー、Poly(PP-co-MP)および Poly(PPy-co-MPy) (PP = パラフェニレン、MP = メタフェニレン、PPy = パラピリジン、MPy = メタピリジン) を

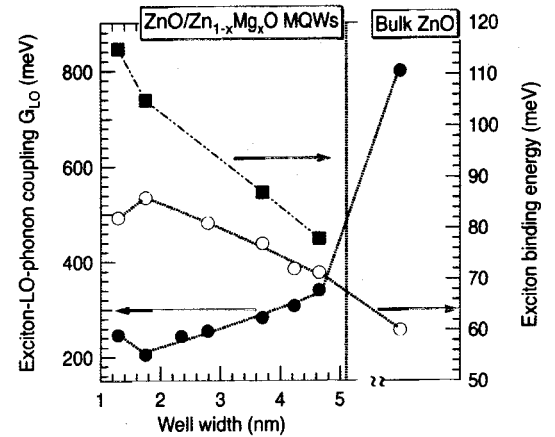


図9：障壁層の Mg 組成 x が 0. 1 2 の量子井戸の励起子束縛エネルギー（白丸）と励起子格子相互作用係数（黒丸）の井戸幅依存性。黒四角は x が 0. 2 7 の量子井戸の励起子束縛エネルギーの井戸幅

薄膜化した (図 10 左)。Poly(PP-co-MP)を薄膜化したサンプルは青色発光を示し、中でも 5:5 のコポリマーが最も高い発光強度を示した。これらに Poly(PPy-co-MPy)をクロス方向に蒸着すると、青色から緑色の強い発光を示すライブラリーが得られた (図 10 右)。これらのうち、最も強い青色発光を示す Poly(PP5-co-MP5)/ PMPy の組み合わせに関して、各ポリマーの膜厚の最適化を行い、PPy 単独のおよそ 16 倍程度の強度を有する高輝度青色発光積層膜の作成に成功した。

p 型の π 共役高分子のポリチオフェン (PTh) および n 型 π 共役高分子であるポリ (4,8-ジニトロ-1,5-アントラキノン) (P(4,8-NO₂-1,5-AQ)) を原料とし、スリットマスクを用いてコンビナトリアルに 25 種類の pn 接合を ITO ガラス上に作成した (図 11 左)。得られた pn 接合の電流-電圧特性を測定したところ、整流比が 3 の整流特性を示した。

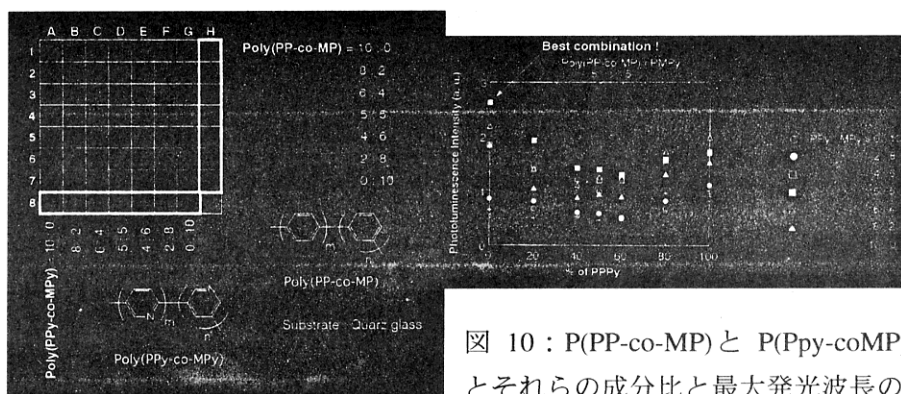


図 10 : P(PP-co-MP)と P(Py-co-MPy)の薄膜化とそれらの成分比と最大発光波長の関係

また、pn 接合に Xe ランプを照射しながら電流-電圧特性を測定した結果、いくつかの組み合わせから光誘起による起電力効果が観測された。また、電子輸送層と金属電極との間に LiF 層を挿入することで、Al/LiF/P(4,8-NO₂-1,5-AQ)/PTh/ITO 太陽電池特性を解析した結果、光起電力の向上が見られた (図 11 右)。ポリマーおよび LiF 層の膜厚をコンビナトリアルに最適化することも行った。

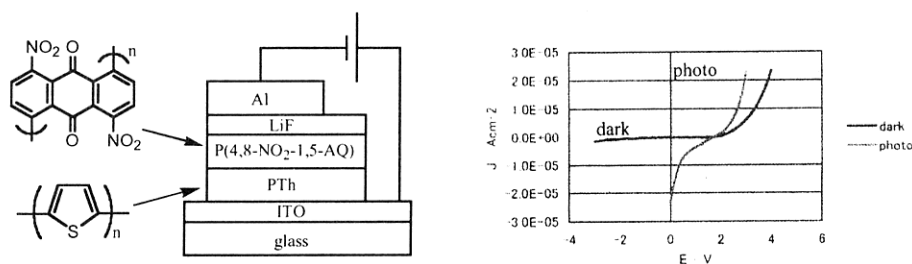


図 11 : Al/LiF/P(4,8-NO₂-1,5-AQ)/PTh/ITO の光起電力効果

4. 成果のまとめと今後の展望

今後の展開として、本プロジェクトの成果をもとに、文部科学省による新たなコンビナトリアルプロジェクトがすでに発足し、さらなる進展が期待される。また、コンビナトリアル材料開発に関するシンポジウムが日本-アメリカを中心に主要国際学会で企画され、世界のコンビナトリアル材料開発研究の中核拠点の1つとして、本プロジェクトの成果が世界に波及し始めている。コンビナトリアルケ

ミストリーの無機材料への応用はまだ始まったばかりで、日-米を中心としたコンビナトリアルシステム-装置の開発競争が激化しつつある現在、本プロジェクトで開発されたコンビナトリアル合成装置は、“Mobile Combi-PLD”として、特許化、商品化され、ベンチャー化の可能性も検討され始めた。

5. 重要論文/特許

論文

- [1] Combinatorial Solid State Material Science and Technology , H. Koinuma, H.N. Aiyer, Y. Matsumoto,; *Sci. Tech. Adv. Mats*, **1**, 1-10 (2000)
- [2] Rapid construction of a phase diagram of doped Mott insulators with a composition-spread approach , T. Fukumura, M. Ohtani, M. Kawasaki, Y. Okimoto, T. Kageyama, T. Koida, T. Hasegawa, Y. Tokura, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **77** 3426-3428 (2000).
- [3] Fabrication of oxide-gate thin-film transistors using PECVD/PLD multichamber system , N. Matsuki, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, M. Yoshimoto, H. Koinuma; *Sci. Tech. Adv. Mat.*, **1**, 187-190 (2000).
- [4] Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide , Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma; *Science*, **291**, 854-856 (2001).
- [5] Combinatorial Fabrication Process for a-Si:H Thin Film Transistors , Hemantkumar N. AIYER, D. Nishioka, R. Maruyama, H. Shinno, N. Matsuki, K. Miyazaki, H. Fujioka, H. Koinuma; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L81-L83 (2001)
- [6] Atomic-scale surface control and second-harmonic generation in $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ thin films grown by combinatorial laser molecular-beam epitaxy , T-W. Kim, N. Arai, Y. Matsumoto, M. Yoshimura, H. Furuya, H. Nakao, Y. Mori, T. Sasaki and H. Koinuma; *Appl. Phys. Lett.* **79** 1783-1785 (2001).
- [7] High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties , Z. W. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78** 3824-3826 (2001).
- [8] Pulsed Laser Epitaxy and Magnetic Properties of Single Phase Y-type Magnetoplumbite Thin Films , I. Ohkubo, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, K. Ueno, K. Itaka, P. Ahmet, T. Chikyow, M. Kawasaki and H. Koinuma; *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L1343-1345 (2001).
- [9] Parallel integration and characterization of nanoscaled epitaxial lattices by concurrent molecular layer epitaxy and diffractometry T. Ohnishi, D. Komiyama, T. Koida, S. Ohashi, C. Stauter, H. Koinuma, A. Ohtomo, M. Lippmaa, N. Nakagawa, and M. Kawasaki, T. Kikuchi and K. Omote; *Appl. Phys. Lett.* **79** 536-538 (2001).
- [10] Concurrent x-ray diffractometer for high throughput structural diagnosis of epitaxial thin films , M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Omote, T. Kikuchi, J. Harada, A. Ohtomo, M. Lippmaa, T. Ohnishi, D. Komiyama, R. Takahashi, Y. Matsumoto, H. Koinuma; *Appl. Phys. Lett.* **79** 3594-3596 (2001).
- [11] Growth dynamics of the epitaxial SrO film on SrTiO₃(001) , R. Takahashi, Y. Matsumoto, T. Ohsawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma; *J. Cryst. Growth*, **234** 505-508 (2002).
- [12] "Rapid synthesis and scanning probe analysis of BaxSr1-xTiO3 composition spread films on a temperature

- gradient Si(100) substrate", Hideki Minami, Kenji Itaka, Parhat Ahmet, Daisuke Komiyama, Toyohiro Chikyow, Mikk Lippmaa, Hideomi Koinuma; *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** in press (2002).
- [13] Atomic Control of Layer-by-Layer Epitaxial Growth on SrTiO₃(001): Molecular Dynamics Simulations , Momoji Kubo, Yasunori Oumi, Ryuji Miura, Andras Stirling, Akira Miyamoto, Masashi Kawasaki, Mamoru Yoshimoto, and Hideomi Koinuma; *Phys. Rev. B*, **56** 13535-13542 (1997).
- [14] Layer-by-Layer Homoepitaxial Growth Process of MgO(001) as Investigated by Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and Computer Graphics , Momoji Kubo, Yasunori Oumi, Ryuji Miura, Andras Stirling, Akira Miyamoto, Masashi Kawasaki, Mamoru Yoshimoto, and Hideomi Koinuma; *J. of Chem. Phys.*, **107** 4416-4422 (1997).
- [15] Molecular Dynamics Simulation on a Layer-by-Layer Homoepitaxial Growth Process of SrTiO₃(001) , Momoji Kubo, Yasunori Oumi, Ryuji Miura, Andras Stirling, Akira Miyamoto, Masashi Kawasaki, Mamoru Yoshimoto, and Hideomi Koinuma; *J. of Chem. Phys.*, **109** 8601-8606 (1998).
- [16] Layer-by-Layer Heteroepitaxial Growth Process of a BaO Layer on SrTiO₃(001) as Investigated by Molecular Dynamics , Momoji Kubo, Yasunori Oumi, Ryuji Miura, Andras Stirling, Akira Miyamoto, Masashi Kawasaki, Mamoru Yoshimoto, and Hideomi Koinuma; *J. of Chem. Phys.*, **109** 9148-9154 (1998).
- [17] Homoepitaxial Growth Mechanism of ZnO(0001): Molecular-Dynamics Simulations , Momoji Kubo, Yasunori Oumi, Hiromitsu Takaba, Abhijit Chatterjee, Akira Miyamoto, Masashi Kawasaki, Mamoru Yoshimoto, and Hideomi Koinuma; *Phys. Rev. B*, **61** 16187-16192 (2000).
- [18] Growth of ZnO Thin Film by Laser MBE: Lasing of Excitons at Room Temperature. , Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, and G. K. L. Wong; *physica status solidi (b)*, **202**, 669-672, (1997).
- [19] Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates , A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki; *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2635-2637 (1999).
- [20] Room-temperature stimulated-emission of excitons in ZnO/(Mg,Zn)O superlattices , A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki, T. Makino, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, Y. Matsumoto and H. Koinuma; *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2204-2206 (2000).
- [21] Temperature dependence of near ultraviolet photoluminescence in ZnO/ZnMgOMQWs , T. Makino, N. T. Tuan, H. D. Sun, C. H. Chia, Y. Segawa, T. Suemoto, H. Akiyama, M. Baba, S. Saito and H. Koinuma; *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1979-1981 (2001).
- [22] Biexciton emission from ZnO/Zn_{0.74}Mg_{0.26}O multiquantum wells , H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Tamura, H. Koinuma; *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3385-3387, (2001).
- [23] π -Conjugated and Light Emitting Poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazole-5,5'-diyl) and Their Analogues. Constituted of Electron-accepting Five Membered Ring. Preparation, Regioregular Extensive Studies on p-Stacking of Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and Poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by Optical Spectroscopy, NMR Analysis, Light Scattering Analysis, and X-ray Crystallography , T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B. -L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, and H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2047-2058 (1998).

- [24] Syntheses of New Alternating CT-Type Copolymers of Thiophene and Pyrido[3,4-b]pyrazine Units: Their Optical and Electrochemical Properties in Comparison with Similar CT Copolymers of Thiophene with Pyridine and Quinoxaline , B. -L. Lee and T. Yamamoto, *Macromolecules* **32**, 1375-1382 (1999).
- [25] Synthesis and Chemical Properties of „-Conjugated Zinc Porphyrin Polymers with Arylene and Aryleneethynylene Groups between Zinc Porphyrin Units , T. Yamamoto, N. Fukushima, H. Nakajima, T. Maruyama, and T. Yamaguchi, *Macromolecules*, **33**, 5988-5994 (2000).
- [26] Piezochromic Behavior of Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and Poly(5,8-dihexadecyloxyanthraquinone-1,4-diyl) , Y. Muramatsu, T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Yagi, and H. Koinuma, *Polymer*, **42**, 6673- 6675 (2001).

特許

- [1] 「コンビナトリアルレーア分子線エピタキシー装置」 鯉沼秀臣、川崎雅司、特開 2000-86389
- [2] 「コンビナトリアル分子層エピタキシー装置」 鯉沼秀臣、川崎雅司、特開 2000-86388
- [3] 「基板加熱搬送プロセス処理装置」 鯉沼秀臣、川崎雅司、特開 2000-91232
- [4] 「同軸型真空加熱装置」 鯉沼秀臣、川崎雅司、特開 2000-87237
- [5] 「並列型電子線回折装置」 鯉沼秀臣、川崎雅司、特開 2000-90867
- [6] 「レーザ加熱型精密試料台」 鯉沼秀臣、川崎雅司、特願平 10-258973
- [7] 「コンビナトリアル X 線回折装置」 鯉沼秀臣、川崎雅司、表 和彦、菊池哲夫、特願平 11-49213
- [8] 「コンビナトリアル薄膜形成方法及びコンビナトリアルプラズマ CVD 装置」 鯉沼秀臣、特願 2000-146409
- [9] 「酸化物結晶表面の超平坦化方法、その方法を用いた $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3(\text{ReCOB})$ 系酸化物単結晶薄膜の作成方法および ReCOB 系酸化物単結晶薄膜、および上記超平坦化方法を用いた光入射面の超平坦化方法、並びに結晶欠陥評価方法」 鯉沼秀臣、松本祐司、佐々木孝友、森勇介、吉村政志、特願 2001-075458
- [10] 「基板マスキング機構およびコンビナトリアル成膜装置」 鯉沼秀臣、松本祐司、特願 2000-259777
- [11] 「二酸化チタン・コバルト磁性膜及びその製造方法」 鯉沼秀臣、松本祐司、特願 2000-264885
- [12] 「Y 型マグネトプラムバイト薄膜及びその製造方法並びに Y 型マグネトプラムバイト薄膜を使用した薄膜インダクタ」 鯉沼秀臣、川崎雅司、松本祐司、大久保勇男、特願 2000-266189
- [13] 「コンビナトリアルデバイス作製装置」、鯉沼秀臣、松木伸行、特願 2000-213274
- [14] 「X 線回折を用いた結晶の観察方法及びその観察装置」 鯉沼秀臣、川崎雅司、福村知昭、大谷亮、表和彦、菊池哲夫、特願 2001-89382
- [15] 「コンビナトリアル熱電特性測定装置」 鯉沼秀臣、川路 均、伊高健治、南 秀樹、特願 2001-075954
- [16] 「潤滑剤分子の構造設計方法および動的挙動解析方法ならびにそれらの装置」 宮本明、久保百司、高見誠一、特願 2000-341056
- [17] 「ポリ（ビフェニレン）類及びその製造法」、山本隆一、特願平 9-316655