

第7節 コンビナトリル手法

1. 薄膜材料のコンビナトリアル作製法と新規材料探索

Keyword

1 傾斜構造	無段階傾斜	段階的傾斜 (3段以上)	2段階傾斜
2 傾斜範囲	全体傾斜	部分傾斜	表面傾斜 界面傾斜
3 傾斜意図	新機能化	高機能化	劣化対策 コスト削減
4 傾斜対象	組成傾斜	組織傾斜	機能傾斜 構造傾斜
5 傾斜スケール	マクロ傾斜	ミクロ傾斜	ナノ傾斜 サブナノ傾斜
6 傾斜材料	金属	セラミックス	半導体 高分子 生体組織

1. はじめに

薄膜材料は、今日、我々の日常生活には欠くことのできないものとなっている。身近なものでは、眼鏡、カメラ、ミラー、ディスプレイ、その他光学機器の表面反射を低減する反射防止膜、光学フィルター、周囲の明るさ、温度、微弱電流印加などの外場によって調光可能なインテリジェントウィンドウのコーティング、コンピュータ関連では、CPU、メモリ、ハードディスク、CD・DVDなどの記録媒体、薄膜コンデンサ、エネルギー関係では、省エネルギーに寄与する低摩擦・摩耗コーティングなど、多岐・多様に用いられている。

材料開発の基礎研究における薄膜材料の重要性も日増しに高まりつつある。薄膜作製プロセスにおいては、その組成、結晶構造・配向性、ナノ構造(超格子やナノ結晶分散など)、傾斜機能を人為的に制御して作製することが可能であり、従来のバルク材料作製プロセスでは得られなかった特異な機能性発現の可能性が生じ、新規材料探索で行き詰っていた材料開発分野に風穴を開けることが期待されている。

薄膜作製技術は、これまでにさまざまな手法が開発されてきた。これらは主にウエット・ドライの2つのプロセスに分類でき、液体を用いて処理を行うウエットプロセスと材料表面を気相または熔融状態を用いて処理を行うドライプロセスが知られている。例えば、ウエットプロセスには、メッキ法、ゾ

ルゲル法などが含まれ、ドライプロセスには、蒸着法、スパッタ法、化学蒸着法(CVD)などがある。これら多くの薄膜作製技術の詳細については、他の書籍・文献をご参照いただきたい¹⁾⁻⁵⁾。このように非常に多くの薄膜作製法があるが、それぞれに優れた特徴を有し、それを生かした産業応用や基礎研究が行われている。ドライプロセスの中に含まれる幾つかの薄膜作製手法の特徴をまとめたものを表1に示す。

本稿でこれからご紹介する筆者が開発してきた薄膜作製法の狙いを以下に示す。前述の通り、新規機能性発現に向けて、①組成、結晶構造・配向性、ナノ構造(超格子やナノ結晶分散など)、それらの傾斜機能を制御して薄膜の作製が可能で、②材料探索・開発のための基礎研究から応用研究まで広く活用できる材料作製手法を求めている。よって、筆者は、表1に示す通り、これらをすべて対応可能な手法の基盤としてスパッタ法を選択した。スパッタ法は、成膜時の実験パラメータの制御により、薄膜の性能を広く変えられることから、材料の新規機能性発現や性能向上に適した手法であり、材料開発分野で用いられてきた手法の1つである。さらに、本手法は、薄膜の中でも厚い部類に属す数十 μm レベル以上の厚さのコーティングが可能であることから、産業応用が可能な技術としても知られている。これらから、スパッタ法は、基礎研究開発から産業応用までをシームレスに繋ぐことが可能な数少ない技術の1つであると言えよう。

表1 ドライブプロセスにおける代表的な薄膜作製手法の特徴，材料開発に要求される項目毎の適合性

要求されるもの	Molecular Beam Epitaxy	Atomic Layer Deposition	Pulsed Laser Deposition	Thermal spraying	Vapor Deposition	Sputter Coating	COSCOS
ナノ構造作製 (超格子など)	◎	◎	○	×	×	△	→ ◎
組成分布作製	○	×	◎	×	○	×	→ ◎
結晶構造制御	◎	○	○	×	×	○	→ ◎
再現性	○	◎	○	△	○	×	→ ◎
膜厚制御範囲 (nm~ μ m)	×	×	×	×	○	○	→ ◎
大面積化	△	△	×	◎	△	○	○
コスト	△	×	×	◎	×	△	△

適合性の良いものから順に◎，○，△，×で記載，最右列は本稿で説明するコンビナトリアルスパッタコーティングシステム(COSCOS)の特性。

また，近年，研究開発にかけられる予算や人的資源が抑制・削減されている一方，新規材料開発期間の短縮が要求されている。そこで，非常に効率良く材料探索が可能なコンビナトリアル法を取り入れた新規スパッタ法を開発してきた(表1右端：COSCOS参照)。筆者の目指すコンビナトリアル法は，研究者の経験やマテリアルズ・インフォマティクスによりもたらされる材料探索指針に基づいて，その予測部分を中心に材料探索を行うものであり，すべての材料探索空間を網羅的に探索可能な万能な技術ではない。しかしながら，これまでは指針がある場合でさえも，従来型の実験では，その効率の悪さゆえ，短期間で満足な新規材料開発ができなかった点を，当該手法では，大幅に改善することができ，すでに多くの分野で新規材料発見を実現してきた。本稿では，この独自に開発したコンビナトリアルスパッタコーティングシステム(COMBinatorial SPutter COating System；COSCOS)の詳細についてご紹介する。

2. コンビナトリアルスパッタコーティングシステム(COSCOS)

COSCOSは，多くの分野の材料新機能化に役立つ装置である。短期間で効率良く，高性能な材料を発見し，速やかに産業応用に展開するために，材料

探索からデバイス作製までを一貫して研究開発ができる。

スパッタ法では，スパッタガス圧力，混合ガス種，混合ガス分圧，スパッタ電力，基板温度，基板ターゲット間距離，バイアス電圧などの実験パラメータが多く存在する。そのうちのいずれかを変化させれば，異なる特性を有する薄膜が作製できる。また，仮にある優れた特性が得られたとして，それに着目して基礎研究の実施や応用展開を行うためには，再現性の良い薄膜作製が必要不可欠である。

しかし，制御すべき実験パラメータの数が多く，作製される膜の再現性が乏しいことなどが課題とされていた。筆者は，これらの課題を解消し，さらに，ハイスループット材料探索を実現するため，2000年にスパッタコーティングにコンビナトリアル技術を導入した「コンビナトリアルスパッタコーティングシステム」(COSCOS)の基本概念を提唱し，システムの構築を行った⁶⁾⁻¹⁰⁾。効率の良い材料探索からデバイスなどの産業応用までを一貫して行えることが装置開発の理念であったため，従来のコンビナトリアル技術とは，コンセプトが一線を画すものとなっている(図1)。特に注目すべき点は，従来のコンビナトリアル材料探索が，組成傾斜に重点を置かれたものであったのに対して(図1左)，当該手法は，組成傾斜のみではなく，結晶構造・結晶配向性，ナノ・ミクロン構造，プロセスの

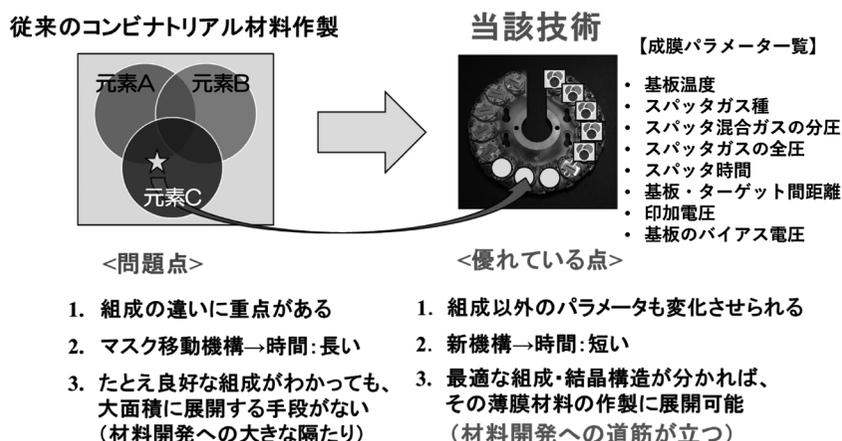


図1 立体の作成方法

従来、組成傾斜のみに注目されていたものを、COSCOSでは、構造傾斜、組織傾斜も変化させてより多くのコンビナトリアルサンプルを見出すことができる。

変化といった構造傾斜、組織傾斜も取り入れた点が特徴である(図1右)。一例を挙げて説明すると、組成傾斜が付けられたサンプルを異なる基板温度にて系統的に複数作製した場合には、その基板温度のパラメータにより、結晶構造やマクロ組織の異なる材料が創製される。もちろん、その他の実験パラメータを変化させて同様に異種コンビナトリアル材料を作製することができる。この中で優れた特徴を有した材料が発見されれば、同装置を用いて、それらを各サンプル全面に作製する段階に展開させることができるのである。これにより、材料探索の範囲は、大幅に拡張されるとともに、応用まで短期間でシームレスに行うことができるようになった。当該装置は、これを実現するべく、薄膜作製モード、物質探索モード、デバイス作製モードの3段階のモードを備えている。

3. COSCOSの各種材料作製モード

コンビナトリアル手法でマイクロ傾斜材料を作製し、材料探索効率を向上させると、組成が位置的に連続的に変化していることから、ある同一組成を満たすサンプルの大きさは極めて小さくなり、物性評価できる手法が限定され、適応分野が狭くなる。また、その特性を有するサンプル領域を拡大するためには、あらためてそれに適した実験条件の最適化が必要となるため、応用へつなげるための障壁が大き

い。一方、逆に応用に重点を置き、大面積のサンプルを作製し、物性評価を行う場合では、サンプル数が限定され、材料探索範囲が狭くなる問題がある。つまり、材料開発分野に適した材料探索法を見出す必要があった。

COSCOSには、高効率な材料探索を行うモードから、速やかに応用に展開できるモードが準備されている。これらモードを特徴別に3つに分類したものを図2に示す。以下に順を追ってこれら各モードについての詳細を説明する。

3.1 薄膜作製モード

図3(a)にCOSCOSの概観写真を、図3(d)に本システムの概略図を示す。本システムは、主に、真空チャンバー、マルチサンプルホルダ、スパッタカソード、真空排気システム、自動制御系から構成されている。真空チャンバー前面には、大型のハッチが設けられ、効率良くサンプルの出し入れが行える。真空チャンバーは、大容量のターボ分子ポンプにより真空排気され、ベーキングなしでも 10^{-6} Paの真空を実現することが可能である。実験内容によっては、ベーキング時のチャンバー壁からのコンタミが、サンプル基板表面を汚染し、再現性の良いサンプル作製ができなくなる問題が多々発生するため、これを避ける意味もある。材料元素の供給には、市販、および独自に開発した各種マグネトロンスパッタカソードを用い、適宜、RF、DC電源と組

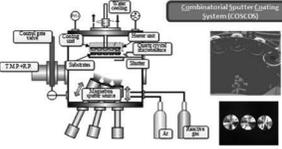
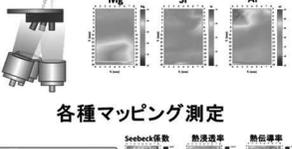
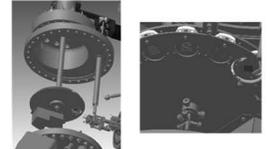
① 薄膜作製モード	② 物質探索モード	③ デバイス作製モード
 <p>特徴: 全自動で成膜パラメータを変化させながら複数のサンプルを効率よく作製するもの、ナノ構造制御も可能</p> <p>長所: 比較的広範囲の厚膜を作製できる。パラメータの高精度な制御、自動化プロセスで再現性が高い。ナノ構造制御もできる。</p> <p>短所: ②と比べると材料の探索領域が狭くなる</p>	 <p>特徴: 広い材料種、成分、結晶構造の候補の中から、高性能熱電材料を見出すもの</p> <p>長所: 高性能材料の探索を広範囲で短期間で行なえる</p> <p>短所: 再現性に乏しく、また、広範囲に同様の膜を作製することができず、応用性に乏しい</p>	 <p>特徴: 自動でサンプル、マスクパターンを選択しながらデバイスを作製するもの</p> <p>長所: 実際に熱電素子を作製して実証試験が可能となる。素子と電極との相性や接合状態についての最適化が可能となる</p> <p>短所: デバイス化するべき材料が見つかるまで威力を発揮できない</p>

図2 コンビナトリアルスパッタコーティングシステムの3段階研究開発モードの特徴

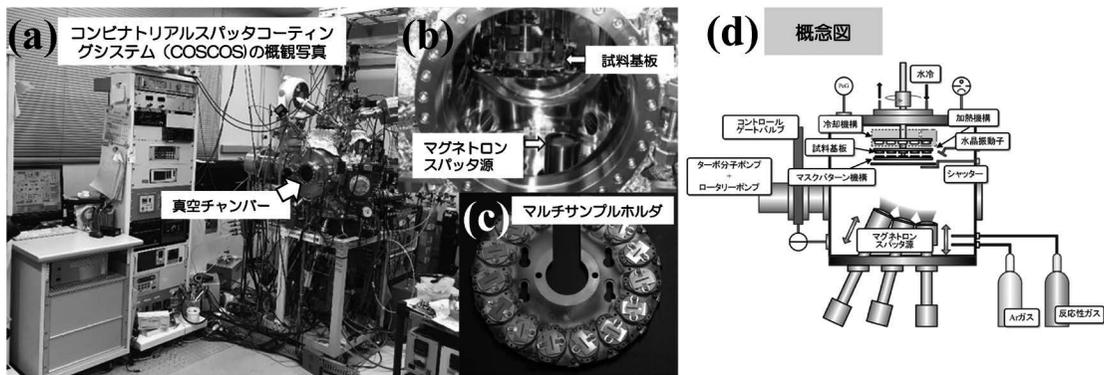


図3 コンビナトリアルスパッタコーティングシステムの概観と概念図

み合わせて行っている。これにより、金属、セラミックス、半導体、高分子など、幅広い材料種の使用を可能としている。また、スパッタコーティングサンプルの膜特性の再現性をより高めるため、スパッタプロセス中は、真空チャンバー内の圧力をキャパシタンスマノメータ(CM)でモニタし、これとゲートバルブコントローラとを連動させることにより、設定した一定のスパッタガス圧力になるよう、フィードバック制御を行っている。CMを用いている最大の理由は、酸素100%の設定でスパッタコーティングを実施するためであり、フィラメントを用いる真空計では、フィラメントが焼き切れるために高い濃度の酸素ガスを流すことはできないことに起因する。サンプルは、複数枚をマルチサンプル

ホルダ(図3(c))にセットでき、一度の真空排気にて通常14枚のサンプル作製が可能である。図3(b)は、真空チャンバー前面の扉を開けた状態の内部の写真である。上側にサンプル交換機構、下側にはスパッタカソードが配置されている。サンプル交換機構の下部にはマスク板が配置され、複数のサンプルの中の1カ所のみが、コーティングされる。そして、コーティングが終了すると、マルチサンプルホルダが回転して次のサンプルをそのコーティング位置に移動させる。また、個々のサンプル固定部は、アルミナスペーサにより、マルチサンプルホルダとの間の熱伝導を抑制されており、コーティング位置のサンプルのみをヒータで約1,000℃まで加熱することができ、その1,000℃の加熱時においても他の

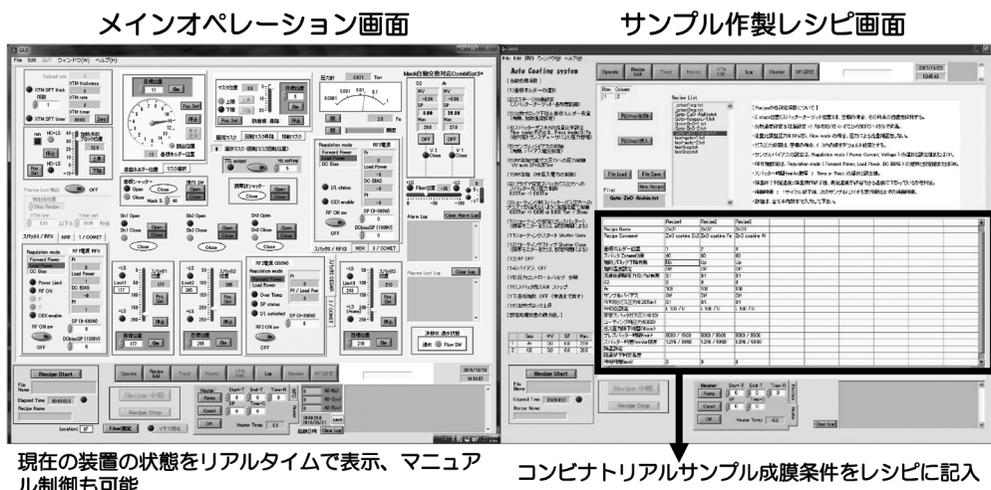


図4 コンビナトリアルスパッタコーティングシステムのオペレーション画面とサンプル作製レシピ画面

13枚のサンプルは常時水冷されており、温度上昇の影響を100℃以内に抑制することができる。サンプルホルダには、ヒータと共に熱電対も同時に接触させることが可能で、一定の設定温度になるようにフィードバック制御されている。さらに、サンプルには、1,200Vまでの直流バイアス電圧を印加可能である。基板-ターゲット間距離は、モーター駆動の直線導入機構を用いて変化させられる。コーティングパラメータとして、スパッタガス圧力、混合ガス種、混合ガス分圧、スパッタ電力、基板温度、基板-ターゲット間距離、バイアス電圧などを設定することができ、すべて外部の制御系からリモート制御することが可能である。図4に、COSCOSの制御画面(左)とサンプルレシピテーブル画面(右)を示す。制御画面ではマニュアルでシステム各機能の操作や、現在のシステムの状態の確認ができる。その後、レシピをスタートすれば、全自動でコーティングプロセスが実行される。コーティング中の膜厚、温度、ガス圧力などは、リアルタイムモニタが可能で、また、これらはログファイルにも状況が保存されている。これらの情報、ならびに、サンプルの物性評価結果は、データベースに収納されており、これらのデータを活用して、マテリアルズ・インフォマティクス(MI)技術と融合し、新たな材料探索に用いられる。

当該自動材料作製プロセスの利点は、薄膜サンプルの面積が比較的広く、応用に展開しやすいこと、プロセス時の研究者の負担を軽減し、実験を行いな

がら他の業務を行えること、また、当該プロセスに人的要因が入り込まないために再現性が良いことなどが挙げられる。これにより、従来、多大な労力を必要とし、躊躇されていた新規機能を有する薄膜材料の探索の試みや、その性能のさらなる向上が容易に行えるようになり、材料開発効率は飛躍的に向上している。

3.2 物質探索モード

物質探索モードは、従来の化学組成を連続的に変化させるコンビナトリアルサンプル作製をより高速、かつ、組成以外の条件も変化させるために開発されたものである。図5に本モードの概念図を示す。3つのスパッタカソードからサンプルに向けて飛来する元素をそれぞれに対応させたスキマーにて一部分だけ切り出し、さらに拡散させてサンプルに堆積させることで濃度の無段階傾斜が付いた3種類の元素を1度のプロセスでコーティングすることが可能である。飛来する元素の量は、各スパッタカソードへの印加電力量等にて制御し、3元素の組成傾斜の混合具合は、各スキマー穴径・穴位置を回転・変化させることで調節することができる。また、この組成傾斜だけではなく、その他のパラメータ(例えば基板温度、バイアス、スパッタガス全圧など)も変化させて同様にコンビナトリアルサンプルを作製することが可能である。作製された数多くのコンビナトリアルサンプルは、数々の物性マッピング評価装置により解析され、さまざまな物性を効

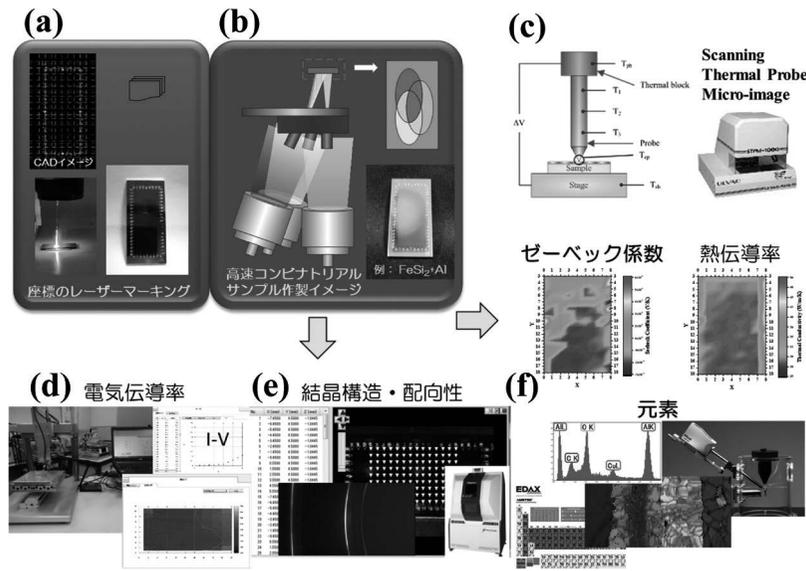


図5 物質探索モードの概念図

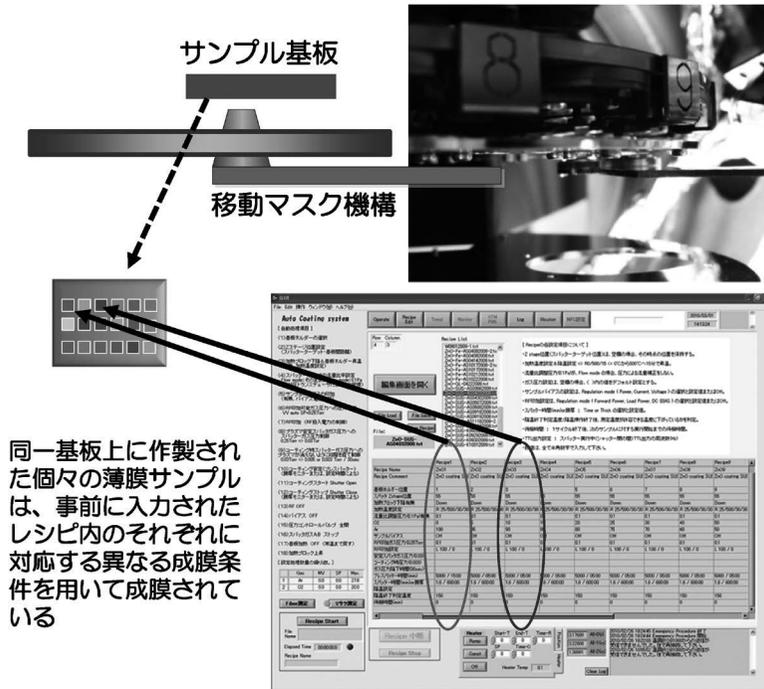


図6 物質探索補助モードの概念図

(a) サンプル基板上にレーザーマーキングで位置情報を刻印, (b) 異なる3元素を濃度傾斜をつけて基板上に高速成膜, (c) 得られたコンビナトリアルサンプルについてのゼーバック係数・熱伝導率マッピング評価例, (d) 同電気伝導率マッピング((c), (d)の結果から, 熱電性能を表す無次元性能指数: zT のマッピングが得られる), (e) 同マイクロポイントXRD(結晶構造・配向性評価)マッピング, (f) 同組成マッピング評価

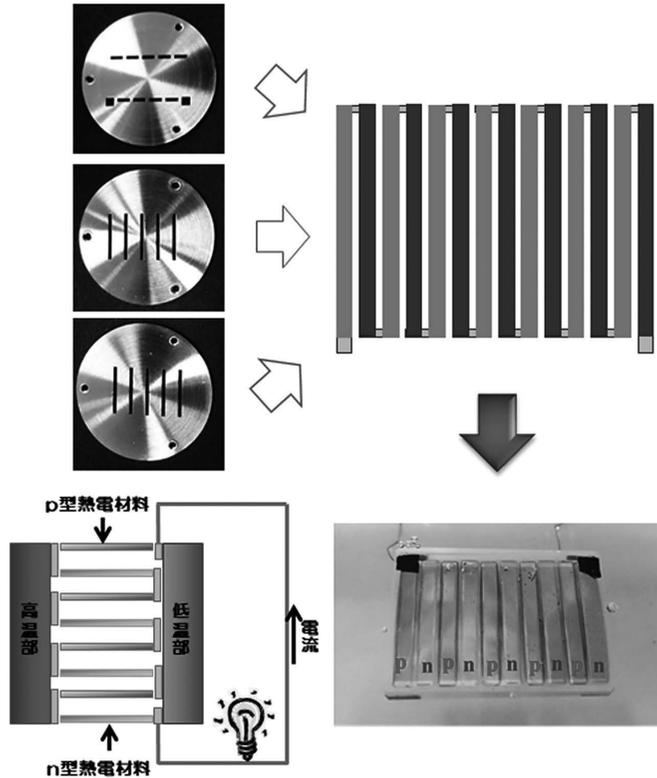


図7 デバイス作製モードの概念図

(a)上からそれぞれ、電極、p型、n型熱電薄膜用のマスク、およびそれらを順に成膜してデバイスを作製する概念図、(b)実際に作製された Π 型薄膜熱電デバイス例、(c) Π 型薄膜熱電デバイスの模式図

率的に取得することができ、これらのデータも、前述した薄膜作製モードと同様に、MI技術と融合し、材料探索に用いられる。

このモードには、もう一つ、より応用側に近い薄膜作製モードにつなげるための補助的なモードがある。図6にその概念図を示す。これは、物質探索モードにより、必要とする物性を発現させるための材料作製条件がある程度絞り込まれたとき、それらの条件範囲をレシピに記入し、小型の移動マスク機構と組み合わせて1つの基板上に複数のコーティング条件のサンプルを作製するものである。均一条件のコーティングエリアは、マスクの大きさで変化させることができる。例えば、1mm×1mm角エリアのサンプルを20mm×20mm基板上に400サンプル作製する。これを14枚のマルチサンプルホルダにそれぞれ作製すると、5600サンプルが自動で作製できる。このモードの利点は、物性マッピング

装置の評価エリアに制限があり、しかも、均一な材料部分がある程度確保しなければならない場合に有効である。また、5,600点の中から最適な材料が発見された場合には、この小型移動マスク機構を基板上から退避させるだけで、同レシピ情報に基づいて薄膜作製モードで広いエリアに同材料をコーティングできることも重要な特徴である。

3.3 デバイス作製モード

薄膜作製モード、および、物質探索モードを駆使すれば、高性能な各種新規材料が発見されるであろう。この場合には、分野によっては、速やかにデバイス素子の作製を行いたい場合も想定される。ここでは、薄膜熱電材料を例にとり、このデバイス作製モードを説明する。サンプルは、マルチサンプルホルダに14枚設置されていることは前述した。このマルチサンプルホルダと、マスク板の間には、異

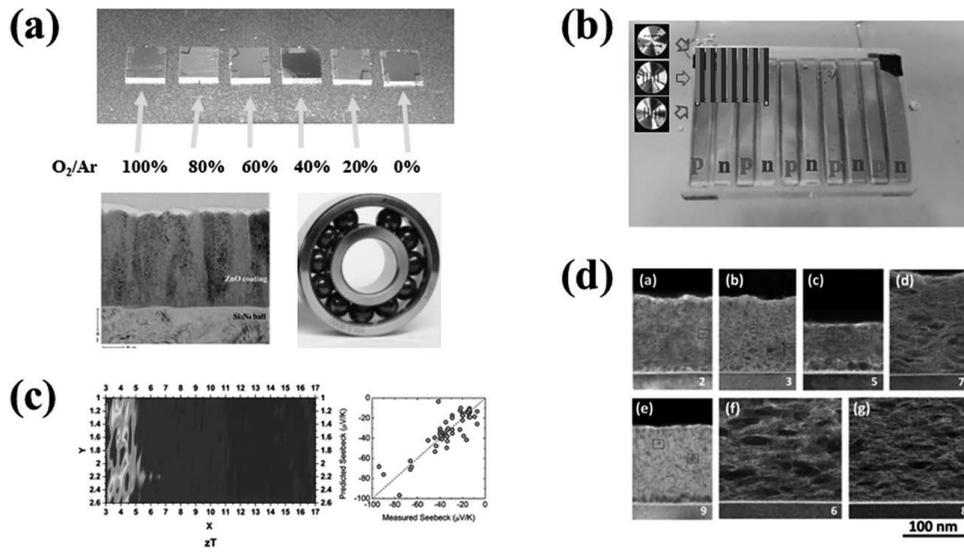


図8 COSCOSを活用して得られた研究開発成果の一部の概要

(a)新規低摩擦コーティング材料開発例,異なる酸素分圧化で作製された摩擦性能の異なるZnOコーティング膜(上),その断面TEMイメージ(下左),結晶配向制御ZnO高性能ベアリング(下右)(薄膜作製モード使用例),(b)BiTe系薄膜素子のp,n型制御と効率最適化(薄膜作製モード)で得られた素子を用いた熱電デバイス作製例(デバイス作製モード),(c)内部応力の変化する全体傾斜膜を用いて,MIとの融合でひずみによる熱電特性の最適化例(物質探索モード),熱電材料のエネルギー変換効率の決定因子である無次元性能指数(zT)のマッピングイメージ(左)と機械学習によるモデル化(右),(d)MIとの融合による無機断熱材料開発例(薄膜作製モード),ナノ構造制御されたアモルファスシリコンとビスマス結晶の断面TEMイメージ。

なる14種類のマスクパターンが刻まれた回転式のマルチマスクホルダが配置されており,これらも,PCからの制御により,全自動で最適なパターンマスクが選択されてコーティングを行うことが可能である。随時必要に応じてこのパターンマスクは交換可能である。例えば,熱電デバイス(Π 型)を作製するためのプロセスでは,最小限,p型,n型,電極の3パターンのコーティングが必要となる。(図7)これらプロセスをあらかじめレシピに記述することにより,全自動で薄膜熱電素子が作製できる。また,熱電材料と電極材料の相性や密着性などもデバイス性能を左右する要因となるが,それらの組み合わせや,最適な電極との密着性を実現するためのコーティング条件最適化にも当該モードを利用することができる。

4. COSCOSによる材料開発事例

これまで,COSCOSを活用することにより,多分野で多くの新規材料の開発に成功している。紙面の都合上,それらの詳細をご紹介することはできないが,得られた成果の一部のダイジェストを図8

に示す。COSCOSを活用し,新規の低摩擦コーティング材料を見出し,ベアリングボールへ施し,高性能ベアリング应用到展開した例(薄膜作製モード)(図8(a))^{11)~19)},現在実用化されている最も一般的な熱電材料の1つであるBiTe系薄膜素子の効率最適化(薄膜作製モード),p型,n型を作り分けてデバイスモデル化した例(デバイス作製モード)(図8(b))²⁰⁾,ならびに内部応力の変化する全体傾斜膜を用いて,ひずみによる熱電特性の最適化をMIとの融合で実施した例(物質探索モード)(図8(c))²¹⁾,MIとの融合により,無機断熱材料を開発した例(薄膜作製モード)(図8(d))²²⁾など多岐に渡る。このように,COSCOSは,分野を問わず,新規機能性材料研究・開発に役立つことが,実際の開発事例から示されてきた。

5. まとめ

本稿では,コンビナトリアル技術とスパッタ法を融合した,コンビナトリアルスパッタコーティングシステム(COSCOS)の材料研究への適用についての全容・詳細について紹介した。当該装置は,新規低

摩擦材料の発見・実用化をはじめとし、伝熱・熱電材料研究など、多くの分野で実績を蓄積しつつある。このように、とてもユニークな材料作製装置である COSCOS は、さまざまな分野において、短期間で効率良くスパッタ成膜諸特性最適化を実現するための強力な実験ツールとしての利用が期待されている。そして、現在開発中である、装置オペレーションシステムと人工知能(AI)との融合が完成すれば、成膜条件選択の効率化が進み、その暁には、COSCOS における材料研究開発の効率は飛躍的に向上するであろう。多岐分野にわたる未来の材料開発に、この COSCOS が大きく貢献していくことを願う。

謝 辞

本研究を共に推進して下さった物質・材料研究機構、国際ナノアーキテクニクス研究拠点、NIMS 特別研究員、佐々木道子博士に感謝する。本研究における COSCOS の装置開発は、NEDO 産業技術研究助成事業(2000年(ID:00X27002x)、2002年(ID:02A27010c)、2006年(ID:06A24007d))、科研費基盤 A(21246030)、イノベーションハブ構築支援事業(情報統合型物質・材料開発イニシアティブ:MI2I)、CREST(JPMJCR21O2)の援助を受けて行われたものである。これを用いた、伝熱・熱電材料の研究は、MI2I、CREST(JPMJCR16Q5)の助成によるものである。

文 献

- 1) 応用物理学会/薄膜・表面物理分科会編：薄膜作製ハンドブック、共立出版(1994)。
- 2) 和佐清孝、早川茂：薄膜化技術(第3版)、共立出版(2002)。
- 3) 草野英二：はじめての薄膜作製技術、工業調査会(2006)。
- 4) A. Kinbara: Buturi Kougaku Jikken, Hakumakuno Kihon Gijyutu (Physical Engineering Experiment, Basic Technique of Thin Films), University of Tokyo Press, Tokyo, in Japanese(1987)。
- 5) H. Kojima: Genbano Sputtering Hakumaku Q & A (Q & A of Sputtering Thin Films on-site), Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, in Japanese(2008)。
- 6) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2482-2487(2006)。
- 7) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: *Vacuum*, **80**(7), 740-743(2006)。
- 8) 後藤真宏、笠原章、土佐正弘：コンビナトリアルスパッタコーティングシステム-複数サンプルの成膜が可能なスパッタ装置、コンバーテック、**36**、88-91(2008)。
- 9) 後藤真宏、笠原章、土佐正弘：コーティングの最適化を実現する「コンビナトリアルスパッタコーティングシステム」の開発、*WEB Journal*, **96**、12-16(2008)。
- 10) 後藤真宏：酸化物トライボロジー、表面技術、**65**、573-579(2014)。
- 11) M. Goto, A. Kasahara, T. Oishi, Y. Konishi and M. Tosa: *J. Applied Physics*, **94**, 2110-2114(2003)。
- 12) M. Goto, A. Kasahara, T. Oishi and M. Tosa: *Tribology Letters*, **17**, 51-54(2004)。
- 13) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2482-2487(2006)。
- 14) M. Goto, A. Kasahara, Y. Konishi, T. Oishi, M. Tosa and K. Yoshihara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4834-4836(2003)。
- 15) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 8914-8916(2008)。
- 16) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: *Tribology Lett.*, **43**, 155-162(2011)。
- 17) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: *J. Vac. Soc. Jap.*, **54**, 565-570(2011)。
- 18) Y. Xu, M. Goto, R. Kato, Y. Tanaka and Y. Kagawa: *J. Appl. Phys.*, **111**, 084320(2012)。
- 19) M. Goto, A. Kasahara and M. Tosa: *Vacuum*, **80**, 740-743(2006)。
- 20) M. Goto, M. Sasaki, Y. Xu, T. Zhan, Y. Isoda and Y. Shinohara: *Applied Surface Science*, **407**, 405-411(2017)。
- 21) M. Sasaki, S. Ju, Y. Xu, J. Shiomi and M. Goto: *ACS Combinatorial Science*, in press(2020)。
- 22) Y.-Ju Wu, M. Sasaki, M. Goto, L. Fang and Y. Xu: *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 3355-3363(2018)。

<後藤 真宏>