

フォーカス 26 <第6回> : 成果事例クローズアップ (NIMS 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点)
グラフォエピタキシーを利用した有機半導体薄膜の配向制御

東北大学大学院理学研究科 池田進, 東京大学大学院新領域創成科学研究科 斉木幸一郎
 東洋大学バイオ・ナノイノベーション創出事業 和田恭雄



上左：東北大学大学院理学研究科 池田進
 上中央：東京大学大学院新領域創成科学研究科 斉木幸一郎
 上右：東洋大学バイオ・ナノイノベーション創出事業 和田恭雄

はじめに

有機 EL (LED) の商品化に伴い、**有機半導体**は俄かにお茶の間に近い存在となった。今のところ、ディスプレイ用の薄くて色鮮やかな発光材料として一般の認識を深めているが、プラスチックエレクトロニクスの代表的材料として様々な電子デバイスへの応用が期待されている。例えば、現時点で有機 EL ディスプレイの発光を制御しているトランジスタは無機半導体であるが、トランジスタも柔軟性のある有機半導体で置き換えることにより、曲げられるディスプレイ、くるっと丸めてハンドバッグやポケットに入れられるディスプレイがそう遠くない将来、現実のものになると期待されている。そのようなフレキシブルデバイスの実現には有機トランジスタの性能向上が必須の課題であり、有機分子合成、結晶成長、半導体物理、デバイス作製プロセス、等々様々な側面から、この有機トランジスタの実用化に向けた検討がなされている [1][2][3][4]。

こういった背景の中で、我々の研究グループは有機半導体の**高品質な薄膜作製技術**の探索を行っている。具体的には、無機材料の分野では良く知られた「**グラフォエピタキシー**」を有機半導体に応用することにより、面内

方位の制御されたキャリア移動度の高い薄膜を得ようと研究を進めている。本稿では、**グラフォエピタキシー現象が有機半導体でも起こることを初めて見出したこと**、無機系のグラフォエピタキシーと異なる性質などサイエンスとしても面白い部分、有機トランジスタに応用するための課題や展望を述べる。更に、**ナノテクあつてのグラフォエピタキシー**であることを強調したい。

1. 有機半導体の躍進

有機物のもつ柔軟性、薄膜化しやすくデバイスを作りやすい性質、溶媒に溶ける性質を利用したインクジェットプリント方式による**コスト低減の可能性**、有機物という材料そのものがもつ環境親和性や低温製造（省エネルギー）による**環境への負荷低減**などの観点から、新しい電子デバイス材料として**有機半導体**が注目を集めている。特に、最近の有機 EL (LED) 実用化成功は、有機半導体の存在、価値、将来性を周知のものとしただけでなく、有機トランジスタなど、EL 以外の研究者のモチベーションも引き上げることとなり、有機半導体デバイスの実用化に向けた基礎～応用の研究が一層活発化している。

有機半導体が将来どのような用途に使われていくのか、様々な可能性の探索が続けられている。例えば、シリコンほどの大きな移動度を必要としない IC タグなどへの応用は、インクジェットプリントによる安価大量製造が可能とされる有機半導体の長所が活かされる用途の一つと考えられている。このように様々なチャレンジが提案される中、当該分野において現時点で最も期待のかかる具

*問い合わせ：
 NIMS 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点
 東洋大学 バイオ・ナノイノベーション創出事業
 〒 350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100
 電話：049-239-1632
 E-mail: nanonet@toyonet.toyo.ac.jp

体的ターゲットはフレキシブルディスプレイの完成であろう。現在商品化されている有機 EL ディスプレイは面発光・超薄型で色鮮やかなディスプレイを実現したという点で有機半導体研究者の夢を一つ形にしたと言えるが、今のところ有機 EL を駆動するトランジスタには無機半導体が使われており、フレキシブルディスプレイ実現のためには、やはり有機トランジスタが必要となる。このような要請から、有機トランジスタの実用化に向けた研究・開発の動きは目覚ましく、学会発表件数、論文発表件数は近年目覚ましく増加している。

そもそも、有機半導体は 1950 年代における日本人研究者の貢献 [5] によってその存在が確認され、1980 年代に世界で初めてトランジスタ駆動を確認したのも日本の研究グループである [6][7][8]。すなわち、この分野は日本で芽生えたものであり、これも日本が当該分野において先頭を競う原動力になっているのであろう。そして今、世界中の研究者が実用的な有機トランジスタを目指してしのぎを削る中、インパクトの高い研究成果が次々に日本から発表されている。

2. 有機トランジスタ研究の現状

上述のように実用化が急務となっている有機トランジスタであるが、その現状を簡単にまとめてみたい。世界、そして日本において、有機トランジスタ研究には非常に多く分野の研究者が参画している。従来、半導体といえば物理系・電気系の分野という感があったが、有機半導体は従来の半導体デバイスの枠を超え、有機分子を合成する有機化学者、有機半導体の表面や電極との界面の特性を調べる表面科学者、インクジェットプリンタで素子を印刷製造しようとする研究者など、様々な分野の研究者・技術者が集まり、一大融合研究領域を形成している。学会発表を聴講してもその内容は驚くほど多岐にわたる。それぞれ得意な分野で有機トランジスタの最終完成品に貢献しようとしている。

有機トランジスタの問題点は一般的に低いとされる移動度であるが、単結晶では数十 cm^2/Vs に及ぶ移動度も報告されており [9]、これが有機トランジスタの成功を暗示させる一つの根拠となっている。すなわち、いくつかの有機半導体は、無機半導体に匹敵するような高い移動度を潜在的に持っている、それを上手にデバイス化すれば十分な性能を持ったトランジスタができるという確信である。更に、多くの有機合成化学者の参画によって、次々に高移動度の新分子が開発され、物質そのものの改良も進んでいる。

このように発展目覚ましい有機トランジスタ研究であっても、その実用化までにはいくつものハードルを乗り越えねばならないようである。確かに単結晶では十分に大きな移動度が観測されているが、デバイス作製プロセスにおいて移動度を低下させる様々な因子が入り込み、最終的に出来上がるトランジスタとしてはトップデータで $0.1 \sim 1 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度となる。また実験のばらつきまで含めると、時には 2~3 桁の幅が生じ、全体的な移動度の向上と安定性（再現性、ばらつきの低下）の確保が求められている。

3. 有機 TFT の問題点

ここまで「有機トランジスタ」と書いてきたが、その主たるターゲットは電界効果トランジスタ (FET) であり、ここからは「有機 FET」と称することにする。また、フレキシブルディスプレイに代表されるように、求められるのはフレキシブルな有機 FET であり、そもそも薄膜化しやすい有機半導体の特徴を考えれば、その向かうところは、薄膜トランジスタ、すなわち有機 TFT であろう。有機半導体は真空蒸着法でも溶液からの成長でも、非常に簡単に薄膜が得られる。すなわち移動度が低くてもよいならば FET 動作する有機 TFT を作るのは非常に簡単であり、問題とすべきは低い移動度の原因になると考えられる薄膜やデバイスの構造である。図 1 に示すように、

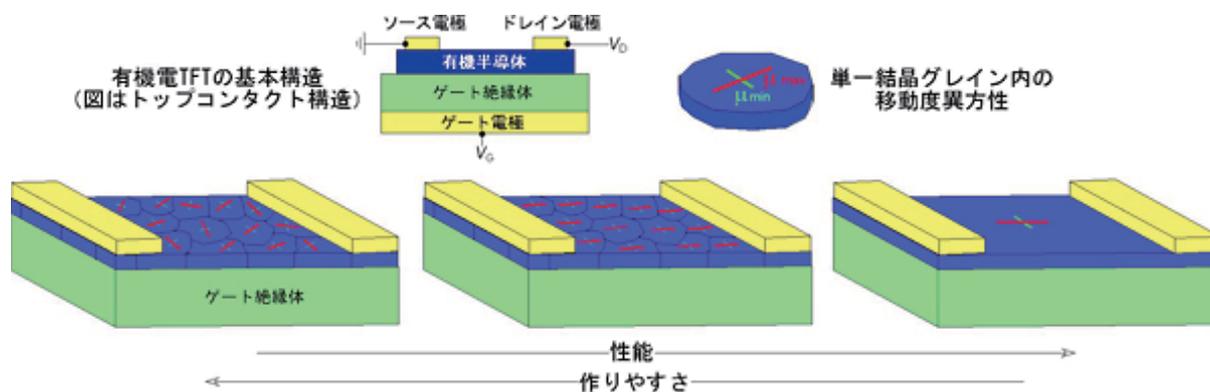


図 1 有機 TFT の基本構造と、有機薄膜の品質改善によるトランジスタ性能向上の可能性を示した図。

通常の成膜法では面内方位がランダムな多結晶薄膜になるが、面内方位を揃え、かつ、移動度最大の方に電流を流せば性能の向上が期待される。もちろん、単結晶薄膜が最も良いと考えられるが、作製の困難が予想される。

面内の異方性がない基板を使っている限り、通常の薄膜作製プロセスでは、**面内方位がランダムな多結晶薄膜**となる。もともと粒界は電気抵抗の発生源になると考えられるが、接する粒子の方位が異なるほど粒界抵抗が大きくなる研究報告もあり [10]、方位の異なる結晶粒界がデバイスとしての低い移動度の一要因となっていると考えられる。逆に言えば、仮に多結晶薄膜であっても、面内方位を揃えることができれば、移動度の向上が期待できる。

面内方位を制御する最も信頼性の高い方法はエピタキシーを利用した薄膜成長である。しかし、一般にアモルファスであるゲート絶縁膜が成長基板となるため、エピタキシャル成長をそのまま適用することは難しい。アモルファス基板上有機半導体薄膜を配向制御する方法としては、幾つかの有用な方法が提案されている。摩擦転写法により基板表面に予めフッ素樹脂の配向膜を塗布しておき、その上に有機半導体薄膜を成長させる方法や [11]、基板表面を光配向ポリイミドで被覆しておく方法である [12][13][14]。我々はこのような基板を被覆する方法とともに、ゲート絶縁膜上に直接有機半導体を成長させる技術の探索も必要と考え、**グラフォエピタキシー**の応用に取り組んでいる。

4. グラフォエピタキシーとは

基板の結晶に対して格子整合性のよい物質が基板に対してある方位関係をもって薄膜成長する現象を**エピタキシー**、**エピタキシャル成長**と呼ぶが、**結晶格子の単位胞に比べて数桁大きい人工的な微細構造**（サブミクロン程度）に対しても、**結晶が方位関係をもって成長**することが 1970 年代に見出された。最初、ソビエト連邦（当時）の研究者がその微候的な現象を見出し、その後、マサチューセッツ工科大学（MIT）の H.I. Smith らがこの現象を系統的に研究し、適用範囲を広げ、アモルファス基板上での**新たな結晶方位制御技術**として発展させた [15] [16][17]。

今日までに、金属を含む多くの無機物質系で、また気相成長、液相からの晶出、固相状態での再結晶、部分溶融後の再結晶など、様々な結晶成長過程において**グラフォエピタキシー**が見出されている（過去の研究に関して文献 18, 19 で紹介しているので参照されたい）。**グラフォ**

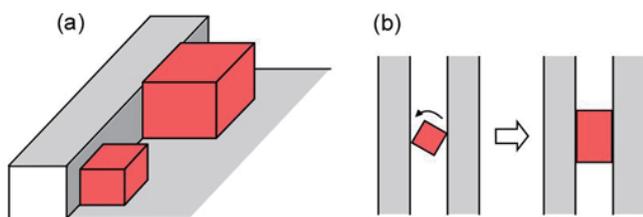


図2 グラフォエピタキシーの概念図、および2つのメカニズム。
(文献 19 より許可を得て転載)

エピタキシーのメカニズムに関しては今なお議論が続いているが、**図2**に示す二つに大別できそうである。一つは核形成が人工的な溝のエッジの部分で優先的に起こる、あるいは、微結晶程度に成長したブロックが溝のエッジに付着し、成長初期の段階で結晶学的方位が規定されるというもの、また、第二のメカニズムは、成長の過程、あるいは再結晶化の過程で結晶の方位修正が起こるというものである。MIT グループは、これら二つのメカニズムの一方が顕著に働く場合と、二つが同時に働く場合があるとしている。

5. グラフォエピタキシーの定義

このような現象は発見当初、前述したソビエト連邦の研究者によって Artificial epitaxy と呼ばれたが、1979 年に**グラフォエピタキシー (Graphoepitaxy)** という呼称が MIT グループによって提案され [16]、定着した。文献 16 の記載をそのまま引用すれば、ギリシャ語で "grapho" は「書く、刻む、彫刻する」、"epi" は「～の上で」、"taxis" は「配列、秩序」であり、これらをつなげて、Graphoepitaxy となった。すなわち、**人工的に刻んだ構造上での秩序配列・エピタキシー**を意味している。

今日では「**グラフォエピタキシー**」の使われる範囲も広くなり、基板の原子・分子ステップに起因する配向成長や、必ずしも結晶成長ではなく、**ブロック共重合体**などの粒子が溝に対して規則配列 [20] することなども**グラフォエピタキシー**と呼ばれており、その適用範囲は必ずしもはっきりしていない。本報では**研究の萌芽期にグラフォエピタキシーと呼ばれた現象**、すなわち**人工的に形成した構造上での結晶成長**に話題を絞る。以下、我々が行った**有機半導体への応用例**を紹介する。

6. 有機半導体のグラフォエピタキシー

我々の研究グループでは、有機 TFT の性能向上を目的として、**グラフォエピタキシー**を有機半導体薄膜成長に応用することに着手し、2006 年に**有機半導体セクシチオフェン (α -sexithiophene; 化学式 $C_{24}H_{14}S_6$; 以下 6T と称す)**が**グラフォエピタキシー現象**を起こすことを世界に先駆けて見出した [21]。それまでも、原子・分子ステップに起因する有機物質の面内配向成長に関する研究報告は見られたが、**リソグラフィーによる人工的な微細構造**を有機半導体に適用した例はなく、**グラフォエピタキシー**自体は今や古典的な現象・技術となったが、**有機半導体の分野では新しい技術**であると言える。

我々の具体的な実験方法を概説すると、200nm の厚さまで熱酸化した高ドーピングシリコン基板表面に、**電子線リソグラフィーとドライエッチング**によって、ピッチ 400 nm (ライン&スペース 200nm)、深さ 10nm の人工周期溝構造を形成した (図 3)。この基板を超高真空槽に入れ、

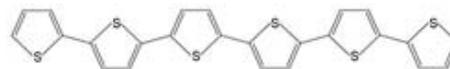


図3 使用した基板表面のAFM像（立体的に表示したもの： $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 領域）と6Tの分子構造（AFM像は文献19より許可を得て転載）。

基板温度を制御（ 110°C ）し、蒸着源としてクヌードセンセルを用いた分子線蒸着法で6Tの薄膜を成長させた。有機半導体の長所である柔軟性を活かすために将来的には柔軟性のある基板を用いることが求められるが、現在のところ、基礎研究において広く用いられている熱酸化膜付きシリコン基板を用いて実験を進めている。

7. 有機グラフォエピタキシー特有の現象

サイエンスとして面白い有機半導体特有のグラフォエピタキシー現象も見つかっている。熱酸化膜付きのシリコン基板表面はUV/オゾン処理によって親水性となり、更にヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を行うと疎水性になる。この親水性基板、疎水性基板を用いると、面内配向方位が 90° 度変化するのである[22]。

他の多くの有機半導体と同様に、不活性な熱酸化シリコン基板表面上で6T薄膜は分子が立つような結晶方位をもって成長する（図4）。さて、このような面直構造をもった6T薄膜の面内方位を解析した結果を図5に示す。原子

間力顕微鏡（AFM）測定を行うと、6T薄膜は低指数面のファセットで囲まれた多結晶薄膜として観察され、グレインの外形から個々のグレインの面内方位を推定することができる。また、斜入射X線回折法（GIXD）によって基板すれすれにX線を入射し、基板を面内に回転させながら 020 反射の強度を追跡すると、面内方位角 90° ごとに高低を繰り返し、面内の異方向性が発達していることが読み取れる。図5では、AFMによるグレイン方位解析結果をヒストグラムで表現し、GIXDの結果と比較しているが、両者はほぼ一致した傾向を示しており、親水性の基板を用いた場合は b 軸が溝と平行になり、疎水化した基板を用いた場合は bc 面が基板面内で 90° 回転した構造をとり、 b 軸が溝に垂直（ c 軸が溝に平行）になる傾向がある。

ここに示した表面処理の違いによる面内方位変化は、溝の壁面を終端している官能基（極性、非極性）と6T分子との相互作用によって起こり、これらの壁面を終端する化学種との相性がよく、系のエネルギーを小さくするような結晶面が壁に付着するために起こるものと考えられる。詳しくは原著[22]や解説[19]を参照されたいが、

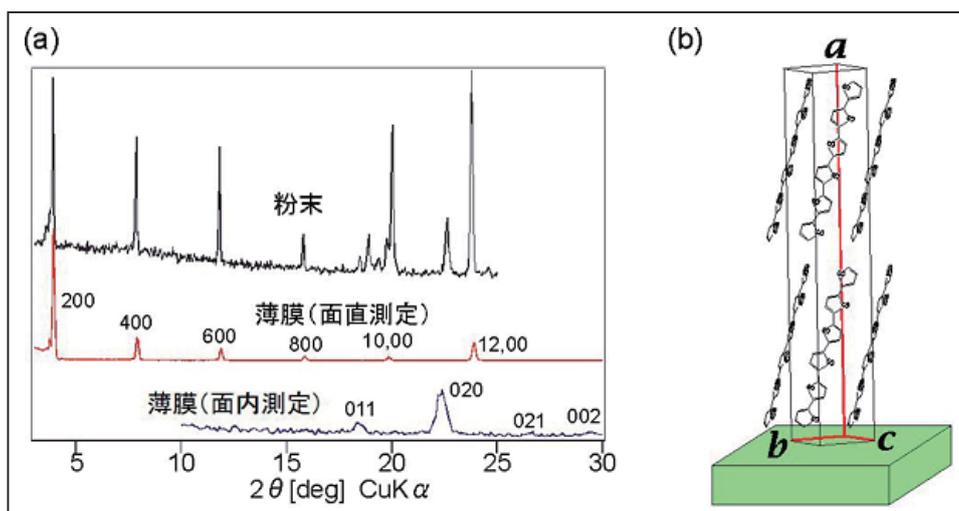


図4 (a) 粉末（蒸着前の原料），ならびに薄膜の面直，面内X線回折パターン。面直測定において $h00$ 反射のみが認められることから、6T結晶の単位胞ならびに分子が(b)のように基板に対して立っていることがわかる。面内回折パターン（GIXDによる）では上記の結論と調和的に $0kl$ 反射のみが見られる（文献19, 23より許可を得て転載）。

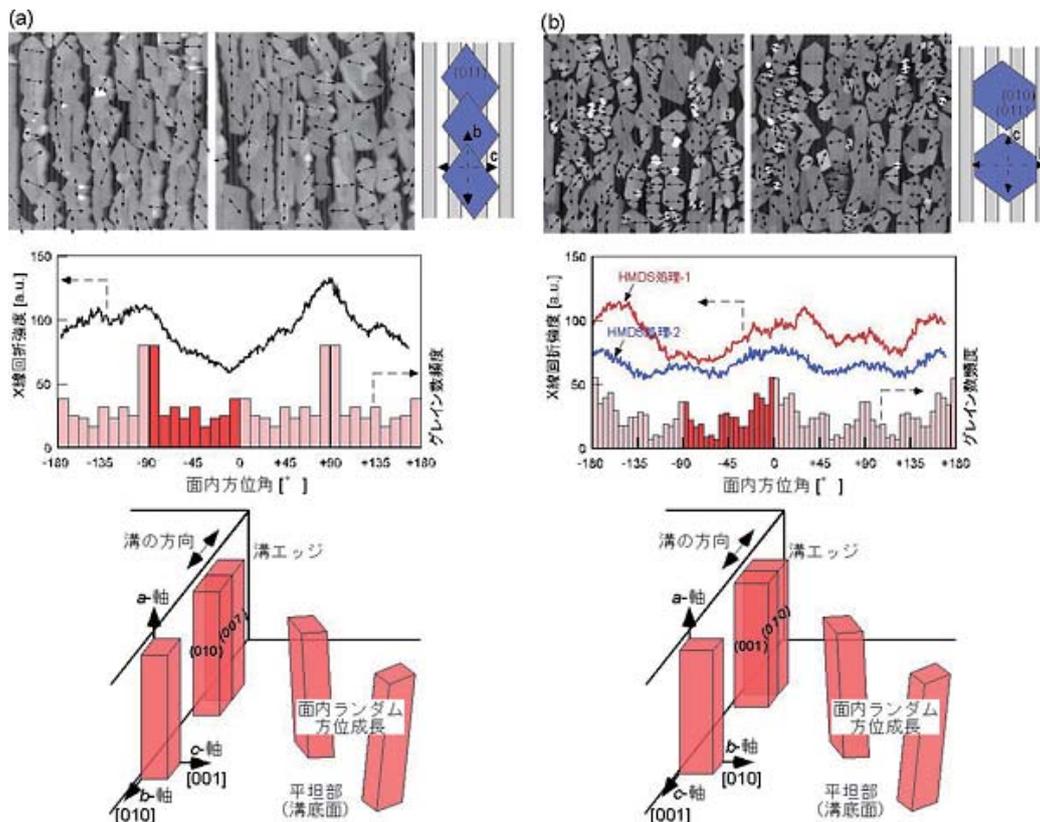


図5 表面状態が (a) 親水性, (b) 疎水性の場合に面内方位が90°変化することを確認したデータ。AFM像のグレイン形状から面内のb軸方向を推定しヒストグラムを作成, 面内X線回折の結果(020反射の面内分布)と比較した(文献19,21,22より許可を得て転載)。下の結晶単位胞を描いた模式図のように, 溝の壁面に対する方位が表面処理によって異なってくる。また, 上の結晶グレインを描いた模式図のように, 面内方位が変化するだけでなく, グレインの形状(出現しやすい結晶面)にも違いが認められる。

このような簡単な表面化学処理(修飾)によってグラフォエピタキシーの面内方位が変化する現象は, 無機物質のグラフォエピタキシーでは知られておらず, 微妙な相互作用(分子間力)によって面内方位が変化する, まさに有機結晶特有のグラフォエピタキシー現象であると考えられる。

8. デバイスへの応用(テストデバイス評価)

6T薄膜のグラフォエピタキシーが確認されたことから, その薄膜試料にソース・ドレイン電極(金)を真空蒸着によって取り付け, FET特性評価を行った。図6に示すように, 本研究のような表面に凹凸のある基板を用いても, 一般的なFET動作を示すことがわかった。しかしながら, 移動度は $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり, 現時点では移動度の向上を達成することはできていない。この原因は明白であり, 本研究では面内方位の秩序化には成功したが, 図5のAFM像にも見られるように, 薄膜の各所に隙間があり, 電気伝導経路が途切れている。したがって, 如何にして途切れない配向性薄膜を得るか, その成長条件の最適化を行う必要がある。

9. 微小部電気伝導評価

前節において, 連結の途切れによって, 今のところグラフォエピタキシャル成長による面内配向のメリットが巨視的なFET特性向上に生かされていないことを記した。では, 連結が途切れなければ, 本当に性能向上が期待できるのであるか。それを現時点の技術で評価するため, 図7に示すような微視的電気伝導測定を行った[23]。まず電流像を見ると, 方位が揃って連結した1次元のグレイン鎖においては, 探針が電極から離れるに従って徐々に単調に電流値が減少し, 必ずしも粒界を境界とするようには単調に電流値が減少しない。これは, 方位が揃い連結したグレイン間の粒界抵抗が小さいことを示唆している。また, 探針を固定してFET特性測定も行った。探針と有機半導体間の接触抵抗[24]やソース電極(探針)の幾何学的な問題もあり, 移動度の値を見積もることは難しいが, 粒界をまたぐことによる移動度の明瞭な低下は認められていない。したがって, グラフォエピタキシーによって面内方位制御された連結グレイン鎖内に関しては良好な伝導特性が実現されていると考えられ, 前節での考察の通り, 如何に途切れない配向性薄膜を得るか, その成長条件の最適化を行う必要がある。

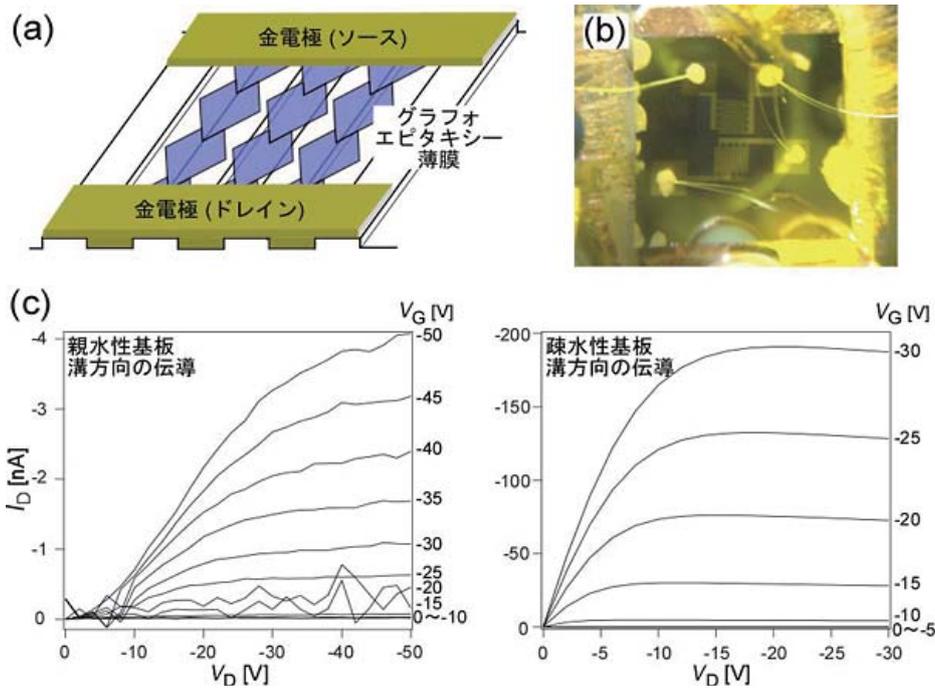


図6 テストデバイスのFET特性評価.

(a) デバイス構造の模式図. グラフォエピタキシーによって面内配向成長した薄膜上に金電極を蒸着した(トップコンタクト構造). (b) 配線したデバイスの写真. リソグラフィーの溝構造に対して平行方向, 垂直方向の伝導測定できるように2方向の櫛形電極が作製されている. (c) 親水性基板, ならびに疎水性基板を用いた場合のFET出力特性(溝平行方向の電気伝導). (文献18, 25より許可を得て転載)

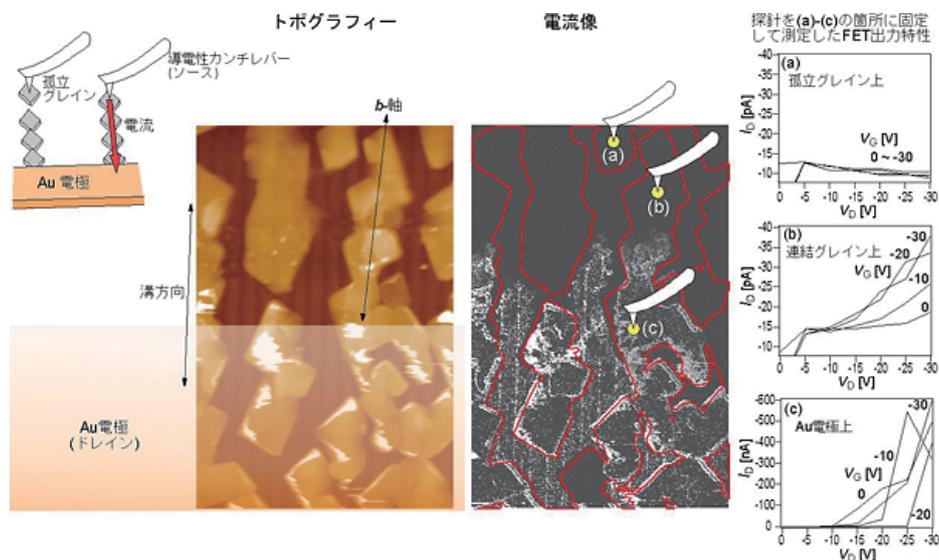


図7 導電性カンチレバーを用いた微小部電気伝導評価(文献23より許可を得て転載).

画像領域は $15\mu\text{m} \times 7.5\mu\text{m}$. Au電極(ドレイン)に電圧を印加した状態で探針(ソース)を走査し, 電極-探針間に流れた電流値を画像化した(白色の輝度が電流の大きさに対応). また(a)-(c)の個所に探針を固定したときのFET特性測定も行った.

10. 電極のエッジを用いた面内配向制御

本稿では主に成長基板上に周期的溝を形成しグラフォエピタキシャル成長を誘起させる試みを紹介してきたが, 最近我々は, 更に簡便な方法でも類似の面内配向成長が起こることを見出した[25]. 図8は, フォトリソグラ

フィーによって金のソース・ドレイン電極(チャンネル長 $2\mu\text{m}$)を作製し, 6T薄膜を分子線蒸着法によって成長させた結果を示したものである. 図8aのAFM像において, 6Tの**b**軸方向が金電極のエッジに対して垂直方向に優先的に成長していることが認められ, これをヒストグラム化すると図8bのように選択配向成長が明瞭に確認され

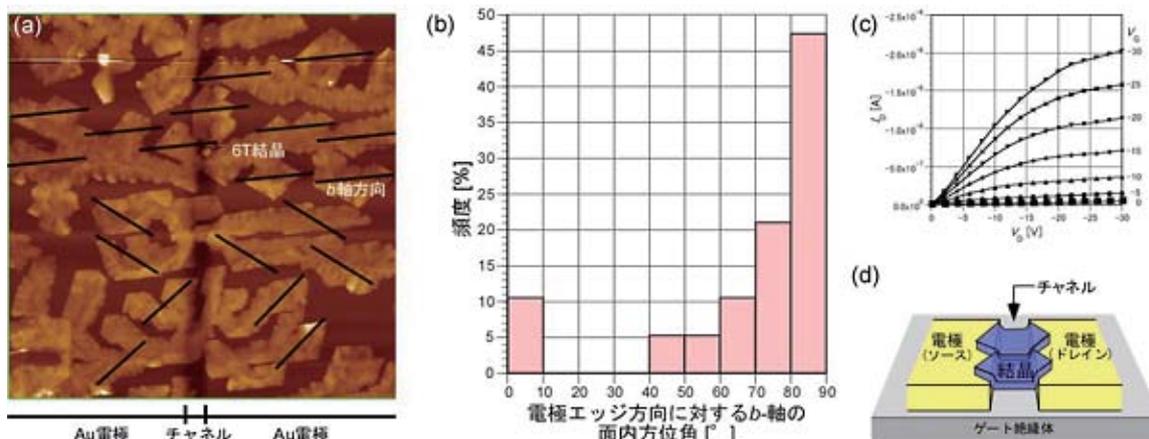


図8 電極エッジによって誘起された6Tの面内配向成長。

(a) AFM 像。b 軸の方位が実線で示されている。(b) 電極のエッジ方向（チャンネル溝方向）に対する 6T グレインの b 軸方位の面内方位角ヒストグラム。(c) (a) で示した試料の FET 出力特性。(d) この現象を応用した理想的なデバイス構造（ボトムコンタクト）。移動度最大方位に揃った単結晶群がソース・ドレイン電極をつなげば性能向上が期待できる。（文献 25 より許可を得て転載）

る。すなわち、金電極のエッジによっても面内配向が起こるのである。

このメカニズムは現在考察中であるが、電極形成はデバイス作製で必須のプロセスであり、これをそのまま薄膜の高品質化に利用できれば、基板表面を加工するよりも容易である。現時点でも図 8c に示すような FET 動作が確認されており、図 8d のように、短チャンネルのソース・ドレイン電極を単結晶が連結する構造が自発的配向成長によって作製できれば、高性能の有機 FET が得られるものと期待される（結晶の移動度最大方位が電気伝導方向に一致するような方位制御ができるのが最も望ましい）。

11. まとめと今後の展望

以上、本報では有機半導体においてもグラフォエピタキシーが起こることを示した。このような有機分子系でのグラフォエピタキシーの面白さは、基板（溝の壁面）と有機分子との間の繊細な相互作用によって、溝壁面の化学状態を変えることにより、面内配向方位が異なっていくということである。この現象は、無機物質のグラフォエピタキシーではできなかったような新たな面内配向制御に応用できる可能性がある。

有機トランジスタの性能向上の貢献するためには、基板構造の改良や、薄膜成長の更なる最適化を行う必要があるが、サイエンスとテクノロジー両面の興味から、更なる発展が期待できる研究分野であると思われる。

最後になってしまったが、**グラフォエピタキシーの研究はナノテクの助け無しには進まない**ことを強調して締めくくりたい。基礎研究段階では電子線リソグラフィー技術などが必須であり、また将来、量産化するような際にはナノインプリント技術などが必要とされるであろう。このように有機グラフォエピタキシーの研究は**ナノテク**

に支えられ、現在基礎的な知見を集積中であり、また将来実用化されるような段階においても**ナノテク**の助けを借りて発展することになるであろう。

謝辞

本研究の一部は文部科学省「先端研究施設共用イノベーション創出事業」に参画する「東洋大学バイオ・ナノイノベーション創出事業」の支援により行なわれました。電子線リソグラフィー、フォトリソグラフィーによる基板表面の微細加工や微細電極作製では筒井謙氏、江面知彦博士に協力を、また薄膜の面内 X 線回折 (GIXD) では株式会社リガクの稲葉克彦博士、光永 徹氏、伊藤義泰氏、東京大学大学院新領域創成科学研究科の寺嶋和夫教授、宮副裕之氏、菊池宏和氏に協力をいただきました。有機薄膜成長に詳しい北海道大学工学研究院の島田敏宏教授には研究全体を通して常に貴重なアドバイスを頂いております。これらお世話になった方々に謝意を表します。なお、本研究は上記事業のほか、科学研究費補助金 (14GS0207, 18860020, 20560020) の支援を受けて行われたことを記します。

参考文献

- [1] G. Horowitz, Adv. Mater., 10, 365 (1998)
- [2] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, Adv. Mater., 14, 99 (2002)
- [3] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, Chem. Mater., 16, 4436 (2004)
- [4] 工藤一浩監修, 有機トランジスタ材料の評価と応用, シーエムシー出版 (2005)

- [5] H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, 173, 168 (1954)
- [6] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.*, 54, 3255 (1983)
- [7] K. Kudo, M. Yamashita, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 130 (1984)
- [8] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 1210 (1986)
- [9] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, and Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 102120 (2007)
- [10] A. B. Chwang, C. D. Frisbie, *J. Appl. Phys.*, 90, 1342 (2001)
- [11] Y. Ueda, M. Matsushita, S. Morimoto, J.P. Ni, H. Suzuki, S. Mashiko: *Thin Solid Films*, 331, 216 (1998)
- [12] D. Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda, K. Saiki, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 102117 (2007)
- [13] D. Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda, K. Saiki: *Phys. Rev. Lett.*, 101, 236103 (2008)
- [14] 坂本謙二, *液晶*, 13, 56 (2009)
- [15] H.I. Smith, D.C. Flanders, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 349 (1978)
- [16] M.W. Geis, D.C. Flanders, H.I. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 35, 71 (1979)
- [17] H.I. Smith, M.W. Geis, C.V. Thompson, H.A. Atwater, *J. Cryst. Growth*, 63, 527 (1983)
- [18] 池田 進, 和田恭雄, 島田敏宏, 齊木幸一朗, *真空*, 50, 729 (2007)
- [19] 池田 進, 和田恭雄, 稲葉克彦, 寺嶋和夫, 島田敏宏, 齊木幸一朗, *日本結晶成長学会誌* 35, 243 (2008)
- [20] J.Y. Cheng, C.A. Ross, H.I. Smith, E.L. Thomas, *Adv. Mater.*, 18, 2505 (2006)
- [21] S. Ikeda, K. Saiki, K. Tsutsui, T. Edura, Y. Wada, H. Miyazoe, K. Terashima, K. Inaba, T. Mitsunaga, T. Shimada, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 251905 (2006)
- [22] S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima, T. Shimada, *J. Appl. Phys.*, 103, 084313 (2008)
- [23] S. Ikeda, Y. Wada, K. Inaba, K. Terashima, T. Shimada, K. Saiki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1059, KK11-11 (2008)
- [24] 坂井祐貴, 杉田吉隆, 鈴木貴仁, 種村眞幸, 中山泰生, 石井久夫, 酒井正俊, 中村雅一, 工藤一浩, *信学技報* vol. 108, no. 112. OME2008-39, pp. 43-48 (2008)
- [25] S. Ikeda, Y. Wada, K. Saiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 印刷中 (vol. 49, no. 4)

(東洋大学 バイオ・ナノイノベーション創出事業
和田恭雄)