

# 高機能酸化物薄膜形成方法の研究

(課題番号 12650697)

平成12～13年度科学研究補助金  
基盤研究(C) 研究成果報告書



平成14年3月

研究代表者  
京都大学大学院工学研究科附属イオン工学実験施設  
松尾 二郎

科研  
2001  
270

平成12～13年度科学研究補助金  
基盤研究（C）研究成果報告書

研究題目： 高機能酸化物薄膜形成方法の研究

課題番号： 12650697

研究組織：

研究代表者 松尾 二郎（京都大学工学部附属イオン工学実験施設）

研究分担者 山田 公（京都大学工学部附属イオン工学実験施設）

研究分担者 高岡 義寛（京都大学工学部附属イオン工学実験施設）

研究経費：

平成12年度 3,000千円

平成13年度 600千円

## 目次

|    |         |        |   |
|----|---------|--------|---|
| 1. | はしがき    | .....  | 1 |
| 2. | 研究成果報告  | .....  | 2 |
| 3. | 研究成果リスト | .....  | 3 |
|    | (1)     | 新聞記事   |   |
|    | (2)     | 国内学会発表 |   |
|    | (3)     | 国際学会発表 |   |
|    | (4)     | 学会誌等   |   |

## 1. はしがき

イオンビームによる表面改質は既にさまざまな分野で利用されているが、表面の高機能化等の要求に答えていくためには、従来のプロセス技術の延長でない新しい技術の開発が必要である。数十個以上の分子・原子の集まったクラスターは、少数多体系であるため分子とは異なった反応性を有することが明らかになっている。更に酸素の反応性を高めるために、本研究では電場によって容易に加速できるクラスターイオンを用いる。1分子あたり数eVに加速された酸素クラスターが表面に衝突したとき、多くの分子が同じ場所に一度に衝突し高温・高圧状態になる。この状態は、1ps程度間維持され、集団的な高励起状態が発生し、反応活性な酸素を高効率で酸化物中に取り込ませることが可能となる。酸素分子を励起するのに必要なエネルギーは数eVと基板に欠陥を生成するエネルギーより低くいので、衝突によって酸化薄膜に欠陥を発生させることなく成膜することが可能となる。

これまで筆者らは金属・半導体・セラミックス材料などにこれらの反応性ガスクラスターを照射し、超高密度イオンビーム照射による表面改質の可能性を調べてきた。この手法では表面のナノメートルオーダーの領域に超高密度の高速粒子が同時に入射するので、従来のプロセス技術では達成できない化学反応が可能となる。従って、ガスクラスターイオンビームによる薄膜形成法は、従来の単原子・分子イオンの照射による改質とは本質的に異なった効果を用いる手法であり、この手法は次のような優れた特徴を持っている。

- ・ 超高密度イオン照射効果によりプロセス温度の低温化が可能となる。
- ・ 固体表面での多体衝突によるラテラルスパッタ効果など新しい現象の応用が期待される。
- ・ 等価的に低エネルギーのイオンビームを大電流で利用できるので、低損傷で表面改質が可能になる。また、単位電荷当たりの物質輸送量が多いので絶縁物などにも適用できる。
- ・ 原材料にガスを用いるので連続処理が可能であり実用化に適している。

酸化物薄膜は、多様な機能性を発現する新しい材料として注目されており、高品質な酸化膜の形成方法の確立が強く求められている。酸素欠陥が少なく結晶性の良い酸化物薄膜形成において最も重要な課題は、酸素をどのようにして膜中に取り込ませるかということにある。これは、機能性酸化物薄膜は、非飽和酸化物でも準安定であることと、また、酸化物の多くが異なった結晶系を有していることなど酸化膜特有の性質に起因している。さらに、多くの機能性酸化

膜が多数の元素から構成しているため、酸素量の制御と同時に組成の制御も不可欠であり、良質の薄膜形成は非常に困難である。

本研究で、光学薄膜や光触媒として注目を集めているTiO<sub>2</sub>薄膜の形成を酸素クラスター援用蒸着法を用いて行い、サファイア基板上に良質なエピタキシャル薄膜が形成可能であることを見いだした。さらに、酸素クラスターイオンのエネルギーを制御することによりルチル相、アナターゼ相を制御できることも初めて見いだした。これまで報告されているエピタキシャル膜の成膜温度より数百度低い低温で形成可能であることなど、従来の手法では形成できない良質のTiO<sub>2</sub>薄膜の形成が可能となり、新しい薄膜形成技術の確立を行なった。本報告では、これまでの研究成果をまとめた。

なお、本研究報告が、関係分野の研究者ならびに技術者の皆様方に少しでもお役に立てれば幸甚である。

# 第 1 章 クラスターイオンビーム援用蒸着法による $\text{TiO}_2$ 薄膜の形成

## 1.1 はじめに

Ti 酸化物には、 $\text{Ti}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=3\sim 9$ )、 $\text{TiO}_2$ 、等のように多くの組成が存在するが、最も安定で実用的にも重要な組成は、 $\text{TiO}_2$  である。 $\text{TiO}_2$  にはアナターゼ型、ルチル型、ブルカイト型の 3 種の結晶構造があり、ブルカイト型は、アナターゼ型、ルチル型に比べて不安定である。ルチル型は高温安定相で、アナターゼ型、ブルカイト型は  $800^\circ\text{C}$  以上の高温条件下ではルチル型に結晶転移することが知られている<sup>1)</sup>。 $\text{TiO}_2$  の屈折率はアナターゼ型が  $2.45\sim 2.55$  で、ルチル型が  $2.6\sim 2.9$  と高屈折率を示し<sup>2)</sup>、光学材料として有用な材料である。また、紫外線領域の光を吸収し、光触媒材料として用いられる。応用としては、光学用反射防止膜、干渉フィルター等の多層薄膜形成材料や、光活性の触媒材料がある。

クラスターイオンビーム法では、数個から数千個の原子、分子の集合体であるクラスターをイオン化し、電界をかけてイオンビームとして照射する。そのため、クラスターの構成原子当たりのエネルギーは、全エネルギーを構成原子数で割った値になるため、超低エネルギーで基板と衝突する。一方、クラスターイオンビームを照射すると、多数の原子が一度に非常に小さな面積の基板表面と衝突することにより、イオンのもつエネルギーが高密度で基板へと付与される。基板に付与されたエネルギーは基板表面を局所的に高温、高圧状態にする。その結果、酸化反応の促進や結晶化の促進といった効果が得られる。したがって、酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着法により、高品質な酸化物薄膜の低温形成が可能であると考えられる。

また、クラスターイオンビーム照射により、多数の原子が一度に少数の基板原子と衝突するため、クラスターイオン構成原子と基板原子との間に多体衝突が生じる。そのため、高効率スパッタリング効果、ラテラルスパッタリングによる表面の平坦化効果等、モノマーイオンビーム照射の単純な重ね合わせでは説明できない非線型効果が生じる<sup>3-8)</sup>。

$\text{TiO}_2$  薄膜の形成は酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着装置を用いて行った。図 1.1 に酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着装置の概観、概略図を示

す。酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着装置はガスクラスター生成室、成膜室から構成される。

クラスター生成室において生成されたクラスターは、スキマーを通過して成膜室に導入される。イオン化部は成膜室に配置されており、成膜室に導入されたクラスターはイオン化部でイオン化、加速された後、アインツェルレンズにより集束されて基板上に照射される。

酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着法では、電子銃により蒸着源を加熱し、蒸着中の薄膜に酸素ガスクラスターイオンビームの援用照射を行って薄膜形成を行う。クラスターイオンビーム照射は多体衝突を引き起こし、酸化反応の促進、結晶化の促進、表面平坦化等の効果が得られる。このような効果を利用し、 $\text{TiO}_2$  薄膜を形成した。

酸素クラスターイオンビーム援用蒸着法により  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成するには、Ti を十分に酸化しなければならないので、酸素の輸送を効率よく行う必要がある。 $1\text{cm}^2$  の基板に、 $1\text{ \AA}/\text{sec}$  の蒸着速度で Ti を蒸着するとき、 $\text{TiO}_2$  を形成するには、1 秒あたり  $6.44 \times 10^{14}$  個以上の  $\text{O}_2$  が必要である。 $\text{O}_2$  クラスターの平均サイズが 2000 とすると、 $51.5\text{nA}/\text{cm}^2$  以上のイオン電流密度が必要である。

基板上に照射されるクラスターイオンビーム電流を測定するため、レンズから 350mm 上部に設けられたファラデーカップを用いて測定した。図 1.2 にイオン電流密度のイオン化電子電圧依存性を示す。ただし、導入ガス圧力を 3000Torr、イオン化電子電圧 300V として計測を行った。図に示すように、イオン化電子電流の増加に伴いイオン電流密度は増加している。 $V_a=5\text{kV}$ 、 $7\text{kV}$  のときはイオン化電子電圧が 200mA 以上の領域では飽和していることがわかる。これはイオン化電子電流が増加するとクラスターに衝突する電子が増え、イオン化率が増加しイオン電流密度が増加する。その後はイオン化電子電流が増加しても、ほぼ全てのクラスターがイオン化されているため、イオン化率が飽和しイオン電流密度も飽和すると考えられる。また、イオン化電子電流が 50mA 以上の領域では、加速電圧が高くなるにつれてイオン電流密度も増加していることがわかる。これは加速電圧を大きくすることにより、空間電荷効果によるビームの発散を抑えることがきるためである。 $\text{TiO}_2$  薄膜を形成するには、 $51.5\text{nA}/\text{cm}^2$  以上のイオン電流密度が必要であるが、以上の結果から、 $\text{TiO}_2$  薄膜を形成するのに十分な酸素量の供給が可能であることがわかった。

酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着装置の成膜室には電子線蒸着源が設けられており、るつぼ内に収められた蒸着源である Ti を加熱し、Ti を蒸着することができる。電子線蒸着源は、2kW 単発電子銃を使用しており、カソード電圧を 3.8kV とし、電子電流を制御することにより Ti の成膜速度を制御しながら蒸着を行った。本実験では Ti の蒸着速度を  $1\text{ \AA}/\text{sec}$  とし、クラスターイオンのイオン化

電子電圧を 300V、導入ガス圧力を 3000Torr として薄膜形成を行った。基板としては、サファイア (0001) およびサファイア ( $1\bar{1}02$ ) を用いた。

サファイア (0001) 単結晶基板上では、成膜時の基板温度、クラスターイオンビームの加速電圧、イオン電流密度、 $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚をそれぞれ変化させ、サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上では、成膜時の基板温度、クラスターイオンビームの加速電圧を変化させて成膜を行った。基板温度は室温 $\sim$ 400 $^{\circ}\text{C}$ 、加速電圧は 3kV $\sim$ 9kV、イオン電流密度は  $0\mu\text{A}/\text{cm}^2\sim 2.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、膜厚は 100 Å $\sim$ 1850 Åまで変化させて成膜を行った。

なお、酸素の供給量が一定になるようにイオン化電子電流を制御してイオン電流密度を一定にして成膜を行った。

## 第 2 章 結晶学的特性

本章では、酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着法により、サファイア (0001) 単結晶基板上とサファイア (1 $\bar{1}$ 02) 単結晶基板上に形成した TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造と結晶性を評価し、それぞれの基板温度依存性、加速電圧依存性、イオン電流密度依存性、膜厚依存性について述べる。

クラスターが固体表面と衝突すると、高密度なエネルギーの付与により、酸化反応の促進、結晶化の促進といった効果が得られる。そこで、結晶学的特性として、TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造と結晶性を評価した。TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造を評価するために X 線回折 (XRD: X-Ray Diffraction) 法を用いた。X 線回折装置には理学電機社製 RAD-IA を使用した。X 線源に CuK $\alpha$  線を使用し、励起電圧 40kV、放射電流 15mA と設定して測定を行った。

また、結晶性の評価は、X 線回折法により得られた結晶構造のピークの半値幅による評価と、RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy: ラザフォード後方散乱分析法) により行った。

### 2.1 基板温度依存性

成膜時の基板温度を室温から 400 °C まで変化させてサファイア (0001) 単結晶基板上と、サファイア (1 $\bar{1}$ 02) 単結晶基板上に TiO<sub>2</sub> 薄膜を形成した。なお、加速電圧は 7kV、イオン電流密度は 2.8 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>、膜厚は 1850 Å とした。また、結晶構造と結晶性について測定し、基板温度依存性について評価を行った。

サファイア (0001) 単結晶基板上のそれぞれの基板温度での X 線回折パターンを図 2.1 に示す。図 2.1 の (a) は室温成膜時の X 線回折パターンであるが、41.7° にピークが存在することがわかる。これは基板であるサファイア (0006) のピークであり、それ以外に他のピークは存在しない。このことから、室温成膜時は TiO<sub>2</sub> の結晶化は起こっておらず、非晶質であると考えられる。(b) は 200 °C、(c) は 400 °C で成膜したときの X 線回折パターンである。これらのときも室温成膜時と同様に、41.7° に基板であるサファイア (0006) のピークが存在するが、もうひとつ 39.1° にもピークが存在する。これは TiO<sub>2</sub> のルチル (200) のピークであり、200 °C、400 °C で成膜した場合は TiO<sub>2</sub> の結晶化が起こっており、ルチル構造の薄膜が形成されていると考えられる。

ここで、サファイア (0001) 単結晶基板上にルチル (200) が成長する際の、格子整

合について検討する。まず、サファイアの結晶構造を図 2.2 に示す。サファイアの単位格子は六方晶形で、Al と O が c 面に平行に層状をなしている。次に、サファイア (0001) 面の O 層およびその上の Al 層、O 層、ルチル (200) 面の Ti 層とその上下の O 層を図 2.3 に示す。格子の整合性を考えると図 2.3 のようにサファイアの A の Al 原子が  $\text{TiO}_2$  の A' の Ti 原子に置換されることでサファイア (0001) 基板上にルチル (200) が成長したと考えられる。このときの基板に対するミスフィットは、図中に示しているようにルチルの [010] 方向が -3.36%、ルチルの [001] 方向が 7.66% である。ミスフィットが小さいことが、成長を可能にしたと考えられる。

X 線回折パターンの半値幅による結晶性の評価を行った。半値幅による評価は、 $\text{TiO}_2$  の結晶化が起きている 200 °C と 400 °C で成膜したときの  $\text{TiO}_2$  薄膜について行った。半値幅の基板温度依存性を図 2.4 に示す。図 2.4 に示すように、400 °C での成膜時のほうが、半値幅が狭いことがわかる。このことから、400 °C での成膜のほうが 200 °C での成膜よりも結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されることが考えられる。

また、RBS による  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性の評価も行った。RBS スペクトルを図 2.5 に示す。成膜時の温度が上がるにつれてチャネリング条件の Ti によって散乱されるイオンの数が少なくなっていることがわかる。また 200 °C、400 °C 成膜時では、基板との界面に近づくにつれて散乱されるイオンの数が増加している。これは、界面近傍では  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性が良くないことを表している。次に、図 2.5 からランダム条件とチャネリング条件の、Ti によって散乱されたイオンの数の比、つまり面積比を求めた。面積比は薄膜全体と、表面付近 (500 Å) の両方について求めた。図 2.6 にランダムスペクトルとチャネリングスペクトルの面積比の基板温度依存性を示す。成膜時の温度が上がるにつれてランダムスペクトルとチャネリングスペクトルの面積比が小さくなっていることがわかる。このことから、成膜時の温度が上がるにつれて  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性が良くなっていることがわかる。また、表面付近の面積比が膜全体の面積比よりも小さいことから、結晶表面では結晶性が良くなっていることが分かる。

サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上のそれぞれの X 線回折パターンを図 2.7 に示す。図 2.7 の (a) は、室温成膜時の X 線回折パターンであるが、25.6° にピークが存在する。これは基板であるサファイア ( $1\bar{1}02$ ) のピークであり、それ以外に他のピークは存在しない。このことから、サファイア (0001) 基板上に成膜した場合と同様に、室温成膜時には  $\text{TiO}_2$  の結晶化は起こっておらず、非晶質であると考えられる。(b) は 200 °C、(c) は 400 °C で成膜した場合の X 線回折パターンである。このときも、室温成膜時と同様に 25.6° にサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 基板のピークが観測されるが、それ以外に 36.1° にもピークが存在する。これはルチル (101) のピークであり、このことから 200 °C、400 °C で成膜した場合は  $\text{TiO}_2$  の結晶化が起こりルチル構造の薄膜が形成されることが考えられる。

ここで、サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上にルチル (101) が成長する際の、格子整合について検討する。サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 面の O 層とその上の Al 層、O 層、またルチル (101) 面の Ti 層とその上下の O 層の原子配列を図 2.8 に示す。格子の整合性を考えると図 2.8 のようにサファイアの B の Al 原子が  $\text{TiO}_2$  の B' の Ti 原子に置換されることによりサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 基板上にルチル (101) が成長したと考えられる。このときの基板に対するミスフィットは、図中に示しているようにルチルの  $[010]$  方向が -3.36%、ルチルの  $[\bar{1}01]$  方向が 6.65% である。ミスフィットが小さいことが、成長を可能にしたと考えられる。

次に  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性を評価するために、結晶化しているものについて X 線回折パターンの半値幅による評価を行った図 2.9 に半値幅の基板温度依存性を示す。図から 400 °C での成膜時のほうが、半値幅が狭いことがわかる。このことから、400 °C での成膜のほうが 200 °C での成膜よりも結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されることが考えられる。

以上の結果から、サファイア (0001) 単結晶基板上とサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上のどちらに成膜した場合でも、成膜時の基板温度が高くなるにつれて結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されるという結果が得られた。

## 2.2 加速電圧依存性

クラスターイオンビームの加速電圧を 3kV から 9kV まで変化させてサファイア (0001) 単結晶基板上に、また加速電圧を 3kV から 7kV まで変化させてサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成した。なお、基板温度は 200 °C、イオン電流密度は  $2.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、膜圧は 1850 Å とした。

サファイア (0001) 単結晶基板上のそれぞれの加速電圧での X 線回折パターンを図 2.10 に示す。まず、図 2.10 の (a) は  $V_a=3\text{kV}$  で成膜したときの X 線回折パターンである。41.7° に強いピークが存在することがわかる。これは基板であるサファイア (0006) のピークである。それ以外に、39.1° と 38.6° にピークが存在する。39.1° のピークはルチル (200) のピークであり、38.6° はアナターゼ (112) のピークである。2 つの結晶構造のピークが存在することから、 $V_a=3\text{kV}$  でサファイア (0001) 単結晶基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成したときの  $\text{TiO}_2$  は混晶となっていると考えられる。(b) は  $V_a=5\text{kV}$ 、(c) は  $V_a=7\text{kV}$ 、(d) は  $V_a=9\text{kV}$  で成膜した場合の X 線回折パターンであるが、どの加速電圧で成膜した場合も基板であるサファイア (0006) のピークと、ルチル (200) のピークが観測されており、このことから  $\text{TiO}_2$  の結晶化が起こりルチル構造の薄膜が形成されていると考えられる。

以上の結果から、 $V_a=3\text{kV}$  で成膜したときはルチルとアナターゼの混晶となり、 $V_a=5\text{kV}$ 、 $7\text{kV}$ 、 $9\text{kV}$  で成膜したときはルチル構造の薄膜が形成されるという結果

が得られた。

ここで、 $V_a=3\text{kV}$  で成膜したときにアナターゼ (112) が成長する際の、格子整合について検討する。サファイア (0001) 面の O 層およびその上の Al 層、O 層と、アナターゼ (112) 面の Ti 層とその上下の O 層、そして比較のためにルチル (200) 面を図 2.11 に示す。格子の整合性を考えると図 2.11 のようにサファイアの A の Al 原子が、 $\text{TiO}_2$  の A' に置換されることによりサファイア (0001) 基板上にアナターゼ (112) が成長したと考えられる。このときの基板に対するミスフィットは、図中に示しているようにアナターゼの  $[\bar{1}10]$  方向が -2.5%、アナターゼの  $[\bar{1}\bar{1}1]$  方向が 14.7% である。ルチル (200) のミスフィットに対してアナターゼ (112) のミスフィットは大きいので、加速電圧を高くして成膜した場合は、アナターゼ (112) は成長しなかったと考えられる。

次に、 $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性を調べるために X 線回折パターンの半値幅を計測した。半値幅による評価は  $\text{TiO}_2$  が単一の結晶となっているもの、つまり  $V_a=5\text{kV}$ 、 $7\text{kV}$ 、 $9\text{kV}$  で成膜したときについて行った。図 2.12 に半値幅の加速電圧依存性を示す。加速電圧が高くなるにつれて半値幅が狭くなっていることがわかる。このことから成膜時の加速電圧高くなるにつれて結晶性が良くなると考えられる。

また、RBS による  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性の評価も行った。図 2.13 にチャネリングスペクトルとランダムスペクトルの面積比の加速電圧依存性を示す。加速電圧が高くなるにつれてチャネリングスペクトルとランダムスペクトルの面積比が小さくなっていることがわかる。このことから加速電圧が高くなるにつれて  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性が良くなっていることがわかる。また、 $V_a=7\text{kV}$ 、 $9\text{kV}$  での成膜時では表面付近の面積比が膜全体の面積比よりも小さいことから、結晶表面では結晶性が良くなっていることが分かる。

サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上のそれぞれの加速電圧での X 線回折パターンを図 2.14 に示す。図 2.14 の (a) は  $V_a=3\text{kV}$  で成膜した場合の X 線回折パターンである。25.6° に強いピークが存在するのがわかる。これは、基板であるサファイア ( $1\bar{1}02$ ) のピークである。それ以外に 36.1° にもピークが存在する。これはルチル (101) のピークであるので、 $V_a=3\text{kV}$  でサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成したときはルチル構造の薄膜が形成されと考えられる。(b)、(c) はそれぞれ  $V_a=5\text{kV}$ 、 $7\text{kV}$  で成膜した場合の X 線回折パターンである。(b)、(c) とともに、(a) と同様に 25.6° に基板であるサファイア ( $1\bar{1}02$ ) のピークと 36.1° にルチル (101) のピークが存在する。このことから、 $V_a=5\text{kV}$ 、 $7\text{kV}$  で成膜した場合も、ルチル構造の薄膜が形成されと考えられる。

以上の結果から、加速電圧を変化させてサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成したとき、加速電圧による結晶構造の違いは見られなかった。

次に、 $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性を評価するために X 線回折パターンの半値幅による

評価を行った。半値幅の加速電圧依存性を図 2.15 に示す。加速電圧が高くなるにつれて半値幅が狭くなっていることがわかる。このことから成膜時の加速電圧高くなるにつれて結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されることが考えられる。加速電圧が高いと基板に付与されるエネルギーが大きいいため、結晶化が起りやすいためであると考えられる。

以上の結果から、サファイア (0001) 単結晶基板上とサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上のどちらに成膜した場合でも、成膜時の加速電圧が高くなるにつれて結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されるという結果が得られた。これは加速電圧が高いと基板に付与されるエネルギーが大きいいため、結晶化が起りやすいからであると考えられる。

## 2.3 イオン電流密度依存性

クラスターイオンビームの援用照射による効果を調べるため、クラスターイオンビームのイオン電流密度を  $0\mu\text{A}/\text{cm}^2$  から  $2.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$  まで変化させて、サファイア (0001) 単結晶基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成した。なお、基板温度は  $200^\circ\text{C}$ 、加速電圧は  $7\text{kV}$ 、膜厚は  $1850\text{ \AA}$  とした。イオン電流密度を  $0\mu\text{A}/\text{cm}^2$  での成膜とは、イオンビームを照射しない場合のリファレンスとしてクラスターイオンビームを照射せずに、 $\text{O}_2$  雰囲気中で  $\text{Ti}$  を蒸着した。薄膜形成時の  $\text{O}_2$  のガス圧力は  $8.5 \times 10^{-2}\text{Pa}$  とした。これは  $1\text{ \AA}/\text{sec}$  で  $\text{Ti}$  を蒸着するとき、 $\text{TiO}_2$  を形成するのに十分な酸素量を供給できるガス圧力である。 $\text{O}_2$  導入の方法などは付録参照とする

サファイア (0001) 単結晶基板上のそれぞれのイオン電流密度での X 線回折パターンを図 2.16 に示す。図 2.16 の (a) はイオン電流密度  $0\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で成膜した場合の X 線回折パターンであるが、 $41.7^\circ$  に強いピークが存在することがわかる。これは基板であるサファイア (0006) のピークである。それ以外に他のピークは存在しない。よって、イオン電流密度  $0\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で成膜した場合は、 $\text{TiO}_2$  の結晶化は起こっておらず、非晶質の薄膜が形成されることが考えられる。(b) はイオン電流密度  $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(c) はイオン電流密度  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(d) はイオン電流密度  $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(e) はイオン電流密度  $2.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で成膜した場合の X 線回折パターンであるが、どのイオン電流密度で成膜した場合も基板であるサファイア (0006) のピークと、ルチル (200) のピークが観測されており、このことから  $\text{TiO}_2$  の結晶化が起りルチル構造の薄膜が形成されていると考えられる。

以上の結果から、酸素クラスターイオンビームの援用照射により結晶化が促進されていると考えられる。

次に、 $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性を評価するために結晶化が起っているものについて X 線回折パターンの半値幅による評価を行った。半値幅のイオン電流密度依存性

を図 2.17 に示す。イオン電流密度高くなるにつれて、半値幅が狭くなっている。このことから、高いイオン電流密度で成膜したほうが結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されると考えられる。

RBS による  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性の評価も行った。図 2.18 にチャネリングスペクトルとランダムスペクトルの面積比のイオン電流密度依存性を示す。膜全体の面積比では  $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で成膜した場合と、 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で成膜した場合の面積比はほぼ同じであるが、イオン電流密度が高くなるにつれて、面積比が小さくなるといえる。このことから高いイオン電流密度で成膜したほうが結晶性の良い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されといえるまた、イオン電流密度  $2.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$  での成膜時では表面付近の面積比が膜全体の面積比よりも小さいことから、結晶表面では結晶性が良くなっていることが分かる。。

## 2.4 まとめ

本章では、酸素ガスクラスタイオンビーム援用蒸着法を用いてサファイア (0001) 単結晶基板上とサファイア (1 $\bar{1}$ 02) 単結晶基板上に形成した  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶構造と結晶性の評価について調べた。得られた結果を以下にまとめる。

サファイア (0001) 単結晶基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成した場合は、室温成膜時、 $V_a=3\text{kV}$  での成膜時、酸素雰囲気中での成膜時を除きルチル (200) の  $\text{TiO}_2$  が形成された。室温成膜時、酸素雰囲気中での成膜時は  $\text{TiO}_2$  は結晶化せず非晶質であり、 $V_a=3\text{kV}$  での成膜時はアナターゼ (112) とルチル (200) の混晶となった。アナターゼ (112) が成長しなかったのは、ルチル (200) に比べてミスフィットが大きいためであると考えられる。

クラスタイオンビームを照射せずに酸素雰囲気中で蒸着した場合、 $\text{TiO}_2$  の結晶化が起こらなかったことから、クラスタイオンビームの援用照射により結晶化が促進されていると考えられる

基板温度、加速電圧、イオン電流密度のすべてが高いほうが結晶性が良い薄膜が形成された。このことから、加速電圧、イオン電流密度を高くすることにより高品質薄膜の低温形成が可能であると考えられる。

## 第 3 章 表面形状と光学的特性

本章では、酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着法により、サファイア(0001)単結晶基板上に形成した  $\text{TiO}_2$  薄膜の表面形状と光学的特性について述べる。

### 3.1 評価方法

高屈折率材料である  $\text{TiO}_2$  は、光学反射防止膜、光学フィルター等の多層薄膜形成材料に用いられている。そこで、光学的特性として  $\text{TiO}_2$  薄膜の屈折率を測定した。屈折率の測定にはエリプソメトリを使用した。使用したエリプソメトリは、Gaeter Scientific Corporation 社製の Auto Gaineripsometer L116B であり、測定波長は 600nm である。また、クラスターが固体表面に衝突すると、クラスターと固体表面の多体衝突により、ラテラルスパッタリング効果が生じる。このラテラルスパッタリング効果により、平坦化が行われ、表面が平坦な薄膜が得られると期待される。そこで、表面形状特性として、AFM(Atomic Force Microscopy:原子間力顕微鏡)により、 $\text{TiO}_2$  薄膜の表面モフォロジーと表面荒さ Ra を測定した。AFM の制御部及び測定部には Seiko Instruments 社製の SPA300 型を使用した。

### 3.2 光学的特性

屈折率の基板温度依存性を図 3.1 に示す。成膜時の温度が上がるにつれて屈折率も高くなっているのがわかる。200℃、400℃で成膜した場合は、2.66 以上の高屈折率を示しているが、室温成膜時は 2.5 以下の低い屈折率を示している。第 3 章で示したように、200℃、400℃で成膜したときの  $\text{TiO}_2$  はルチル構造をしていたのに対して、室温成膜時は非晶質であった。 $\text{TiO}_2$  はルチル構造のほうが非晶質よりも屈折率が高いといえる。屈折率の基板温度依存性を図 3.2 に示す。 $V_a=3\text{kV}$  で成膜した場合の屈折率は 2.33 と低い値を示しているが、 $V_a=5\text{kV}$ 、7kV、9kV で成膜した場合はいずれも 2.6 以上の高屈折率を示している。 $V_a=5\text{kV}\sim 9\text{kV}$  で成膜した場合  $\text{TiO}_2$  は、ルチル構造をしているのに対して、 $V_a=3\text{kV}$  で成膜した場合、ルチル構造に比べて屈折率の低いアナターゼ構造とルチル構造の混晶となっていた。そのためルチル構造の  $\text{TiO}_2$  よりも屈折率が低いと考えられる。

### 3.3 表面形状

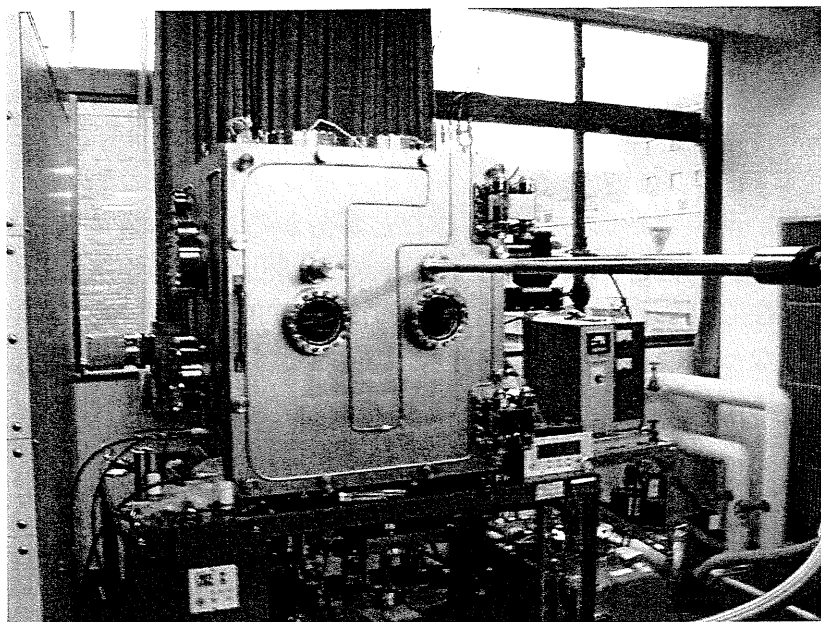
サファイア (0001) 単結晶基板上の  $\text{TiO}_2$  薄膜の表面形状を図 3.3 に示す。(a) はクラスターイオンビームの照射なし、(b) は  $V_a=3\text{kV}$ 、(c) は  $V_a=7\text{kV}$  での成膜時の表面モフォロジーである。クラスターイオンビームの照射なしの場合、かなり表面の荒い薄膜が形成されていることが分かる。 $V_a=3\text{kV}$  での成膜時の表面モフォロジーは、高低さが大きい長い周期での凹凸と、高低差が小さい短い周期での凹凸が存在し、 $R_a$  もかなり大きい。これは  $\text{TiO}_2$  がルチル構造とアナターゼ構造の混晶となっているためであると考えられる。また、 $V_a=7\text{kV}$  での成膜時は、表面が非常に平坦な薄膜が形成されていることが分かるこのことから、クラスターイオンビームの援用照射により表面が平坦な薄膜が得られると考えられる。

### 3.4 まとめ

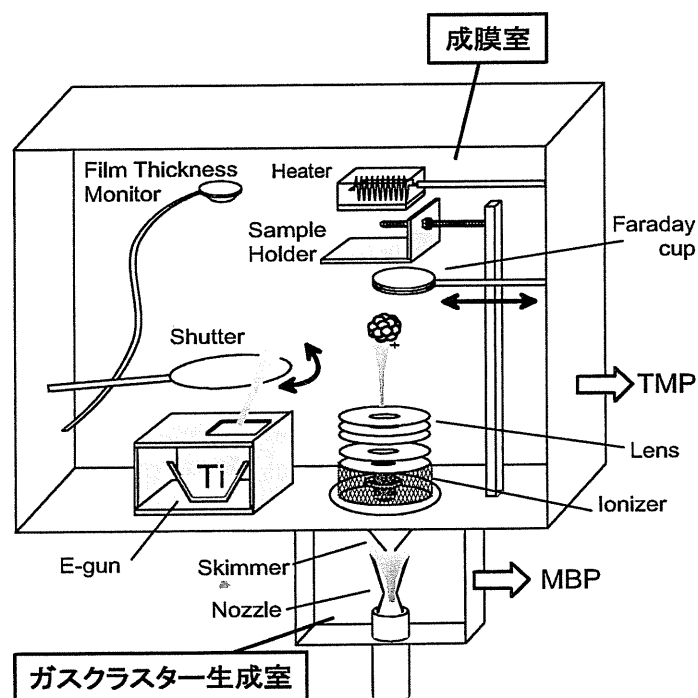
本章では、サファイア (0001) 単結晶基板上とサファイア ( $1\bar{1}02$ ) 単結晶基板上に形成した  $\text{TiO}_2$  薄膜の表面形状と光学的特性について調べた。以下に得られた結果をまとめる。

$\text{TiO}_2$  がルチル構造をしているものは、非晶質やアナターゼ構造との混晶となっているものに比べ高屈折率を示しており、結晶性が良いほど屈折率も高いという結果が得られた。

酸素雰囲気中で Ti を蒸着した場合はかなり表面の荒い薄膜が形成されることから、クラスターイオンビームを援用照射することにより均一な酸化が行われ、平坦化の効果が得られることがわかった。



(a) 外観



(b) 概略図

図 1.1: 酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着装置  
2-12

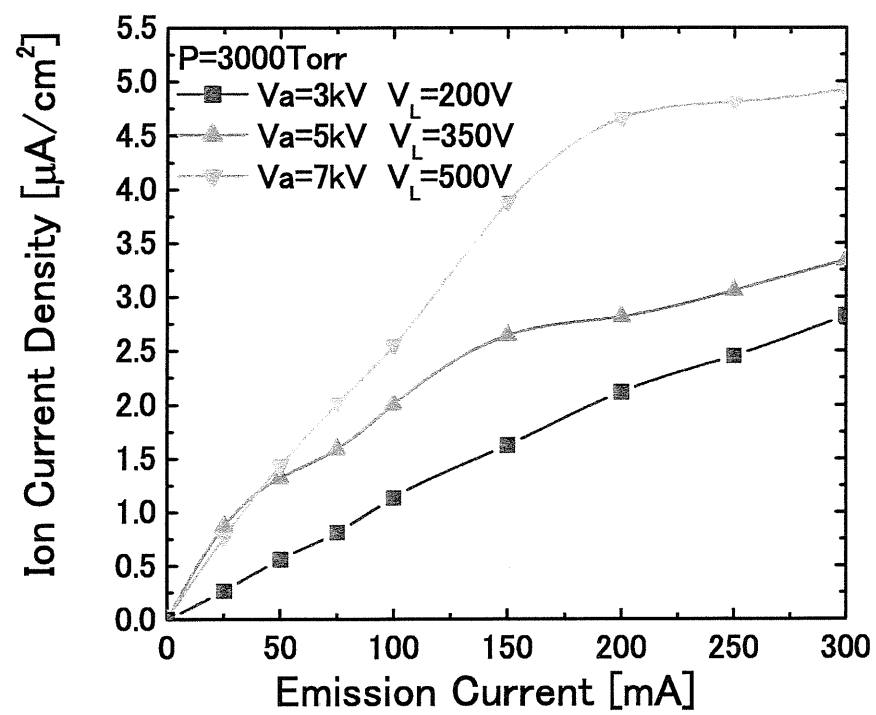


図 1.2: イオン電流密度のイオン化電子電圧依存性

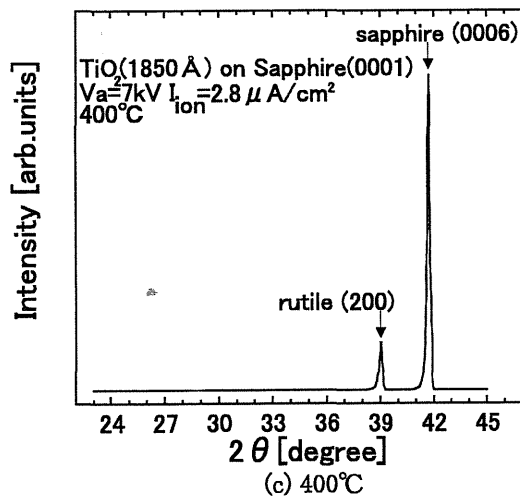
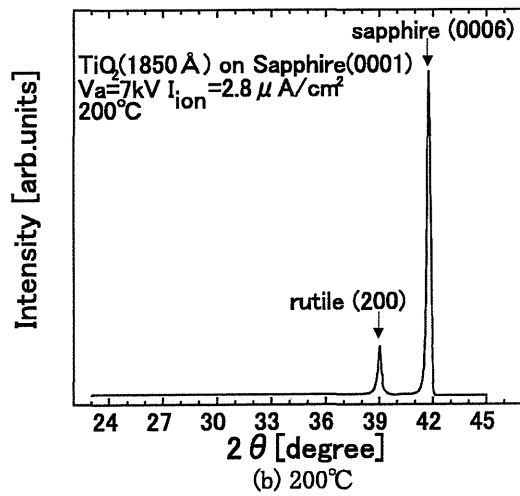
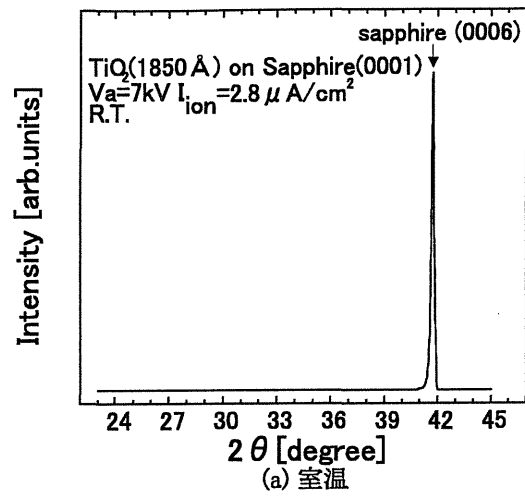


図 2.1: X 線回折パターンの基板温度依存性 (サファイア (0001) 基板)

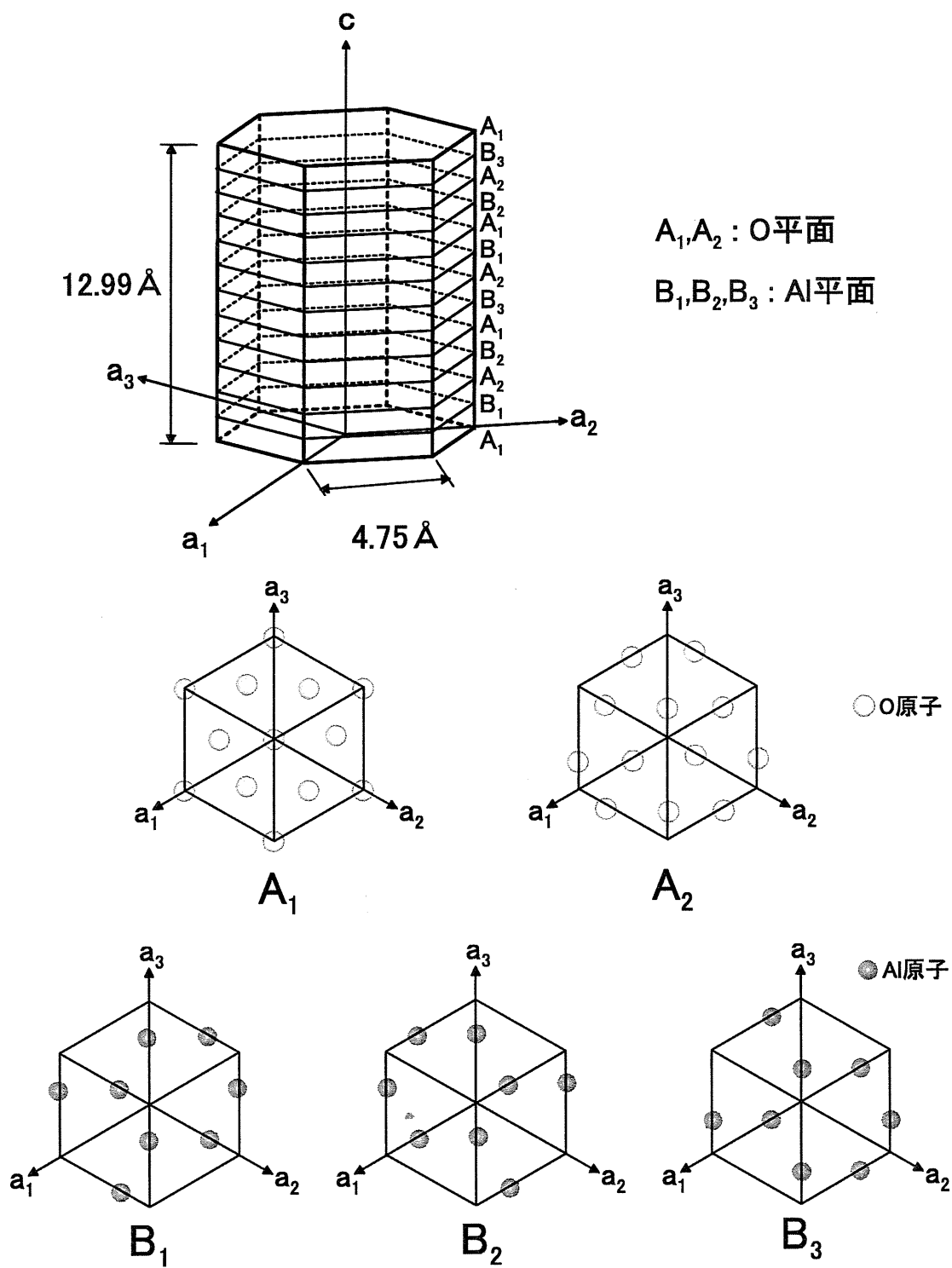


図 2.2: サファイアの結晶構造

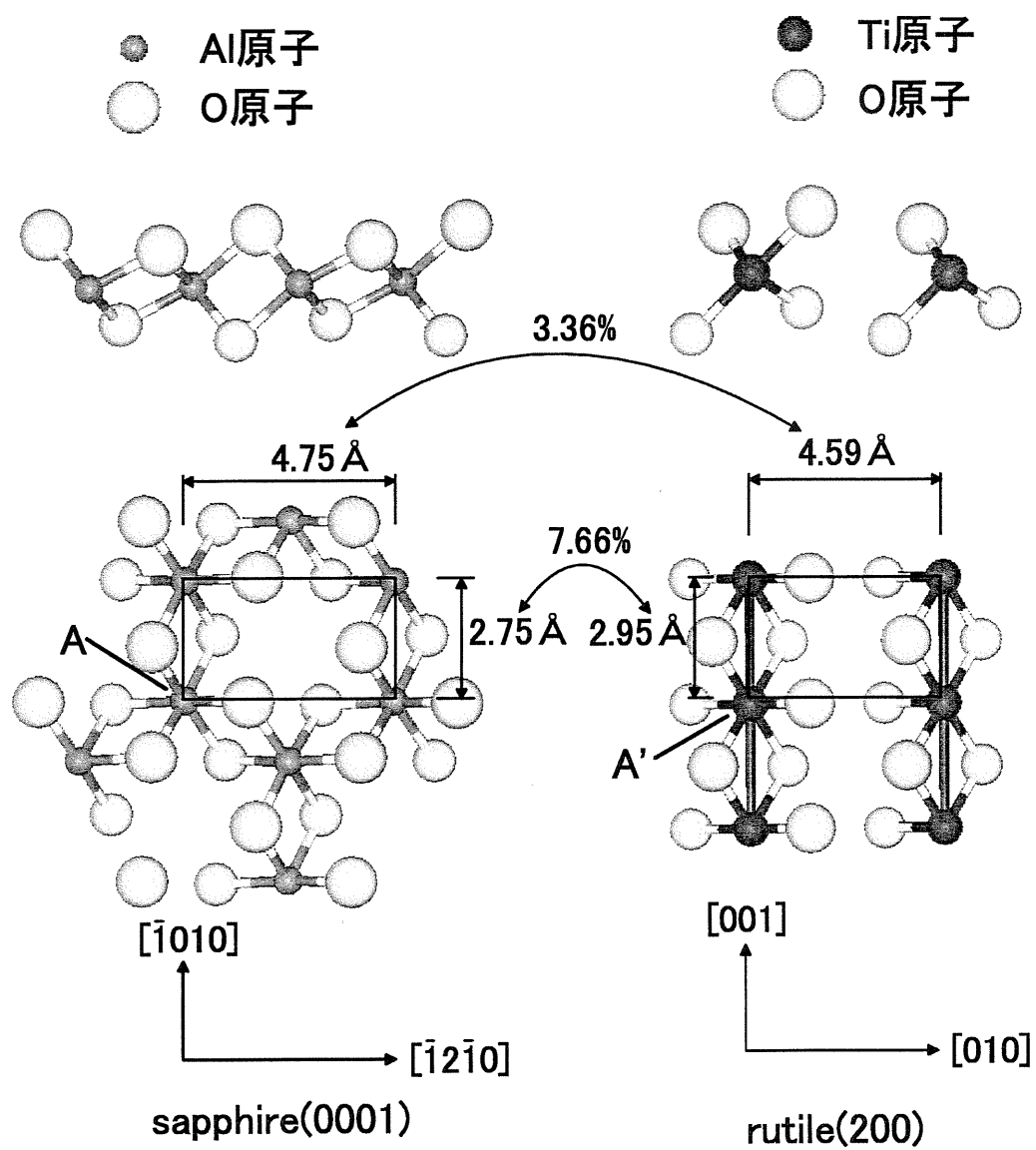


図 2.3: サファイア (0001) 面とルチル (200) 面の原子配列

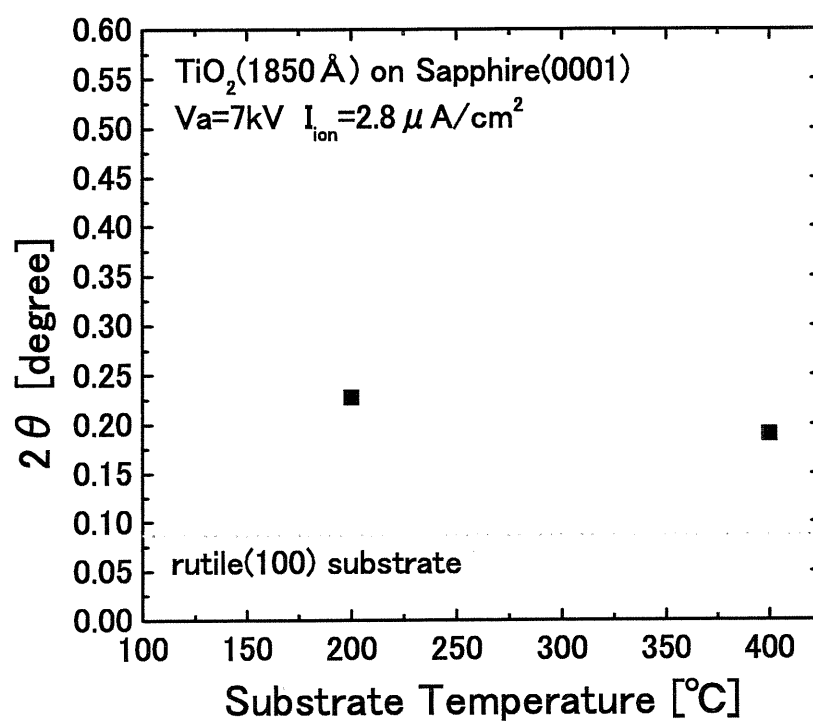


図 2.4: 半値幅の基板温度依存性 (サファイア (0001) 基板)

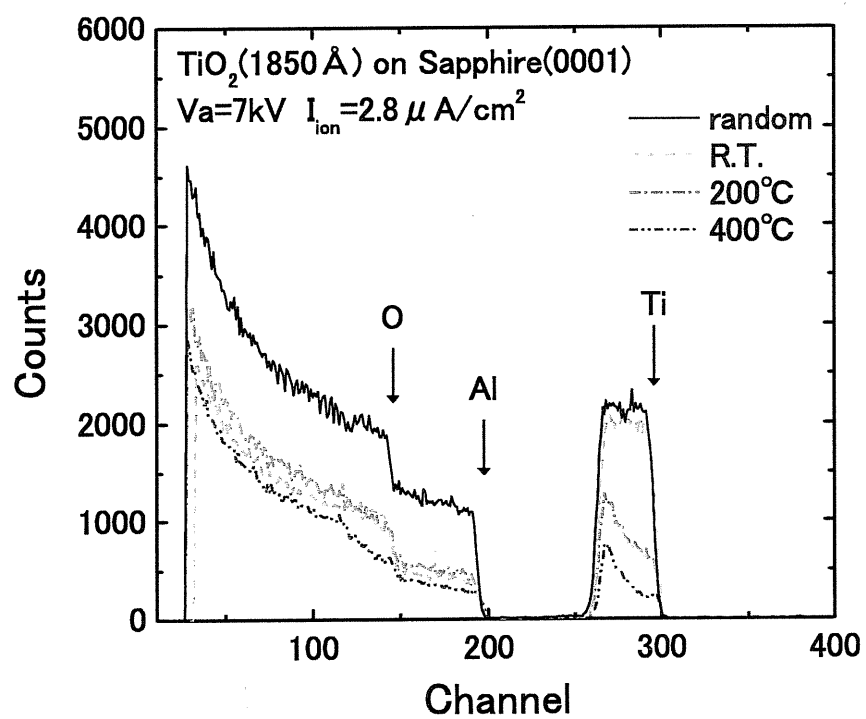


図 2.5: RBS スペクトルの基板温度依存性 (サファイア (0001) 基板)

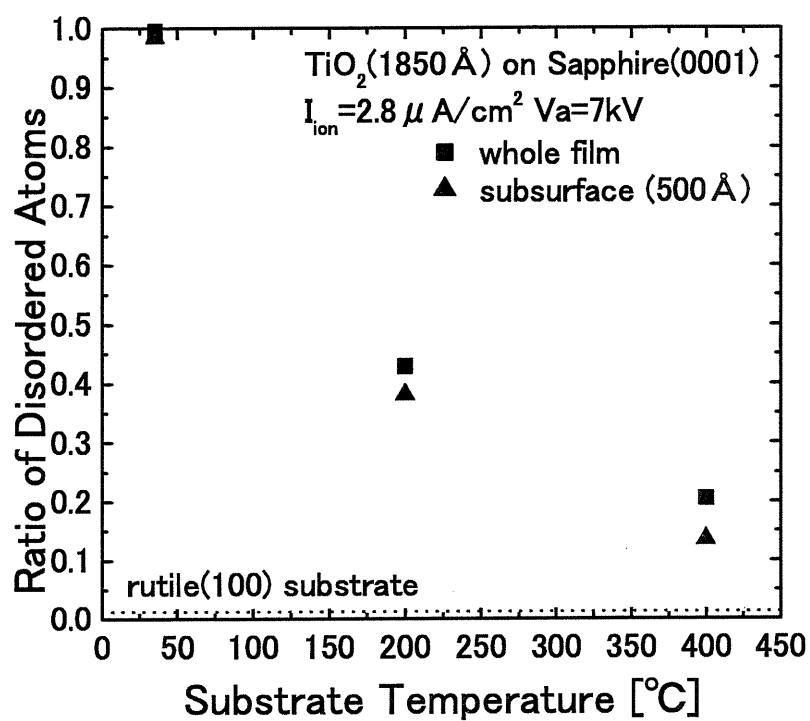


図 2.6: ランダムスペクトルとチャネリング  
 スペクトルの面積比の基板温度依存性  
 (サファイア (0001) 基板)

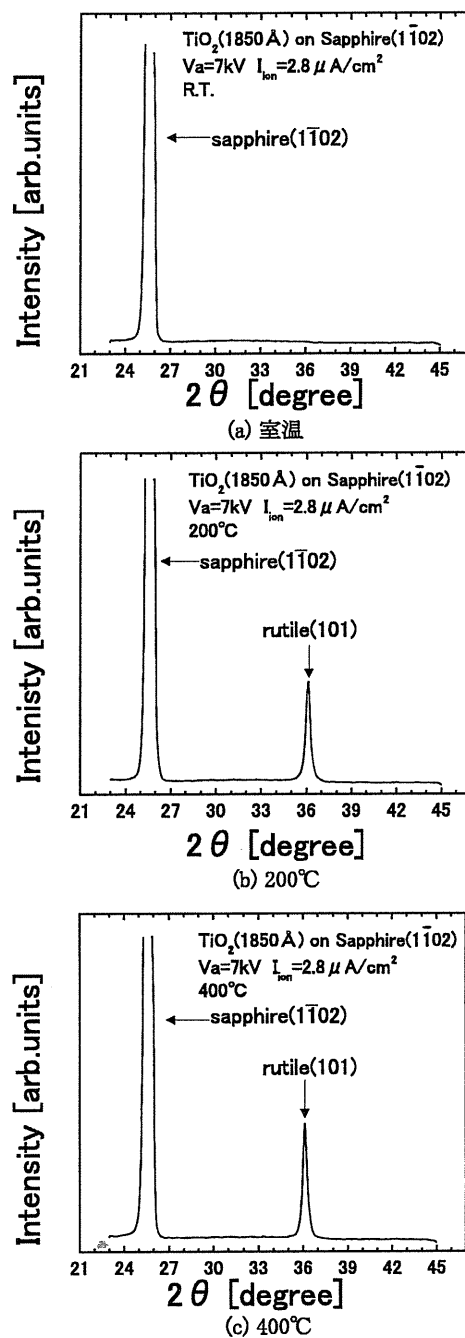


図 2.7: X 線回折パターンの基板温度依存性 (サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 基板)

● Al原子  
○ O原子

● Ti原子  
○ O原子

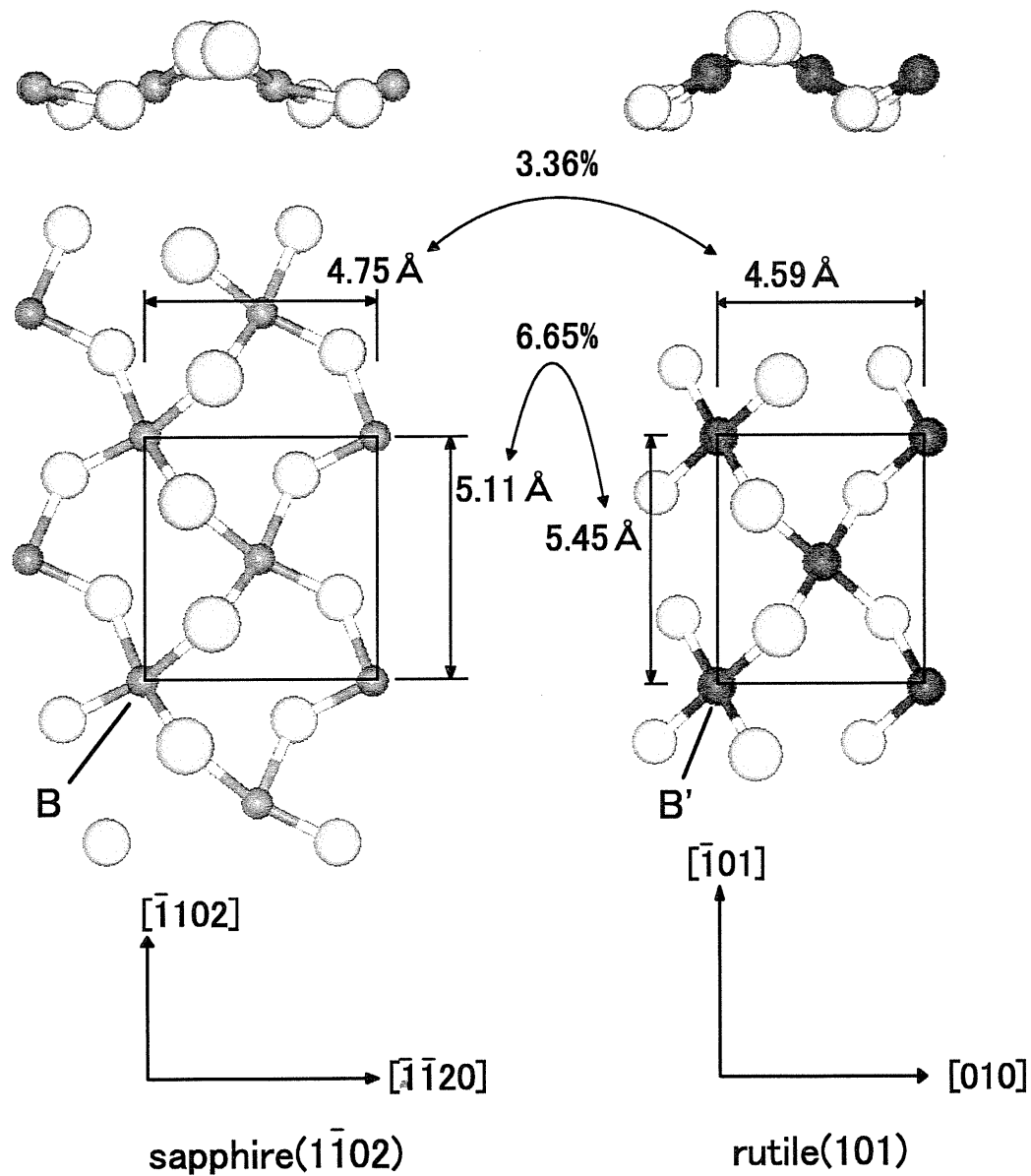


図 2.8: サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 面とルチル (101) 面の原子配列

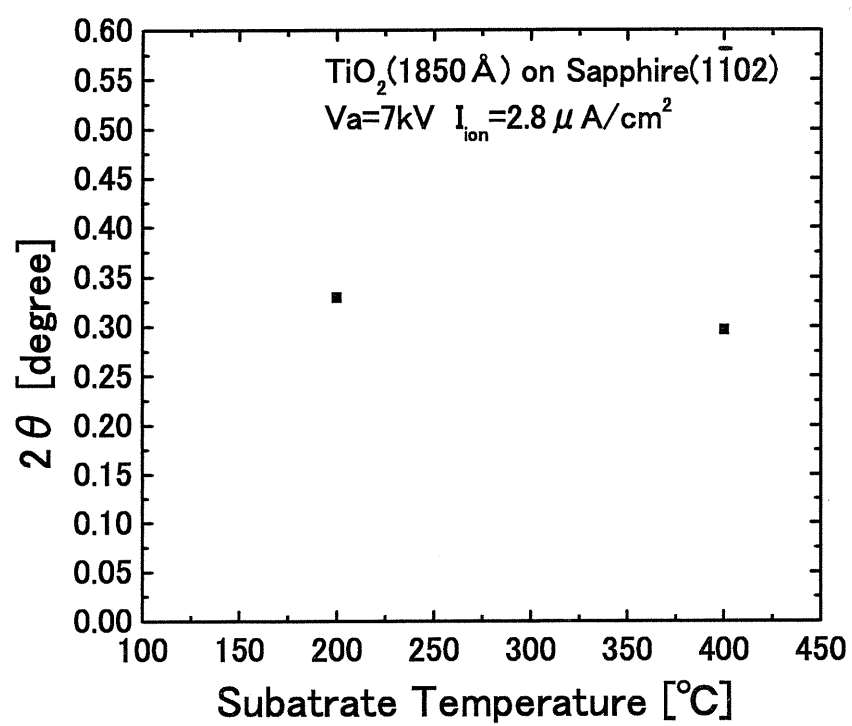


図 2.9: 半値幅の基板温度依存性 (サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 基板)

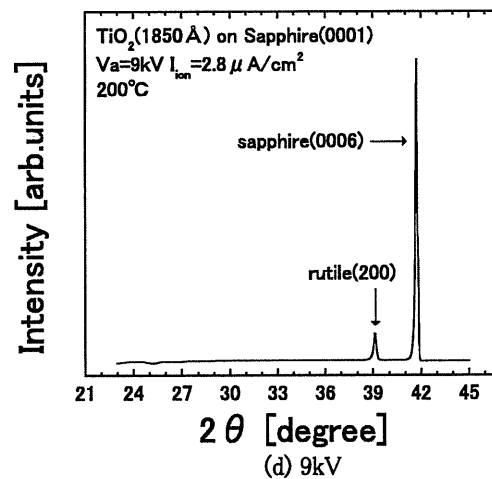
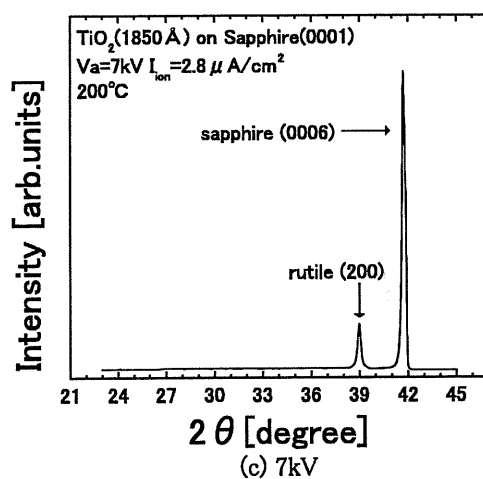
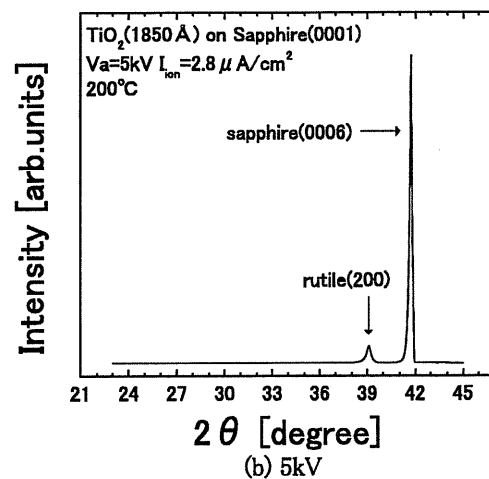
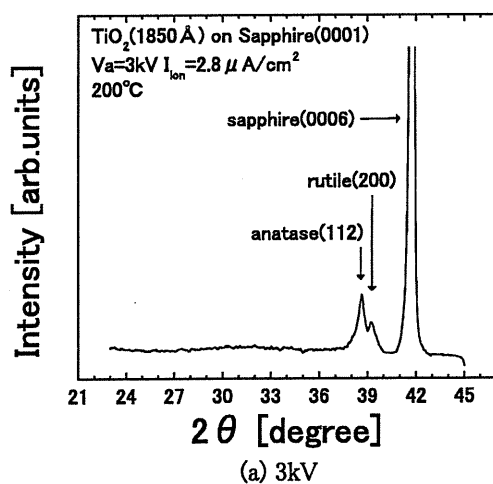


図 2.10: X 線回折パターンの加速電圧依存性 (サファイア (0001) 基板)

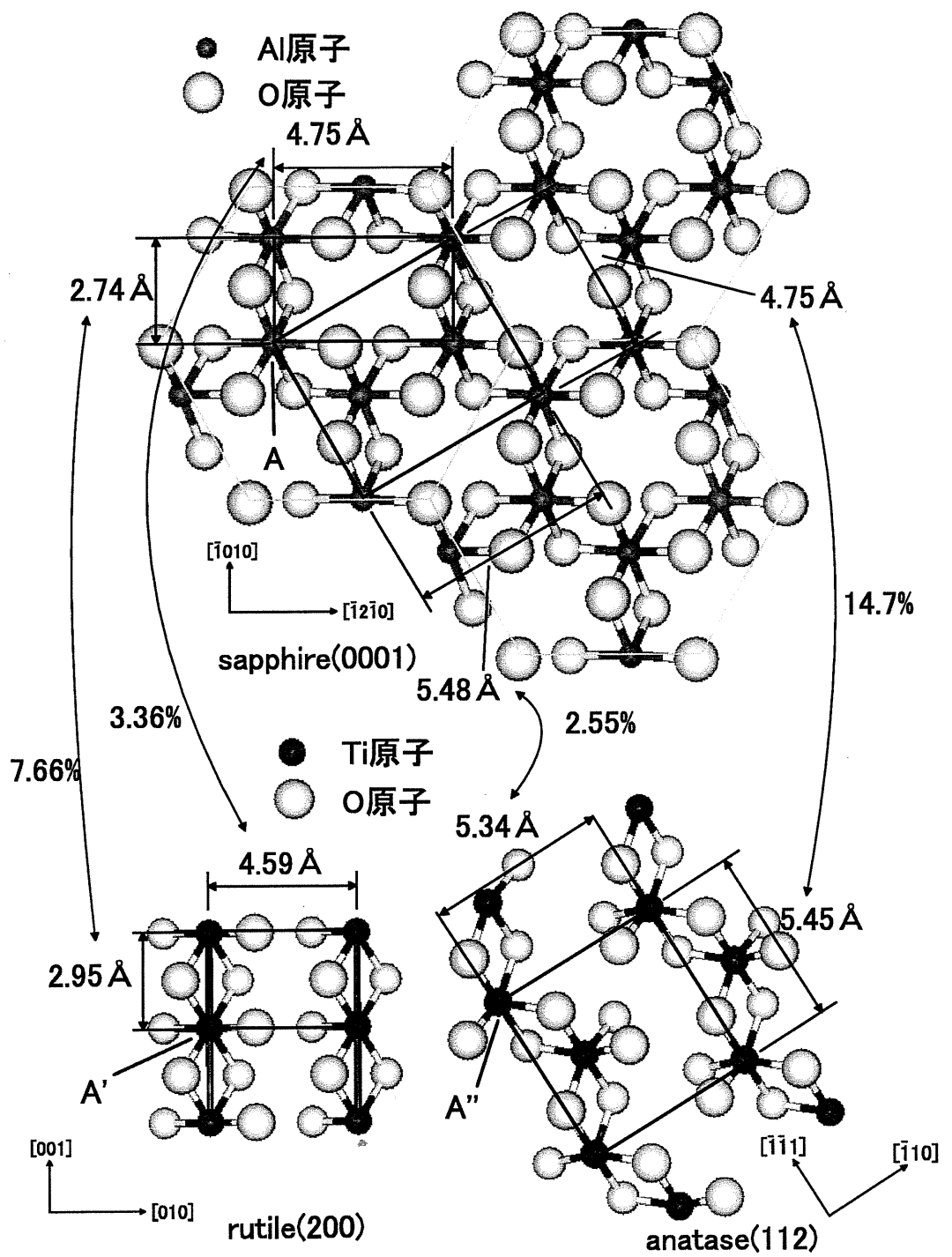


図 2.11: サファイア (0001) 面とアナターゼ (112) 面の原子配列

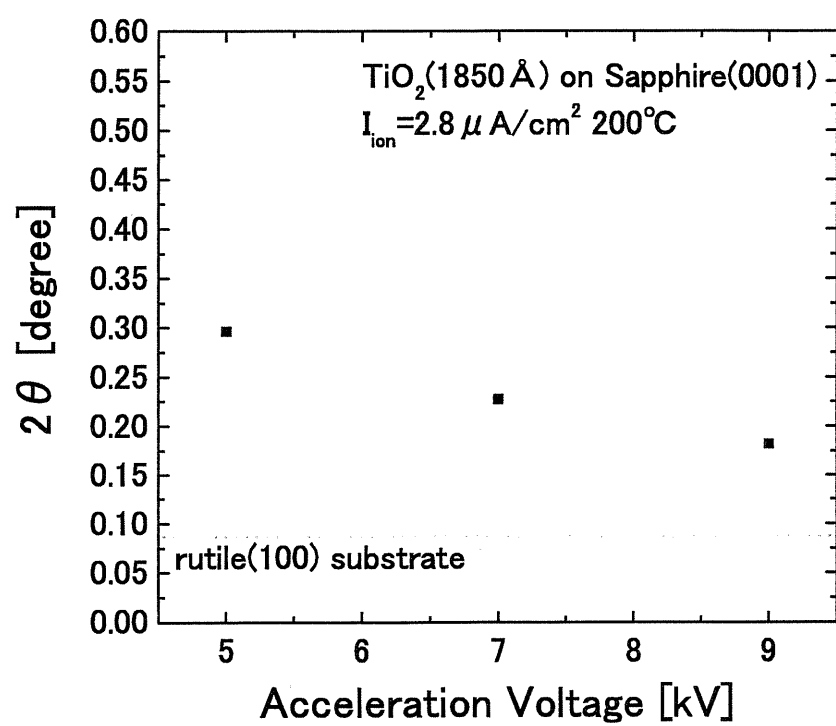


図 2.12: 半値幅の加速電圧依存性 (サファイア (0001) 基板)

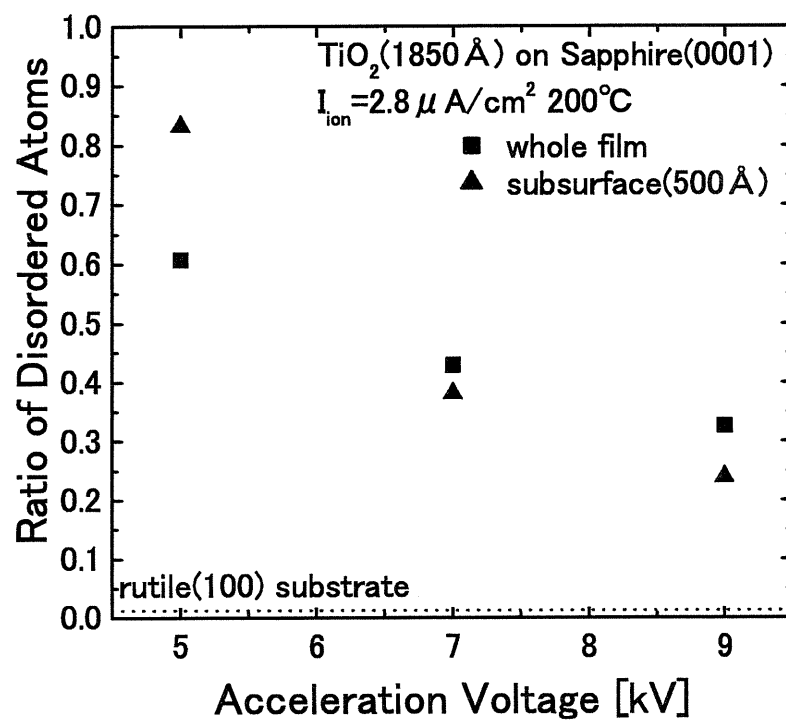


図 2.13: ランダムスペクトルとチャネリング  
 スペクトルの面積比の加速電圧依存性  
 (サファイア (0001) 基板)

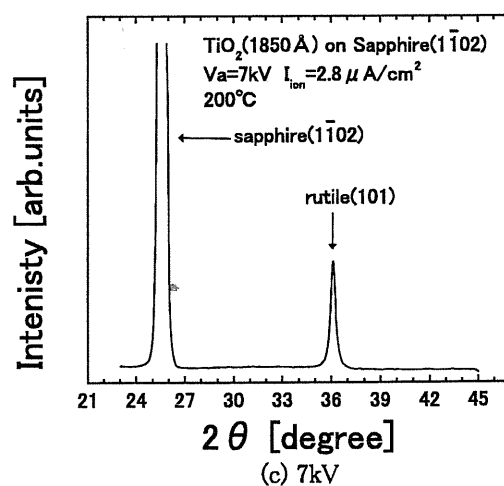
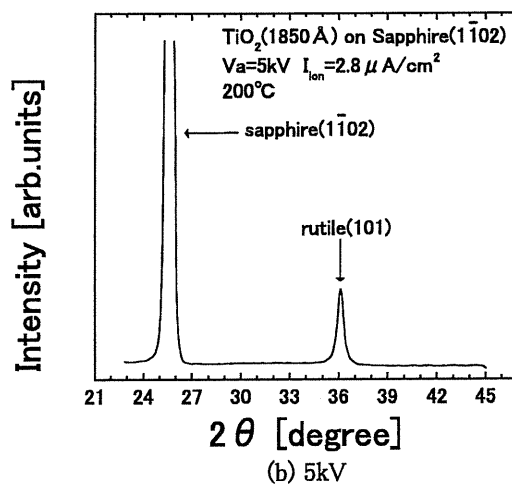
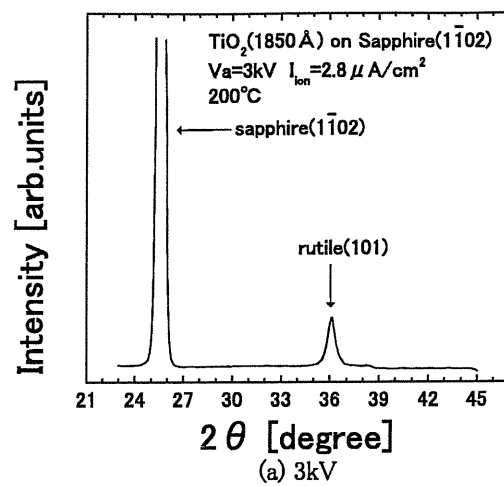


図 2.14: X 線回折パターンの加速電圧依存性 (サファイア ( $1\bar{1}02$ ) 基板)  
 2-27

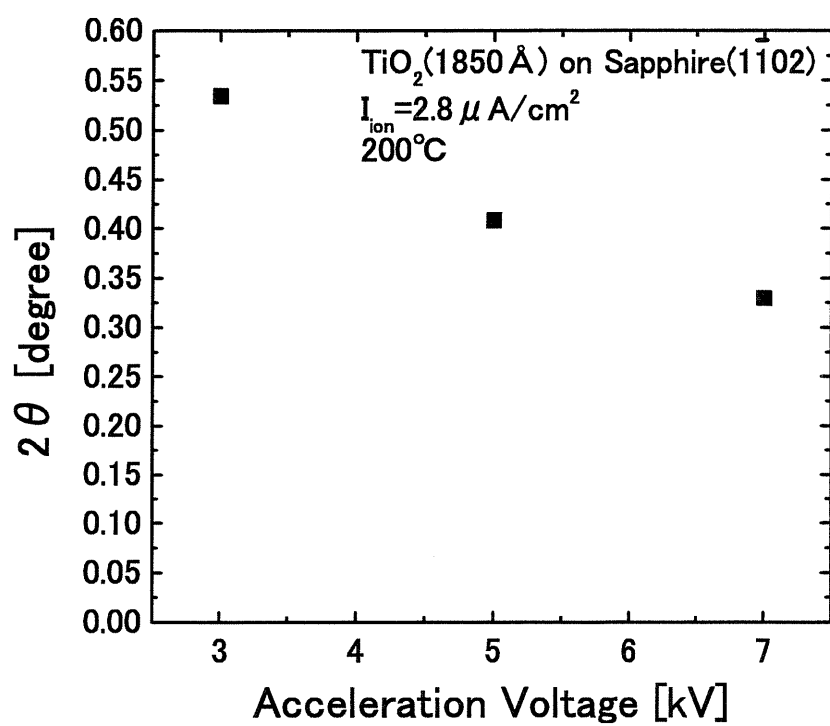


図 2.15: 半値幅の加速電圧依存性 (サファイア (1102) 基板)

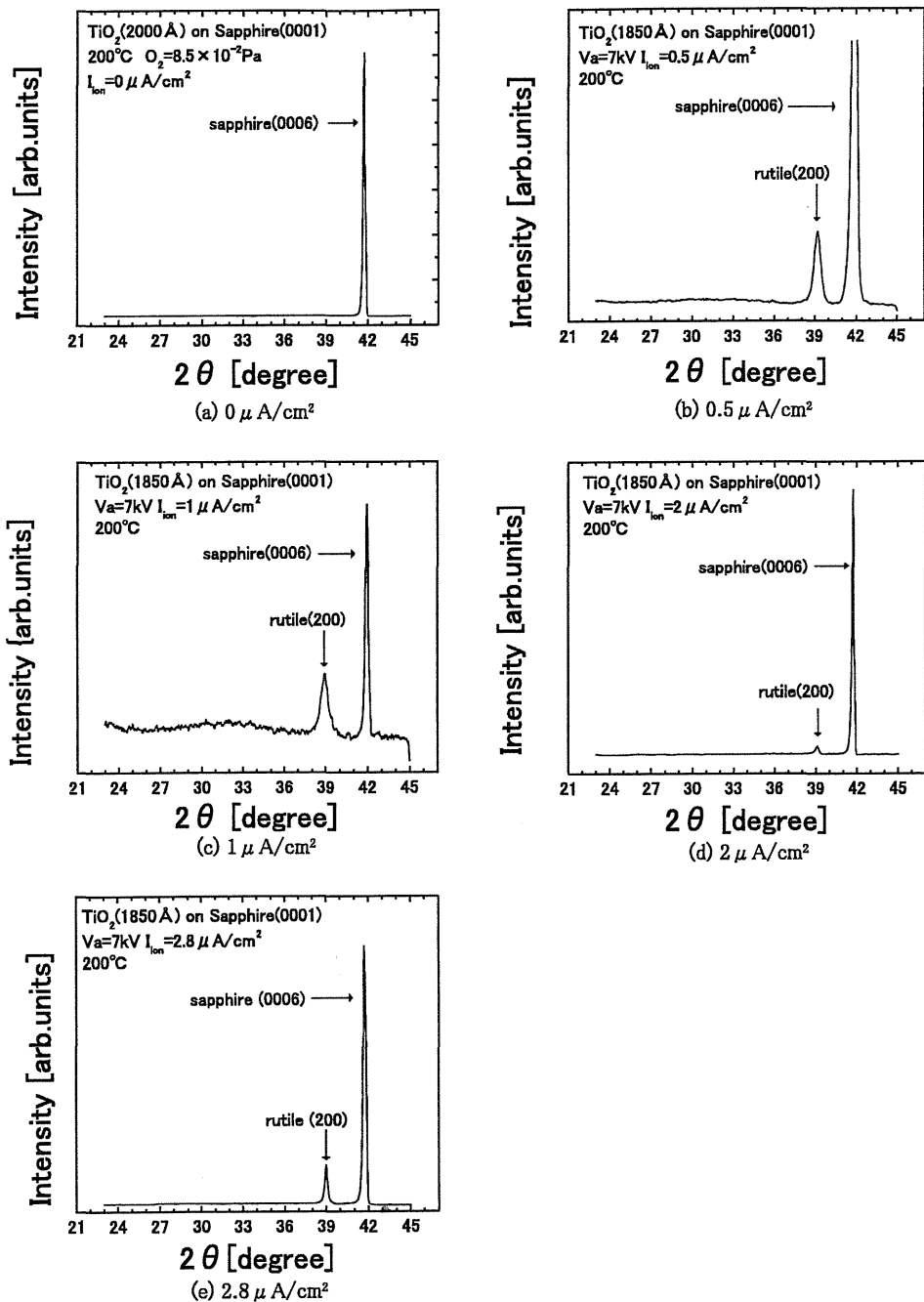


図 2.16: X 線回折パターンのイオン電流密度依存性 (サファイア (0001) 基板)

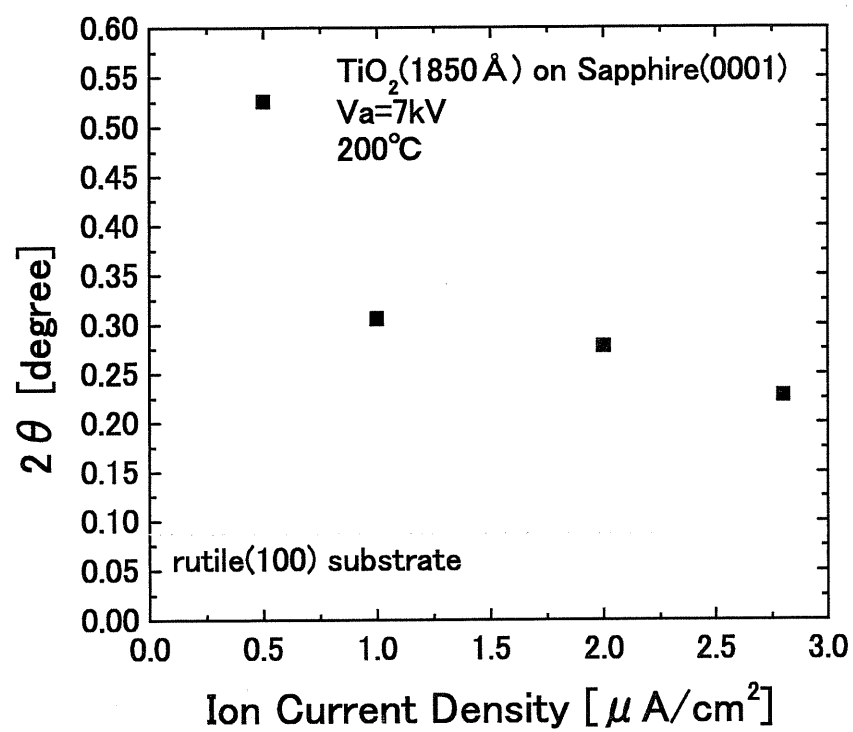


図 2.17: 半値幅のイオン電流密度依存性 (サファイア (0001) 基板)

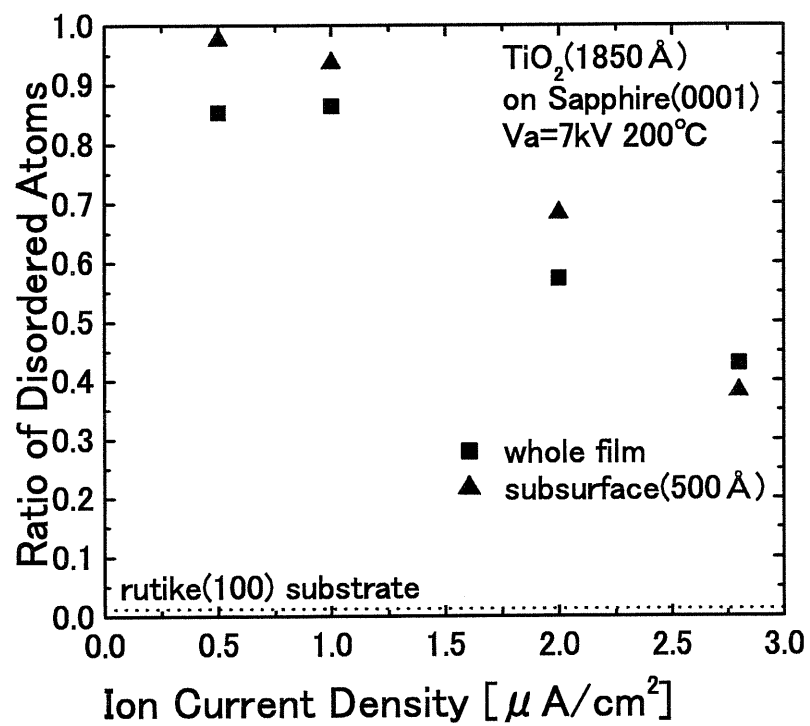


図 2.18: ランダムスペクトルとチャネリング  
 スペクトルの面積比のイオン電流密度依存性  
 (サファイア (0001) 基板)

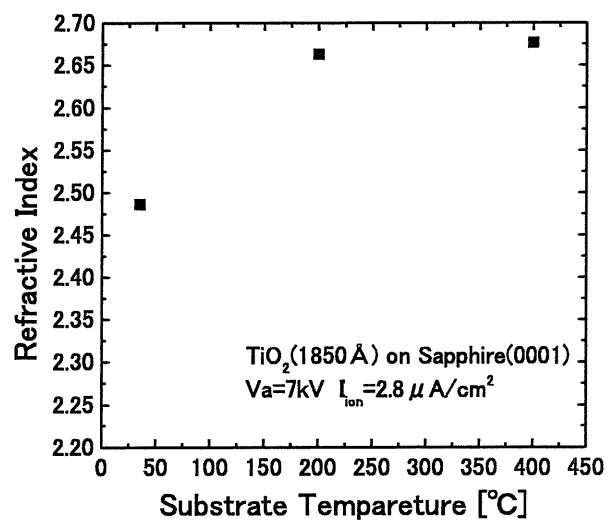


図 3.1: サファイア (0001) 基板上の TiO<sub>2</sub> の屈折率の基板温度依存性

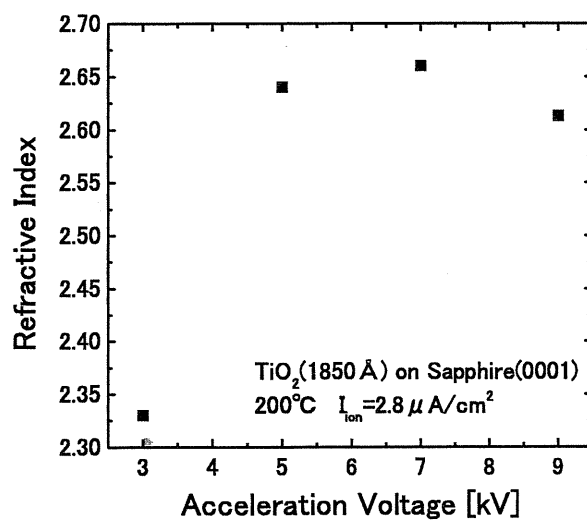
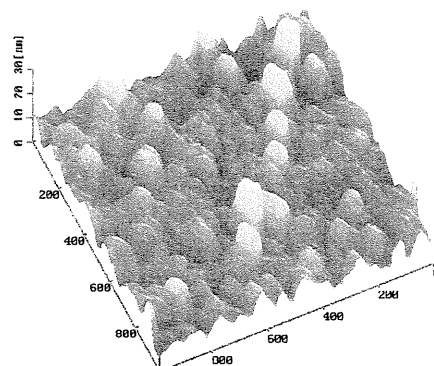
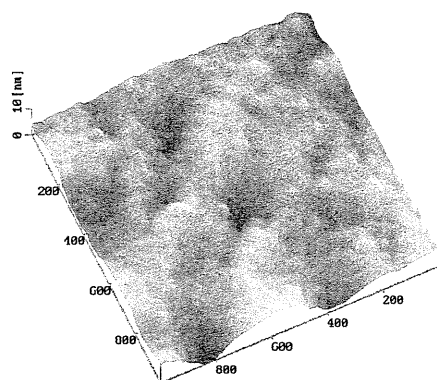


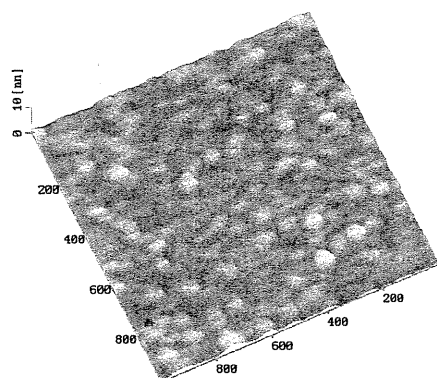
図 3.2: サファイア (0001) 基板上の TiO<sub>2</sub> の屈折率の加速電圧依存性



(a) クラスターイオンビームの照射なし(200°C)  
Ra=26 Å



(b) Va=3kV(200°C)  
Ra=11 Å



(c) Va=7kV(200°C)  
Ra=2.5 Å

図 3.3: サファイア (0001) 基板上的の  $\text{TiO}_2$  の表面形状

## 参 考 文 献

- 1) 佐多敏之, ファインセラミックス工学, 朝倉書店, 25.
- 2) 吉田貞史, 矢嶋弘義, 薄膜・光デバイス, 東京大学出版会, 97.
- 3) K.Goto, J.Matsuo, Y.Tada, Y.Momiyama, T.Sugii, and I.Yamada, IEDM Tech. Digst. (1997) 471.
- 4) G.H.Takaoka, G.Sugahara, R.E.Fummel, J.A.Northby and I.Yamada, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **316** (1994) 1005.
- 5) T.Yamaguchi, J.Matuso, M.Akizuki, C.E.Ascheron, G.H.Takaoka and I.Yamada, Nucl. Instr. and Meth., **B99** (1995) 237.
- 6) I.Yamada, G.H.Takaoka, M.I.Current, Y.Yamashita and M.Ishii, Nucl. Instr. and Meth., **B74** (1993) 341.
- 7) M.Akizuki, M.Harada, Y.Miyai, A.Doi, T.Yamaguchi, J.Matsuo, G.H.Takaoka, C.E.Ascheron, and I.Yamada, Surf. Rev. Lett., **3** (1996) 891.
- 8) S.Tsuboi, N.Atoda, Y.Yamashita, K.Ashikaga, I.Yamada, and J.Matsuo, Microelectronic Engineering, **30** (1996) 196.

### 3. 研究成果リスト

#### 1. 新聞記事

1. “社説 関西経済の再生（下）” クラスターイオンで強い関西を  
(2000/4/14、日刊工業新聞)
2. 「クラスターイオン照射」研究超微細加工実用化へ  
(2000/7/25、日刊工業新聞)
3. 「関西発⑫ ナノテクの衝撃」クラスターイオンビーム  
(2001/6/20、日刊工業新聞)
4. 「関西発⑬ ナノテクの衝撃」クラスターイオンビーム  
(2001/6/21、日刊工業新聞)
5. ナノテクノロジー 重点分野に見る新技術  
(2001/6/28、日刊工業新聞 別冊)
6. 「蘇れニッポン科学技術創造立国へ」イオン工学分野の研究プロジェクトの概要  
(2001/12/25、日刊工業新聞)

#### 2. 国内学会発表

1. 青木学聡, 千葉俊一, 松尾二郎  
“フッ素イオン衝突によるエッチングシミュレーション”  
第22回ドライプロセスシンポジウム (2000/11/9-10 早稲田大学、東京)
2. 中村茂, 松尾二郎, 高岡義寛  
“飛行時間法による  $SF_6$  クラスターイオン表面反応の解析”  
2001年春季第48回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
3. 川口佳伸, 瀬木利夫, 津村一道, 松尾二郎, 高岡義寛  
“Si(111)上 Ge 薄膜形成初期過程の STM 観察”  
2001年春季第48回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)

4. 山崎大輔, 谷田義明, 松尾二郎, 高岡義寛  
“酸素ガスクラスターイオンビームを用いた酸化物薄膜形成”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
5. 北川晃幸, 山田公, 松井真二, 松尾二郎, 高岡義寛, Allen Kirkpatrick  
“Ar クラスターイオンビーム援用蒸着法による硬質カーボン膜の室温形成(1)”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
6. 北川晃幸, 山田公, 松井真二, 松尾二郎, 高岡義寛, Allen Kirkpatrick  
“Ar クラスターイオンビーム援用蒸着法による硬質カーボン膜の室温形成(2)”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
7. 大久保千尋, 松尾二郎, 高岡義寛  
“クラスターイオンビームを用いた SIMS 装置の開発(II)”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
8. 金原啓道, 中津治, 瀬木利夫, 松尾二郎, 高岡義寛  
“TiO<sub>2</sub> 成膜用大電流ガスクラスター援用蒸着装置の開発”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
9. 瀬木利夫, 津村一道, 松尾二郎, 高岡義寛  
“低エネルギーAr クラスターイオン照射による損傷の STM 観察”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
10. 千葉俊一, 青木学聡, 松尾二郎  
“分子動力学シミュレーションによるフッ素イオンエッチングの解析”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
11. 青木学聡, 千葉俊一, 松尾二郎, 高岡義寛  
“ホウ素分子イオン注入における損傷形成過程”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)
12. 白井健一, 大門英一, 高橋理恵, 三田村徹, 椿野晴繁, 松井真二, 寺澤倫考, 山田公  
“酸素ガスクラスターイオンビーム援用蒸着による Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の形成”  
2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001/3/28-31 明治大学)

13. 豊田紀章, 松尾二郎, 青木学聡, 山田公, David B. Fenner, Richard Torti  
“Secondary Ion Mass Spectrometry with Gas Cluster Ion Beams”  
マイクロビームアナリシス第 141 委員会 (2001/2/22 奈良公会堂)
14. 豊田紀章, 松尾二郎, 青木学聡, 山田公, David B. Fenner, Richard Torti  
“Secondary Ion Mass Spectrometry with Gas Cluster Ion Beams”  
日本学術振興会第 141 委員会研究会 (2001/3/8)
15. 瀬木利夫, 津村一道, 松尾二郎, 高岡義寛  
“Si(111)上 Ge 極薄膜へのイオン照射効果”  
第 11 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (2000/11/21-22 東京都)
16. 神田一浩, 春山雄一, 松井真二, 宮本修治, 橋本智, 安東愛之輔  
(ア) “ニュースバルビームライン 7 の建設”  
(イ) 第 14 回日本放射光学会年会 (2001/1/12-14 広島大学).
17. 山田公  
“クラスターイオンビームプロジェクトの概要”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
18. 青木学聡, 松尾二郎, 高岡義寛  
“クラスターイオン衝突による損傷形成の分子動力学シミュレーション”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
19. 青木学聡, 青木学聡, 高岡義寛  
“低エネルギーホウ素イオン注入における実効イオン注入量の解析”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
20. 瀬木利夫, 松尾二郎, 高岡義寛  
“Ar クラスターイオンビームのサイズ分布測定と制御”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
21. 中井敦子, 金谷正敏, 江浦隆, 松尾二郎, 高岡義寛  
“クラスターイオンによる Si 表面の平坦化効果の解析”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)

22. 中津治, 瀬木利夫, 松尾二郎, 高岡義寛  
“ガスクラスター援用蒸着法による  $\text{TiO}_2$  成膜”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
23. 豊田紀章, 白井健一, 高橋理恵, 三田村徹, 寺澤倫孝, 椿野晴繁, 松井真二, 山田公  
“酸素クラスターイオン援用蒸着による耐環境光学薄膜の作製”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
24. 豊田紀章, D.B.Fenner, A.Kirkpatrick, 山田公  
“ガスクラスターイオンビームを用いた二次イオン質量分析”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
25. 豊田紀章, 青木学聡, 青木学聡, 山田公  
“ $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  による損傷形成のフォトルミネッセンスによる評価”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
26. Z.Insepov, 山田公  
“Computer simulation of a supersonic Ar flow through a nozzle with cluster formation”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
27. Z.Insepov, 山田公, M.Sosnowski  
“Amorphisation and sputtering of silicon substrate with decaborane ion implantation”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
28. Z.Insepov, 山田公  
“Computer simulation of decaborane implantation into Si and re-crystallization of Silicon”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)
29. 神田一浩, 北川晃幸, 春山雄一, 寺澤倫孝, 椿野晴繁, 山田公, 松井真二, 下条竜夫, 鎌田雅夫  
“GCIB 援用形成した DLC 薄膜の放射光評価”  
2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会 (2001/9/11-14 愛知工業大学)

30. 中津治, 尾本啓介, 瀬木利夫, 松尾二郎, 高岡義寛  
“クラスター援用蒸着法による  $\text{TiO}_2$  成膜”  
2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002/3/27-30 東海大学)
31. 青木学聡, 松尾二郎, 高岡義寛  
“クラスターイオン衝突による損傷形成のクラスター原子種依存性”  
2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002/3/27-30 東海大学)
32. 瀬木利夫, 松尾二郎, 高岡義寛  
“クラスターイオンビーム中のモノマー混入率の低減”  
2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002/3/27-30 東海大学)
33. 中井敦子, 乙武正文, 古白川信孝, 松尾二郎, 高岡義寛  
“クラスターイオンビーム照射による表面平坦化効果の表面形状依存性”  
2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002/3/27-30 東海大学)
34. 北川晃幸, 神田一浩, 椿野晴繁, 山田公, 松井真二, 松尾二郎, 高岡義寛  
“Ar クラスター援用蒸着 DLC 膜の放射光による評価とその膜特性”  
2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002/3/27-30 東海大学)
35. 松尾二郎, 北川晃幸, 瀬木利夫, 青木学聡  
“クラスターイオンビームによるナノプロセッシング”  
ナノインテリジェント材料シンポジウム (2001/11/13 青学会館)
36. 高岡義寛, 瀬木利夫, 松尾二郎  
“Chemical reaction of cluster ion beams with surfaces”  
第 12 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム(2001/11/19-20 岡山)
37. 高橋理恵, 白井健一, 椿野晴繁, 寺澤倫孝, 三田村徹, 松井真二, 豊田紀章, 山田公  
“酸素ガスクラスターイオン援用蒸着による誘電体薄膜の形成”  
2001 年日本金属学会秋期第 129 回大会 (2001/9/22-24 九州産業大学)
38. 山田公  
“ナノスペース研究に対する期待”

ナノインテリジェント材料シンポジウム (2001/11/13 青学会館)

39. 山田公

“クラスターイオンビームプロセステクノロジー研究開発プロジェクトの概要”

日本表面科学会関西支部 2001 年第 2 回研究会 (2002/01/25 神戸大学)

### 3. 国際学会発表

1. Jiro Matsuo  
“High quality oxide film formation by O<sub>2</sub> cluster ion assisted deposition technique”  
16th international conference on the application of accelerators in research and industry (University of North Texas, Department of Physics, Denton, Texas, USA, 2000/11/1-4)
2. Jiro Matsuo, Toshio Seki, Gikan H. Takaoka and Isao Yamada  
“STM study of nucleation processes during ion assisted MBE growth of Ge on Si surfaces”  
Materials Research Society 2000 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2000/11/27-12/1)
3. Isao Yamada, Jiro Matsuo and Allen Kirkpatrick  
“Nano processing with gas cluster ion beams”  
Materials Research Society 2000 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2000/11/27-12/1)
4. Takaaki Aoki, Shun-ichi Chiba, Jiro Matsuo and Gikan H. Takaoka  
“Size dependence of damage formation by cluster ion impact”  
Materials Research Society 2000 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2000/11/27-12/1)
5. Toshio Seki, Kazumichi Tsumura, Jiro Matsuo, Gikan H. Takaoka and Isao Yamada  
“Ar cluster ion bombardment effects on semiconductor surfaces”  
Materials Research Society 2000 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2000/11/27-12/1)
6. Noriaki Toyoda, Jiro Matsuo, Takaaki Aoki, Isao Yamada, David B. Fenner, Richard Torti, Jim Greer and Allen Kirkpatrick  
“Secondary ion mass spectrometry (SIMS) with gas cluster ion beams”  
Materials Research Society 2000 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2000/11/27-12/1)

7. Isao Yamada  
(ア) "History and further developments of the research for cluster ion beam"  
Workshop on Cluster Ion Beam Process Technology (Kyoto International Community House, Kyoto, Japan, 200/10/12-17)
8. Jiro Matsuo, Takaaki Aoki, Toshio Seki and Gikan Takaoka  
"Surface collision of cluster ions and its applications to material processing"  
Workshop on Cluster Ion Beam Process Technology (Kyoto International Community House, Kyoto, Japan, 200/10/12-17)
9. Isao Yamada  
"NEDO/METI millennium project on cluster ion beam process technology"  
12th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (Marburg, Germany, 2001/9)
10. Takaaki Aoki, Jiro Matsuo and Gikan H. Takaoka  
"Characterization of damage induced by cluster ion implantation"  
Materials Research Society 2001 Spring Meeting (Marriott Hotel and Argent Hotel, San Francisco, California, USA, 2001/4/16-20)
11. Noriaki Toyoda, Takaaki Aoki, Jiro Matsuo, Isao Yamada, Kazumi Wada and Lionel C. Kimerling  
"Photoluminescence study of defects induced by  $B_{10}H_{14}$  ions"  
Materials Research Society 2001 Spring Meeting (Marriott Hotel and Argent Hotel, San Francisco, California, USA, 2001/4/16-20)
12. Zinetulla Insepov and Isao Yamada  
"Computer simulation of decaborane implantation into silicon, annealing and re-crystallization of silicon"  
Materials Research Society 2001 Spring Meeting (Marriott Hotel and Argent Hotel, San Francisco, California, USA, 2001/4/16-20)
13. Zinetulla Insepov, Marek Sosnowski and Isao Yamada  
"Modeling of boron implantation into Si with decaborane ions"

Materials Research Society 2001 Spring Meeting (Marriott Hotel and Argent Hotel, San Francisco, California, USA, 2001/4/16-20)

14. Jiro Matsuo, Toshio Seki, Takaaki Aoki and Gikan H. Takaoka  
"UHV-STM study of ion-assisted growth of Ge on Si surfaces"  
Materials Research Society 2001 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2001/11/26-30)
15. Takaaki Aoki, Jiro Matsuo, Gikan. H. Takaoka  
"Molecular Dynamic Study of damage Formation by Large Cluster Ion"  
Materials Research Society 2001 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2001/11/26-30)
16. Noriaki Toyoda, Shinji Matsui, Michitaka Terasawa and Isao Yamada  
"Durable optical film formation with O<sub>2</sub> cluster ion assisted deposition"  
Materials Research Society 2001 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2001/11/26-30)
17. Kazuhiro Kanda, Yutaka Shimizugawa, Yuichi Haruyama, Isao Yamada, Shinji Matsui, Teruyuki Kitagawa, Mititaka Terasawa, Harushige Tsubakino, Tatsuo Gejo and Masao Kamata  
"Near-edge X-ray absorption fine structure of hard carbon film formed by gas cluster ion beam assisted deposition"  
Materials Research Society 2001 Fall Meeting (Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA, 2001/11/26-30)
18. Ken-ichi Shirai, Yu-ji Fujiwara, Rie Takahashi, Noriaki Toyoda, Shinji Matsui, Tohru Mitamura, Mititaka Terasawa, Harushige Tsubakino and Isao Yamada  
"Optical film formation with O<sub>2</sub> cluster ion assisted deposition"  
2001 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Kunibuki Messe, Matsue-shi, Shimane, Japan, 2001/10)
19. Noriaki Toyoda, Shinji Matsui and Isao Matsuo  
"Ultra-smooth surface preparation with gas cluster ion beams"  
2001 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Kunibuki Messe, Matsue-shi, Shimane, Japan, 2001/10)

20. Kazuhiro Kanda, Teruyuki Kitagawa, Yutaka Shimizugawa, Yuichi Haruyama, Shinji Matsui, Mititaka Terasawa, Harushige Tsubakino, Isao Yamada, Tatsuo Gejo and Masao Kamata  
"Characteristics of hard DLC film formed by gas cluster ion beam assisted deposition"  
2001 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Kunibuki Messe, Matsue-shi, Shimane, Japan, 2001/10)
21. Isao Yamada  
"Millennium Project on Cluster Ion Beam Technology and Present Status of R&D"  
Workshop on Cluster Ion Beam Process Technology (KKR Hotel Tokyo, Tokyo, Japan, 2001/10/15-16)
22. N.Toyoda, J.Matsuo, T.Aoki, I.Yamada, D.B.Fenner  
"Secondary ion mass spectrometry with gas cluster ion beams."  
15<sup>th</sup> international conference on ion beam analysis, (Cairns convention center, Cairns, Australia, July 2001)
23. N.Toyoda, I.Yamada, K.Wada  
"Giant cluster beam interaction with wide gap semiconductor surfaces."  
Workshop on near surface effects in semiconductor substrates, (Kodiak inn, Kodiak, Alaska, USA, August 2001)
24. N.Toyoda, J.Matsuo, T.Aoki, I.Yamada, D.B.Fenner  
"Secondary ion mass spectrometry with gas cluster ion beams."  
13<sup>th</sup> international conference on secondary ion mass spectrometry, (Nara-Ken New Public Hall, Nara, Japan, 2001/11/11-16)

#### 4. 学会誌等における論文発表

1. Jiro Matsuo, Hiroshi Katsumata, Eiji Minami and Isao Yamada  
"O<sub>2</sub> cluster ion-assisted deposition for tin-doped indium oxide films"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 161-163 (2000) pp.  
952-957.
2. Noriaki Toyoda, Norihisa Hagiwara, Jiro Matsuo and Isao Yamada  
"Surface smoothing mechanism of gas cluster ion beams"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 161-163 (2000) pp.  
980-985.
3. Toshio Seki, Jiro Matsuo and Isao Yamada  
"UHV-STM study on ion-assisted deposition"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 161-163 (2000) pp.  
1007-1010.
4. Takaaki Aoki, Jiro Matsuo and Isao Yamada  
"Molecular dynamics simulation of fluorine cluster ion impact"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 164-165 (2000) pp.  
546-552.
5. Toshio Seki, Takaaki Aoki, Jiro Matsuo and Isao Yamada  
"STM observation of surface vacancies created by ion impact"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 164-165 (2000) pp.  
650-655.
6. Isao Yamada Jiro Matsuo, Zinetulla Insepov, Takaaki Aoki, Toshio Seki and  
Noriaki Toyoda  
"Nano-processing with gas cluster ion beams"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 164-165 (2000) pp.  
944-959.
7. Isao Yamada  
"Materials processing by gas cluster ion beams"

P. Vincenzini and V. Buscaglia Eds., Mass and charge transport in inorganic materials: fundamentals to devices, part B, pp. 973-948, Advances in science and technology 29 (Techna Srl, 2000)

8. Isao Yamada, Teruyuki Kitagawa, Jiro Matsuo and Allen Kirkpatrick  
"Ultra-hard DLC formation at low temperature by gas cluster ion beam assisted deposition"  
P. Vincenzini and V. Buscaglia Eds., Mass and charge transport in inorganic materials: fundamentals to devices, part B, pp. 957-964, Advances in science and technology 29 (Techna Srl, 2000)
9. Takaaki Aoki, Shun-ichi Chiba, Jiro Matsuo, Isao Yamada and Jochen P. Biersack  
"Molecular dynamics and Monte-Carlo simulation of sputtering and mixing by ion irradiation"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (in press).
10. Takaaki Aoki, Jiro Matsuo and Isao Yamada  
"Cluster size effect on reactive sputtering by fluorine cluster impact using molecular dynamics simulation"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (in press).
11. Shun-ichi Chiba, Takaaki Aoki and Jiro Matsuo  
"Molecular dynamics simulation of fluorine ion etching of silicon"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (in press).
12. Takaaki Aoki, Joro Matsuo, Gikan Takaoka and Isao Yamada  
"Molecular dynamics simulations of cluster ion implantation for shallow junction formation"  
Proc. of 16th international conference on the application of accelerators in research and industry (AIP Conference Proceedings, in press).
13. Teruyuki Kitagawa, Isao Yamada, Jiro Matsuo, Allen Kirkpatrick and Gikan H. Takaoka  
"DLC film formation by Ar cluster ion beam assisted deposition"  
Proc. of 16th international conference on the application of accelerators in research

and industry (AIP Conference Proceedings, in press).

14. Jiro Matsuo, Gikan Takaoka and Isao Yamada  
"O<sub>2</sub> cluster ion assisted deposition for tin doped indium oxide (ITO) films"  
Proc. of 16th international conference on the application of accelerators in research and industry (AIP Conference Proceedings, in press).
15. Toshio Seki, Jiro Matsuo, Gikan H. Takaoka and Isao Yamada  
"STM Observation of a Si Surface Irradiated with a single Ar Cluster"  
Proc. of 16th international conference on the application of accelerators in research and industry (AIP Conference Proceedings, in press).
16. Takaaki Aoki, Shun-ichi Chiba and Jiro Matsuo  
"Molecular dynamics simulations of etching processes by fluorine ion impacts"  
Proc. of the 22nd dry process symposium (2000) 109-114.
17. Takaaki Aoki, Jiro Matsuo, Gikan Takaoka and Isao Yamada  
"Molecular dynamics simulations of cluster ion impact on diamond surface"  
Proc. of Materials Research Society Symposium (accepted).
18. Toshio Seki, Kazumichi Tsumura, Takaaki Aoki, Jiro Matsuo, Gikan H. Takaoka and Isao Yamada  
"Ar Cluster Ion Bombardment Effects on Semiconductor Surfaces"  
Proc. of Materials Research Society Symposium (accepted).
19. Noriaki Toyoda, J. Matsuo, T. Aoki, S. Chiba, I. Yamada, D. Fenner and R. Torti  
"Secondary ion mass spectrometry with gas cluster ion beams"  
Proc. of Materials Research Society Symposium (accepted).
20. R. C. Birtcher J. Matsuo and I. Yamada  
"Craters Produced on Al, Cu and Au by Ar Cluster Impacts"  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (in press).
21. Z. Insepov, R. Manory, J. Matsuo and I. Yamada  
"New hardness measurement technique without indenter by gas cluster beam bombardment",

Physical Review B, 61 (2000) 8744-8752.

22. Isao Yamada

"Cluster ion beam processing"

Nobel Symposia Proceedings 2000 NS116, (M. Larsson, A. Rosen, B. Lindgren, Ulf Sassenberg Eds.)

23. N. Koenigsfeld, R. Kalish, A. Cimmino, D. Hoxiey, S. Prawer and I. Yamada

"The surface roughness on field emission from CVD polycrystalline diamond"  
Applied Physics Letter (accepted).

24. Toshio Seki, Kazumichi Tsumura, Jiro Matsuo and Gikan Takaoka

"Effects of ion irradiation on Ge film formed on Si(111)"

Proceedings of the 11th Symposium on Beam Engineering of Advanced Material Syntheses (2000) pp. 41-44.

25. Takaaki Aoki, Jiro Matsuo and Gikan H. Takaoka

"Characterization of damage induced by cluster ion implantation"

Proc. of Materials Research Society Symposium, Vol.669 (2001) J4.5.1

26. Noriaki Toyoda, Takaaki Aoki, Jiro Matsuo, Isao Yamada, Kazumi Wada and Lionel C. Kimerling

"Photoluminescence study of defects induced by B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> ions"

Proc. of Materials Research Society Symposium, Vol.669 (2001) J4.20.1

27. Zinetulla Insepov and Isao Yamada

"Computer simulation of decaborane implantation into silicon, annealing and re-crystallization of silicon"

Proc. of Materials Research Society Symposium, Vol.669 (2001) J4.7.1

28. Zinetulla Insepov, Marek Sosnowski and Isao Yamada

"Modeling of boron implantation into Si with decaborane ions"

Proc. of Materials Research Society Symposium, Vol.669 (2001) J4.19.1

29. R.C. Birtcher, Jiro Matsuo and Isao Yamada

"Craters produced on Al, Cu and Au by Ar cluster impacts"

30. N.Toyoda, J.Matsuo, T.Aoki, I.Yamada, D.B.Fenner,  
"Secondary Ion Mass Spectrometry with Gas Cluster Ion Beams"  
Nuclear Instruments and Methods, B, to be published.
31. K.Shirai Y.Fujiwara, R.Takahashi, N.Toyoda, S.Matsui, T.Mitamura,  
M.Terasawa, I.Yamada,  
"Optical Thin Film Formation with O<sub>2</sub> Cluster Ion Assisted Deposition"  
Japanese Journal of Applied Physics, (submitted).
32. N.Toyoda, S.Matsui, I.Yamada,  
"Ultra-smooth surface preparation with Gas Cluster Ion Beams."  
Japanese Journal of Applied Physics, (submitted).