解 説 (5)

STM による原子操作の試み

細木 茂行・保坂 純男・長谷川 剛

(株)日立製作所中央研究所 185 国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1991 年 9 月 20 日受理)

Surface Modification by an STM

Shigeyuki Hosoki, Sumio Hosaka and Tsuyoshi Hasegawa

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.,
1-280, Higashi-Koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185

(Received September 20, 1991)

STM の探針を用いて行う表面修飾の方法を概観し、特に原子 1 個単位で操作できる手法について注目する。そのなかで二硫化モリブデン (MoS_2) 表面での電界蒸発による試みについて解説する。

MoS_2 表面に対して STM 像観察時よりも探針を近づけてパルス状強電界を印加して試料表面の S 原子を引き出す。S 原子の抜けた表面は、人工的欠陥を形成し、安定に存在する。この操作の連続により原子溝で作られた文字を形成した。

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって、原子スケールで表面原子の配列や位置および電子状態密度を知ることができる。さらに観察できる領域が表面数層に限られるにしても、原子 1 個 1 個を見分けることができるという事実は他のどんな顕微鏡よりも分解能が高いことを示している。STM の走査探針先端原子と試料表面原子の間には弱い相互作用が存在し、しかも探針は表面原子の位置やその間の距離を選択制御できる。すなわち試料表面で何らかの表面修飾や原子操作ができることを意味している。

一方、トンネル電流を極近距離から照射する細束電子ビームにみたくて電子ビーム描画 (加工、露光) と同様手法による微細加工を、STM の発明者である Binnig らは、初期から提案していた¹⁾。この手法に近い実験は McCord らによって行われ、SEM の試料室に圧電素子の走査制御系を組み込み、電子ビームの走査によって生じた汚染 (いわゆる“コンタミネーション”) で直線を描いた²⁾。その後、STM '89 (大洗) 以降他の手法を含み、これらの研究が目立つようになり、現在種々の試みがなされている。

2. STM による表面修飾の種類

STM を利用した表面修飾は、電子ビームの場合のように限られたものではなく、いくつかの方法に分類される。そのうち主要なものを図 1 に示した。A は電界蒸発による方法で、探針側物質を試料に付着させる場合³⁾ と逆に試料から剥ぎ取る場合の 2 通りの方法がある。電界蒸発は FIM (電界イオン顕微鏡) で行われる手法で He など結像ガスによる観察時の電界強度 (物質により異なるが $\sim$ 数十 V/nm) より高い電界強度を探針に掛けて探針物質を原子 1 個ないし数個のオーダーで引き出す⁴⁾。この電界蒸発の電界強度は、固体の場合の tensile stress に相当すると考えられる。ただし STM では、FIM による電界蒸発時の電界よりも低い電界でこの現象が現れている⁵⁾。B は、探針で吸着原子を移動ないし付着させるもので、Eigler らの例がある⁶⁾。4K に冷却した単結晶 Ni 基板に吸着させた Xe 原子を STM 探針ではさみ込むようにして移動させている。C は、探針で直接試料表面をついたり、切削する。Si 表面に探針の先端でつつくようにして、原子スケールの穴をあけた例がある⁶⁾。そして D は、電子ビームによる描画法をほとんどそのまま適用したものである⁷⁾。この場合、厳密にはト

A. 電界蒸発型 (手法)

B. 探針で吸着原子を移動

C. 機械的切削

D. 反応性ガスの析出

図 1 STM による表面修飾の主要な方法。

ンネル電流の領域では露光されず field emission 電流の領域となるため、探針-試料間のギャップを広げたうえバイアス電圧を STM 電圧より高くする (電界強度を高くするわけではない) 必要がある。その結果 2 次元分解能は低下し描画線幅を 1 原子オーダーとすることが難しい。

3. 電界蒸発法による実験

3.1 試料と探針

STM による表面修飾ないし原子操作を目標とするとき、他の手法で可能なものや、すでに確認された手法はさておき、原子 1 個を取り扱える技術が魅力あるものとなる。なぜならば、たとえば SEM の分解能 (したがって電子ビーム径) として最高 0.5~1 nm に達する装置が存在し、原理的には ~1 nm の電子ビーム描画が可能であるからである。したがって STM を用いて行う実験としては A または B が適当であるが、B を行うためには固体表面に吸着原子を適度な分散で吸着させる必要があり、しかも結合エネルギーの大きい化学吸着であっては

困難であるため、冷却した固体表面へのガス吸着を行わなければならない。一方、A の実験を行うためには、探針と試料のそれぞれおよびそれらの組合せについても十分に考慮する必要がある。すなわち、i) 探針の先端が原子 1 個を操作するのに耐えるものであるか、ii) 試料側の原子を確実に剥ぎ取れるか、および iii) 原子操作後の試料表面が安定に存在するのか、といった点である。

i) については探針先端が 1 個の原子となっていることが望まれるが、その確認は困難である。たとえば FIM によって探針先端の状態は観察できるが FIM 観察時の先端と STM 観察時のそれが同一である保証はない。そこで先端原子が 1 個であることの証明にはならないものの等価的であることの結果として表面構造を表わす波形 (corrugation) が適正であって原子 1 個のコントラストが十分に良いことが代替条件となる。ii) の逆の例としては、探針側から金 (Au) 原子クラスターを試料 (金基板) に付着させた例があるが³⁾、ここでは探針側はその構造が破壊されにくく試料側物質の表面構造が適当な規則格子であって探針側よりも結合エネルギーの小さい原子が存在することが求められる。さらに iii) では何らかの原子操作の後、その構造が安定に保たれることが必要である。これらの条件を実験によって検討しその可能性を探るわけであるが、著者らの観察経験から適当な試料が挙げられる。それは二硫化モリブデン (MoS_2 ; モリブデナイト) である。

MoS_2 は遷移金属ダイカルコゲナイドで、Mo 原子を S 原子が挟んだサンドイッチ構造が層状に重なった構造をもち、電気的には半導体性質を示す⁸⁾。したがって、(0001) 劈開面は常に S 原子で構成される。図 2 は MoS_2 の結晶構造を示す。 MoS_2 結晶の劈開面の STM による

図 2 二硫化モリブデン MoS_2 の結晶構造⁸⁾ (下図は上図点線における断面構造)。

図 3 欠陥が現れている MoS_2 表面 (矢頭の部分などが欠陥)。

観察結果によれば、規則格子とともに欠陥も観察された⁹⁾。図 3 もその観察例で矢頭の部分などに見られる。このように原子 1~2 個欠落した欠陥が多く見られる部分があり、しかも安定に存在している。これらの欠陥の原因は必ずしも明らかではないが、少なくとも人為的に欠陥を形成したときに観察できる可能性を示している。この例と比較して同じ層状物質であってもグラファイトの場合には、筆者らは同様の欠陥を観察したことがない(キッシュ・グラファイトの場合)。ただし、超高真空中での清浄グラファイト表面への水分子の吸着と加熱では同様の欠陥が現れる。試料として MoS_2 を用いるとき、探針物質として何が最適であるかはわからないが、電界蒸発のプロセスにおいて引き合う力は探針と試料において同等であるから、電界蒸発電界強度の高い物質を選択する。超高真空中で従来使用しているタングステンのそれは他の物質と比較して高いので、 MoS_2 における S の値が不明であるが W 探針で十分であると考えられる。

3.2 実 験

実験は超高真空試料室をもつ STM/SEM 複合装置を

用いて行った。試料表面の“ゴミ”や大きな層状の段差などを避けて探針を最善の状態に保って実験を行う。試料の MoS_2 は劈開後ただちに試料台に取り付け真空排気する。探針は先端曲率半径で 1~5 nm 程度になるようにするが、前記のように最終的には、STM 画像の波形 (corrugation) によって判断する。実験を行う真空圧力は特にバークすることなく、排気して到達する 1×10^{-6} Pa 程度である。

MoS_2 の STM 像は通常バイアス電圧として (試料-探針間) ± 0.5 V の範囲で観察しているから大きくても ~ 0.5 V/nm の電界強度である。これに対して W 探針の電界蒸発電界強度は 50~100 V/nm であるから⁴⁾、STM 像のそれとはおよそ二桁の差異がある。筆者らの装置ではトンネル分光 (STS) の機能を流用するためバイアス電圧として ± 10 V までしか印加できない。そこで電界集中の効果と合わせて試料-探針間ギャップを近づけることによって電界強度を調整した。図 4 は筆者らが実施した実験の模型図を示す。試料側を接地して探針のバイアス電圧は STM 時は -0.5 V ~ -0.1 V、電界蒸発時は $+5.5$ V で行った。この条件は 1 原子のみの電界蒸発の実験では探針により異なるので、現在のところ最適値であるか否かは不明である。なお、5.5 V の電圧は 70 ms の間パルス的に印加した。

正確な原子操作のまに、探針が試料表面に衝突したときの表面形状を図 5 に示す。一般に探針が試料に衝突すると同図のような形状か、もしくは中心部の突起がなく、単に穴だけであるかのどちらかが現れる。衝突後の STM 像は探針側か試料側かのいずれかの表面の不安定さに起因してトンネル電流がやや不安定であり、そのため図 5 のように起伏が不連続に見える部分がある。中心部の突起は、探針のもの (W) か試料 (MoS_2) の下層部が探針に引きずられて持ち上げられたかはわからないが、これも表面修飾の一部であろう (図 1 の iii) に相当)。また同図からきわめて局所的にせよ探針形状として鋭い先

図 4 STM による表面 S 原子の操作。

図 5 MoS₂ 表面に STM 探針が衝突したあとの表面形状。

図 6 原子操作前の MoS₂ 表面。

図 7 図 6 とほぼ同一視野で原子操作後観察した MoS₂ の STM 像 “PEACE '91 HCRL”。

図 8 “トンネル領域” における電界蒸発の原理。

端をもつものがあることも理解される。

図 6 は原子操作前の MoS₂ 表面の STM 像を示し、この視野に字を描く操作を行った。原子 1 個 1 個の電界蒸発はシーケンスにより行うが、描画のための探針走査はマニュアルモードで行った。図 7 は原子操作後ただちに観察した STM 像を示す。この結果によると、MoS₂ から S 原子を引き出した電界強度は $\sim 5.5 \text{ V}/0.3 \text{ nm}$ で、S 原子に対する推定値 ($\sim 30 \text{ V}/\text{nm}$) よりも小さい。こ

の結果は Mamin ら³⁾ と共通のものであり、図 8 のように説明できる。すなわち、強電界をかけたときに試料側と探針側の双方で鏡像電荷によってイオン化した表面先端原子は強い電界によって引き合うが、極近距離にあることによって障壁は FIM の探針の場合よりは小さなものとなる。したがってこの現象が完全に明確ではないものの、“トンネル領域における電界蒸発”であるために、小さい電界強度での電界蒸発が実現したと解釈できる。

4. む す び

STM によって原子スケールの観察だけではなく、試料表面の加工、吸着原子の移動や剝離といった何らかの表面修飾が可能となってきた。それらの現象のほとんどはおそらくそれほど複雑なプロセスによっているとは思えないが、しかし原子のスケールでの実験であるため、どの程度正確に実験事実が把握されているかもまた現象を解析するに当たって重要な点であろう。

ところで筆者らの実験の主要な部分は本稿で述べたとおりであるが、詳細については発表予定の論文を参照していただきたい¹⁰⁾。また実際の実験では探針の作り方や、STM 装置の熱的ドリフトが重要な問題である。それらは現在必ずしもすべてが制御可能な技術水準に到達しているわけではないが、実験が進むにつれて現象の把握も進展し技術の確立へ向かうであろう。なお、STM によるこれら表面修飾に関しては Quate によるレポートがあるので興味のある読者は参考にされるとよい¹¹⁾。

文 献

- 1) 日本特許公開公報：特許公 昭 61-18156 (US 31-626178, 1984).
- 2) M. A. McCord and R. F. W. Pease: J. Vac. Sci. Technol. **B 4**, 86 (1986).
- 3) H. J. Mamin, P. H. Guethner and D. Ruger: Phys. Rev. Lett. **65**, 2418 (1990).
- 4) K. M. Bowkett and D. A. Smith, edit.: Field Ion Microscopy, Defects in Crystalline Solids **2** (North-Holland, 1970).
- 5) D. M. Eigler and E. K. Schweizer: Nature **344**, 524 (1990).
- 6) E. J. Van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J. M. Lenssinck and J. Dielman: J. Vac. Sci. Technol. **A 8**, 574 (1990).
- 7) M. A. McCord, D. P. Kern and T. H. P. Chang: J. Vac. Sci. Technol. **B 6**, 1877 (1988).
- 8) J. A. Wilson and A. D. Yoffe: Adv. Phys. **18**, 193 (1969).
- 9) 細木茂行, 保坂純男, 高田啓二, 長谷川剛, 野村節生: 表面科学 **10**, 156 (1989).
- 10) S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa: to be published, Surf. Sci. (Proc. of the 1st Int. Symp. on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, Tokyo 1991).
- 11) C. F. Quate: Nano Science Forum '90, to be published as Nato Series by Plenum Press.