原子間力顕微鏡による原子の力学的識別・操作・組立

森田 清三^{*1,2}・杉本 宜昭^{*1}・オスカル クスタンセ^{*2}・阿部 真之^{*1,2}

Mechanical Identification, Manipulation and Assembly of Atoms by Using AFM

Seizo MORITA^{*1,2}, Yoshiaki SUGIMOTO^{*1}, Óscar CUSTANCE^{*2} and Masayuki ABE^{*1,2}^{*1}Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871^{*2}Handai FRC, Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received January 1, 2006, Accepted March 4, 2006)

1. はじめに

21世紀に入り、半導体集積回路の急速なマイクロ化の進展は、さらに加速しつつある。米 Intel 社におけるマイクロ化の例では、トランジスタ 1 個 1 ドル以上だった1965年から 1 個 1 万分の 1 セントにまで下がった2005年の40年間でトランジスタ 1 個の値段（コスト）は100万分の 1 に下がり、約 1.5 MIPS [1 MIPS のプロセッサは 1 秒間に100万回の命令を処理できる] だった1979年から10,000 MIPS 以上となった2005年の26年間でプロセッサのパフォーマンスは6667倍に改善されたと報告している。マイクロ化によるコスト・パフォーマンスのこのような劇的な改善の結果、現在、17億個のトランジスタが一つのチップに載っている。

携帯電話、パソコン、ネットワークなどの情報通信分野は、性能・スケールともに急速に進歩・発展しつつあり、21世紀の IT 社会を劇的に変えつつある。IT 社会を支えるエレクトロニクスの基盤である半導体集積回路の急速なマイクロ化の進展は、観察と計測・分析の急速なマイクロ化も引き起こしつつある。2005年現在で、ユーザ側から要求される空間分解能は 1 nm を割って原子サイズの領域に入りつつある。酸化膜厚の場合は既にシングルピコメータの計測精度が要求されている。このような状況下で、原子レベルの空間分解能を有する分析評価装置として、走査型プローブ顕微鏡（SPM）の役割とその重要性は、ますます高くなってきている。最近、SPM の開発と応用をさらに加速することを目指して、SPM の最新技術と未来予測を紹介する本が作成された¹⁾。その中で、高性能の原子間力顕微鏡（AFM）は、高分解能 AFM の開発による大気圧中や溶液中での原子分解能観察の達成²⁾、高速 AFM の開発による生体分子のナノダイナミクス観察³⁾や、ここで紹介する原子の力学的識別、操作、組立など、最近 5 年間で最も進歩した SPM 分野であることが明らかにされた。

我々は、急速なマイクロ化の進展により、2010年から2020年の間にマイクロ化の限界が到来するとの予測に基づいて、絶縁体も扱える AFM で、図 1 に示すような研究開発目標を設定してきた。まず、多種類の原子を力学的に識別し、次に、

選択した特定の元素を力学的に操作して、室温・超高真空の環境下で多元素からなる複素ナノ構造体を自由自在に組み立てる微細組立である。それらはトゥルー（本当の）・ナノテクノロジーとも呼ぶべきボトムアップ・ナノテクノロジーの一つとなるものである。ここでは、高性能 AFM の中でも、室温・超高真空環境下での原子種の力学的識別や原子操作・組立などで目を見張る成果を挙げつつある室温超高真空 AFM の最新の成果を紹介する。

2. 室温超高真空 AFM による原子種の力学的識別

探針先端原子と試料表面原子の間に働く原子間力を測る AFM で、原子種の力学的識別を行う場合は、原子種の相違による原子間力の差や凹凸差を測定することになる。その差は、共有結合力のような短距離原子間力や原子凹凸では数%から数10%程度の変化であると予想される。従って、AFM で原子種の識別を行うには、原子間力の計測で原子分解能を得るよりも数十倍高い信号雑音比（S/N）が必要となり、凹凸測定では数 pm 程度の垂直分解能が必要となる。我々が開発した自家製室温超高真空 AFM は、後で紹介するように、Sn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 完全相の Sn 原子の凹凸を約 2 pm の精度で測定でき、原子種の力学的識別だけでなく原子操作や組立も可能な超高分解能 AFM である。

例えば、図 2(a) に示す Sn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 完全相（Sn 原子が 1/3 ML, Sn : Si = 99% : 1%）の非接触 AFM 凹凸像のように Sn 原子中に Si 原子が点欠陥として点在した表面では、原子種の相違による原子間力の差が 2 種類の輝点として明瞭に観察可能である。ただし、Sn 原子と Si 原子の混在比が不明な場合は、図 2(a) に示すような元素識別 AFM 像だけでは、暗い輝点（低く画像化される原子）と明るい輝点（高く画像化される原子）のどちらが Sn 原子かは決まらない。通常は、図 2(b) に示す Sn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ モザイク相（Sn 原子が 1/6 ML, Sn : Si = 50% : 50%）の非接触 AFM 凹凸像のように、原子種の混在比を変えて 2 種類の輝点の相対的増減から原子種を決定する⁴⁾。図 2(a) から (b) に示すように Sn 原子を減らした結果、暗い輝点が増えて明るい輝点が減ったことより、暗い輝点が Si 原子で明るい輝点が Sn 原子であると決定できる。

次に、相対的凹凸のヒストグラムを調べてみた。図 2(c) は (a) の完全相のヒストグラムであるが、2 種類の輝点が高

^{*1} 大阪大学・大学院工学研究科・電気電子情報工学専攻
(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^{*2} 大阪大学・フロンティア研究機構 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

図1 AFMで、まず多種類の元素を力学的に識別して、次に個々の原子を選択的に操作して、ナノ構造体を組み立てるモデル図。

図2 (a) Sn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 完全相 (Sn原子が1/3 ML, Sn: Si=99%:1%) の非接触AFM凹凸像. (b) Sn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ モザイク相 (Sn原子が1/6 ML, Sn: Si=50%:50%) の非接触AFM凹凸像. (c) (a)の原子高さのヒストグラム. (d) (b)の原子高さのヒストグラム⁴⁾. 画像範囲は8 nm×8 nm.

さの分布として明瞭に分離された. さらに, Sn原子である高く画像化された明るい輝点の高さ分布の標準偏差 (2σ) は約2 pmであり, 原子種の識別が出来る我々の自家製室温超高真空AFMは2 pm以下の垂直分解能を持つことがわかる. さらに, 図2(b)のモザイク相のヒストグラムを調べた結果を, (d)に示す. (d)のヒストグラムは, (c)のヒストグラムに比べて, 輝点の高さ分布のバラツキが明らかに大きく, 2種類の輝点の高さ分布も分離が悪い. そこで, 図2(b)の白い実線で示した部分の断面図(図3(a))を調べた. その結果, 同じSi原子でも周辺に5個のSn原子が配置されたSi-a原子と周辺に2個のSn原子が配置されたSi-b原子では, 凹凸差が30 pmもあることを発見した. 我々の自家製室温超高真空AFMは2 pm以下の垂直分解能を持つことより, 30 pmの凹凸差には物理的原因があると断定できるので, 図3(b)に示すように, 周辺原子の影響を調べた. その結果, Si原子と最近接の周辺Si原子が, Sn原子と1個置き換わるたびに, Si原子の高さが約10 pm低くなることを見出した. 表面のSi原子とSn原子とは相互の原子間隔が0.665 nmもあり共有結合も無く, 下地の原子3個とのみ共有結合している. それにも拘わらず, Si原子の凹凸が周辺のSn原子の影響をこれほど強く受けるのは驚くべきことである. この原因は, Si原子から周辺のSn原子への電子の移動による

図3 (a) 図2(b)の白い実線で示した部分の断面図と(b) Si原子とSn原子凹凸の最近接の周辺Sn原子数依存性⁴⁾.

図4 Si点欠陥を含むSn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 完全相の非接触AFM凹凸像. (a)から(b), (c)と探針-表面間距離を減少させると2種類の輝点のコントラスト差が減少する⁵⁾. 8.5 nm×8.5 nm. バネ定数K=30.5 N/m, テコの振幅A=20 nm.

波動関数の変化が, 下地原子との結合角の変化による凹凸変化や, AFM探針先端原子との結合次数の変化を引き起こすためであると推論している. 以上の結果は, AFMで個々の原子間の電荷移動を高感度に検出できる可能性を強く示唆するものである.

次に, 元素識別AFM像の探針-(試料) 表面間距離依存性を調べた. その結果, 探針先端を試料表面に近づけていくと, 図4(a)~(c)に示すように, 2種類の輝点のコントラスト差(原子間力の差)が消失することを発見した⁵⁾. 通常元素識別では, 2種類の輝点のコントラスト差がほぼ最大となる探針-(試料) 表面距離で元素識別AFM像を測定しているが, そのコントラスト差は探針-表面間距離に強く依存し, コントラスト差の再現性や定量性には問題があることが判る.

我々は, 元素識別AFM像のコントラスト差消失(図4(c))の原因解明とAFMを用いた室温で使える簡便で信頼性の高い原子種の新しい力学的識別方法の開発を目指して, 室温での熱ドリフトを補正するアトム・トラッキング法を開

図5 Sn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 完全相の(a)挿入図中の黒い矢印で示された特定のSi原子とSn原子の周波数シフトカーブと(b)短距離原子間力のフォースカーブ⁵⁾。バネ定数 $K = 30.5 \text{ N/m}$, テコの振幅 $A = 25.9 \text{ nm}$ 。

発した⁶⁾。熱ドリフトを補正することにより、図5(a)に挿入した元素識別AFM像中の黒い矢印で示す表面の特定のSn原子およびSi原子と探針先端原子の間に働く原子間力によるAFMテコの機械的共振周波数変化の探針-表面間距離依存性(周波数シフトカーブ)を、図5(a)に示すように高いS/Nで測定可能となった。図5(a)中の実線のSn原子と破線のSi原子の周波数シフトカーブが点線の位置で交わることで、探針-表面間距離が減ると、点線の位置で元素識別AFM像のコントラスト差が消失することが判明した。次に、周波数シフトカーブをフォースカーブに変換すると同時に長距離力を差し引くことにより、図5(b)に示すように、短距離原子間力(共有結合力)のフォースカーブを得ることに成功した。短距離原子間引力の最大値が大きいほうがSi原子で小さいほうがSn原子であるとの知識より、図5(b)のフォースカーブから、Si原子とSn原子の混在比を変えずに、元素識別が直接的に可能となる⁵⁾。フォースカーブからポテンシャルカーブへの変換も出来るので、共有結合半径、活性度、電荷移動、3次元ポテンシャル・マッピングなどの多彩な情報を、個々の原子について、フォースカーブから得ることも今後可能になると思われる。

3. 異種原子交換型水平原子操作と室温原子埋め込み文字

STMに比べて非常に遅れていて、不可能ではないかと思われていたAFMによる力学的原子操作が最近可能となり、急速に進歩・発展している。具体的には、力学的垂直原子操作によるAFMマニピュレーションの原理実験が2002年に極低温(9.3 K)で成功⁷⁾し、Si(111) 7×7 のSi原子の除去と付与(人工欠陥の修理)によりSi原子の往復のAFM垂直マニピュレーションが2003年に低温(78 K)で成功⁸⁾した。また、2005年にはGe(111)-c(2×8)基板上に吸着した原子の1格子単位で完全に制御した力学的水平原子操作にも低温(80 K)で成功⁹⁾している。

さらに、同じ2005年には、図6(a)のような、埋め込んだ異種のSn原子と基板のGe原子を交換する(異種原子)交換型水平原子操作と名付けられた多元素系に適用できる新しい原子操作手法がAFMで発見¹⁰⁾された。この交換型水平原子操作は、図6(b)に示すように、AFMテコによる引力で試料表面原子の熱拡散バリアーを ΔE_b だけ低くして、室温の熱エネルギーで方向性の有る熱拡散を探針で誘起している

図6 (a)異種原子交換型水平原子操作と(b)探針に誘起された方向性の有る熱拡散のモデル。

図7 Sn/Ge(111)-c(2×8) 混在表面での異種原子交換型水平原子操作の可能な方向を黒い実線で、不可能な(あるいは困難な)方向を黒い破線で示した。4.6 nm × 4.6 nm。

と推定している。つまり、交換する個々の原子の熱拡散方向が原子レベルで制御可能な室温の熱エネルギーを利用した新しい原子操作である。方向性を持たすために探針を試料表面に沿って操作前の位置に戻すときには、図6(a)の黒い実線矢印に示すように、探針-表面間距離を大きくしてから戻す。交換できる原子は図7の実線矢印で示す近接原子のみで、破線矢印で示すような比較的遠距離の原子との交換は困難である。また、同じ原子同士の交換は交換が起こっても起こらなくても変化は無い。探針を $[1\bar{1}0]$ 方向に1次元走査するとSn原子は $[1\bar{1}0]$ 方向に動く。探針を $[1\bar{1}0]$ 方向に直交する $[11\bar{2}]$ 方向に高速走査しながら $[1\bar{1}0]$ 方向に低速走査する2次元ラスタ走査するとSn原子は $[11\bar{2}]$ 方向ではなく $[1\bar{1}0]$ 方向に動く。以上の結果より、 $[1\bar{1}0]$ 方向の熱拡散バリアーは $[11\bar{2}]$ 方向の熱拡散バリアーよりも低いことが判る。もちろん、動かしたい方向にベクター走査すると図7の実線矢印のように $[11\bar{2}]$ 方向の熱拡散バリアーを越えてSn原子を動かすことも可能である。このような交換型水平原子操作に必要な探針から及ぼすポテンシャルをポテンシャルカーブの測定により決定すれば、個々の原子周辺の熱拡散バリアーの異方性を直接計測することも可能である。

交換型水平原子操作を利用して、図8A~Iのように、埋め込まれたSn原子を基板のGe原子と順番に交換して行っ

図8 A～I：原子埋め込み文字“Sn”を作製中の Sn/Ge(111)-c(2×8) 混在表面の非接触 AFM 像の変化．8 nm×8 nm．周波数シフト $\Delta f = -4.6$ Hz, A=16 nm, k=27.7 N/m.

図9 Sn/Ge(111)-c(2×8) 混在表面での異種原子交換型水平原子操作により基板の Ge 原子中に埋め込んだ19個の Sn 原子で作成した原子埋め込み文字“Sn”¹⁰⁾．室温．

て、Ge(111)-c(2×8) 基板中に埋め込んだ異種の19個の Sn 原子で図9のように“Sn”の「原子埋め込み文字」を描くことに室温で成功¹⁰⁾している．この原子文字の作製には、120回以上の交換が行われ9時間かかっている．従来の原子操作による原子文字の作成では、図10(a)に示す IBM 方式¹¹⁾のように電流で距離制御する STM で低温の金属の上に吸着した Xe 原子や CO 分子のような単原子や単分子を水平原子操作して原子文字を書いたり、図10(b)に示す日立方式¹²⁾のように STM による電界蒸発で垂直原子操作して室温で S 原子のような単原子を引き抜いて原子文字を書いた．他方、今回の交換型水平原子操作は、従来の STM 原子操作と比べると、図10(c)に示すように絶縁体も扱える AFM で、室温で、Ge 基板に埋め込まれた Sn 原子を基板の Ge 原子と交換して2原子を同時に操作して、異種原子が埋め込まれた原子埋め込み文字を室温で描ける利点がある．

4. 新機能をもつ複素ナノ構造体の創製が生む夢

交換型水平原子操作の手法は、室温で、絶縁体も含む2

図10 原子文字の代表的作成方法のモデル．(a) IBM グループによる STM を用いた極低温での水平原子操作による方法¹¹⁾，(b)日立グループによる STM を用いた室温での電界蒸発による方法¹²⁾，(c)阪大グループによる AFM を用いた室温での異種原子交換型水平原子操作による方法¹⁰⁾．

表1 異種原子交換型水平原子操作の期待される応用分野

応用分野	内 容	効 果	結 果	備 考
1 半導体 LSI	チャネル領域に100個以下のドーパントを原子レベルで並べる	チャネル領域を流れる電子の散乱の原子レベル制御	散乱の制御によるトランジスタ特性の制御	現在70個、100個以下で不均一効果
2 半導体 LSI	ソースとドレイン電極部分の高濃度ドーパントを原子レベルで並べる	バリスティックに流れる電子の電極部分での反射の原子レベル制御	定在波の制御によるトランジスタ特性の制御	バリスティック・トランジスタの出現予測時期 2023年頃
3 量子コンピュータ	²⁸ Si 基板に埋め込んだ ³¹ P 原子を原子レベルで並べる	核スピンを持つ ³¹ P 原子が量子ビットとなる	従来品より3桁以上高速のコンピュータ	固体量子コンピュータの実現予測時期 2024年頃
4 シミュレーション	原子識別・操作・組立による新原子クラスターや新原子デバイスの試作と評価	シミュレーションによりデザインされた新ナノ構造体の試作と評価	新原子クラスターや新原子デバイスの開発	現在は、試作と評価方法が無い
5 表面・界面	欠陥、歪、分布、析出などの個々の原子レベルの試作・制御と評価	応力、歪、欠陥、分布、析出などの原子レベルの試作・制御と応用	表面・界面の個々の原子レベル制御	現在は、試作・制御方法が無い
6 バイオ	個々の格子ポテンシャルの原子レベル操作	方向性の有る熱拡散の原子レベル制御と利用	熱揺らぎの制御と理解と利用方法開発	生物のみが利用
7 原子分子のアンカリング	個々の原子操作によるアンカリングのためのナノ構造構築	ナノ構造構築によるアンカリング力の原子レベル制御	アンカリング力と活性度の原子レベル制御	原子分子担持構造の原子レベル構築

種類以上の原子からなるナノ材料やナノデバイスのような複素ナノ構造体の組立に応用できる。具体的な応用例を表1に示す。例えば、半導体LSIへの応用の場合、トランジスタのミクロ化により電流が流れるチャンネル領域にあるドーパント原子の数は既に100個を割っておりドーパント原子の分布に依存した不均一な散乱がトランジスタ特性の不均一の原因となってきた。本手法でドーパント原子の分布を原子レベルで自由に変えてドーパント原子による散乱を自由に制御してトランジスタ特性の変化を調べる。また、ミクロ化がもっと進んでバリスティックな電流が流れる状態では電極部での電子波の反射が問題となるが、電極部の構造（ドーパント原子の分布）を原子レベルで自由に変えて電極部での電子波の反射を制御してトランジスタ特性の変化を調べるなどがある。そのほか、核スピンを持たない ^{28}Si 基板中に埋め込んだ核スピンを持つ ^{31}P 原子を原子レベルで等間隔に並べて作る固体量子コンピュータの開発、スーパーコンピュータを用いたシミュレーションによりデザインされた新ナノ構造体の試作と評価、様々な原子配置のナノ構造創製による原子レベルの応力、歪、欠陥、元素分布、析出などの試作と制御による材料科学への応用研究、AFM テコによる引力で試料表面原子の熱拡散バリアーを低くして個々の原子の熱拡散方向を原子レベルで制御する室温の熱エネルギーを利用した新しい原子操作実験から得られる熱揺らぎの制御と理解と利用方法の開発、個々の原子操作手法を用いたアンカリングのため

のナノ構造構築による基板表面上の原子や分子の基板へのアンカリング力と活性度の原子レベル制御など、数多くの夢のような可能性を秘めている。

〔文 献〕

- 1) 森田清三編著：走査型プローブ顕微鏡—最新技術と未来予測—（丸善株式会社，東京，2005年）。
- 2) T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 193108.
- 3) T. Ando, N. Koder, Y. Naito, T. Kinoshita, K. Furuta and Y. Y. Toyoshima: Chem. Phys. Chem., **4** (2003) 1196.
- 4) 森田清三，杉本宜昭，大藪範昭，Óscar Custance，西 竜治，清野宜秀，李 仁淑，阿部真之：表面科学，**26** (2005) 351.
- 5) Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, S. Morita, R. Pérez and M. Abe: Phys. Rev. B. **73** (2006) 205329.
- 6) M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance and S. Morita: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 173503.
- 7) S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer eds.: *Noncontact Atomic Force Microscopy* (Springer, NanoScience and Technology Series, Berlin, 2002).
- 8) N. Oyabu, O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara and S. Morita: Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 176102.
- 9) N. Oyabu, Y. Sugimoto, M. Abe, O. Custance and S. Morita: Nanotechnology, **16** (2005) S112.
- 10) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance and S. Morita: Nature Materials, **4** (2005) 156.
- 11) D. M. Eigler and E. K. Schweizer: Nature, **344** (1990) 524.
- 12) S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa: Appl. Surf. Sci., **60/61** (1992) 643.