

ナノ力学に基づいた原子分子技術



技術解説

森田 清三*, 菅原 康弘**

Atomic and Molecular Technology Based on a Nano-Mechanics

Key Words : atomic force microscopy, atomic force spectroscopy, nano-mechanics, true atomic resolution, force control

1. 21世紀前半は「原子・分子の科学と技術の時代」への転換期

工業的な視点から見た場合、20世紀後半は半導体産業より始まった「マイクロ化の時代」であった。それでは、21世紀の工業はどうなるのか？

21世紀初頭は、20世紀後半に始まった産業機器・デバイス・材料のマイクロ化がさらに進行して、産業全般が「ナノテクノロジーの時代」に到達する事が既に見えて来つつある。例えば、半導体工業会 (Semiconductor Industry Association : SIA) の作成した半導体ロードマップでは、1999年に半導体メモリーの加工線幅が180nmになり、2011年には50nmに、2014年には35nmになると予想されている。半導体ロードマップの作製で明らかになったもう一

つの重要な事実、半導体メモリーのDRAMは、2010年頃にマイクロ化が極限つまり物理的限界に達すること、半導体プロセッサも2014年頃には物理的限界に達する事である。

21世紀初頭のナノテクノロジーの時代からさらに時代が進むと、半導体ロードマップの例のように、ついにはマイクロ化が極限に達し、21世紀の半ば以前に「原子・分子の科学と技術の時代」が始まると予想される。例えば、最近の未来技術予想では、2022年頃に「1原子・1分子が1ビットに対応する情報記録システムが開発される」と予想している。すなわち、高密度化・高効率化・省エネルギー化・インテリジェント化などの進展に伴い、20世紀に飛躍的に進んだ軽薄短小化のゴールが21世紀に到来し、原子・分子レベルで材料やデバイス、更には産業機器・医療器材を設計して組み立てる究極のナノテクノロジーの時代が来ると予想されている。科学の分野でも、技術の進歩と共にマイクロ化が進行しており、20世紀にはマクロな科学からマイクロな科学、更にはナノスケールの科学へと発展してきた。その結果、21世紀には科学の分野でもマイクロ化が極限に達し、「原子・分子の物性科学の時代」が到来すると予想される。すなわち、21世紀前半には、マクロな材料を加工してマイクロなデバイスを作る《微細加工(トップダウン)方式》から、個々の原子や分子を動かしてマイクロな新材料や新デバイスを組み立てる《微細組立(ボトムアップ)方式》への【技術的転換期】が到来する。従って、「個々の原子・分子を観察、評価、分析、制御、操作して、組み立てる微細組立技術」こそがマイクロ化が極限に達する21世紀の産業と科学の根幹である。

*Seizo MORITA
1948年1月17日生
1975年大阪大学・大学院理学研究科博士課程修了・物理学専攻
現在、大阪大学・大学院工学研究科・電子工学専攻・量子マイクロ工学領域、教授、理学博士、表面物理学
TEL 06-6879-7761
FAX 06-6879-7764
E-Mail smorita@ele.eng.osaka-u.ac.jp



**Yasuhiro SUGAWARA
1961年2月7日生
1988年東北大学大学院工学研究科博士課程修了・電気及通信工学専攻
現在、大阪大学・大学院工学研究科・電子工学専攻・量子マイクロ工学領域、助教授、工学博士、表面工学
TEL 06-6879-7762
FAX 06-6879-7764
E-Mail sugawara@ele.eng.osaka-u.ac.jp



2. 原子・分子用工具としての 原子間力顕微鏡への期待

最初の課題である「個々の原子・分子を自由に見る《原子分解能顕微鏡》」を実現するには、原子や分子を三次元的に原子分解能観察できる必要がある。つまり、垂直方向にも水平(面内)方向にも原子分解能を達成する必要がある。

図1(a)に示すように、鋭く尖った金属探針を試料表面に近づけてトンネル電流を測定しながら、表面に沿って走査する走査型トンネル顕微鏡(STM)は、1982年に発明されたが、1983年にSi(111)7x7を観測して真の原子分解能つまり三次元的原子分解能を達成し、1990年にはNi基板上的Xe原子を動かしてIBMと言う字を書くことに成功している¹⁾。つまり、最初の課題であった「個々の原子・分子を自由に見る《原子分解能顕微鏡》」に関しては、トンネル電流が流れる導電性試料について実現している。次の課題であった「個々の原子・分子を自由に測る《原子分解能計測装置》」に関しても、トンネル電流に関係する仕事関数、電子の局所状態密度の計測が可能となった。さらに次の課題であった「原子・分子を自由に操作できる《原子・分子マニピュレータ》」

に関しても、トンネル電流が流れる導電性試料について実現している。他方、STMには、絶縁体が見えない、絶縁体上の原子が動かせない、原子間や分子間の相互作用そのものである力(原子間力や分子間力)が測れないと言う限界が有る。電子デバイスには、電流の流れを制限する絶縁体的部分が必要・不可欠であり、絶縁体が見えないSTMは実用的でない。また、原子や分子を動かすときに、原子間や分子間の相互作用そのものである力(原子間力や分子間力)が測れないと原子や分子の操作の制御性と定量性に問題が残る。

他方、図1(b)に示すように、鋭い突起を持つ小さなテコを試料表面に近づけて原子と原子の間に働く原子間力によるテコの変位を測定しながら、表面に沿って走査する原子間力顕微鏡(AFM)²⁾は、1986年に発明されたが、1995年に非接触領域での微弱な引力測定を超高感度に周波数変調検出法を用いて超高真空中で行うことにより、真の原子分解能を達成した。現在、原子の間に働く相互作用そのものである力(原子間力や分子間力)を原子レベルで計測する事(原子間力分光)と、原子間力や分子間力を制御する方法を開発することが次の課題となってきている。AFMでは、まだ個々の原子や分子を動かしたり組み立てたりする事には成功していない。しかし、AFMには、絶縁体も見える・扱える、原子間力が測定できる等のデバイス作製・評価上重要な利点があり、産業的にも今後の更なる発展が強く期待されている。つまり、AFMは「第二世代」の《原子分解能顕微鏡》であり、原子間力が測れる「第二世代」の《原子分解能計測装置》でもあり、将来「次世代」の《原子・分子マニピュレータ》に発展する事が期待されている。

「原子・分子の科学と技術の時代」に必要な微細組立方式の実現には、多様な原子や分子を扱う様々な機能を持つ多種類の工具が必要となる。現時点の『原子・分子用工具箱』には、ほぼ完成された走査型トンネル顕微鏡(STM)と黎明期を脱した原子間力顕微鏡(AFM)が入っているが、今後の更なる研究・開発が必要となっている。我々のグループでは、原子・分子用工具としてのAFMに原子間力や分子間力の分光や制御の機能を持たせることを目指している。原子間力や分子間力の分光や制御が可能となれば、将来、AFMにより絶縁体も含めた様々な原子や分子の操作・組立が再現性良くかつ定量的に行

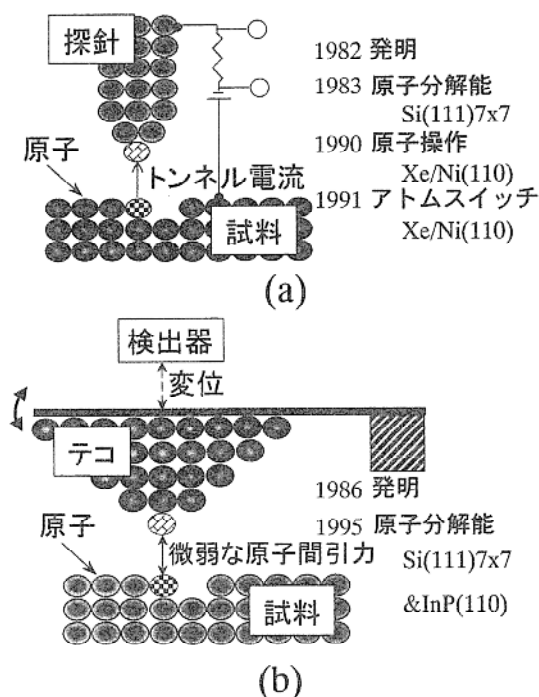


図1 (a)走査型トンネル顕微鏡(STM)と
(b)原子間力顕微鏡(AFM)のモデル図。

えるようになる可能性がある。

3. 21世紀のイニシアチブを儲けた ナノテクノロジー開発競争

21世紀前半に突入する「原子・分子の科学と技術の時代」のイニシアチブを握るため、現在、欧米では国を挙げてナノテクノロジー関連の研究センターを各地に構築すると共に、ナノテクノロジーさらには基盤技術となりつつあるSTMやAFMに代表される走査型プローブ顕微鏡(SPM)³⁾の研究・開発に邁進し始めている。例えば、米国政府のナノテクノロジー関連予算は、1997年度は約116億円(\$116M)で、1999年度には約230億円(\$230M)と増額したが、2001年にはこれを更に約260億円(\$260M)増額して倍増する方向で検討中である。この予算増額を、米国では、21世紀の情報技術でイニシアチブを握るため2000年から開始する政府予算の集中投資IT2(Information Technology Initiative for the 21st Century)と同様に、21世紀の基盤技術として位置づけたナノテクノロジーでのイニシアチブを握るための予算の集中投資NTR(Nanotechnology for the 21st Century; Leading to a New Industrial Revolution)と位置づけ2001年、場合によっては、2000年から前倒しで開始する方向で検討している。なお、米国政府では、微細加工では無く微細組立をターゲットにしており、予算の集中投資を行った場合、微細組立の実用化(微細加工から微細組立への産業の転換の開始)には10から15年を要し、イニシアチブを取るには10から15年前からの集中投資が必要だが会社が直接投資を開始するのは実用化の3年前と考えて、7年から12年程度の基礎研究つまり大学への長期投資が勧告されている。

ナノテクノロジーのコア技術として期待され、急速に進歩する走査型プローブ顕微鏡(SPM)の装置開発と応用に関する研究を産学官が協力して行うため、日本でも1997年の12月に日本学術振興会にナノプローブテクノロジー第167委員会(森田清三委員長)が設立された。ここでは、2030年頃までのSPM装置技術と応用の進歩を見定めるための未来予測(ロードマップ)作りが開始されており、2000年の3月に最初の調査結果に基づいて公開シンポジウムが開催され、同時に丸善より「走査型プローブ顕微鏡—基礎と未来予測—」の題名で出版される予定であ

る⁴⁾。今後日本でも、より高度なレベルでの、次世代原子・分子技術への早急な取り組みが必要と思われる。

4. 激化する非接触原子間力顕微鏡の開発競争

接触状態で斥力を測定した開発初期のAFMでは、走査型トンネル顕微鏡(STM)では見える非周期性の原子レベルの点欠陥は見えなかった。それ故、接触AFMでは、真の原子分解能は達成できないと結論された。しかし、1995年になって周波数変調(FM)検出法が開発され、引力を測定する超高真空AFM(非接触AFM)を用いて、我々のグループがInP(110)へき開面を、また、米国PSI社のGiessiblと日本電子の2グループがSi(111)7x7再構成表面を独立に世界で初めて真の原子分解能で観察することに成功した⁵⁾。その後、我々のグループは、InP(110)へき開面で原子レベルの点欠陥の移動の実時間観察の成功⁶⁾や、浅く見える点欠陥や深く見える点欠陥などの種類の異なる点欠陥の存在⁷⁾を明らかにした。また、原子分解能の凹凸と同時にGaAs(110)へき開面上に露出した正の電荷を持つ点欠陥(イオン)やイオンをスクリーニングする電子雲の静電気(クローン)力観察にも成功し、正の電荷を持つ点欠陥だけでなく中性の点欠陥が存在することも観察で直接確認した。さらに、金属原子の非常に小さいAFM凹凸(Ag(111)で約0.1 Å)観察にも初めて成功している。

他方、米国での非接触AFMの研究は、米国PSI社のGiessiblがドイツの大学に移ったため途絶した状態となっていたが、日欧での最近の急速な進歩・発展に注目して取り組み方を検討するグループが急増しつつある。一方、非接触AFMの開発で最初出遅れた欧州でも1996年になって、オミクロン社とパーゼル大学のGüntherodtのグループとLinköping大学のErlandssonの3グループがSi(111)7x7やアルカリハライド等で原子分解能観察を達成している。1997年にはハンブルグ大学のWiesendangerのグループも非接触AFMでInAs(110)へき開面の原子分解能観察を達成している。欧州では、現時点での非接触AFMはSTMの発明時と同様な急速な成長期への移行期に有ると考え、また、AFMはSTM以上に産業へのインパクトが大きい事を認識して、この分野を積極的かつ重点的に強化しつつある。

5. 原子間力の三次元分布測定と選択的制御

非接触AFMで原子分解能観察技術がほぼ確立され、次に、画像化機構の解明が望まれるようになった。そこで我々は、表面に未結合手(ダングリングボンド)を持つSi原子が吸着した活性なSi(111)7x7再構成表面に、同様に未結合手を持ち活性なSiテコを近づけた時の原子間力を測定した。その結果、接触点近傍で急に強い引力が働き計測に不連続が現れる現象を見いだした⁸⁾。更に、表面が酸化して不活性化したSiテコを近づけた時には、このような強い引力は働かない事を確認した。以上の結果、活性なSiテコで活性なSi(111)7x7表面を観察した場合は、活性な未結合手同士で共有結合を作ろうとする化学的相互作用による引力が非接触AFMの画像化に寄与していると推論した⁹⁾。他方、活性なSiテコ表面を酸化して不活性化した場合は、共有結合力は働かず、物理的相互作用(ファンデルワールス力や静電気力)による弱い引力が非接触AFMの画像化に寄与していると推論した。

そこで、我々は、原子レベルでも固体表面で様々な異なる力学的相互作用が働いている事を実証するためにSi(111)面に異種原子であるAg原子が吸着したSi(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面で、活性なSiテコを用いて、図2に示すように接触点からの距離を変えながら非接触AFM像を測定した¹⁰⁾。その結果、距離とともに非接触AFM像のパターンが変わる現象が初めて見いだされた。具体的には、測定点から遠方では図2(a)に示すように、引力が強い輝点の位置

が六角形の頂点を成し蜂の巣状のパターンとなる事が見いだされた。また、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の菱形の単位胞の中に輝点が二つ現れる事も確認された。他方、接触点近傍では図2(c)に示すように、三つの輝点が単位(トライマー)となったパターンが現れ、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の菱形の単位胞の中に輝点が三つ現れる事も確認された。更に、両者の中間的な距離では図2(b)に示すように、引力が弱い暗い部分が三つ葉状になったパターンが現れることも見いだされた。以上の結果は、距離とともに非接触AFMの画像化に寄与する強い引力を及ぼす原子位置(またはサイト)が変化することを意味している。つまり、非接触AFMの画像化に寄与する原子位置、さらには原子の種類や相互作用の種類が距離と共に変化していることを示感している。

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面は、図3のHCT(Honeycomb Chained Trimer)モデルに示すように、最上層にAg原子が存在し、0.75Å下に存在するSi原子と共有結合している。また、最上層のAg原子もその下のSi原子も三つが寄り集まってトライマーを形成している。トライマーを形成しているAg原子の間隔は3.43Å、Si原子の間隔は2.31Åで、他方、Agトライマーの中央は六角形の頂点に位置し蜂の巣状のパターンを形作り頂点の間隔は3.84Åで有る。図2の各距離での非接触AFM像のパターンや輝点の間隔をこのHCTモデルと比較した結果、図2(a)の遠方では輝点はAgトライマーの中央に対応する事と、図2(c)の接触点近傍では輝点はAg原子とSi原子の共有結合の中心にほぼ対応することが判明し

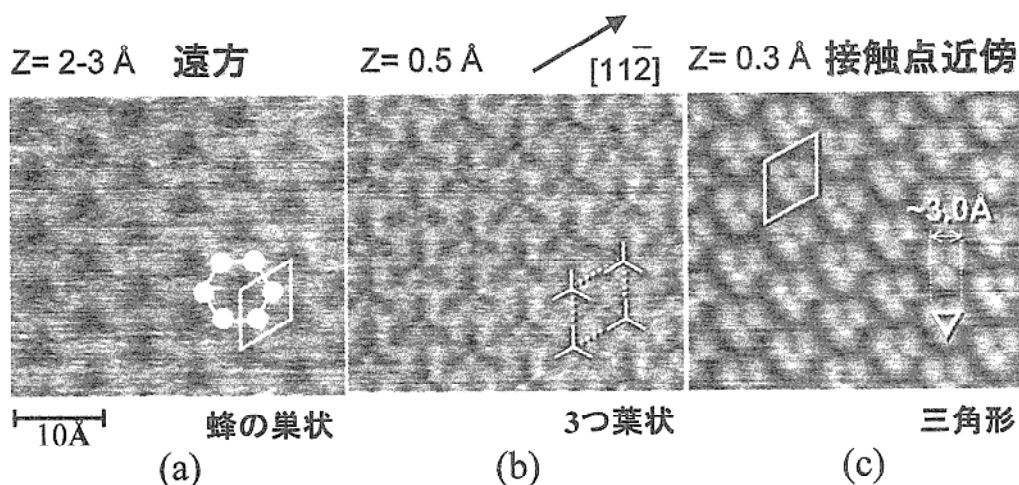


図2 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面を活性なSiテコを用いて接触点からの距離を変えながら測定した非接触AFM像。接触点から (a) 2-3Å, (b) 0.5Å, (c) 0.3Å。

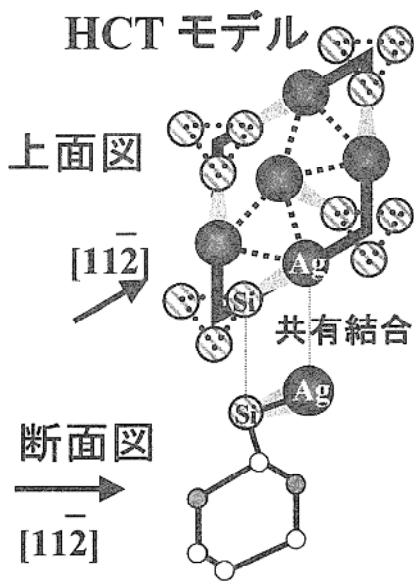


図3 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面のHCT(Honeycomb Chained Trimer)モデル.

た¹¹⁾. また、図2(b)の中間的な距離のパターンは遠方と接触点近傍の両方の輝点が重なっていると説明できる事が判明した. 以上の結果より、遠方ではAgトライマーの中央から働く物理的相互作用(ファンデルワールス力や静電気力)引力が非接触AFMの画像化に寄与していると推論した. 他方、接触点近傍ではAg-Si共有結合とSiテコの未結合手による混成軌道を形成しようとする化学的相互作用による引力が非接触AFMの画像化に寄与していると推論した¹²⁾. 以上の結果は、原子レベルでも固体表面で様々な異なる力学的相互作用が働いている事

と、非接触AFMで原子周辺での原子間力の三次元分布測定(分光またはフォースマッピング)が可能である事を直接的に証明するものである¹³⁾.

次に、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面での原子間力がAFMテコ先端の原子種の置換で選択的に制御出来る事を実証するために、試料表面からAg原子をSiテコ先端にピックアップして、非接触AFM像の距離変化を再度測定してみた. その結果、図4に示すように、非接触AFM像のパターンが変わると共に、パターン自体の距離変化が無くなった. 具体的には、図2(c)同様に、輝点が三つ寄り集まったトライマーを成し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の菱形の単位胞の中に輝点が三つ現れるが、このトライマーの大きさや配置と方向は図2(c)と異なり、トライマーが成す三角形がジグザグに並ぶ事が見いだされた. この非接触AFM像を図3のHCTモデルと比較した結果、Ag原子吸着Si AFMテコでは、最表面の個々のAg原子を画像化していることが判明した. この結果は、AFMテコ先端の原子種の置換や化学修飾で原子間力や分子間力を選択的に制御出来る事を実験的に裏付けるものである.

6. 終わりに

非接触AFM技術の急速な進歩・発展と21世紀前半に突入する「原子・分子の科学と技術の時代」への大きな影響を考慮して、1999年10月より科学研究費補助金「特定領域研究(B)」として領域名「原子分子のナノ力学」(森田清三領域代表者)が始まった. 副題として、「フォースプローブ法による原子分子

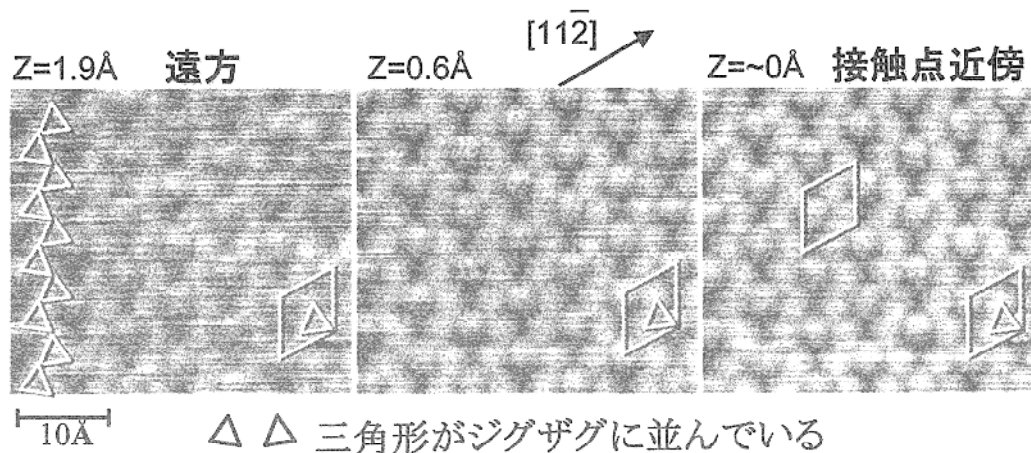


図4 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面をAg原子吸着Siテコを用いて接触点からの距離を変えながら測定した非接触AFM像. 接触点から (a) 1.9 Å, (b) 0.6 Å, (c) 0 Å.

の分光と制御」が付けられているが、ここではAFMを用いて、原子間力・分子間力のマッピングすなわち原子周辺での原子間力の三次元分布測定(分光)と、原子間力・分子間力の選択的制御の実験的・理論的研究を原子や分子を対象として行う事を目的としている。非接触AFMでは、既に原子分解能観察技術がほぼ確立され、原子周辺での個々の原子と原子の間に働く原子間力の計測ですら可能になりつつある。本研究では、ここで紹介したように、これを原子間力や分子間力の三次元分布測定(分光)技術に発展させ、更にAFMテコ先端の原子の置換や化学修飾により個々の原子間力や分子間力を選択的制御を可能とする事を目的としている。この研究により、ナノ力学的相互作用に基づいた非接触AFMで、原子や分子の観察だけでなく、原子間力や分子間力の精密計測、制御も可能となり、将来、原子や分子の選択的操作、微細組立技術への道を拓くものと期待される。

参 考 文 献

- 1) 御子柴宣夫他編, 走査型トンネル顕微鏡, 電子情報通信学会 (1993).
- 2) 森田清三, 原子間力顕微鏡のすべて, 工業調査会 K BOOKS SERIES 108 (1995).
- 3) 西川 治編, 走査型プローブ顕微鏡—STMからSPMへ, 丸善 (1998).
- 4) 森田清三編, 走査型プローブ顕微鏡—基礎と未来予測—, 丸善 (2000) 2月出版.
- 5) 大田昌弘, 上山仁司, 菅原康弘, 森田清三, 超高真空原子間力顕微鏡による化合物半導体へき開面の接触および非接触原子分解能観察, 応用物理, 64, 583-587 (1995).
- 6) 菅原康弘, 大田昌弘, 上山仁司, 森田清三, 非接触モード超高真空原子間力顕微鏡による化合物半導体表面の原子分解能観察, 真空, 38, 943-948 (1995).
- 7) 森田清三, 菅原康弘, 上山仁司, 大田昌弘, 非接触モード原子間力顕微鏡の新展開, 電子材料研究会, EFM-96-28, 59-67 (1996).
- 8) 森田清三, 菅原康弘, 内橋貴之, 上山仁司, 大田昌弘, 非接触原子間力顕微鏡による化合物半導体の原子分解能観察, 電子情報通信学会 信学技報, ED97-76, 7-14 (1997).
- 9) 菅原康弘, 森田清三, 非接触モード原子間力顕微鏡の現状と展望, 触媒, 39, 612-618 (1997).
- 10) 菅原康弘, 森田清三, 非接触原子間力顕微鏡を用いた軌道の混成による力の原子レベル観察, 真空, 41, 906-911 (1998).
- 11) 菅原康弘, 森田清三, 非接触原子間力顕微鏡による単一分子解析, 蛋白質 核酸 酸素, 44, 2119-2123 (1999).
- 12) 森田清三, 菅原康弘, 原子間力顕微鏡による原子レベルの物性評価と計測, 電気学会論文誌C, 119, 1109-1112 (1999).
- 13) 森田清三, 菅原康弘, AFMの現状と将来, 20, 352-357 (1999).

