

# 原子間力顕微鏡で半導体表面の原子を観察、元素を同定することに成功

森田清三

半導体デバイス上では複数の元素が混在しており、さらなる機能アップのためには、ドーパントとなる不純物元素の同定や原子位置の制御が課題となっている。大阪大学大学院工学研究科の森田清三教授らのグループは、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて元素を同定する方法を開発、原子の制御によるボトムアップのナノテクノロジーへの道を開いた (*Nature* 2007年3月1日号で発表<sup>1</sup>)。AFMによる原子の識別と移動の分野で、世界のトップを走る森田教授に今回の成果について聞いた。

## 原子間力顕微鏡 (AFM) による新しい測定法を開発

**Nature Digest** — 今回の成果はAFMの新たな可能性を示すものですね。

**森田** — AFMはシリコン製の探針が材料の表面をなぞることで表面の原子を調べる顕微鏡ですが、探針先端の形や組成、丈夫さの影響を強く受けるため、データの再現性が得られないといわれてきました。一方、半導体などの機能をもつナノ材料やナノデバイスには通常、複数の元素の原子が混在し、それらの原子どうしが結合して結晶を作るときには、原子のいちばん外側にある最外殻電子だけが結合に関与します。そうすると最外殻電子は性質が変わり、元素の性質が覆い隠されてしまうため、最外殻電子では既存の方法による原子の識別ができません。また、結晶の表面は表面緩和<sup>\*1</sup>や表面再構成<sup>\*2</sup>によって原子の位置が変わるため、原子を識別するのはもともとむずかしいことなのです。しかし、私たちはAFMによる実験を繰り返すうちに、探針と表面の原子の最外殻電子どうしが極限に近づいたときに現れる化学結合の最大引力は、同じ探針で2種類の元素を測定したときに一定の比になることを見だしました。スズや鉛のさまざまな試料を何度測定しても、シリコンとスズの比は77%、シリコンと鉛は59%となったのです (図1c)。今回の発見によって、探針先端の形や原子種によらず、AFMで最外殻電子を見ることで原子を識別できることが明らかになりました。今のところ化学結合の最大引力の比が一定になるのを確認したのは、シリコンとスズ、シリコンと鉛、シリコンとインジウムの原子の組み合わせです。さらに、3元素以上を均等に混在させて識別ができることを確認したのは、シリコンとスズと鉛の組み合わせだけです。

**ND** — 開発されたAFMと従来のAFMとの違いは何でしょうか？

**森田** — AFMの開発当初 (1986年ごろ) は表面に探針を接触させ、凹凸で原子を識別する方法でしたが、それでは表面が破壊されるため、次に、弱い力で表面に周期的に接触させ、斥力を働かせるタイプが登場しました。1995年からは非接触で弱い引力を測定し、原子を識別するタイプが使われています。私たちのAFMは表面に触るか触らないかぐらいの疑似接触でシリコンの探針と試料中の原子の化学結合力を測ります。疑似接触の状態では、温度や振動の変化でAFMが揺れたり、探針の位置が変わったりすると原子に接触してしまうため、探針と原子の距離の制御が大きなポイントとなります。そこで我々は、アトムトラッキングという技術を開発しました<sup>2</sup>。これは特定の原子で探針の位置を合わせ、探針の位置がずれると自動的に戻る技術です。この技術を室温で使うAFMに初めて取り込み、装置の安定性を高めました。これによって精密なデータが取れるようになりました。AFMで複数の元素を混ぜた試料の原子の識別をしようとする技術と、アトムトラッキングとが組み合わさって、新しいAFMの測定法を編み出すことができたわけです。

## 原子を移動させて文字を描く

**ND** — 原子の識別や操作の研究の発端はどんなことだったのでしょうか？

**森田** — このような構想をもったのは、1992年ごろです。IBMがニッケルの基板にキセノン原子を並べて「IBM」と世界初の原子の文字を描いて発表し、世間を驚かせました。しかし、ほんとうは多くの元素を混ぜて自由自在に新しいナノ材料やナ

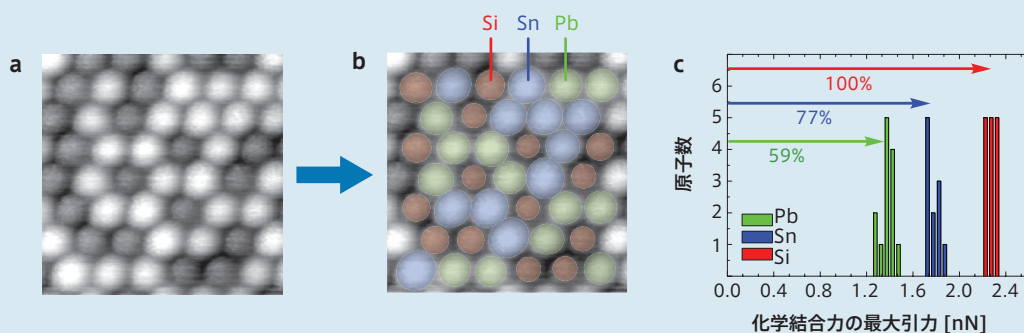


図1 シリコン基板上に埋め込まれた鉛原子とスズ原子にシリコン製の探針を極限まで近づけると、シリコン原子との化学結合力の最大引力の違いによって元素を特定することができる。aはAFMの画像で、個々の原子の化学結合力の最大引力から、bのように区別できる。化学結合の最大引力の分布はcのグラフのようになり、2種類の元素間で測定したときの一定の比 (シリコン:スズ:鉛=100:77:59) との比較から元素が決定できる。

Sugimoto, Y. et al., *Nature* 446, 64–67 (2007)



森田清三(もりた・せいぞう)／大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻教授。理学博士。専門は表面工学。1948年、和歌山県生まれ。1970年、大阪大学理学部物理学科卒業、1975年、同大学大学院理学研究科博士課程修了。1975～1987年、東北大学電気通信研究所に所属、助教授を務めた後、岩手大学工学部電子工学科教授、広島大学理学部物理学科教授、同大学理学部附属微晶研究施設教授、同施設長を歴任。1996年、大阪大学工学部電子工学科教授、1998年同大学大学院工学研究科電子工学専攻教授を経て、2005年から現職。

大阪大学大学院理学研究科では川村肇教授に師事し、半導体の光吸収を研究。東北大学電気通信研究

所時代には超伝導体素子のテラヘルツ応答を研究していた。テラヘルツ波の遠赤外レーザーを照射する際、2つの超伝導体の点接触によるショート为了避免してトンネル構造にするため、間に絶縁体を入れる方法を世界で初めて考案。1985年ごろに走査型トンネル顕微鏡 (STM) に出会い、顕微鏡作りを始め、超高真空技術や表面処理を学ぶ。その後、原子間力顕微鏡 (AFM) の空気中の応用研究に移り、広島大学では摩擦を研究、原子レベルでは摩擦は動くのを止める方向だけでなく、直角方向にも動き、2次元で動くことを発見。また、マイクロな帯電における帯電や電荷の散逸のしくみを解明した。現在は超高真空のAFMの研究に移り、装置だけでなく試料作製までも手がけ、原子の識別や操作を研究している。

ノデバイスを作れるのが理想です。そのためにはどうしたらいいかを考えたのです。当初、走査型トンネル顕微鏡 (STM)<sup>\*3</sup> を使いましたが、絶縁体も扱える顕微鏡でないといけないと考えてAFMに変えました。もともとSTMやAFMは試料表面の凹凸の差から原子を区別するものですが、その後、3元素以上の混在試料や立体構造の試料の識別には凹凸以外の方法が必要だということがわかりました。そこからこの化学結合力を使う方法を探し出すまで、15年かかりました。

**ND** — 原子の動きは温度の影響を大きく受けますが、最初から室温で研究されたのでしょうか？

**森田** — 当初は世界のほかのSTMの研究グループと同様、極低温で高い電圧による電界蒸発を使って実験していました。室温だと熱ドリフト<sup>\*4</sup>もあり、また、半導体のような活性の強い原子では電界蒸発のような強い力をかけないと動かせないと考えていたためです。IBMの発表の翌年には、日立がSTMで高い電圧をかけて原子を蒸発させる電界蒸発の実験を成功させています。基板からイオン原子を抜くことによって、イオン原子の抜けた孔を、文字を描くのに利用したわけです。この実験をAFMで再現して調べていたところ、学生がときどきその高い電圧よりも低いところで原子が抜ける現象が起こるといってきました。これは高い電圧による電気的方法以外にも原子を動かす条件がある可能性を示すもので、電圧をかけずに実験を続けました。そうすると斥力で原子がはじかれて抜けたり、引力で引き抜かれたりする力学的な方法で原子を動かせることがわかってきました。そして、力学的に原子を抜いてできた孔にその原子を落としたり、原子を横に動かしたりできるようになったのです。

その後、室温で2種類以上の原子を埋め込んで凹凸で識別しようとしていました。するとまた別の大学院生が、ときどき異種の原子が入れ替わって動いているように見えるといってきました。私たちには、欠陥のない表面では原子は引力と斥力でぎゅうぎゅう詰めにされて、動けないという意識が強かったのですが、ある程度AFMの探針が表面に近づくと異種の原子が入れ替わって動くことがわかったのです。この動きには熱エネルギーが関与しており、室温でこそ見られる現象でした。そして、スズ原子を1個ずつ玉突き的にゲルマニウム原子と交換しながら、9時間かけて120回交換し、ゲルマニウム原子に埋め込んだスズ原子で元素記号の「Sn」という文字を描きました<sup>3</sup>。室温で埋め込んだ原子を動かしたのも、埋め込んだ原子で文字

を描くのも世界で初めての成果です。我々の技術は1ピコメートル ( $10^{-12}$ m) 単位の仕事で、原子の100分の1くらいの大さを制御していることになります。

### 100年計画のナノテクノロジー

**ND** — 今後の課題や抱負をお聞かせください。

**森田** — 私たちが研究に使っているAFMは手作りで、その精度は私たちしか実現できないと自負していますが、化学結合力の差が小さい原子番号の近い元素の識別を可能にするにはさらに装置の性能を上げる必要があります。また、今後何年ものかかるでしょうが、元素ごとのデータベースを作りたいですね。さらに3つ以上の元素を混ぜて、特定の元素を特定の位置に移動させて立体的なナノ構造をつくる技術も開発したいと考えています。金属やイオン結晶のような絶縁体でも研究を進めます。原子の識別はできると予測していますが、原子の交換現象はむずかしそうです。絶縁体の混在する表面を作る方法にはあまり先行研究がなく、苦労しているところ。もう1つ大きな目標にしているのが、AFMによる分子や高分子の作製です。いずれはそれらを組み立てて動くものを作りたい。いわば100年計画です。ナノスケールの原子の世界は「未開の新大陸」です。“Think globally, manipulate atom locally”を合言葉にボトムアップの技術を考案するのが楽しみです。

**ND** — ありがとうございました。 ■

聞き手は小島あゆみ (サイエンスライター)。

\*1 表面緩和  
表面の結晶構造の2次元対称性は保たれたまま、結晶表面の原子の垂直方向の間隔がゆるやかに広がる変化をさす。

\*2 表面再構成  
表面を安定化するために、表面の結晶構造の2次元対称性が固体内部と異なり、結晶表面の原子の水平方向の間隔が広がる変化をさす。

\*3 走査型トンネル顕微鏡 (STM)  
探針を導電性の物質の表面に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測する顕微鏡。ただし、絶縁体は扱えない。1982年にGerd BinnigとHeinrich Rohrerによって開発され、彼らは1986年にノーベル物理学賞を受賞した。

\*4 熱ドリフト  
STMやAFMでは探針や試料、またそれぞれの位置を保持する構造材の材料や長さが異なるため、温度の変化による熱膨張の差が探針と試料の相対位置の変化を引き起こす。これを熱ドリフトとよぶ。室温では、昼と夜の温度差やエアコンのオン・オフが大きな熱ドリフトを引き起こす。

1. Sugimoto, Y. et al, *Nature* **446**, 64-67 (2007)  
2. Abe, M. et al, *Applied Physics Letters* **87**, 173503-1-173503-3 (2005)  
3. Sugimoto, Y. et al, *Nature Materials* **4**, 156-159 (2005)