



単原子ペンによるナノパターンニング

Nano-Patterning by Single-Atom Pen

森田 清三, 杉本 宜昭, 阿部 真之

Seizo Morita, Yoshiaki Sugimoto and Masayuki Abe

大阪大学・工学研究科

要旨 原子間力顕微鏡による力学的原子操作について最初に説明し、つぎに、異種原子交換型垂直原子操作現象の発見と、これが探針先端原子を試料表面原子と室温で直接垂直交換できる夢の交換型単原子ペンであることについて明らかにする。最後に、原子埋め込み文字“Si”の組み立てにより、交換型単原子ペンによる室温での高速ナノパターンニングの可能性を示す。

キーワード：原子間力顕微鏡，異種原子交換型垂直原子操作，原子埋め込み文字，新世代交換型単原子ペン，室温

1. はじめに

トンネル電流を測定する走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、個々の原子を見るだけでなく原子操作して、原子文字のようなナノ構造体を組み立てられる夢の原子工具である¹⁻³⁾。STM 原子操作による原子文字組み立ては、主として、「導電性基板」の上に「弱く吸着した単一の金属元素や分子」の「水平」原子操作により「極低温」で行われてきた。具体的には、探針先端の引力で（試料）表面原子を引っ張って（吸着サイト間を）ジャンプさせる pulling mode²⁾ や、引力ポテンシャルで探針先端に表面原子を閉じ込めて探針走査と一緒に滑らかに動かす sliding mode²⁾ や、斥力で押して表面原子をジャンプさせる pushing mode²⁾ が用いられた。しかし、最近まで、室温では、熱エネルギーにより原子が動き回るので水平原子操作は困難で、熱的に不安定なため原子文字組み立ては無理との既成概念や、埋め込んだ原子は空孔（隙間）が無いと水平原子操作出来ないとの既成概念があり、STM でも水平原子操作による室温での原子文字組み立ては達成されなかった。

他方、原子間（相互作用）力を測定する原子間力顕微鏡 (AFM) は、STM では測定できない絶縁体も測定できる利点や、原子操作を引き起こす原子間力や（相互作用）ポテンシャルを計測できる利点がある。AFM では、探針（先端）原子と（試料）表面原子間に微弱な引力が働く非接触 (Non-

Contact) 領域で、テコを機械的に共振させ大振幅（数 nm ～数十 nm）で探針を振って、相互作用による共振周波数の変化（周波数シフト）を検出して原子分解能を達成する。しかし、最近まで、このような大振幅にテコを振る AFM では、原子操作は困難と考えられていた。ここでは、AFM を用いた力学的原子操作の歴史について簡単に紹介して、その後、（異種原子）交換型単原子ペンを用いた（異種原子）交換型「垂直」原子操作によるナノパターンニング（原子文字組み立て）について紹介する。

2. AFM による力学的原子操作事始め

AFM 原子操作・組立は無理と信じられていた時代に、非破壊に原子像を画像化する非接触領域から疑似接触 (Near-Contact) 領域に精密に近づけると、大振幅でテコを振る AFM でも、単原子を力学的に制御して動かせることが発見された⁴⁾。また、研究の結果、三本の共有結合で基板に固定された表面原子でも、探針先端原子と表面原子の一本の共有結合で垂直原子操作⁵⁾ や水平原子操作⁶⁾ が可能で有ることが判明して、力学的原子操作のメカニズムが複雑で有る事が明らかになった。さらに、水平原子操作では、格子振動の時間（ $\sim 10^{-12}$ 秒）程度で原子が（吸着サイト間を）瞬時にジャンプするため、数 100 kHz（周期 $\sim 10^{-5}$ 秒）程度でテコを振る大振幅 AFM でも pulling mode 原子操作による原子の水平ジャンプは可能である事が実験的に判明した⁶⁾。他方、大振幅でテコを振る AFM では、探針先端引力ポテンシャルで試料表面原子を、原子間距離を走査する程度の長時間（ $\sim 10^2$ 秒）閉じ込めておく事は出来ないので、sliding mode 原子操作で原子を試料表面に沿って水平に滑らかに動かす事は不可能であると判った。

そして、単純な垂直原子操作や水平原子操作だけでなく、**図 1** に示すように、新発見の（異種原子）交換型「水平」原子操作 [**図 1 (a)**]⁷⁾ と（異種原子）交換型単原子ペンを用いた（異種原子）交換型「垂直」原子操作 [**図 1 (c)**]⁸⁾ で、世界で最初に AFM 原子操作に成功した⁴⁾。また、交換型水平原子操作や交換型垂直原子操作現象を利用して、それぞれ、室温での凸の原子埋め込み文字“Sn” [**図 1 (b)**]⁷⁾ や凹の原子埋め込み文字“Si” [**図 1 (d)**]⁸⁾ を組み立てて既成概念を打破した。この結果、極低温では無く「室温」で、金属基板上では無く「半導体基板」で、弱く吸着した金属元素や分子では無く「強く結合した半導体原子」で、さらに、単一の元素や分子では無く「多元素」で、水平原子操作や原子文字作成に成功し、原子操作による室温での複雑な多元素ナノ構造体構築（ナノパターンニング）への道を拓いた。

3. AFM による室温での力学的原子操作

Sn/Ge(111)-c(2×8) 表面での Sn 原子と Ge 原子の（異種原子）交換型「水平」原子操作による室温での凸の原子埋め込み文字“Sn”組み立てのプロセスを、**図 2 (a)~(f)** の非接触 AFM 像に示す⁷⁾。特定の Sn 原子と隣接する Ge 原子と

〒565-0871 吹田市山田丘 2-1
E-mail: smorita@eei.eng.osaka-u.ac.jp
2009 年 11 月 4 日受付

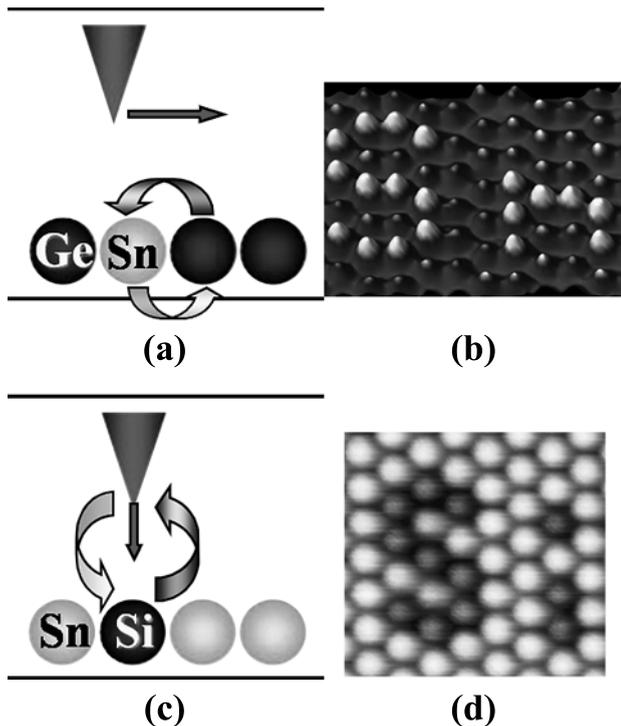


図1 (a) (異種原子)交換型「水平」原子操作⁷⁾のモデルと (b) (a)を利用して室温で組み立てた凸の原子埋め込み文字“Sn”⁷⁾. (c) (異種原子)交換型単原子ペンを用いた (異種原子)交換型「垂直」原子操作⁸⁾のモデルと (d) (c)を利用して室温で組み立てた凹の原子埋め込み文字“Si”⁸⁾.

の (異種原子) 交換の方向制御は、図3 (a) に示すようなベクトル走査の往復で実現した。具体的には、疑似接触領域での走査で引力の強い Sn 原子を隣接する引力の弱い Ge 原子の方向に引っ張って交換を誘起する。帰りの走査では、逆交換が起こって元に戻るのを防ぐために、約 1 Å 程度探針を遠ざけた非接触状態で逆方向に走査して元に戻る⁷⁾。

(異種原子) 交換メカニズムは、図3 (b) に示すような探針先端原子の引力ポテンシャルによる熱拡散バリアの低下で起こる探針誘起の熱拡散なので確率過程となる。この確率は、アレニウス公式 $v = v_0 \exp(-[E_b - \Delta E_b]/k_B T)$ で表わされる⁹⁾。ここで、 E_b は熱拡散バリア高さ、 ΔE_b は疑似接触下での強い探針-試料間引力相互作用による熱拡散バリアの低下量、 v_0 は温度に無関係な定数 (頻度因子) で格子振動の周波数程度で $v_0 = 1 \times 10^{13}$ Hz と仮定、 $k_B T$ は 300 K での熱エネルギーである。仮に、 $E_b = 1.1$ eV で $E_b - \Delta E_b = 0.65$ eV とすると⁶⁾、探針が無い $E_b = 1.1$ eV の場合では $v = 3.3 \times 10^{-6}$ Hz (3×10^5 秒/回) で熱拡散は近似的に起こらない。他方、探針がある $E_b - \Delta E_b = 0.65$ eV の場合では $v = 120$ Hz (8.3×10^{-3} 秒/回) で探針誘起熱拡散は頻繁に起こる。 $E_b - \Delta E_b = 0.85$ eV の場合では $v = 0.052$ Hz (19 秒/回) なので、この場合は、図3 (a) に示すようなベクトル走査の往復を 1 分程度繰り返せば、探針誘起熱拡散が確率的に起こる。室温での力学的水平原子操作は、図3 (a) に示すようなベクトル走査の往復を利用すれば、探針により熱拡散バリアを局所的に小さくし室温の熱

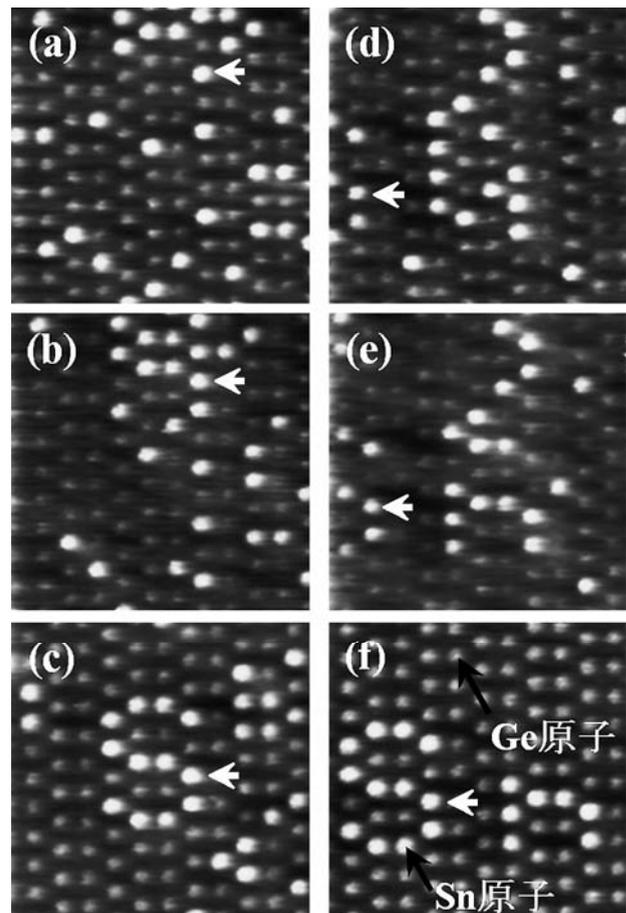


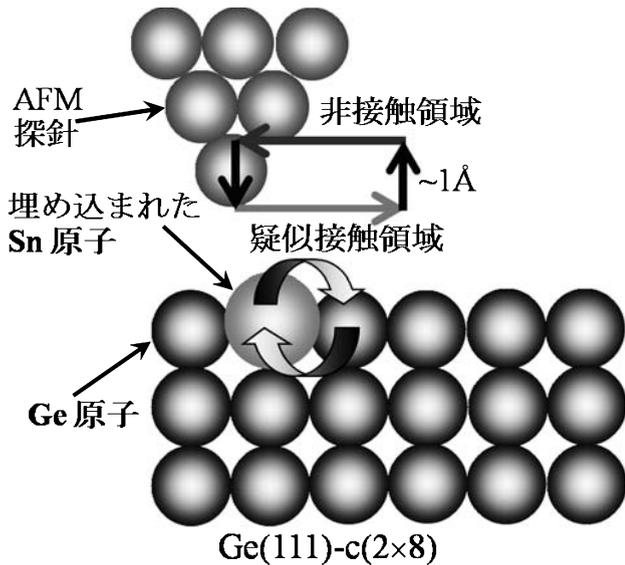
図2 (a)~(f) Sn/Ge(111)-c(2×8) 表面での Sn 原子と Ge 原子の (異種原子) 交換型「水平」原子操作による室温での凸の原子埋め込み文字“Sn”組み立て中の非接触 AFM 像。白い矢印は同じ原子を示す。

エネルギーを利用して方向性を有する熱拡散を引き起こす確率過程となる^{6,7)}。このような方向性を有する「探針誘起熱拡散」は、バイオの現象と類似性が有るようにも思われる。

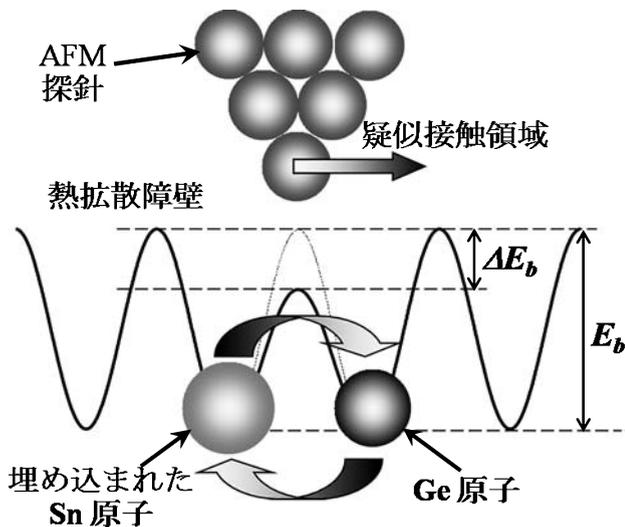
室温での (異種原子) 交換型「水平」原子操作の詳細なメカニズム解明には有限温度での第 1 原理計算が必要だが、準安定や中間状態も含む様々な過程を考慮する大規模計算が必要で有り、まだ行われていない。また、Ge 原子中に埋め込んだ 19 個の Sn 原子からなる原子埋め込み文字“Sn”組み立ては、玉突き式に Sn 原子と Ge 原子の交換を行うため 120 回の交換を要した⁷⁾。さらに、マーカー原子の探索、ターゲット原子の探索と決定、非接触 AFM 画像化にも毎回各 1 分程度合計 4.5 分程度掛かったために、原子埋め込み文字“Sn”組み立てには 9 時間程度要した。

4. AFM 単原子ペンによるナノパターンニング

万年筆で字を書くように STM 探針先端で字や絵を高速で描く試みが長年行われ、その究極として、個々の原子を探針先端から試料表面に付与して字や絵を描く単原子ペンのアイデアが STM 原子操作の初期から存在した。電界蒸発を利用



(a)



(b)

図3 (a) 特定の Sn 原子と隣接する選んだ Ge 原子との (異種原子) 交換の方向制御を行うための往復ベクトル走査と (b) 探針先端原子の引力ポテンシャルによる熱拡散障壁の低下で起こる探針誘起熱拡散のモデル。

して STM で原子空孔を作り室温で原子文字を描いた広義の単原子ペンの実験例³⁾はあるが、個々の原子を探針先端から試料表面に付与して字や絵を描く真の単原子ペンの実験例は STM でも無いと思われる。

我々は、AFM 探針先端 Si 原子を順番に試料表面の Sn 原子と垂直交換して、図4 (a)~(f) の Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 表面の非接触 AFM 像に示すように、室温で凹の原子埋め込み文字“Si”組み立て (ナノパターンニング) に成功した⁸⁾。これは、単純な単原子ペンでは無く、Si 探針を「Si 原子インク」として用いて、試料表面の Sn 原子と探針先端 Si 原子を直接垂直交換する「(異種原子) 交換型単原子ペン」であり、

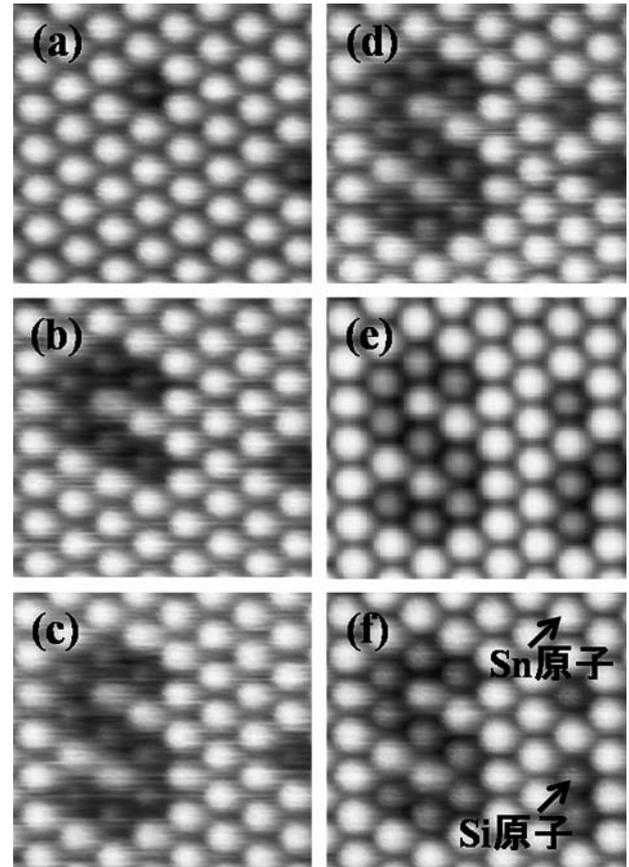


図4 (a)~(f) Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 表面の Sn 原子と AFM 探針先端 Si 原子を連続的に「垂直」交換して室温で凹の原子埋め込み文字“Si”組み立て中の非接触 AFM 像。

しかも、「室温」で書き込みできる画期的な新世代の原子ペンである。

Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 表面の非接触 AFM 像観察中に偶然発見した (異種原子) 垂直交換現象は、探針に依存して、交換現象を示さない正常な探針が 71% 程度の確率を占め、交換現象を起こす特殊な探針は 29% 程度である。さらに、交換現象は探針先端 Si 原子が試料表面 Sn 原子と連続的に交換する図4 で使用した探針以外に、Si 探針先端に付着した Sn 原子が試料表面 Si 原子と連続的に交換する探針と、探針先端 Si 原子の試料表面 Sn 原子との交換と探針先端 Sn 原子の試料表面 Si 原子との交換が交互に起こる原子スイッチ探針の 3 種類の (異種原子) 交換型単原子ペンの存在が確認された⁸⁾。

探針先端 Sn 原子が試料表面 Si 原子と交換前後の非接触 AFM 像を図5 (a) (c) に、交換前後の周波数シフトカーブを図5 (b) に示す。また、探針先端 Si 原子が試料表面 Sn 原子と交換前後の非接触 AFM 像を図5 (d) (f) に、交換前後の周波数シフトカーブを図5 (e) に示す。両者の周波数シフトカーブは明瞭に異なる。他方、連続的に交換する場合の周波数シフトカーブと交換が交互に起こる場合の周波数シフトカーブには明瞭な差が無く、全て図5 (b) と図5 (e) の二種類に分類できた⁸⁾。第 1 原理計算では、交換直前に探針先端原子

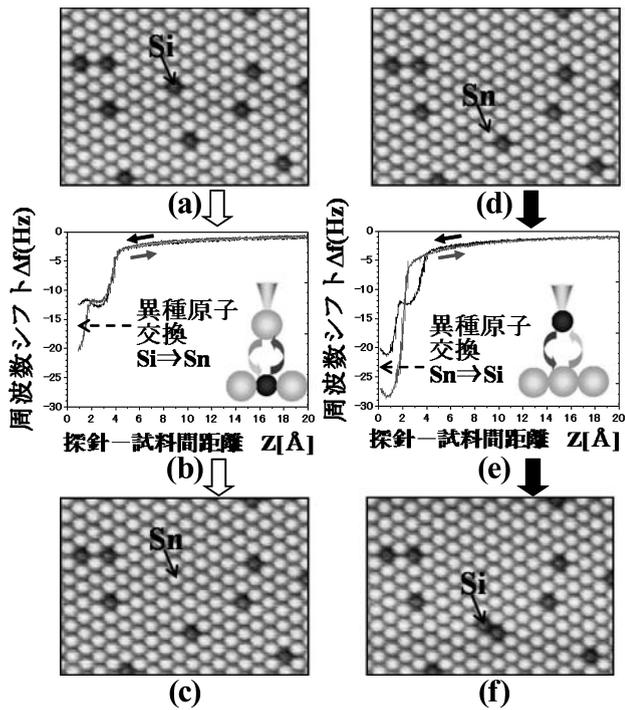


図5 (a) (c) 探針先端 Sn 原子が試料表面 Si 原子と交換前後の非接触 AFM 像と (b) 交換前後の周波数シフトカーブ. (d) (f) 探針先端 Si 原子が試料表面 Sn 原子と交換前後の非接触 AFM 像と (e) 交換前後の周波数シフトカーブ.

と試料表面原子が斥力下でダイマー状態となることが判明したが、3種類の交換型探針の相違のメカニズムは未解明である⁸⁾。この解明には、探針先端側での原子の熱拡散も含めた有限温度での大規模な第1原理計算が必要と思われる。

5. 終わりに

—AFM単原子ペンによる高速ナノパターンニング—

Sn原子中に埋め込んだ12個のSi原子からなる原子埋め込み文字“Si”を組み立ては、垂直交換で直接書き込みを行う

ため12回の交換しか要しなかった。さらに、毎回アトムトラッキングを0.5分掛けて熱ドリフトを補償して、画像化の時間も2倍の3分掛けて綺麗な非接触AFM像を取得して、探針先端の修理も毎回1分掛けて行ったのに、原子埋め込み文字“Si”を組み立てには1.5時間しか要しなかった。異種原子の垂直交換は原子の格子振動時間($\sim 10^{-12}$ 秒)程度で瞬時に起こると推測されるが、交換を誘起するための周波数シフトカーブの往復測定は3秒程度で、交換を確率的に保証するために毎回3回程度往復測定を行った。したがって、交換を誘起するための周波数シフトカーブの往復測定に要する時間は総計で3秒 \times 3回 \times 12回=108秒で2分弱である。このことは、将来、数分で原子文字が描ける可能性を示唆しており、原子操作による室温での複雑な多元素ナノ構造体の高速構築(ナノパターンニング)への道を拓くものである。

文 献

- 1) Eigler, D.M. and Schweizer, E.K.: *Nature*, **344**, 524–526 (1990)
- 2) Bartels, L., Meyer, G. and Rieder, K.-H.: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 697–700 (1997)
- 3) Hosoki, S., Hosaka, S. and Hasegawa, T.: *Appl. Surf. Sci.*, **60/61**, 643–647 (1992)
- 4) Morita, S., Giessibl, F.J. and Wiesendanger, R.: *Noncontact Atomic Force Microscopy (Volume 2)*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1–401 (2009)
- 5) Oyabu, N., Custance, O., Yi, I., Sugawara, Y. and Morita, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 176102 (2003)
- 6) Sugimoto, Y., Jelinek, P., Pou, P., Abe, M., Morita, S., Perez, R. and Custance, O.: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 106104 (2007)
- 7) Sugimoto, Y., Abe, M., Hirayama, S., Oyabu, N., Custance, O. and Morita, S.: *Nature Materials*, **4**, 156–159 (2005)
- 8) Sugimoto, Y., Pou, P., Custance, O., Jelinek, P., Abe, M., Perez, R. and Morita, S.: *Science*, **322**, 413–417 (2008)
- 9) Sugimoto, Miki, K., Abe, M. and Morita, S.: *Phys. Rev. B*, **78**, 205305 (2008)