

厳守

発表解禁日時

2007/ 3/ 1

AM 3:00

平成 19 年 3 月 1 日

国立大学法人大阪大学

## 原子間力顕微鏡を用いて個々の原子の元素同定に初めて成功

—複素材料から成る新ナノデバイス創製に道—

### <概要>

大阪大学大学院工学研究科の杉本 宜昭特任助手、阿部 真之助教授、クスタンセ オスカル客員助教授、森田 清三教授のグループは、科学技術振興機構と共同で、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて探針と表面にある個々の原子との間に働く化学結合力を精密に測定することによって、非破壊に元素を同定する技術を開発した。半導体デバイスのドーパント・不純物等の元素同定や多元素から成るナノデバイスを原子 1 つ 1 つから組み立てるボトムアップナノテクノロジーへ応用可能である。今後は、同グループが開発した原子操作技術と組み合わせ、新しいナノ材料・ナノデバイスの探索や固体量子コンピュータ作製への応用研究を行う。本研究成果は英国の科学雑誌 Nature (3月1日号) に掲載される。

AFM 等の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、探針が表面をなぞることによって、表面の個々の原子を画像化できる顕微鏡であるが、異種元素が混在した表面を観察する場合、表面の原子は互いに結合し元素としての性質が覆い隠されるという理由、また探針先端の構造が不明である等の理由により、単一原子の元素同定は困難であった。そこで、AFM の探針先端を試料表面の原子に数 Å の距離まで接近させることによって、探針先端の原子と試料表面の原子との間に化学結合を形成させ、その力を精密に測定した (図 1)。同じ元素の化学結合力を測定しても探針先端の構造や組成が変われば様々な値をとることが明らかになったものの、同じ探針を用いて 2 種類の元素を比較すると、化学結合力の最大引力の比が探針に依らない不変量になることを発見した。この性質を利用することで、表面の個々の原子の元素同定に初めて成功した。

半導体技術で重要な元素であるシリコン (Si)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、インジウム (In) に対して、この元素同定法が適用できることを実験的に確かめた。そして、化学的性質が似ており等価なサイトにいるために、これまで元素同定が不可能であった Si、Sn、Pb 原子の 3 元素がほぼ同じ割合で混在した表面において、元素同定が可能であることを実証した。

### <研究の背景>

半導体微細加工技術が物理的限界に到達しつつある現在、新奇な機能を持つナノデバイスを創製することは、次世代の科学技術の発展に必要な不可欠である。その重要分野において、ボトムアップナノテクノロジー、つまり大きなものから加工するかわりに、

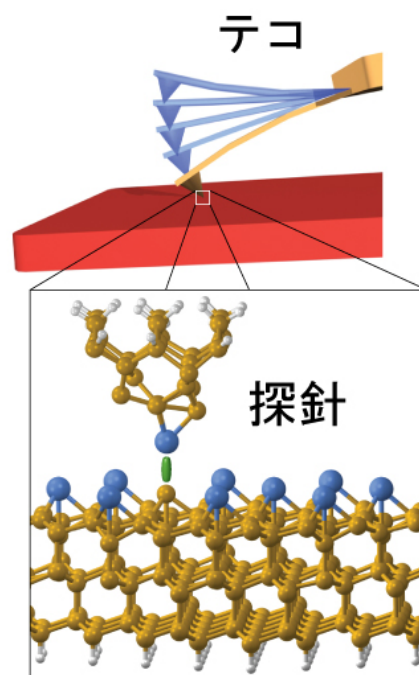


図 1

個々の原子や分子からナノデバイスを組み立てる技術が期待されている。その究極的な方法として、表面の個々の原子の元素を同定しつつ、操作して、多元素からなるナノデバイスを組み立てる方法がある。

原子を動かしたり元素を同定したりするためには、まず1つ1つの原子を「見る」ことが必要である。AFMは、絶縁体にも応用できる点で応用範囲が広い顕微鏡で、図1に示すように探針がついたテコと呼ばれる力センサーを用いて表面の上をなぞり、探針先端と個々の原子との間に働く相互作用力を測定することによって1つ1つの原子を「見る」ことができる顕微鏡である。

森田研究室では、ボトムアップナノテクノロジーへの応用のために、20年近くAFMの開発・高分解能化・高安定化に取り組んできた。最近では、AFMを用いれば室温環境下でさえも原子操作・組立が可能であることを実証して、AFMがボトムアップナノテクノロジーに有用な道具であることを示した。次に、原子操作による多様なナノ材料やナノデバイス等の創製を行うためには、元素同定の技術が必要不可欠である。なぜなら、機能を持つナノ材料やナノデバイスは、通常、複数の元素から構成されているからである。しかし、SPMを用いて表面の個々の原子を元素同定することは原子操作よりもさらに難しいとされ、その卓越した可能性が示唆されながらも、主に次の2つの理由により、実現が阻まれてきた。1つ目は、異種元素が混在した表面を観察する場合、表面の原子は互いに結合し元素としての性質は覆い隠され、また表面緩和により原子の位置がまちまちになるので、個々の原子の元素を同定することが困難であること(困難1)、2つ目は、SPMの測定量が探針先端に敏感であるにも関わらず、探針先端が制御できず、その構造が不明であるというSPMの最大の弱点である(困難2)。

### <研究成果の内容>

本研究では、AFMの探針を試料表面に数Åの距離まで接近させ、探針先端の原子と表面の個々の原子との間に化学結合を形成させ、化学結合力が元素によって異なることを利用して元素同定を行った。通常、SPMで表面の個々の原子を画像化する場合、探針と試料との間に働く化学結合力が弱い、「非接触領域」で表面をなぞる(図2青丸)。この領域では、探針が表面に及ぼす影響は弱く、互いに強く結合している表面原子を画像化することになり、多元素が混在した表面では、元素同定は困難である(困難1)。そこで、化学結合力が最大の引力をとる「擬似接触領域」(図2赤丸)に注目した。この領域では、探針先端の原子と表面の原子との間に強い化学結合が形成され、表面の原子が探針に引き上げられることによって、相対的に表面の結合が弱くなり、元素としての性質を引き出すことができる。

個々の原子を元素同定するためには、探針先端を高精度に原子の真上に「擬似接触領域」まで近づけ、かつ高感度に化学結合力を測定する必要がある。しかし、室温環境下では熱ドリフトにより探針を特定原子の上に保つことが困難であった。そこで、原子追跡法を開発することによって、探針先端を試料表面の原子の直上に水平誤差0.1Åの精度で位置決めすることが可能になった。その結果、再現性よく化学結合力を測定できるようになり、100回の積算平均により誤差10pNという高感度での化学結合力測定が可能になった。

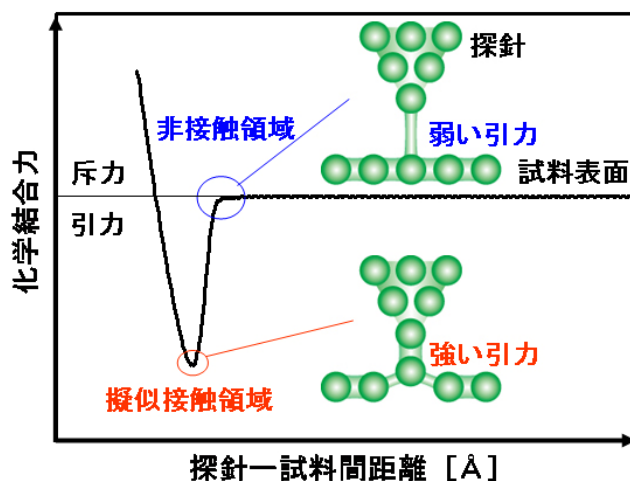


図2

図3に、Sn原子とSi原子上で測定された化学結合力の探針—試料間距離依存性のカーブが示されている。実験は、Sn原子とSi原子が凹凸像により同定できる標準試料を用いて行われた。(a)と(b)は、異なる探針を用いて測定された結果で、両方ともSi原子上の方がSn原子上よりも化学結合力の最大引力が大きいことが分かる。しかしながら、(a)と(b)を比較すると同じ元素を測定しても、探針によって化学結合力の最大引力の値が異なることが分かる。このことから、探針先端の構造や組成が変われば化学結合力が変化し、化学結合力の値そのものでは、元素同定ができないことが明らかになった(困難2)。

しかしながら、同じ探針で測定されたSn原子とSi原子の化学結合力の最大引力の比をとると、(a)でも(b)でもSi原子に対してSn原子は77%となった。全部で6つの探針を用いて実験を行ったが、化学結合力の最大引力の比が探針に依らず77%という不変量になることを発見した。同様の実験をPb原子、In原子でも行った結果、この性質は、Pb原子とSi原子(59%)、In原子とSi原子

(72%)の間でも成り立つことが分かった。つまり、同じ探針を用いて2種類の元素を比較すると、化学結合力の最大引力の比が探針に依らない不変量になる。

この性質を利用することで、表面の個々の原子の元素同定が可能であることを実証するために、化学的性質が似ており等価なサイトにいるために、これまで元素同定が不可能であったSi、Sn、Pb原子の3元素がほぼ同じ割合で混在した表面を用いた。図4(a)が非接触領域で測定されたAFMの凹凸像である。この画像からは、表面原子の間の複雑な化学結合と緩和による原子位置のばらつきにより3元素を同定することができないので、画像中の全ての原子の化学結合力を測定した。図4(c)が、化学結合力の最大引力

の分布を図にしたもので、3つのグループに分けられることが分かる。さらに、それぞれのグループの比をとることによって、Si、Sn、Pbが同定され、図4(b)に示すように、全ての原子に対して元素同定できた。したがって、本研究の元素同定法により、個々の原子の元素同定が可能であることが実証された。

本研究の表面の個々の原子を元素同定する方法は、(1)凹凸に依存しない、(2)探針に依存しない、(3)

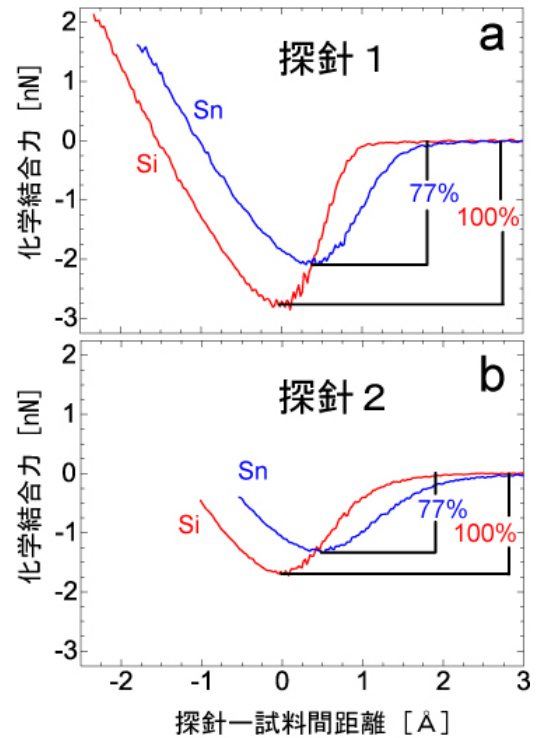


図3

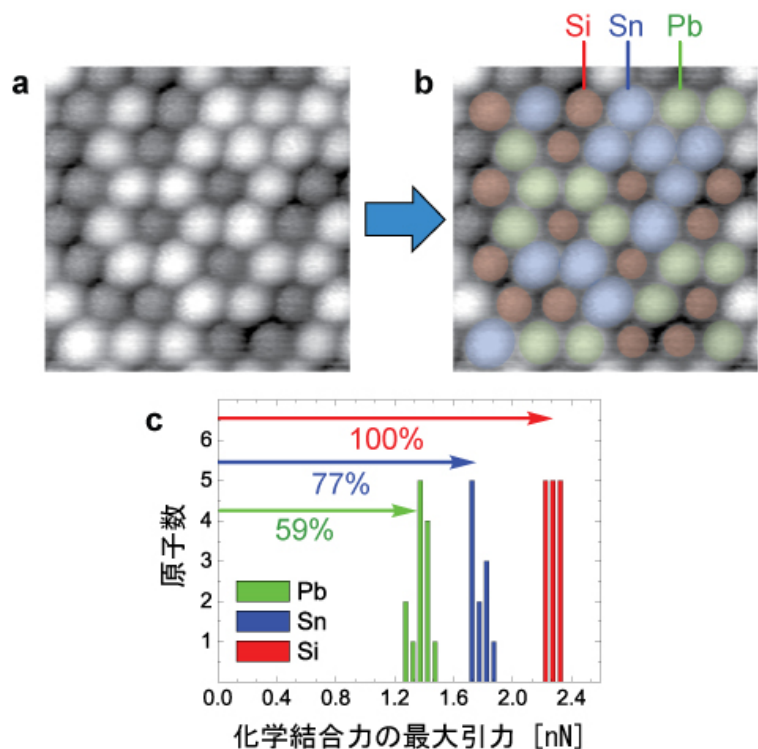


図4

周辺原子との化学結合効果に影響されない、(4) 原子分解能を有する、(5) 非破壊な、新しい技術である。したがって、この技術は、様々な分野へ応用できる。例えば、トランジスタの特性の向上のために必要な、半導体中のドーパントや不純物の分布と元素の同定、表面で起こる触媒反応の生成物等の同定、表面科学における未知表面の個々の原子の元素同定等が上げられる。特に我々は、原子操作技術と元素同定技術を組み合わせることによって、固体量子コンピュータ等の複素材料からなる新ナノデバイスを創製するための、ボトムアップナノテクノロジーへの応用を行う。

#### <謝辞>

本研究は文部科学省の科学研究費補助金「基盤研究 (S) 課題番号: 17101003」、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業個人型研究 (さきがけ)「量子と情報」研究領域 (研究総括: 細谷 暁夫)、H18年度文部科学省特別教育研究経費: 大阪大学・筑波大学・東京理科大学 3 大学連携融合事業「アトミックテクノロジー創出事業」、大阪大学 21 世紀 COE プログラム「物質機能の科学的解明とナノ工学の創出」等の研究協力・支援を受けて行ったものです。

#### <掲載論文>

Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy

Yoshiaki Sugimoto, Pablo Pou, Masayuki Abe, Pavel Jelinek, Ruben Perez, Seizo Morita, and Oscar Custance

Nature 446 (2007) issue 7131 (3月1日号)

#### <本件に関するお問い合わせ先>

大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻

大阪大学大学院工学研究科 原子分子イオン制御理工学センター

教授 森田 清三

TEL: 06-6879-7761 FAX: 06-6879-7764

E-mail: smorita@eei.eng.osaka-u.ac.jp

URL: <http://www-e2.ele.eng.osaka-u.ac.jp/jp/index.html>

大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業個人型研究 (さきがけ)

助教授 阿部 真之

E-mail: abe@eei.eng.osaka-u.ac.jp

大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻

客員助教授 クスタンセ オスカル

E-mail: oscar@afm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

大阪大学大学院工学研究科 原子分子イオン制御理工学センター

特任助手 杉本 宜昭

E-mail: ysugimoto@afm.eei.eng.osaka-u.ac.jp