#### 56 第1章 欠陥制御エピタキシャル成長技術による表面物質創製

- [56] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Kimura and A. Usui: J. Electron Microscopy 49, 323 (2000).
- [57] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. Denbaars and J. S. Speck: Appl. Phys. Lett. 67, 1541(1995).
- [58] Y. Xin, S. J. Pennycook, N. D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivananthan, F. Omnes, B. Beaumont, I. P. Faurie and P. Gibart: Appl. Phys. Lett. 72, 2680(1998).
- [59] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Kimura and A. Usui: Appl. Phys. Lett. 76, 442(2000).
- [60] M. Peach and J. S. Köhler: Phys. Rev. 80, 436(1950).
- [61] S. P. Timoshenko and J. N. Goodier: "Theory of Elasticity" (McGraw-Hill, 1970).
- [62] J. P. Hirth and J. Lothe: "Theory of dislocations" (Krieger Publishing, 1992).
- そのほか,バーガースベクトルなど,転位論に関する基本的な教科書として,上記[62]のほか,以下の書籍を薦める。
- ·加藤雅治:"入門転位論"(裳華房, 1999).
- ・鈴木秀次:"転位論入門" (アグネ, 1967).
- ・坂公恭: "結晶電子顕微鏡学-材料研究者のための-"(内田老鶴圃, 1997).

## 第2章

# 走査型プローブ 顕微鏡による 表面物質創製

## 2.1 原子操作による表面物質創製

## 2.1.1 はじめに

原子の実在が確立してから 100 年強<sup>[1]</sup>。走査型プローブ顕微鏡(scanning probe microscope, SPM)は今やその原子を一つひとつ観察し, さらにそ れを操る(原子操作)ことも可能になっている(図 2.1)<sup>[2,3]</sup>。

走査型トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope, STM)や原子 間力顕微鏡(atomic force microscope, AFM)ではその原理上, プロープ 先端を試料表面から1nm以下の距離まで接近させてイメージングを行う。 そのとき, プローブ先端と表面原子が相互作用しており, それを制御すれ ば, 個々の原子を操作することが可能となる。そして, 原子操作が確立した 初期から, 論理回路やメモリーへの応用を目指して様々な構造作製に関する 研究が行われてきた。

STM による再現性ある表面状態制御は,STM の発明(1981年)から4 年後の1985年までさかのぼる。この頃はSTM の原子分解能自体がようや く数グループにより再現されてきたころである<sup>[4-6]</sup>。そして1989年にEigler らは極低温-超高真空環境下の原子操作技術を確立し,Ni(110)表面上

2.1 執筆:一杉太郎,橋詰富博

#### 58 第2章 走査型プローブ顕微鏡による表面物質創製



図 2.1 Eigler らは STM を用い, Cu(111)表面上の Fe 原子を動かして"原子"と描 いた(出典:IBM 社ウェブサイト) (カラー図は口絵1を参照)

に Xe 原子を並べて "IBM"の文字を描き出した<sup>[7]</sup>。彼らが個々の原子を操 作することに成功したときの興奮が文献<sup>[8]</sup>に述べられており,その雰囲気を 味わうことができる (図 2.2)。その洗練された実験には誰しも目を奪われ, 極めてエポックメーキングな仕事となった。自発的に形成し得ない構造を原 子スケールで構築することが可能となり,その造形は単なる原子操作を超越 し,アートともいえるであろう<sup>11</sup>。単原子操作に加え,nmスケールの構造 作製技術も進展し<sup>[9]</sup>,それを総称して "ナノテクノロジー" と呼ばれる一大 科学研究の源流となった。

本節ではSTM/AFMによる原子操作の歩みを概観し,特に単一原子レベルでの原子操作に着目し,いくつかマイルストーンとなった研究について詳しく紹介する。その見事なテクニックに驚くことであろう。しかし,原子操作の将来は薔薇色とは言い切れない。原子操作はどこを目指しているのだろうか,ということが重要な課題になっている。本節の終盤では原子操作の将来像や課題を述べ,いまだこの問いに対して明確な答えが出ていないことを論じる。

 IBM グループのアートは IBM 社のホームページで見ることができる。 http://www.almaden.ibm, com/vis/stm/gallery, html

Go tack to others that this the image atters with Your and in 104: 14B (DX=2369 4=2197 bit 10mm m. 60 The Success of Pathonene Dale upanother : Yes Sween of Pick up to Back to save and when aller xem and 155: 505 B K-2869 Y:2297 With Kann on too The Bit it from the house Pt love S. A. 100 B which the . I true like up are of time xenore from a D. 100 recipe Goint & kincher a Gelile so to Pickel 138 Both to me to Back to where others are . 006 : SAR & 2869 Y-2297 But have Tothe Young on the Yes Get Brokel double more Confortable of Ken Clocken h the desperie of thethe .007 : Ba SAB but bealed over othere where will try to down all Bolly Xenne X= 2849 Y= 2297 Yes: Steenful Drog off of Bath Yemen SAR by alter Over all - 200 k -un TTAM REALLY Assim 1 To Some More : Successful Richard. , 609 - 546 Q x= 2069 Y= 22,97 with Kenon to Ding off Summe P.J.

## 2.1.2 原子操作創成期(1980年代)

STM 探針によって試料表面が変化することが認識され,STM の発明から数年後,STM 探針を用いた構造作製の例が報告された。1985年に Ringger らは Pd<sub>81</sub>Si<sub>19</sub> アモルファス金属表面上において数 nm 幅の細線構造を作 製した<sup>[10,11]</sup>。しかし,これは原子レベルとはほど遠いレベルであり,その 当時は,小山<sup>[12]</sup>,あるいは直接 STM 探針を用いて表面を削るなどの"表 面加工"が精一杯であった<sup>[9,13,14]</sup>。

その後,1987年に、初めて1nm以下の構造作製の成功を報じる論文が現 れる。BeckerらはGe(111)表面上において、STMを用いて幅、高さ共に1 nm程度の突起を作り出した<sup>[15]</sup>。その突起物の組成や構造は不明であるが、 単原子操作に一歩近づいたことには間違いない。この数年後にはEiglerら の成果が登場するのであるから、この頃のSTM技術や原子操作技術の進歩

図 2.2 1990 年 2 月 14 日の Eigler の実験ノート<sup>[8]</sup> "I'm Really having Fun!!" と書いてあり,原子操作が確立した頃の興奮が伝わってくる。

2.1 原子操作による表面物質創製 61

60 第2章 走査型プローブ顕微鏡による表面物質創製 が非常に速かったことがうかがわれる<sup>[4]</sup>。

## 2.1.3 原子操作の確立(1989年~)

原子を一つひとつ移動させる,あるいは引き抜くなどの操作(原子操作) 技術は1989年に確立し,1990年代に大きく進展した<sup>2)</sup>。

この原子操作を2つに大別すると、基板表面に対して水平に動かす(水平 操作:lateral manipulation)、あるいは、垂直に動かす(垂直操作:vertical manipulation)という2つに分類することができる。

前者の水平操作に関しては、先述の Eigler らによる研究に加え、同グル ープの Crommie らによる構造作製が有名である。彼らは Cu(111)表面で個 々の Fe 原子を操作してきれいな円形に並べ、Fe 原子により電子が反射さ れて形成した定在波を観察した<sup>[16,17]</sup>。その作製過程の STM 像を図 2.3 に 示す。円内の定在波のエネルギーや空間分布は円形井戸型ポテンシャル内に 閉じ込められた電子のモデルからきれいに説明することが可能である。すな わち、量子力学の教科書の演習問題が実際にここで再現しているのである。 表面に吸着した原子を水平操作させる過程として、原子を引っ張る、押

衣面に吸着した原子を水平操作させる適性として、原子を引っ張る、押 す、あるいは探針と同時に動かすという3つのプロセスがある。Bartels ら



図 2.3 Cu(111)表面上の Fe 原子を,円環状に並べる過程の STM 像<sup>[17]</sup> 円の直径は約 15 nm である。

IBM は公式には 1989 年に原子操作が確立したとしている。そして論文発表が 1990 年である。



図 2.4 原子の水平操作中に観察した,STMの制御信号<sup>[3]</sup>
STM 探針を上下するピエゾ素子に印加する電圧である。
(a)原子と探針間の引力的相互作用により引っ張られながら原子が動く過程(pulling)。
(b)反発的な相互作用により弾かれながら原子が動く(pushing)。
(c)探針と試料が同時に動く場合(sliding)。

は水平操作中の探針の高さを詳細に解析し<sup>[18]</sup>,3つのパターンがあること を見出した(図2.4)。これらパターンを生み出す相互作用の起源も多彩で あり、たとえば、Ag(111)面上のAg原子については、探針と原子間の化学 結合が引力的な相互作用を生み出し、探針が動くとそれに応じて原子が吸着 サイトをホッピングしながら動いていく(図2.4(a))<sup>[19]</sup>。また、金属基板 上のCO分子<sup>[20-23]</sup>は探針と反発的な相互作用があり、弾かれながら動く<sup>[2]</sup>。 このような水平操作は原子だけではなく、より複雑な分子でも可能であ る<sup>[24-28]</sup>。

垂直操作に関しても多数の報告がある。この操作では、表面の原子を一度 探針先端に吸着し、その後別の場所で探針から脱離させて表面にその原子を 置く。Ni(110)表面上のXe原子<sup>[29]</sup>,Cu(111)表面上でのCO分子<sup>[30]</sup>,Si (111)表面上のSi原子<sup>[31]</sup>が例である。Xe原子の垂直操作では、トンネル電 子が進行する方向に原子が移動する。すなわち、試料バイアス電圧が正では 探針側から試料側へ、試料バイアス電圧が負の場合は逆方向にXe原子は移 動する。探針と試料間にできるXe原子のボテンシャル形状と、トンネル電 子によるXe原子の励起が原子移動に関与しているためと考えられてい

#### 2.1 原子操作による表面物質創製 63

#### 62 第2章 走査型プローブ顕微鏡による表面物質創製

#### Z [2, 32, 33]

このような垂直操作は探針先端の原子種を磁性元素に置換する技術として も活用されており、スピン偏極 STM<sup>[34]</sup>実現の大きな力となっている<sup>[35]</sup>。

また,後述するナノケミストリの実現においても,望んだ分子をつまみ上 げる手段として重要な寄与をしている。さらに,近年では AFM でも垂直操 作が可能となっている<sup>[36]</sup>。

垂直操作の派生版として,表面から原子を脱離させ,残された穴構造から 微細なパターンを作り出すことができる<sup>[37-40]</sup>。この場合,脱離した原子は 表面を拡散していくか気相中に飛んでいき,どこに行ったかわからなくな る。この原子操作を活用し,細木らが MoS<sub>2</sub>表面からS原子を引き抜いて "PEACE"や"Nano Space"と描いた STM 像は印象的である<sup>[41,42]</sup>。

水平および垂直操作の範疇に収まらない原子操作例としては分子の回転<sup>[43]</sup>や埋め込みがある。YazdaniらはGaAs上のMn原子にトンネル電流・電圧を印加してMn原子をGaAs内に埋め込み,Mn原子間の相互作用を調べた<sup>[44]</sup>。

## 2.1.4 機能創出(1990年代より)

原子操作の確立期では、先述のように、原子を動かす、あるいは原子を並 べて構造作製するということに主眼があった。さらに進んだ段階として、作 製した構造に新規物性をもたせる、あるいは電子状態を制御する、というこ とを目指す研究が1990年代後半より現れる。

1999 年に Hitosugi らは Si (100) - (2×1) 水素終端表面上の水素原子を脱 離させ、ダングリングボンドを有する Si 原子の配列を作製した。その長さ を 2 個分、3 個分と長くしていくと、Si 原子の単なる並びとはならず、その 単一原子幅の構造内で緩和し、多彩な電子状態が現れることを明らかにした (図 2.5)<sup>[40]</sup>。

その後,Nilus らは Au 原子を水平操作し,単一原子幅の1次元鎖を作り 出した<sup>[45]</sup>。その長さを変えていくとトンネルスペクトルが系統的にかわり, 1次元鎖に閉じ込められた電子の状態が場所やその長さに依存することを明 らかにした。さらに同グループは,このように長さを制御した Ag の構造か らの発光についても報告している<sup>[41]</sup>。

また、Heinrichらは、原子操作により Mn の1次元鎖を作り出し、その



図 2.5 Si(100) - (2×1)水素終端表面から水素原子を引き抜き、ダングリングボンド(DB)を並べて作製した構造の STM 像とその断面図<sup>[40]</sup> 3-DBとは 3 つの DB からなる構造を意味する。長さを変えていくと多彩な構造が現れることが

わかる。たとえば, 3-DB では 3 つの DB は等価になっておらず,中央の DB は低く観察されて いる。

長さに依存して磁性が変化することを示した<sup>[46]</sup>。Mn1次元鎖の長さや、それが偶数個、あるいは奇数個の原子から構成されるのかに磁性が依存している。

実際に原子操作により機能素子を作った例を紹介する。同じく Heinrich らは、Cu(111)表面における CO分子の安定・不安定吸着構造を巧みに用い た分子カスケード(ドミノ倒しの様な連鎖反応)を作製した<sup>[47]</sup>。図2.6 で 分子カスケードの原理を説明する。図2.6(a)の小丸は、Cu(111)最表面の Cu 原子を示している。中丸と大丸は Cu 原子直上に吸着している CO分子 を示している。CO分子は、Cu 原子の格子点において、"くの字"型に3個 連なって吸着すると、"くの字"の中央の CO分子が自発的に押し出されて 正三角形に配置する。図2.6(a)の CO分子の配置で、まず、A の分子を原 子操作で矢印の方向に移動させる。すると、移動した分子 A と分子 B、分 子 C で "くの字"型の配置が形成され、"くの字"配置の不安定性のために 分子 C は自発的に矢印方向に移動する。もし、その移動先においても再び

#### 64 第2章 走査型プローブ顕微鏡による表面物質創製



図 2.6 分子カスケードの原理図 (a)小丸が Cu(111)表面における CO が吸着することが可能なサイトである。大丸が実際に吸着 している CO を示し、中丸が着目している CO 分子である。 (b)実際の STM 像と模式的な回路を示した図。(出典: IBM 社ウェブサイト)

"くの字"を構成し、中央の原子が押し出されれば、連鎖反応を起こして連 鎖的に移動を繰り返すことになる。

この原理をうまく使えば、AND や OR 回路を作製することができる。図 2.6(a)では、AND 回路例を示している。分子カスケードにより分子 1 が矢 印方向に移動(入力 1)していて、さらに、図 2.6(a)の左下からの分子カス ケードにより分子 2 が矢印方向に移動(入力 2)すると、分子 1,2,3 がく の字を形成して、分子 3 が矢印方向に移動して、出力のカスケードを誘起す る。Heinrich らは、さらに大規模な論理回路を原子操作により実際に作製 し(図 2.6(b))、分子カスケードにより論理回路が動作することを報告し た。

2.1.5 化学反応 (ナノケミストリ)

前節の機能創出と平行して,表面で化学反応を起こす研究も進展した。通 常,化学反応と聞くと,アヴォガドロ数オーダーの原子や分子を混ぜ合わ せ,それら分子や原子の衝突が試験管内で起きて反応が進行する様子を想像 する。それに対し,STMを用いた原子操作では,表面上で狙った原子や分 子のみに反応を起こすことが可能であり,まさに任意の場所に任意の分子を 合成する,ということが実現する。

最も単純な例として、O<sub>2</sub>分子の解離を紹介する<sup>[48]</sup>。Stipe らは Pt(111)上 のO<sub>2</sub>分子にパルス電流・電圧を印加すると、O 原子間の結合が切断され、 1つのO 原子が fcc サイトへ、そしてもう1つO 原子が hcp サイトへ吸着 することを見出した。このような化学結合の切断は Co フタロシアニン分子 でも可能である。Zhao らは H 原子を切り離し、金属基板とフタロシアニン 分子間の相互作用を制御し、近藤効果を観察した<sup>[49]</sup>。

この分野で最も象徴的な研究は、Hoらによる Fe (CO)<sub>2</sub> の合成であろ う<sup>[50,51]</sup>。彼らは Ag(110)表面上において、Fe 原子や CO 分子を一つひとつ 結合していき、Fe (CO)<sub>2</sub> を作り上げた (図 2.7)。まず、CO 分子直上に探



図 2.7 ナノケミストリによる Fe(CO)<sub>2</sub>の合成(<sup>[50]</sup>の図を改変) (a)STM 探針を Ag 表面上の CO 分子の直上に移動させる。 (b)適切なトンネル電流・電圧を印加し、CO 分子を探針先端に垂直移動させる(垂直操作)。

(c)探針をFe 原子上にもって行き,適切なトンネル電流・電圧を印加して,探針からFe 原子上 にCO分子を移動させる。

(d)すると、Fe(CO)が生成する。この手順を繰り返し、Fe(CO)上に、探針から CO を移すと Fe(CO)2が合成できる。

(e) Ag 表面上の Fe 原子の STM 像。円上に観察される。
(f) Ag 表面上の CO 分子。これも円状に観察される。
(g) Fe (CO)の STM 像。左右非対称に観察される。
(h) Fe (CO)2の STM 像。左右対称に観察される。

#### 2.1 原子操作による表面物質創製 67

#### 66 第2章 走査型プローブ顕微鏡による表面物質創製

針を置き,パイアス電圧とトンネル電流を制御して,探針先端にCO分子を 吸着する(垂直操作)。次にこの探針をFe原子上に移動させ,COをFe上 に落とす。するとFe-CO結合を形成し,Fe(CO)が合成される。さらに別 のCOを拾い上げてこのFe(CO)上に落とすことにより,Fe(CO)2の合成 に成功している。

実際に合成できたということをどのように証明したのであろうか。Fe (CO)は、COが斜めになっているため非対称なSTM像となり、Fe(CO)<sub>2</sub> では2つのCOがイメージングされて、ダンベル状の形をしている。しか し、このようなSTM像だけでは結合の有無は不明確であるため、彼らは非 弾性トンネルスペクトル(inelastic electron tunneling spectrum, IETS)<sup>3)</sup>に よって C-O 伸縮振動を捉え、Fe と CO が結合していることを示した。

このようにナノケミストリにとっては IETS が結合状態を探るプローブと して重宝されている。川合らがトンネル電子を注入してトランス-2-ブテン から 1,3-ブタジエン分子への一分子化学反応を実現した際にも IETS が活 躍した<sup>[52-54]</sup>。

以上のように,狙った分子を狙った場所に作り出すことが可能になってき た。さらに,表面に吸着しているという環境を利用して,これまでに存在で きなかった分子を安定化させることも期待される。今後のナノケミストリの 進展が期待される。

## 2.1.6 AFM による原子操作の実現

AFM による原子操作は日本の森田グループ(大阪大学)によって切り拓 かれた<sup>[55]</sup>。Oyabuらは、ノンコンタクト AFM を用いて Si(111) – (7×7) 表面上の原子を引き抜き、さらに、狙ったところにその原子を落とす(垂直 操作)ことを報告した<sup>[56]</sup>。さらに同グループは Ge(111)-c(2×8)表面の Ge 原子を引き抜き、任意の場所に落とし、さらにその Ge 原子を水平操作する ことに成功した<sup>[57]</sup>。これらの実験的な成功に呼応し、原子操作現象の理論 的な解明も進められている<sup>[58,59]</sup>。

図 2.8 に Ge(111)-c(2×8)表面に埋め込まれた Sn 原子を並べて, "Sn" という字を描くデモンストレーションを示す<sup>[60, 61]</sup>。室温において,表面に (a)



図 2.8 AFM による原子操作の例<sup>[60]</sup> (a) AFM を用い, Ge(111)表面上に埋め込まれた Sn 原子を操作して "Sn"と描いた例である。 (b) 四角で示された部分を何度も走査すると原子が置換する。これは In と Si を置換している例 である。

埋め込まれた Sn からその隣の Ge に向けてプローブを何回か走査すると, その両者が入れ替わる (atomic interchange)。これを繰り返して文字を形成 した。このような原子の入れ替わりは,同表面上の Pb, Sn/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°, In/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°, Sb/Si(111)-( $7 \times 7$ )などでも起きる ことが確認されている<sup>[62]</sup>。このような原子交換には,原子上における探針 走査が不可欠であり<sup>[63]</sup>,①探針により表面原子と深い原子の間の結合を弱 める,②表面に拡散が可能となるようなホッピングサイトを生み出す,とい う 2 つの寄与があると考えられている。

さらにこのような原子の入れ替えは,探針と表面の間でも起こすことが可能である(垂直操作)<sup>[64]</sup>。SugimotoらはSi(111)-(√3×√3)R30°表面,およびプローブ先端のSnとSiを入れ替え,前述の水平入れ替えを組み合わせて字を描いている。このように,共有結合性の強いSiやGeにおいて,原子操作が実現している。

しかし, AFM による原子操作に関しては技術的なハードルが高く, いま だ例が少ないのが実情である。また,半導体表面上のみならず, AFM が強 みとする絶縁体基板表面における原子操作の発展が期待される。

## **2.1.7** 原子操作の将来像

原子を自在に扱う技術が誕生し、本格的なナノテクノロジーが幕を開けた。このナノテクノロジーには、急激な発展を続けている Si 半導体デバイスが直面する微細化の壁を克服することが望まれている。しかし、現在の量

<sup>3)</sup> 探針を分子の上に置き、パイアス電圧を掃引すると、トンネル電子のエネルギーが振動モードのエネルギーと等しくなるときに振動が励起され、d<sup>2</sup>I/dV<sup>2</sup>にピーク構造が得られる。

#### 68 第2章 走査型プローブ顕微鏡による表面物質創製

産デバイスと STM/AFM を用いた原子操作との間に存在するギャップはい まだ大きく、トップダウンおよびボトムアップ<sup>4)</sup>でこれまで歩み寄ってきた 両者には隔たりがあり、融合して実用化する方法についてはっきりとした見 通しがたっているわけではない。

その要因として,次の2つが挙げられる。

①真に原子レベルであることに由来する,熱エネルギーの問題

朝永振一郎博士の名エッセイ「鏡の中の物理学」に、印象的な記述があ る。そこでは、バッティングセンターにある、球をバッターに向けて投げる 機械 (バッティング・マシン)を考え、野球の球ではなく分子を投げる場合 を考察している。分子をある方向にある速度で正確に投げることをしようと しても、バッティング・マシン自身が分子でできており、思う方向に分子を 投げるにはバッティング・マシンを組み立てている分子自身のふらふらとし た運動をコントロールしてやらねばならない。そのためにはまた別の機械が 必要であり、それがまた分子からできている。ということは、その機械もま たふらふらした分子からできているから、結局、多数の分子を正確に制御す るのは不可能であるという議論である。これを熱力学の立場から論じてい る。

これを STM や AFM による原子操作に展開してみよう。原子や分子を操 作するため,探針先端部の状態によって原子操作の質が大きく影響される。 そのため,再現性の良い結果をコンスタントに得るためには,探針および試 料の調製に細心の注意を払う必要がある。探針については,耐久性が高く, 再現性も確保できる方法として,カーボンナノチューブをプローブ先端に用 いる試みもある<sup>[65]</sup>。

もともと再現性に困難がある上に、いくらきれいに原子を並べても熱の効 果によってふらふらと原子は動き、構造が崩れる危険性が常にある。原子の 表面吸着エネルギーが小さいため、低温でのみ原子の拡散が止まる。実際 に、多くの原子操作に関する研究は、吸着分子の拡散が起きないよう、極低 温下で行われている。Eigler らの実験でも温度は非常に重要であり、せっか く作った構造は室温では跡形もなくなってしまう。室温で原子操作するには 物質系を選ぶ必要があり、たとえば、ステップエッジに吸着した C60 の操 作<sup>[66]</sup>や,Si(111)-(7×7)基板上のクロロベンゼンの分解<sup>[67]</sup>が報告されている。

また,前節で紹介した室温における AFM による原子操作についても温度 が鍵を握っている。たとえば,Sn を探針から供給する実験は,Sn が基板側 に落ちた後に探針の根元側から先端にSn が拡散して再度供給されるという 仕組みである。拡散は熱的な過程が重要なので,室温でちょうどよい原子拡 散係数になっていることが実験の肝になっている。したがって,低温や高温 ではこの実験は実現しない可能性がある。

現在の半導体テクノロジーは、数多くの原子による集団効果,すなわち, 統計性によって熱エネルギーに対する耐性が保証されている。単一の原子が デバイス動作の鍵を握る技術に発展するためには大きなブレークスルーが必 要である。

②プローブを機械的に走査しなければならないことに由来する,動作スピ ードの遅さと動作範囲の狭さ

現在の半導体デバイス製造では、12インチ(直径約300mm)ウェハー上 に作り込むことが当たり前となり、STM/AFMのもつ局所的な構造作製と いう特徴とは相反し、大面積にわたって正確に構造作製することが要求され ている。

STM/AFM の動作速度と動作範囲の欠点をカバーする点に対しては,プ ローブを並列化することが試みられた<sup>[68]</sup>。たとえば IBM では millipede と 呼ばれる,カンチレバーを集積化したデバイスを作製した<sup>[69-71]</sup>。しかし, 前述したように再現性の低さを考えると,装置全体としての信頼性を獲得す るのは極めて困難であろう。

#### 2.1.8 おわりに

本節では原子操作発展の歩みを振り返った。原子操作はいまだ発展途上で あり、今後、より複雑な構造が構築され、新規物性の開拓が進むであろう。 無機分野のみならず、今後バイオ分野へも活動範囲を広げて多彩なサイエン スの深化が期待される。

しかしながら,現状では,SPM を原子スケールでの加工装置,あるいは 製造装置としようとすると,ブレークスルーなくして,将来の工業応用は考 えられない。ここは研究者の創意工夫の見せ所である。

<sup>4)</sup> 大きなものを加工して微細構造を作る方向性をトップダウンとよび, SPM のように, 個々の原子や分子から微細構造を作製する方向性をボトムアップとよぶ。

### 2.2 原子操作による導電性分子デバイス 71

#### 70 第2章 走査型プローブ顕微鏡による表面物質創製

一つ言えることは、Eigler らが初めて原子を動かしたときの興奮,これは 今後も色あせることはないということである。原子操作を経験する者は誰し も、彼らが感じた気分の高まりと同様な気持ち、すなわち、"原子を動かし て自在に物質を創り出す"というロマンを今でも駆り立てられることだろ う。

## 2.2 原子操作による導電性分子デバイス

## 2.2.1 はじめに

微細加工技術の驚異的な進展に伴う半導体デバイスの高密度・高集積化 は、限界と考えられていた光の波長サイズをはるかに凌駕し、現在では 35 nmと著しい微細化を遂げてきたが、いよいよ加工限界、高価格化などの問 題が生じている。微細化とは異なるベクトルへのシフト、たとえば並列化処 理などの手法の開発が進められていることからも、この限界が近いことが見 て取れる。このため、材料開発の視点からも、根本的な発想の転換が求めら れ続けている。すなわち、今後も更なる微細化を進めるのであれば、従来の 微細化(マクロからミクロへ)の方向とは逆に、原子・分子の組織化・集積 化(ミクロからマクロへ)による機能デバイスを構築するための方法論の確 立が必要である。

また,エレクトロニクスの新たなる方向性として,フレキシブルなシート デバイスの開発が急ピッチで進められている。この新たなるデバイスの主役 は従来のシリコンにはその硬さ故に務まらない。ソフトマターに位置づけら れるような有機分子や高分子がその主役の座を射止めなければ,フレキシブ ルエレクトロニクスの実現や普及は難しいであろう。こうした面からも,分 子の組織化・集積化を巧妙に操作して,機能デバイスを構築するための新た なるパラダイムが必要である。

分子デバイスの現状を確認しておこう。分子デバイスの構造は外部とのイ ンターフェイス,演算機能を担う素子,素子と外部インターフェイスを繋ぐ 配線に大別される。外部とのインターフェイスは現時点では、シリコンデバ イスと同様に金属電極を利用する方法に大きな問題はなく、また汎用性の面 からも妥当であろう。次に、デバイスの演算機能を担うべき分子素子として は、ドナーとアクセプターをの結合でつないだ分子整流器(分子ダイオー ド)が1974年に理論的に提案され、現在ではLB 膜や SAM 膜においてそ の整流特性が実験的に確認されている<sup>[72]</sup>。この他にもクラウンエーテルの ロタキサンからなる分子ロジックゲートが実際に作製されている<sup>[73]</sup>。演算 素子は有機分子の多様性をそのままに、多彩な機能をもつものが設計されて おり、その一部は機能も実証されている<sup>[74]</sup>。最後に、配線であるが、これ は困難な問題を抱えている。配線には2 点間の結合という目的に加えて、こ の2 点に分子を配置するという必要性がつきまとうためである。機能性分子 1 つを実際の基板上の電極間に実装し、その特性を観測した実施例が極めて 少ないのは、分子の位置を操作するという点も含めて、機能性分子間をつな ぐ原子・分子配線の技術的処方箋が確立されていないことが大きな要因であ り、分子デバイス実現のボトルネックとなっている。

近年のナノテクノロジー技術,殊に走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術 の進歩はこの問題に解決法を与えてくれる。観ることを主体としていた SPM は, IBM のグループによる走査型トンネル顕微鏡 (STM) による原子 マニピュレーション<sup>[75]</sup>をはじまりとして,分子を触って動かす分子マニピ ュレーション<sup>[76]</sup>へと進展し,観ていた分子に実際に触って操作することが 可能となった。分子を実際に動かして,配置・配線することや,分子一つひ とつの特性を調査するといった研究が進められている。もちろん,産業とし ての利用を考えるにあたっては,分子を一つひとつ動かしていたのでは,時 間もコストもかかりすぎて実用的ではないかもしれない。しかし,まずは基 礎レベルで分子デバイスの調査研究が大きな一歩を踏み出せたことを喜ぶべ きである。

## 2.2.2 分子配線材料と導電性高分子

分子配線材料として現在最も有望視されているものはカーボンナノチュー ブであろう。カーボンナノチューブはすでにその1本の導電率が測定され, 半径,螺旋度の違いによる電気特性の違い(金属的または半導体的)や,そ の接合系における整流特性も観測されている<sup>[77]</sup>。しかし,分子配線の旗手 であるカーボンナノチューブも他の分子との接続は困難なことが知られてい

2.2 執筆:下村武史,伊藤耕三