分極反転メカニズムと分極メモリ応用 —電子ビームによるナノドメイン反転法—

皆方 誠

静岡大学 電子工学研究所 (〒432-8011 静岡県浜松市城北3-5-1)

Study on Mechanism of Domain Inversion in LiNbO_3 and LiTaO_3 and Its Application of Memory —nm Size Domain Inversion by EB Irradiation—

Makoto MINAKATA

Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8011

(Received November 28, 2003)

The ferroelectric large capacity memory that made direction of the spontaneous polarization of domain inversion correspond to binary values of a memory can be considered as one of the new devices adapting domain inversion technology. This paper describes the feature of LiNbO_3 (LN) and LiTaO_3 (LT) crystals investigated mainly for the purpose of memory application, the mechanism of domain inversion control, and its applicability in large capacity memory. LT crystal is considered to be a suitable material for nm-size polarization control memory, and this paper describes that the electron beam polarization controlling method is one of the methods effective for nm-size polarization control. Specifically, if thin LT crystal layer with a thickness of 1 μm can be formed, very small polarization structure with a diameter of less than 3 nm could be realizable. If polarization control of 1 dot is carried out into 10 nm $\times$ 10 nm region, a super-large capacity memory with a density of 1 T bit/cm² may be realized.

Key Words: Domain inversion, LiNbO_3 , LiTaO_3 , Memory

1. はじめに

分極反転技術を応用した新たなデバイスの1つとして、分極反転の自発分極 P_s の向き±をメモリの2値に対応させた強誘電体大容量メモリが考えられる。本論文では、強誘電体光学結晶である LiNbO_3 (LN), LiTaO_3 (LT) を採り上げて、大容量メモリの可能性を追求した研究の状況を述べる。まず、LN/LT結晶の特長を述べ、電子ビーム照射を中心とした分極反転機構と、その応用として考えられる大容量メモリの可能性について触れる。

これまでのところ、厚さ1 μm の薄いLT結晶層が形成できれば、直径3 nmの極微小分極構造が実現可能であり、10 nm角内に1ドット直径3 nmの分極反転ドメインを作製すれば、 10^{12} bit/cm²程度の従来には存在しない超大容量メモリを実現できる可能性がある。また、現在の磁気や半導体メモリとは異なり、磁気や電流に影響を受けず、高温(LNでは1,000 $^{\circ}\text{C}$, LTでは600 $^{\circ}\text{C}$)に耐えられるという高耐環境特性を有しているので、強誘電体結晶メモリは非常に魅力のあるデバイスであると言える¹⁾。

2. LN/LT結晶とナノメートル分極反転ドメイン

LN, LT結晶は、いずれも室温において三方晶系 C_{3v} ⁶⁾に属しており、分極方向に歪みのある結晶構造を有している¹⁾。単位構造の一部はFig. 1に示される。これらの結晶は分極方向がC軸方向において+, -の2つのみを示す180°ドメイン構造を有しており、(a)に+C面, (b)に-C面を示す。自発分極の値 P_s は、LN71 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, LT50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり比較的大きな値を有する。自発分極の値が大きいことから、顕著な電気光学効果、非線型光学効果がもたらされる¹⁾。これらの結晶は、磁性材料のブロッホ壁(NからSへ連続してドメインが変化する境界領域)が存在しない。このブロッホ壁の寸法は100原子層で約500 Å程度と見積もることができる。これに対してLN, LT結晶の最小分極ドメインサイズは結晶のユニットセル(数Å程度)と考えられる²⁾。従って、何らかの方法によりFig. 2に示すようなナノメートル分極反転ドメイン(ナノドメイン)を作製し、自発分極 P_s の向き±をメモリの2値に対応させれば、強誘電体結晶大容量メモリが作製できることになる。これには極微小分極構造を自在に制御形成できる技術が必要である

Fig. 1 Partial unit cell model of LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals.

Fig. 2 Image of nm domain inversion in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals.

が、報告例は極めて少なく、研究は緒についたばかりであると言える。そこで筆者らは、ナノドメイン形成が可能な電子ビーム分極反転法に着目して研究を行ってきたので以下にその概要を述べる。

3. 分極反転機構

ここ数年来、様々な分極反転法の研究が内外の研究機関において精力的になされてきた。中でも、電子ビーム分極反転法³⁻⁸⁾は極微小分極制御に適した方法である。

3.1 分極反転の理論

最初に、定説とされてきた電子ビーム描画による分極反転の仕組みを説明する。「-Z面に照射された電子量の作る電界」が「自発分極の作る電界」を越えたときに分極反転が起こる。Fig. 3に示すように、電子ビーム照射前の強誘電体結晶は+Z面に+、-Z面に-の分極電荷が表面に露出している。この電荷を中和するために、自発分極の表面電荷 σ と等しい空気中のイオン電荷が結晶表面(裏表)に吸着している。この状態の下で、結晶の-Z面に電子ビームを照射すると①「分極反転前の吸着陽イオンを相殺する電荷量($\sigma = P_s \times S$: S は面積)」と、②「自発分極と同等以上の電荷量($> \sigma$)」を与えることにより分極反転が行われる²⁾。また、電子ビームを走査して描画領域を広げれば分極反転領域を広げることができる、というストーリーである。しかし、結晶の厚さや電子の加速電圧、ドーズ量密度などによって実際の様相は異なり、このように単純

Fig. 3 Mechanism of nm domain inversion in LN and LT by EB-irradiation.

には反転しない。本報では、筆者らの研究結果を中心に述べる²⁾。まず、分極反転に関する電荷量については次式で表すことができる。

$$\int_0^t i(t) dt = K \times 2P_s S \quad (1)$$

左辺は分極反転電流 $i(t)$ の時間積分であり、分極反転に要した全電荷量を表している。 P_s は自発分極の大きさであり、 S は分極反転領域の面積である。(1)式は、電子ビーム照射により流れる全電荷量は、吸着陽イオンを打ち消す電荷量 $P_s \times S$ と分極反転を促す電荷量 $P_s \times S$ の和にほぼ等しいことを表している。 K は安全係数であり通常 $K \geq 1$ である。実験によれば、照射電子の加速電圧が高いほど K の値は小さくなり $K = 2.7 \sim 1.7$ 程度である²⁾。

3.2 分極反転装置

Fig. 4に使用した電子ビーム描画分極反転装置を示す。装置は、走査電子顕微鏡(SEM)を電子ビーム源・制御系とし、パターン発生器、制御用コンピュータより構成されている。任意の描画パターンは、電子ビーム制御系により所望の倍率で結晶表面に描画することができる。電子ビームの描画位置は直径10 nmのドットでデジタル制

Fig. 4 The experimental setup for electron beam scanning.

御される。1ドット当たりの電子ビーム照射時間は“clock数”で制御され、 $\text{clock}1 = 0.5 \mu\text{s}$ 、1～3万まで可変である。Fig. 4の中に示す「pAメータで読み取れる電流値」は、分極反転電流値に対して結晶中を定常的に流れる電流値が無視できるほど小さいので、吸着陽イオン電荷を打ち消す電流量と分極反転電流量の和のみが優勢である。これよりpAメータの電流値を測定することにより分極反転電荷量を調べることができる。

3.3 化学エッチングによる分極反転構造の観察

Fig. 5は、電子ビーム分極反転法で形成した直径約1.5 μm の典型的なエッチングパターンのSEM写真である。描画終了後、+Z面のAu電極を王水で除去し、フッ酸硝酸混合液でエッチングを行うと、-Z面は選択的にエッチングされるが+Z面はエッチングされない。したがって、図のように、+Z面において分極反転が行われた領域では凹状になる。図は、厚さ500 μm のLT結晶を貫通した分極反転領域のSEM像であり、(a)は結晶の+Z面、(b)は45°に傾斜して観察したものである。結晶のファセット面を反映したエッチングパターンが観察されている。

4. 電子ビーム照射による分極反転形状について

電子ビーム描画パターンと形成された分極反転構造の関係をまとめてFig. 6に示す²⁾。Fig. 6 (a)は、clock数を30,000に設定し1ドット照射した場合である。エッチング観察の結果、分極反転は起らなかった。Fig. 6 (b)は、描画パターンを四角形とし、この面積を様々に変化させることにより結晶への照射電子量を変化させて行った結果である。描画パターンの大きさが2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ という微小面積にもかかわらず、直径約140 μm と非常に大きな分極反転領域が形成されており、描画パターンを小さくしていくと、反転領域は小さくなっていった。Fig. 6 (c)は、「8 μm line & space パターン」を描画した場合である。clock数が少ない場合は、点列状の微小分極反転ドットが形成され、多くなるとライン状となる。この連続走査に対する点列形状形成の理由については、反転核形成のしきい値とクーロン相互作用により説明が可能である。詳細は文献^{2,7)}を参照されたい。

Fig. 5 SEM photograph of typical etching pattern. (a) Top view of the inverted domain hole(-Z) on the positive pole surface(+Z). (b) The 45° inclined image.

Fig. 6 Schematic figures of domain inversion patterns formed by the electron beam irradiation under the various conditions.

4.1 電子ビーム照射による分極反転機構

4.1.1 電荷分布

電子ビーム描画後に、低加速電圧のSEMを用いると結晶表面に蓄積された電荷分布を観察することができる⁸⁾。走査電子ビームは、結晶表面に蓄積された電荷によるクーロン相互作用(反発力)を受けて反射し、SEM内部に衝突することから電荷分布を反映した像が得られる(Fig. 7参照)。電荷分布は1,000 μm の六角形状に拡がっており、三方晶系の結晶方位に依存している。その構成は周辺の電子雲と中央部の円錐形から成り、電子雲は干渉縞から極めて薄いことが分かる。

4.1.2 砂時計型電荷分布モデル

Fig. 6 (b)に関して、描画面積を変化させた場合の電荷分布の様子をFig. 8に示す。照射領域を100 $\text{nm} \square$ から1 $\mu\text{m} \square$ へと増加していくと、電荷分布は拡大しその円錐形状は頂角一定(α)であることが分かった。これより電荷分布の増加の様相は「砂時計型電荷分布モデル」で近似できることが分かった⁸⁾。「1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の電子照射量を $V = 1$ 」と

Fig. 7 The image of the charge distribution formed by the electron beam irradiation.

Fig. 8 The charge distributions when the irradiated electron volume V were changed.

したとき、 $V=1$ の円錐の高さを $h=1$ と規格化すれば、各 V_i 値における円錐の高さ $h_i = \sqrt[3]{V_i}$ となり、円錐の頂角 α が一定であれば、その高さ h_i は V_i 値の3乗根で表現することができる²⁾。

4.1.3 微小四角形パターンと分極反転形状

一方、分極反転形状は、 V 値が大きくなると反転領域は大きくなり、 $V=4$ では約 $140 \mu\text{m}\phi$ 、 $V=1$ では $58 \mu\text{m}\phi$ である。 V 値を小さくしていくと反転領域は小さくなり、形状は“円形”→“円形周辺にドットが現れたもの”→“ドットの集まり”へと変化し、最後には反転形状が得られなくなる^{2,8)}。

4.1.4 しきい値の検討

(a) 広がりしきい値 h_{th} ：Fig. 9に示すように各 V 値の円錐において、底面から一定の高さの“反転しきい値 h_{th} ”を設定し、この h_{th} を超えた領域が分極反転すると仮定する。

例えば、 $V=1$ では反転領域は $58 \mu\text{m}\phi$ である。この寸法を与える h_{th} の値を、 $V \geq 1$ において合理的に検討してみると、 $V=1$ 、 $h=1$ に対して $h_{th}=0.61$ とすればよいことがわかる。 $V=4$ では $h = \sqrt[3]{V_i} \doteq 1.59$ となり、 $h_{th}=0.61$ と円錐の交点から $D_{cal} = 145 \mu\text{m}\phi$ が算定される。一方、実験値 D_{exp} は $D_{exp} \doteq (150 + 136)/2 = 143 \mu\text{m}\phi$ となる。以下同様にして、各 V 値における“反転寸法 D_{cal} ”を算定し、実験データより D_{exp} を求めることができる。“ D_{cal} ”と反転寸法“ D_{exp} ”と比較してみると、ほぼ一致していることがわかる (Fig. 10参照)。すなわち、頂角一定の「砂時計型電荷分布モデル」により実験結果を合理的に説明できることがわかる。

(b) 核形成しきい値 h_n ：つぎに、Fig. 11を用いて V 値が小さい場合を述べる。実験では $V=0.303$ ($h=0.671$)までは反転領域が得られているが、 $V=0.297$ ($h=0.667$)ではい

Fig. 9 Calculation method for inverted domain size D_{cal} .

Fig. 10 The relationship between D_{exp} at each V value and D_{cal} values ($h_{th} = 0.61$).

Fig. 11 Existence of a threshold of inversion nuclear.

かなる反転領域も現れていない。一方、計算では $V \geq 0.297$ において $h > h_{th} = 0.61$ であり、 $D_{cal} = 9.1 \mu\text{m}$ ($h = 0.671$)、 $D_{cal} = 8.5 \mu\text{m}$ ($h = 0.667$)となる。 $V \geq 0.303$ まではモデル計算どおり反転領域が出現するが、 $V \leq 0.297$ において D_{exp} が得られていない。この事実は、分極反転を起こす際、まず h_{th} より高い位置 h_n において反転核形成が行わ

れ、ついで一定(h_{th} の高さ)領域まで分極反転が広がると考えることにより理解される。以上の結果、分極反転には反転核形成のための「核形成しきい値 h_n 」と、反転領域を広げる「広がりしきい値 h_{th} 」が存在していることがわかる。なお、次章で述べるLT結晶のP-Eヒステリシスカーブより、分極反転の2つのしきい値を測定した²⁾。その結果「核形成しきい電界強度 E_n 」は204 kV/cm, 「広がりしきい電界 E_{th} 」は120 kV/cmであった。

4.2 P-Eヒステリシスカーブの測定

メモリ応用への検討を行うためにLiTaO₃結晶のP-Eヒステリシスカーブの測定を行った。Fig. 12に測定結果の例を示す。+E, -E領域ともに0 Vから電界を印加していくと、分極反転前にはほとんど電流が流れず、反転しきい電界を超えると分極反転が起こり、大きな電流が流れることがわかった。+E領域の反転しきい値は209 kV/cm, -E領域の反転しきい値は120 kV/cmとなり、-E領域では+E領域の0.57倍の電界値で分極反転が起こることがわかった。この理由については、核の発生と壁の移動に関係しており詳細は文献10)を参照されたい。また、反転の繰り返しに対して、強い角形のP-Eヒステリシスカーブが得られ、反転を繰り返しても変化しなかった。この自発分極値は $\pm 51.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。自発分極が大きいことは、1ドット当たりの分極サイズが微小になってもメモリの2値の認識が容易であり、高密度化に有利であることを意味する。LiTaO₃結晶の分極反転特性はメモリ応用に適していると考えられる。なお、反転しきい値電界は、結晶内部の温度が高くなると低下する。

4.3 スケーリング則

4.3.1 最小分極反転形状

厚さ500 μm のLiTaO₃結晶において形成し得た最小反転形状は、670 nm ϕ である^{2,8)}。結晶厚さ L と反転形状 D の比 $L/D = 746$ と十分大きな値である。現在研究途上にあるが、

Fig. 12 Measured P-E hysteresis curve in LiTaO₃.

LTおよびLN結晶は良好なエピタキシャル膜⁹⁾が得られつつある。また、分極反転についてはスケーリング則⁶⁾が成立するので、Fig. 13に示すように、厚さ1 μm 程度の単結晶膜が得られれば“3 nm ϕ 以下のナノドメイン”が容易に得られる可能性がある。10 nm角内に1ドット3 nm ϕ 以下の分極反転制御は可能であり、 $10^{12} \text{ bit}/\text{cm}^2$ 以上の超大容量メモリを実現できる可能性がある。強誘電体結晶メモリは、磁気メモリや半導体メモリとは異なり、①強い磁気や電流に強く、②高い環境温度(LNでは1,000 °C, LTでは600 °C)に耐えられるという特長を持っている²⁾。なお、厚さ1 μm 程度の化学量論組成単結晶膜が得られれば、分極反転制御電圧は4 V以下となる。

5. まとめ

強誘電体光学結晶のメモリ応用への検討を行う目的でLiTaO₃, LiNbO₃結晶の分極反転特性を調べた。微小四角形描画パターン面積を調節することにより反転形状寸法が大きく変化する実験結果を見出し、合理的に説明できる理論を検討した。その結果、「砂時計型電荷分布モデル」を提案し、分極反転には「核形成しきい値」と「広がりしきい値」の2つが存在することを見いだした。また、P-Eヒステリシスカーブの測定を行った。その結果、角形の理想的なヒステリシスカーブが得られ、LiTaO₃の分極反転特性がメモリ応用に適していることが分かった。分極反転

Fig. 13 Scaling law and domain inversion size.

Fig. 14 Image of ferroelectric large capacity memory.

方向の違いにより反転しきい値が異なり、 $+E$ 領域では204 kV/cm、 $-E$ 領域では120 kV/cmであることがわかった。また、スケーリング則が成立するので、厚さ1 μm 程度の単結晶膜が得られれば“3 nm ϕ 以下のナノドメイン”が得られる可能性があることが判明した。

参考文献

- 1) 皆方 誠：電子情報通信学会論文誌，**J77-C-1** (1994) 194.
- 2) 皆方 誠，中田 善一，栗野 春之：静岡大学電子工学研究所報

- 告 **32** (1997) 49.
- 3) M. Yamada and K. Kishima: Electron. Lett. **27** (1991) 828.
- 4) W. Hsu and M. C. Gupta: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1.
- 5) A. C. G. Nutt, V. Gopalan, and M. C. Gupta: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2828.
- 6) M. Fujimura, K. Kintaka, T. Suhara, and H. Nishihara: J. Lightwave Tech. **11** (1993) 1360.
- 7) 大橋 基樹，田久 長一，谷口 浩一，伊藤 弘昌：電子情報通信学会論文誌 **J77-C-1** (1994) 383.
- 8) 皆方 誠，小田 大輔，栗野 春之：静岡大学電子工学研究所報告 **36** (2001) 97.
- 9) T. Kawaguchi, M. Imaeda, T. Fukuda, and M. Minakata: J. Cryst. Growth **166** (1997) 493.
- 10) V. Gopalan and M. C. Gupta: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 888.

レーザーワード

ドメイン反転(domain inversion)

LiNbO₃(LN)やLiTaO₃(LT)結晶は、室温において自発分極 P_s を有している強誘電性結晶である。 P_s は土の電荷をもった双極子であり、そのオリジンは結晶の原子配列の歪みから生じている。 P_s の方向は、結晶の光学軸(c軸) = Z軸と平行な $+P_s$ と $-P_s$ の2つの方向のみを採ることができる。一般に、結晶成長後、キュリー温度より高い温度から外部電界を印加しつつ結晶を冷却し、 P_s を一方向に揃えるために単分域操作を行う。室温に冷却した結晶は

ウェハに加工される。この単分域化されたウェハに、 P_s が反対方向を向くように、外部から電界を部分的に印加したり、電子ビームを照射すると、 P_s を反転することができる。一方向の P_s をもった結晶内の領域($+P_s$ 領域または $-P_s$ 領域)はドメインと呼ばれており、結晶内に反転した領域を形成する操作をドメイン反転あるいは分極反転と呼んでいる。(皆方 誠)