

# 石田（實）記念財団研究成果報告書

研究テーマ

超高分解能走査型非線形誘電率顕微鏡の開発とその強誘電体記録への応用

東北大学電気通信研究所  
長 康雄

## 1. まえがき

光や超音波素子及び Fe-RAM 等に多用されている強誘電材料の残留分極の計測が、圧電や焦電を用いず、純電氣的に行える技術として、本研究者は走査型非線形誘電率顕微鏡(SNDM)を開発し報告している[1]-[7]。これまで同軸共振器を用いた分布定数型プローブ[1]-[4]、LC共振器を用いた小型の集中定数型プローブ[5]-[7]と順次開発を進め、その分解能もサブミクロンオーダーにまで達している[6]-[7]。また最近米国でローレンスバークレイ国立研究所のグループが同様の実験を行い  $3\mu\text{m}$  の分解能を達成したと報告している[8]。しかし分解能に対する要求はサブミクロンからナノメートルのオーダーへと高まりこれらの要求に応える顕微鏡システムの完成が急がれる。そこで今回プローブ針の試料基板への接触状態をモニターする機構を開発し、これと併せてサブナノメートルの分解能を持つステージを新たに顕微鏡システムに組み込みナノメートルオーダーの分解能を持つ SNDM を開発した。この新顕微鏡システムを用いて、種々の強誘電材料中のドメインの観測を行ったので以下報告する。また、本顕微鏡システムの強誘電体記録への応用のための基礎研究として、強誘電薄膜への微小分極反転領域の作製に成功したので、それも併せて報告する。

## 2. BaTiO<sub>3</sub> 単結晶中のドメイン観測と顕微鏡分解能の評価

本顕微鏡は 3 階のテンソルである非線形誘電率の分布計測から強誘電体の分極分布を得ることのできる顕微鏡である。図 1 にそのシステムのブロックダイアグラムを示す。動作原理の詳細は文献[1]-[7]を参照されたい。上記接触センシング機構付き SNDM を用い多分域 BaTiO<sub>3</sub> 単結晶中のドメインを観測した。まず、荒く走査しマクロなドメイン構造を観測した結果を図 2、図 3 に示す。図 2 は a-c ドメインであり信号強度が 0 の a ドメインと正負の c ドメインが、また図 3 では c-c ドメインが明確に観測できている。

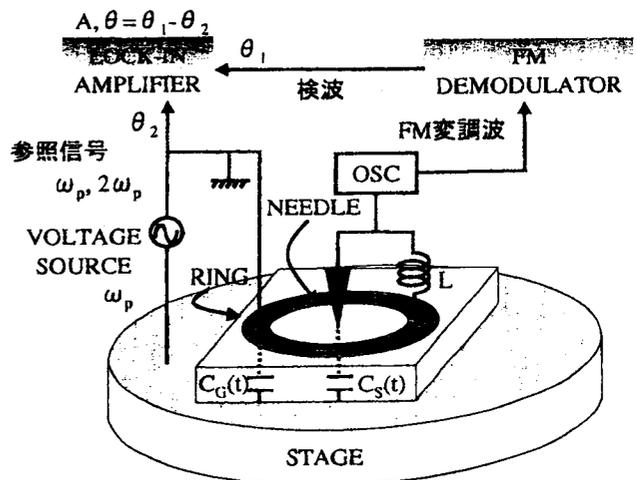


図 1 顕微鏡のシステムダイアグラム

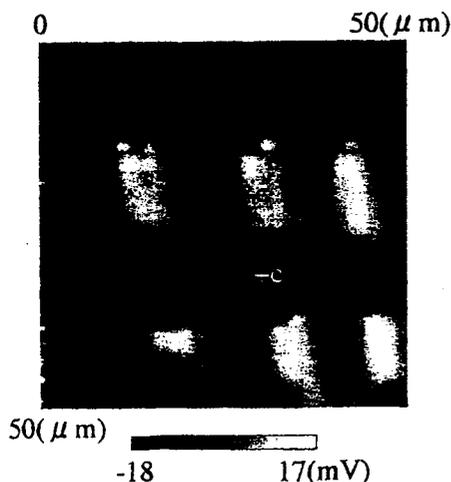


図 2 BaTiO<sub>3</sub> 単結晶の a-c ドメイン

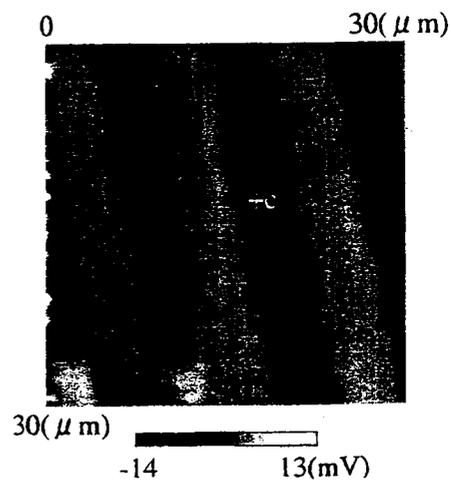


図 3 BaTiO<sub>3</sub> 単結晶の c-c ドメイン

図 2, 3 いずれの場合も難しく煩雑なデータの解釈無しにドメインの形状と種類が明確に判定できることが分かる。次にこの最新型 SNDM の分解能を評価するため、図 4(a) に示すような 2 次元のマクロな計測で明確に c-c ドメインと判別されたドメインの境界を顕微鏡のステージの最高分解能で 1 次元走査した結果を同図(b) (c) に示す。境界中にミクロなドメインと思われる信号が出ているが、もっとも明確に(厳しい条件で) c-c ドメイン境界が判別できる距離で分解能を定義すると、本 SNDM は(b) 図の位相像( $\cos \theta$  像)で 9nm, (c) 図の振幅( $\times \cos \theta$ ) 像で約 12nm の分解能があると判定できる。

また c ドメイン中を高分解能走査すると図 5 に示すような明確に正負の符号の異なる信号が頻繁に検出された。これは c ドメイン中に存在するマイクロドメイン(1nm というオーダーを考えるとマイクロドメインというよりも双極子 1 つを見ている可能性もある)であると考えられるが、この 1 次元像で SNDM の分解能を評価すると 1nm 程度となる。

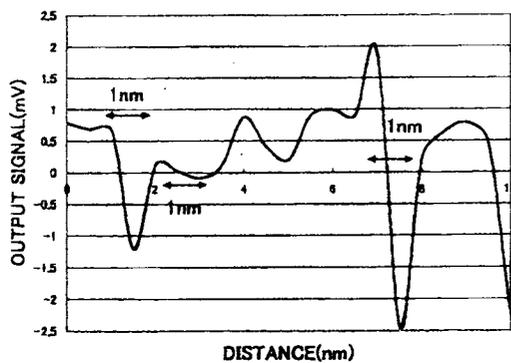
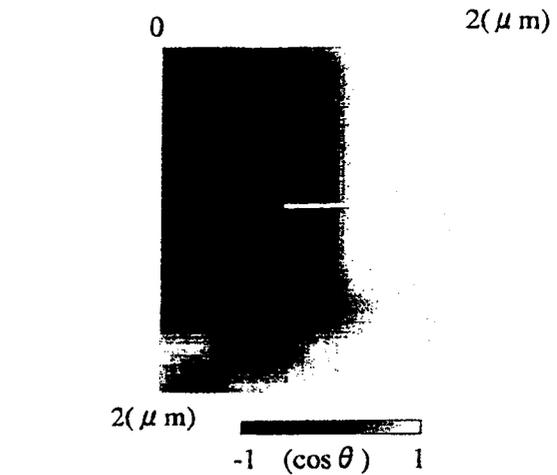
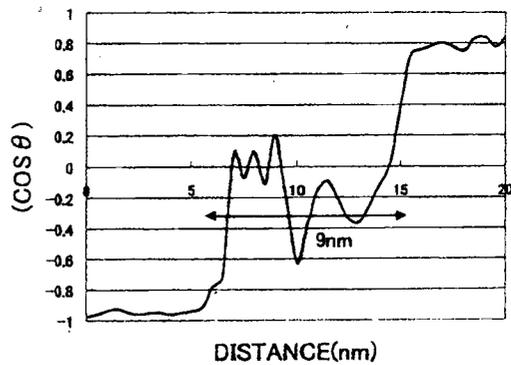


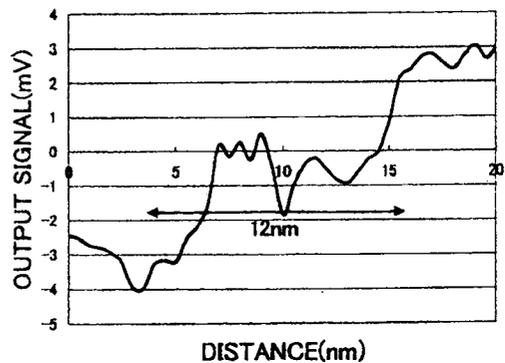
図 5 BaTiO<sub>3</sub> 単結晶 c ドメイン中のマイクロドメインの 1 次元像



(a) c-c ドメインの 2 次元像



(b) ドメイン境界の位相像



(c) ドメイン境界の振幅像

図 4 BaTiO<sub>3</sub> 中の c-c ドメイン境界を用いた分解能チェック

### 3. 強誘電薄膜のドメイン観測

次に本顕微鏡が上述のようなバルク材のみならず薄膜にも十分適用可能であることを示すため PZT,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  等の薄膜を計測しその分極分布を調べた. 一例として図 6~図 8 に  $\text{PbTiO}_3$  膜を計測した結果を示す. この薄膜構造と厚さは  $\text{PbTiO}_3$  (9000 Å)/Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/SiN(1000 Å)/Si(400 $\mu\text{m}$ ) であり AFM の観察により図 6 に示すような表面構造をしている多結晶性であることが分かる. これと分極の位相像である図 7 を比べると同じ向きの分極をもつグレイン, つまり単分域化したグレインがある程度集まって存在していることが分かる. また同図中四角で囲んだ特徴的なグレインを拡大したものが図 8 であり, 膜中の微小な分極分布を高分解能に観測できていることが理解できる.

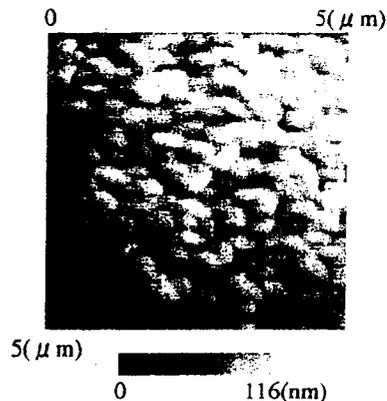


図 6  $\text{PbTiO}_3$  膜の表面形状(AFM 像)

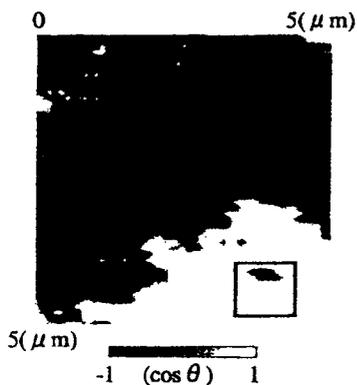


図 7  $\text{PbTiO}_3$  膜の分極像(SNDM 像)

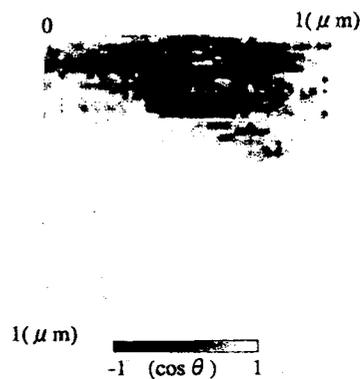


図 8 図 7 中の四角部分の拡大像

### 4. AFM によるトポグラフィとの同時観測

次ぎに更なる高分解能化と多角的な計測を目的として SNDM の探針と AFM の探針を共用するプローブを作製し, SNDM の非線形誘電率像と AFM のトポグラフィを同時に観測できるシステムを構成した.

作製したプローブの概略を図 9 に示す. 発振器に組み込まれた LC 共振器のコイルの部分から電極を引き出し, その先端に AFM 用のカンチレバーを取り付けている.

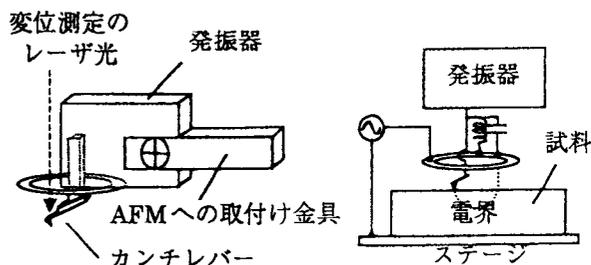


図 9. プローブの概略図

これは、従来の SNDM のプローブの探針を AFM のカンチレバーに置き換えた構造で、動作原理は従来と同じである。カンチレバーの材料は、抵抗率  $0.01 \sim 0.025 \Omega \text{cm}$  の N 型シリコン単結晶で、導電性を増すために厚さ約  $23 \text{nm}$  の PtIr が両面コーティングされている。

このプローブを用い、AFM のステージ系を走査してトポグラフィを取り込む際に、リアルタイムで同じ場所の非線形誘電率を測定するようにして、両者を対応させて像をとれるようにした。

図 10 は電圧印加により作製した周期分極反転  $\text{LiNbO}_3$  を測定した結果である。トポグラフィでは平坦に見えているが非線形誘電率像では、周期分極反転パターンに対応した像が得られており、表面の形状によるのではなく、非線形誘電率を反映した分極像が得られていることがわかる。測定範囲は  $2 \mu\text{m}$  角である。

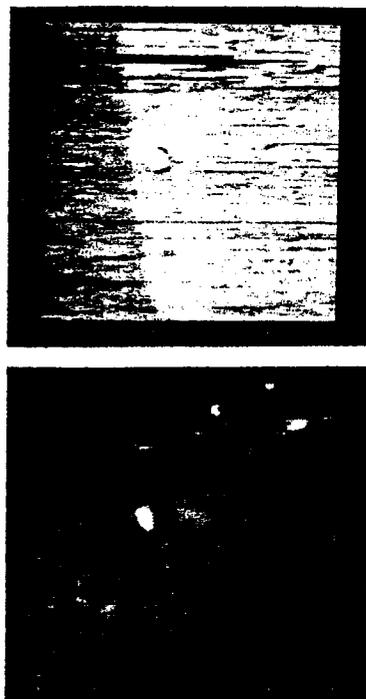


図 10. 周期分極反転  $\text{LiNbO}_3$  の SNDM 像(上)と AFM 像(下)

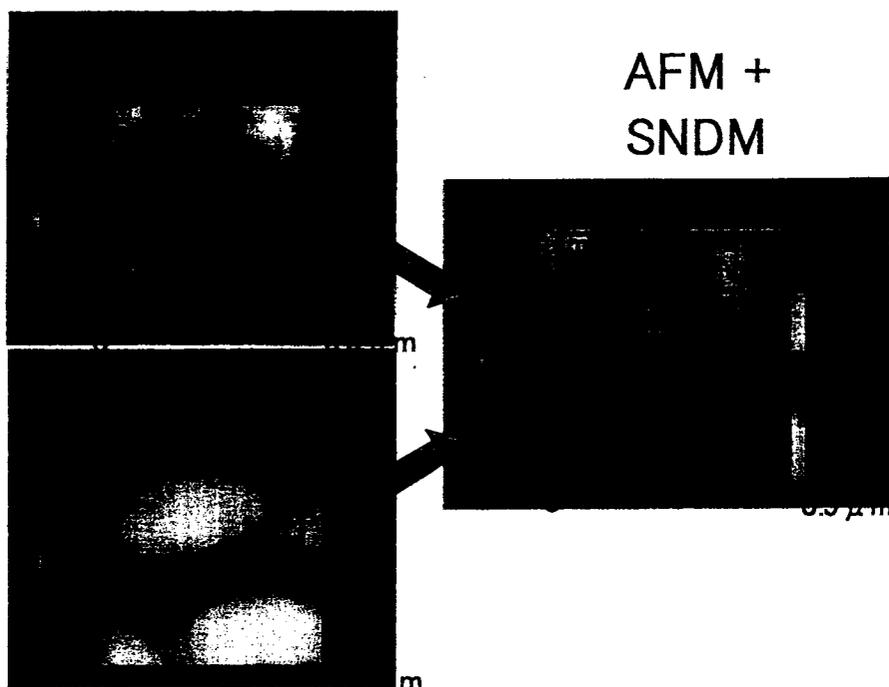


図 11. PZT 薄膜の SNDM 像(上)と AFM 像(下)

図 11 に PZT 薄膜を測定した結果である。測定範囲は  $0.5\mu\text{m}$  角である。PZT のグレインがトポグラフィで見えているが、それと非線形誘電率像とを比較すると、グレイン一つ一つが多分域になっていることが分かる。

また、本システムは通常の AFM をベースに用いているため、極微小領域で走査が可能である。そこで、微小な領域を測定してみた。その結果を図 12 に示す。測定範囲は  $20\text{nm}$  角である。この場合も、AFM 像ではパターンが見えていないが、SNDM では有意なパターンが得られている。この測定結果から、 $10\sim 20\text{nm}$  のオーダーのドメインが観測できていると思われる。

このように、SNDM による分極像と AFM のトポグラフィをナノメータの領域で対応させて測定できるようになった。本システムは、AFM をベースにしているため、原理的には原子像を得ることが可能である。また、SNDM は材料の誘電率が大きい場合には探針半径の  $1/100\sim 1/1000$  の分解能を有することが理論計算によりわかっているため、原子スケールでの SNDM 像を得ることができると考えており、現在実験を進めているところである。

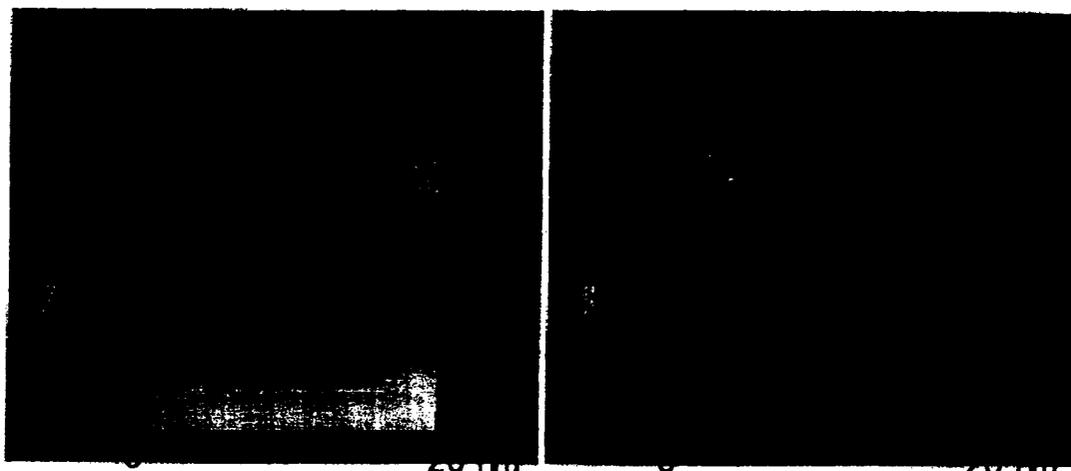


図 12 PZT 薄膜中の極微小なドメイン

### 5. 微小分極反転領域の書き込み

最後に、3 節でドメイン計測に用いた  $\text{PbTiO}_3$  強誘電薄膜に、図 13 に示すような顕微鏡システムを一部改造した分極情報書き込みシステムを用いて、電界を印可し微小な分極反転領域を作製した。その結果を図 14 に示す。全面下向きに分極が揃っている領域を見つけて、計測時には交番電界をかけているステージと探針の間に、下から上向きに直流電界(印可電圧は  $60\text{V}$ )をかけて微小領域の分極を反転させた。だいたい  $10\mu\text{m}$  四角程度の領域が反転していることが分かる。

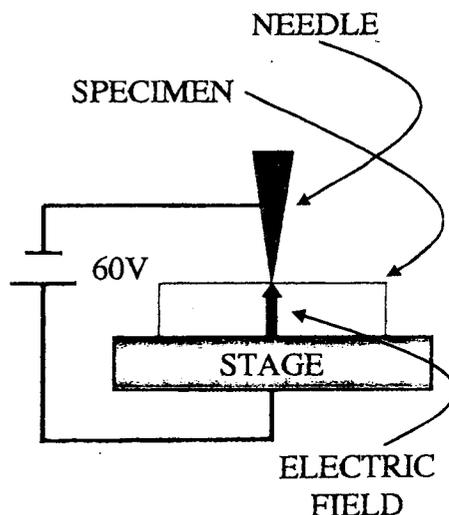


図 13 強誘電体記録用書き込み装置

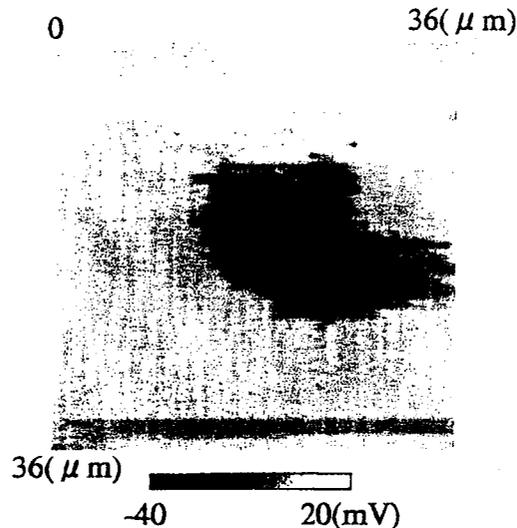


図 14 作製した微小分極反転領域

## 結言

以上、超高分解能走査型非線形誘電率顕微鏡を開発し、単結晶についても薄膜についてもドメイン観測が高分解能に行えていることが分かった。また、今回ナノメータオーダの分極ドメインを観察することで走査型非線形誘電率顕微鏡の分解能は  $1\text{nm}$  程度であることが分かった。この「 $1\text{nm}$ 」という大きさは結晶中の双極子 1 個の大きさに相当し、分極というマクロで平均的な概念が適用できない領域まで分解能が向上した事を意味している。よって更なる走査型非線形誘電率顕微鏡の高分解能化の達成により、結晶中の双極子 1 つ 1 つを可視できるのではないかと考えている。

また、この顕微鏡システムをそのまま使って  $10\mu\text{m}$  四角程度の微小分極反転領域を作製することに成功した。今後は、この分極反転領域を更に小さくしていき将来の強誘電体超高密度記録再生システムに応用していきたいと考えている。

## 文献

- [1]長, 桐原, 佐伯: 信学論, Vol.1 J78-c-1,593(1995)
- [2] Y.Cho,A.Kirihara, and T.Saeki :1995 IEEE Ultrasonics Syimp.Proc.,529(1995)
- [3] Y.Cho,A.Kirihara, and T.Saeki :Rev.Sci.Instum.,Vol.67,2297(1996)
- [4] Y.Cho,A.Kirihara, and T.Saeki : Jpn.J.Appl.Phys.,Vol.36,360(1997)
- [5] Y.Cho,S.Atsumi, and K.Nakamura : Jpn.J.Appl.Phys.,Vol.36,3152(1997)
- [6] Y.Cho,K.Matsuura, and J.Kushibiki : Jpn.J.Appl.Phys.,Vol.37,3132(1998)
- [7]長: 応用物理, Vol.67,No.3,327(1998)
- [8] C.Gao,F.Duewer,Y.Lu and X.-D.Xiang : Appl.Phys.Lett.,Vol73,1146(1998)