

超高分解能走査型非線形誘電率顕微鏡

Scanning nonlinear dielectric microscopy with super-high resolution

長 康雄 (東北大 通研)

Yasuo Cho (Tohoku Univ., R.I.E.C.)

Scanning nonlinear dielectric microscopy (SNDM) with super-high resolution is described. At first, experimental results for ferroelectric domain and the visualization of charge stored in flash memories are shown, following the description of theory and principle of SNDM. Next, higher-order nonlinear dielectric imaging method and non-contact SNDM (nc-SNDM) are proposed. Using this nc-SNDM technique, the first achievement of atomic resolution in capacitance measurement is successfully demonstrated. In addition to this technique, a new 3D-type of SNDM to measure the 3D distribution of ferroelectric polarization has been developed. Finally, a very high density ferroelectric data storage based on SNDM with the density of 10 T-bits/inch² is demonstrated.

1. はじめに

走査型非線形誘電率顕微鏡 (Scanning Nonlinear Dielectric Microscope: SNDM) は、非線形誘電現象の計測を通じて強誘電体の自発分極分布や圧電材料の局所的異方性を観測する目的で開発された純国産のプローブ顕微鏡である。¹⁾⁻⁵⁾ 誘電体の非線形現象は非常に小さくそれを検出する為に $10^{-22}\text{F}\sim 10^{-23}\text{F}$ の極微小な静電容量変化を検出できる感度を持っており、強誘電分極の観測では現在報告されている方法の中で最も高分解能な計測法である。また、その静電容量変化に対する高感度を生かしてフラッシュメモリに蓄えられた電荷の分布計測にも成功しており、電子デバイスの評価・開発に役立つものと期待されている。更に、より直接的な工学的な応用として次世代の超高密度強誘電体メモリに用いられ、書き換え可能な記録方式としては世界最高の $10\text{Tbit}/\text{inch}^2$ を達成している。

現在その分解能は Si(111)7x7 原子構造を観測できるまで向上し、従来から一般に信じられてきた「誘電率は体積平均操作を伴った古典的な物理量であり、静電容量計測では原子分解能は望めない」といった静電容量計測に関する固定概念も過去のものとなりつつある。

以下本講演では、SNDM に関する最近の成果を紹介する。

2. 走査型非線形誘電率顕微鏡の動作原理

Fig.1 に LC 共振器型プローブを用いた走査型非線形誘電率顕微鏡の概略図を示す。プローブの主要部分は金属探針、リング、インダクタンス L、及びこれらが組み込まれた自励発振器からなっている。

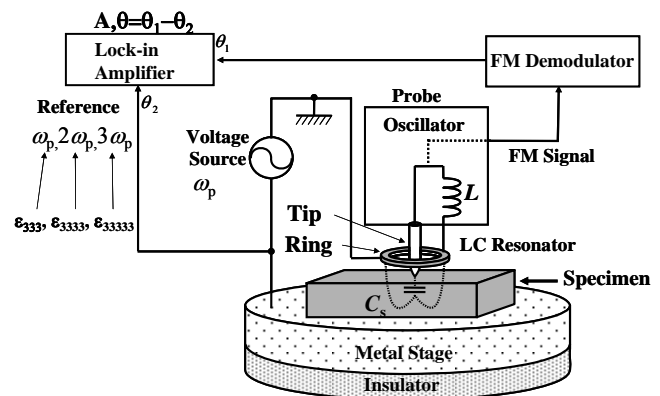


Fig. 1 Schematic diagram of SNDM

微小領域の静電容量を計測するため探針直下の試料表面近くに形成される静電容量 (コンデンサ) C_s の変化を以下の方法で発振器の周波数変化に変換する。

まずインダクタンス L と探針直下の C_s は金属リング (静電容量計測用高周波信号のリターン回路として働く。図中の点線が高周波電界を模式的に示す。) を介して LC 並列共振器を形成している (共振周波数 1GHz~6GHz)。この LC 共振器が自励発振器の正帰還部に挿入されており、この発振器は LC 共振周波数で自励発振を行うように作られている。その結果、探針直下の静電容量の変化が発振周波数の変化 Δf_s に直接変換される。

3. SNDM を用いた強誘電体材料評価

元来、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や圧電体の局所異方性を得るために開発されたものである。再

度, Fig.1において C_s をプローブ用探針 (Needle) 直下の静電容量とすると, 外部からの交番電界 ($E_p \cos \omega_p t : f_p=5\sim 100\text{kHz}$)印加と材料の非線形性によりこの $C_s(t)$ は交差的に時間変化する. この微分容量変化 $\Delta C_s(t)$ の静的容量 C_{s0} に対する比は(1)式で与えられる.

$$\frac{\Delta C_s}{C_{s0}} = \frac{\varepsilon(3)}{\varepsilon(2)} E_p \cos(\omega_p t) + \frac{1}{4} \frac{\varepsilon(4)}{\varepsilon(2)} E_p^2 \cos(2\omega_p t) + \frac{1}{24} \frac{\varepsilon(5)}{\varepsilon(2)} E_p^3 \cos(3\omega_p t) + \dots \quad (1)$$

ここで, $\varepsilon(2)$ は線形の誘電率, $\varepsilon(3)$, $\varepsilon(4)$ 及び $\varepsilon(5)$ はそれぞれ最低次の非線形誘電率それより一次高次の非線形誘電率及び2次高次の非線形誘電率である(誘電率に括弧書きで付いている番号はそれぞれの誘電率テンソルの階数を示す). 線形誘電率 $\varepsilon(2)$ を始めとする偶数階テンソルは 180° ドメイン反転や結晶の極性の反転に対して変化しない. これに対して, 奇数階の非線形誘電率 $\varepsilon(3)$ や $\varepsilon(5)$ は, 対称中心を有する材料には存在せず, 分極の 180° 反転に対してその符号が反転する. そのため $\varepsilon(3)$ や $\varepsilon(5)$ を計測すると誘電材料の局所的異方性や強誘電体の分極の向きや相対的な大きさが簡便に分かる. (1)式より印加電界と同じ周波数成分を検出すれば $\varepsilon(3)$ が, 2倍の周波数成分では $\varepsilon(4)$ が, そして3倍の周波数成分では $\varepsilon(5)$ が他の非線形応答から分離して独立に測定できることが分かる.

測定例として Fig.2 に La-Sr-Co-O/SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル成長したPZT単結晶薄膜の分極ドメイン像を示す. この像は最低次非線形誘電率 $\varepsilon(3)$ の分布像であり, カンチレバー型プローブを用いて計測したものである. 下向きの分極を持ったCドメイン中に信号レベルがほぼ0のaドメインが入り込んでいる様子が明確に観測されていることが分かる.

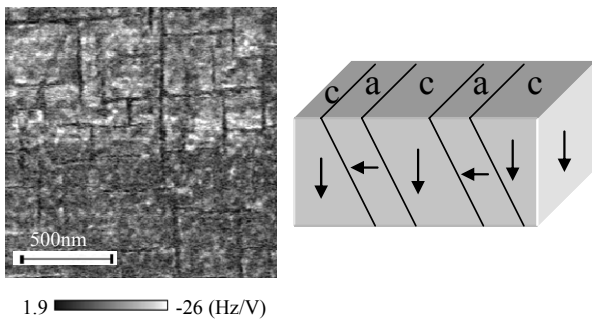


Fig. 2 Domain pattern taken from an epitaxial PZT thin film on La-Sr-Co-O/SrTiO₃ (nonlinear dielectric $\varepsilon(3)$ image)

4. SNDM を用いたフラッシュメモリ中の蓄積電荷の可視化

SNDM は $10^{-22}\text{F}\sim 10^{-23}\text{F}$ という非常に小さな静電容量変化を検出することが可能であり, 上述のような強誘電分極観測のみならず双極子をもつ試料中であればどのようなものにも適用可能であり, 当然超高度な静電容量顕微鏡としての使用法もその有力な応用課題となる. そこで強誘電体以外の計測例として, MONOS 型⁶⁾のフラッシュメモリに蓄えられた電子と正孔を可視化した結果を Fig.3 (a)に示す. フラッシュメモリのONO膜に蓄えられた電子(正孔)とシリコン基板表面に誘起された正孔(電子)が作る双極子が可視化できており, 電子は負の符号(白)で正孔は正の符号(黒)で検出されている. また浮遊ゲート(FG)型フラッシュメモリ蓄えられた電子と正孔を可視化した結果を Fig.3 (b)に示す.⁷⁾ FGに蓄えられた電子の分布が手に取るように分かる. これらの結果は半導体素子中に蓄えられた電荷を初めて可視化したものであり, 科学的見地からの有用性は元より, 携帯電子機器の爆発的普及によるフラッシュメモリ生産の急激な伸長の現状から, この評価技術が電子工業に与える影響も少なからざるものがあると考えられる.

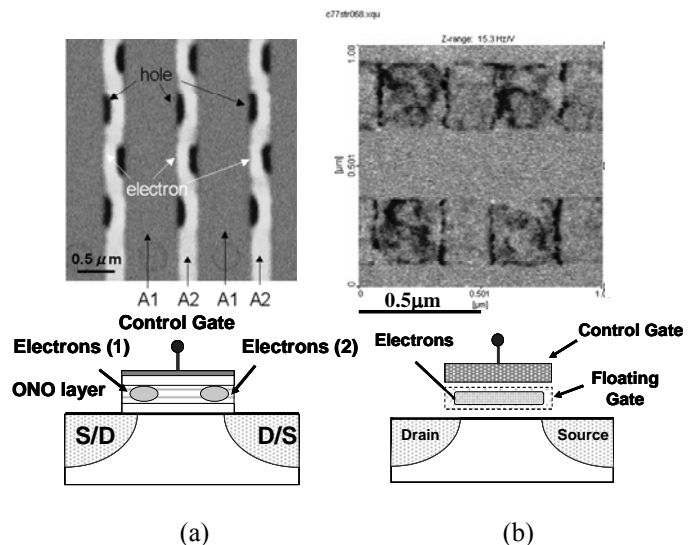


Fig. 3 Visualized charge distribution accumulated in MONOS type flash memory (a), and floating gate type flash memory (b).

5. 高次非線形誘電率顕微鏡法(HO-SNDM)

上記計測例は総て最低次の非線形誘電率 $\varepsilon(3)$ を計測していたが, (1)式中に示す高次の非線形誘電率 $\varepsilon(4)$ 及び $\varepsilon(5)$ の計測を行うと計測エリアの探針直下への集中度が高くなり, 結果的に面内分解能が上がり, かつより浅い表面層の観察が可能になるため,

更に分解能を向上させることができる。この方法は誘電材料の表面状態の研究には有効である。⁸⁾ 更に $\epsilon(3)$ の計測では静電容量に対する検出感度が探針半径 a に比例し、印加電界の強度が a に逆比例するため検出感度は探針半径に依存しなかったが、 $\epsilon(4)$ の現象は印加電界の2乗($1/a^2$)、 $\epsilon(5)$ の現象は印加電界の3乗($1/a^3$)に比例するため検出感度はそれぞれ $1/a$ と $1/a^2$ に逆比例し、細い探針を用いる方が高感度になる特徴がある。これは高次非線形誘電率計測が、感度の面からも高分解能化にとって有利であることを示している。計測例として Fig.4 に PZT 薄膜を計測した結果を示す。同図(a)が $\epsilon(3)$ 像、(b)が $\epsilon(5)$ 像である。これから $\epsilon(3)$ 像より $\epsilon(5)$ 像の方が高分解能であると共によりダメージを受けた浅い表面層を分解していることが分かる。

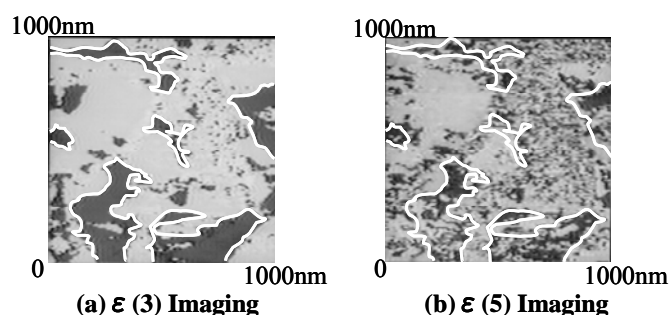
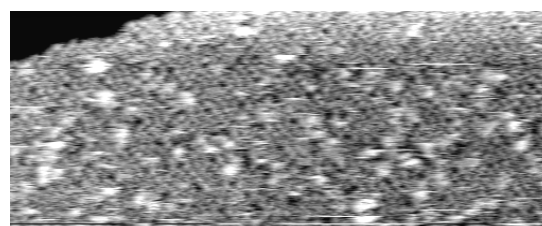


Fig. 4 Polarization distribution of PZT thin film measured by $\epsilon(3)$ imaging (a), and $\epsilon(5)$ imaging (b).

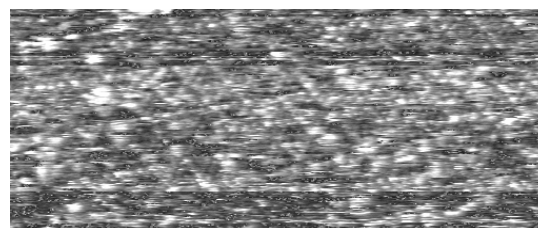
6. 非接触型非線形誘電率顕微鏡法 (NC-SNDM)

従来の SNDM 測定は探針を試料に接触させ測定するため、探針が磨耗し分解能が低下するという接触式のプローブ顕微鏡特有の問題が存在する。そのため、非接触状態で SNDM 測定が行える非接触型 SNDM (NC-SNDM) が要求されている。そこで高次非線形誘電率顕微鏡法を応用した非接触型走査型非線形誘電率顕微鏡 (NC-SNDM) が考案されている。⁹⁾ これは探針試料間に僅かな空隙が出来たときの $\epsilon(4)$ 信号の急激な変化を探針の高さ制御に用い、それより広い空間・深さに対して感度のある $\epsilon(3)$ 像で分極等を同時に計測する方法である。この NC-SNDM は理論的には走査型トンネル顕微鏡と同等の分解能を持つと予想されており、原子レベルでの強誘電体分極分布の観測が期待できる。そこで強誘電体ではないが、表面構造がよく知られている Si (111) 面 7X7 構造の解像を試みた。Fig. 5 にその結果を示す。同図(a)は $\epsilon_{local}(4)$ 信号を高さ制御用フィードバック信号に用いて撮った凹凸像であり、(b) (c)はそれぞれ(a)と同時に測定した $\epsilon_{local}(3)$ 信号とトンネル電流である。(εに敢えて"local"を付けているのは局所的な静電容量変化計測であることを明示するためである。)

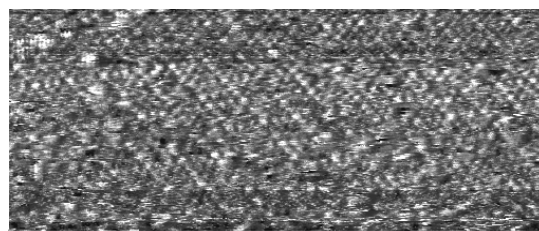
10 nm



(a) Topography ($\epsilon_{local}(4)$ feedback)



(b) $\epsilon_{local}(3)$



(c) Tunneling current

Fig. 5 (a) Topography of the Si(111)7×7 structure observed by NC-SNDM, (b) Simultaneously measured $\epsilon_{local}(3)$, and (c) Simultaneously measured tunneling current.

Si (111) 面 7X7 構造が明瞭に解像できていることが確認される。これは誘電計測で初めて原子分解能を達成した記念すべきデータであり、従来から一般に信じられてきた「誘電率は体積平均操作を伴った古典的な物理量であり、静電容量計測では原子分解能は望めない」といった静電容量計測に関する固定概念を打ち破る成果である。

即ち、純国産技術 SNDM は FIM, TEM, STM 及び AFM に続く 5 番目の原子分解能を達成した顕微鏡法であると言える。

7. 3次元分極計測用 SNDM (3D-SNDM)

上述の SNDM は、試料表面に垂直方向に電界を印加しているため、試料表面に垂直な分極成分を評価することしかできない。しかし、実際の計測評価の場面では、分極は必ずしも試料表面に垂直に向いているとは限らないため、水平方向の分極成分も同時に

観測したい場合がある。そこで、試料面内の ϵ_{311} の分布を ϵ_{333} と共に高い空間分解能で計測する新しい3次元分極計測用 SNDM (3D-SNDM)を開発した。¹⁰⁾ 非線形を起こすための交番電界の方向と容量変化をセンシングするための高周波電界の方向を垂直にするため、交番電界を印加するための電極を探針の側面に設置している。この技術を用いて計測したマルチドメイン LiTaO₃単結晶の横向き分極の計測例を Fig. 6 に示す。互いに反平行に向いた分極が観測されているが、強誘電分極の常識に反して分極は試料を貫いておらず、総てナノスケールのチャージドドメインとなっていることが分かる。

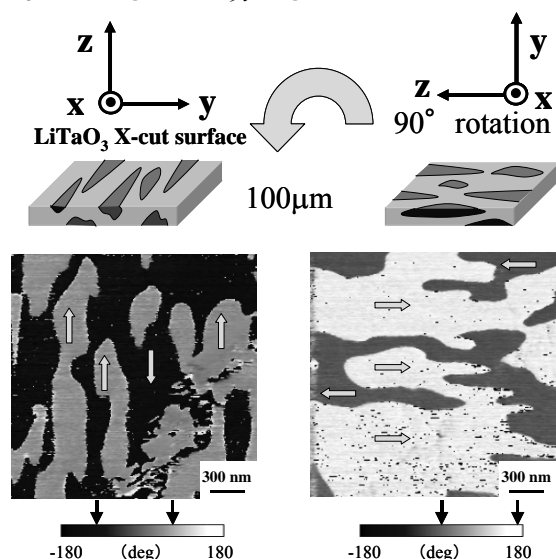


Fig. 6 (a) Phase image in the *x*-cut plane of multi-domain LiTaO₃ by lateral measurement, (b) Phase image by lateral measurement after physical rotation of the specimen by 90°.

8. SNDM 次世代超高密度強誘電体記録

近年の情報の大容量化に伴い、高密度記録に関する研究はますます重要度を増している。現在の高密度記録の主流である磁気記録は、近い将来、理論限界に達すると考えられており、それに代わる新たな高密度記録方式の開発が要求されている。プローブ顕微鏡をベースに開発されたメモリはミリピードが

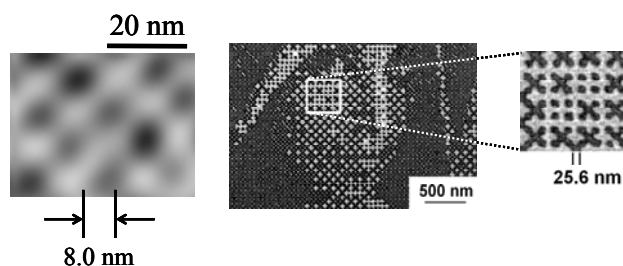


Fig. 7 (a) Artificial nanodomain dot array with a highest memory density of 10.1 Tbit inch⁻² and a bit spacing of 8.0 nm., (b) Actual information data recorded at the bit spacing of 25.6 nm (areal recording density: 0.98 Tbit inch⁻²).

有名であるが、それよりも高密度で桁違いに高速な記録再生方式として SNDM をベースとした強誘電体記録が提案されている。¹¹⁾ 現在まで記録媒体として薄変化した LiTaO₃単結晶が用いられ、Fig. 7 に一例を示すように、単純な最密格子の記録で 10Tbit/inch² が、実記録で 1 Tbit/inch² の記録密度が達成されている。更に 500psec の超高速なドメイン反転が可能とも報告されている。

9. おわりに

以上に示したように、SNDM は単純な深さ方向の分極分布計測から始まり、近年では半導体素子の計測や非接触法による原子計測までその範囲を急速に拡大している。今後は絶縁材料の原子分解能観測や、局所的な極性の同定・識別が課題となり、究極は単一双極子モーメントの可視化まで視野に入ってくると考えられる。また SNDM の電子工業への応用の一つとして強誘電体記録が今後も密度を上げていくと考えられ、100Tbit/inch² の記録密度も十分に期待される。

謝辞

計測用発振器を御提供下さった(株)村田製作所宇野雅雄氏に深謝致します。またフラッシュメモリ中の電荷分布の可視化は(株)富士通研究所本田耕一郎博士との共同研究の成果である。

参考文献

1. 長 康雄, 桐原 昭雄, 佐伯 考央: 信学論 C, VolJ78-C-1, **11** (1995) 593.
2. Y. Cho, A. Kirihaara, and T. Saeki: Rev. Sci. Instrum., Vol. **67** (1996) 2297.
3. Y. Cho, S. Atsumi and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 3152.
4. Y. Cho, S. Kazuta, K. Matsuura: Appl. Phys. Lett, **72** (1999) 2833.
5. H. Odagawa and Y. Cho: Surface Science, **463** (2000) L621.
6. K. Honda, S. Hashimoto and Y. Cho: Appl. Phys. Lett, **86**, (2005) 063515.
7. K. Honda, S. Hashimoto and Y. Cho, Nanotechnology, **17**, (2006) S185.
8. Y. Cho and K. Ohara: Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 3842.
9. K. Ohara and Y. Cho: Nanotechnology, **16** (2005) 54.
10. T. Sugihara and Y. Cho: Nanotechnology, **17** (2006) S162.
11. Y. Cho, S. Hashimoto, N. Odagawa, K. Tanaka and Y. Hiranaga: Nanotechnology, **17** (2006) S137.