

## 強誘電体への超高密度情報記録

Ultrahigh-density ferroelectric data recording based on purely electrical method using scanning nonlinear dielectric microscopy (SNDM) technique

尾上 篤

Atsushi Onoe

**要 旨** 強誘電体である調和組成 $\text{LiTaO}_3$ 薄板状結晶を記録媒体とした人工的な微細ドメインドットの形成を試み、記録密度 $1.5\text{Tbit}/\text{inch}^2$ を達成した。ドメインドットのサイズは半径 $10.4\text{nm}$ であった。記録されたドメインは安定でありドメインの追記も可能である。このような記録再生プロセスは、非線形誘電率顕微鏡法を再生方法として適用することで純電氣的に行うことが可能である。また、化学量論組成の $\text{LiTaO}_3$ 薄膜状結晶についてナノサイズドメイン反転の基礎的な検討を行い、半径 $6\text{nm}$ の微小ドメインを形成することができた。

**Summary** We report an ultrahigh-density ferroelectric data recording based on purely electrical method, using scanning nonlinear dielectric microscopy (SNDM) technique and ferroelectric thin-films of  $\text{LiTaO}_3$  crystal. A nano-sized domain dot array of area density of  $1.50\text{Tbit}/\text{inch}^2$  has been successfully demonstrated in a z-surface of congruent  $\text{LiTaO}_3$  crystal film. The radius of domain dots was  $10.4\text{nm}$ . These nano dots were quite stable with time, and rewritable. We also studied about ferroelectric domain inversion characteristics using stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  crystal film, and a very small nano-sized domain dot with a radius of  $6\text{nm}$  was successively formed.

**キーワード** : 強誘電体超高密度記録再生, SNDM, ドメイン反転, 強誘電体薄膜状結晶,  $\text{LiTaO}_3$

### 1. まえがき

近年、IT技術の普及にともなって大容量ストレージに対するニーズが高まっており、磁性体を記録媒体としたHDDの記録密度は年率100%を超える勢いで上昇している。また、今後のIT機器が目指している「ユビキタス」環境で求められるストレージ機器は、単に小型大容量というだけでなく、速い転送レートや省電力性が強く求められるであろう。速い転送レート

という面において半導体メモリーは別格であり将来的にも必要不可欠なデバイスであるが、記録密度やコスト面ではHDDや光ディスクには及ばない。また、HDDの記録密度は実験的にはすでに $100\text{Gbit}/\text{inch}^2$ を超えようとしているが、今後、磁気記録では垂直磁気記録の技術を使ったとしても $1\text{Tbit}/\text{inch}^2$ 程度が限界といわれている。また、光ディスクにおいても光近接場やホログラム方式を適用しても $1\text{Tbit}/\text{inch}^2$

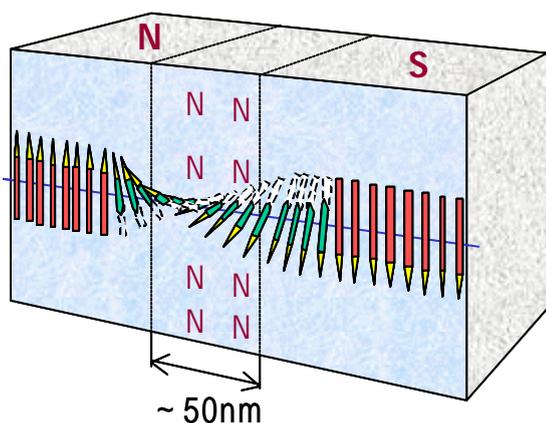
程度が限界といわれている。

一方、これらのメモリーに対して強誘電体を記録材料とすることにより、1 Tbit/inch<sup>2</sup>程度が限界といわれている垂直磁気記録の記録密度を大きく超えることができる可能性がある。強誘電体記録では外部電界印加による自発分極の方向の制御が可能であり、自発分極の向きを記録情報に対応させる。つまり、垂直磁気記録に類似した情報記録を電氣的に実現することができるといえる。このような自発分極の向きは強誘電体結晶における単位格子内の原子の位置で決まるが、典型的な強誘電体材料のドメイン壁は図1のように2～3格子の厚さであり、強磁性体のドメイン壁の厚さよりもはるかに薄い<sup>(1)</sup>。従って、強誘電体を記録材料とすることで垂直磁気記録の記録密度を大きく超えることができる可能性があるのである。

しかしながら、このような特徴を有する強誘電体超高密度記録の可能性は磁気記録研究の初期段階から指摘されていたものの、これまで強誘電体記録の研究は磁気記録に比べて大きく立ち遅れていた。これは次のような理由による。図2のように磁気記録ではS極とN極が必ず一

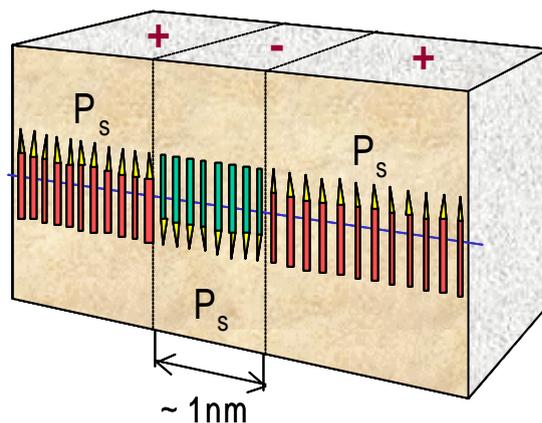
対で存在し、磁界が媒体外にもれるため磁気ヘッドを使うことで容易に信号検出ができるのに対して、強誘電体記録の場合は磁気と異なりプラスの電荷とマイナスの電荷が独立に存在する。従って、強誘電体記録媒体への電界印加による記録ができたとしても、自発分極に基づく表面電荷は空間に存在する単電荷によってすぐに中和されてしまうために読み出すことが困難である。つまり、強誘電体記録再生システムを実現するためには強誘電体ドメインを高分解能かつ高速で読み出す方法が必要である。これまで強誘電体ドメインを高分解能で検出する手段としてはSPM法による圧電イメージング位しか適当な方法がなかったが、この方法の分解能は数nm程度であり、測定速度はカンチレバーの機械的な共振周波数で制限されてしまうために数10Kbps程度の転送レートしか望めない。

しかし、1994年に東北大学の長教授によってSNDM(走査型非線形誘電率顕微鏡:Scanning Non-linear Dielectric Microscope)法による強誘電体ドメインの検出方法が発明され<sup>(2)(3)(4)</sup>、最近では導電性のSPMカンチレバーを使うことでサブナノメートルの分解能を有する<sup>(3)</sup>ことが報告



(a) 磁気記録に使われる強磁性体では隣接する磁区間に50nm程度のブロック壁が存在する。この間隔を更に詰めるべく微細粒の磁性体やパターンドメディアの研究が行われているが、達成可能な最高記録密度は1Tbit/inch<sup>2</sup>程度である。

(a) 強磁性体のブロック壁



(b) 強誘電体記録とは結晶格子中のイオンの偏在に基づく電気双極子記録である。この場合には原理的に1格子が記録単位となるため、限界記録密度は1Pbit/inch<sup>2</sup>を超える。

(b) 強誘電体における格子壁

図1 磁気記録と強誘電体の記録原理の比較

されている。これは、他のSPMにおける強誘電体ドメインの検出法として一般的な、圧電イメージングによる検出方法<sup>(6)</sup>などと比べてはるかに高い分解能である。また、SNDMでは純電気的な方法であるため、強誘電体ドメインを高速で検出することが可能である。従って、SNDM装置を強誘電体記録再生ヘッドとした強誘電体記録再生システムが実現できればこれまでの常識を超える情報記録再生装置としての可能性が考えられる。

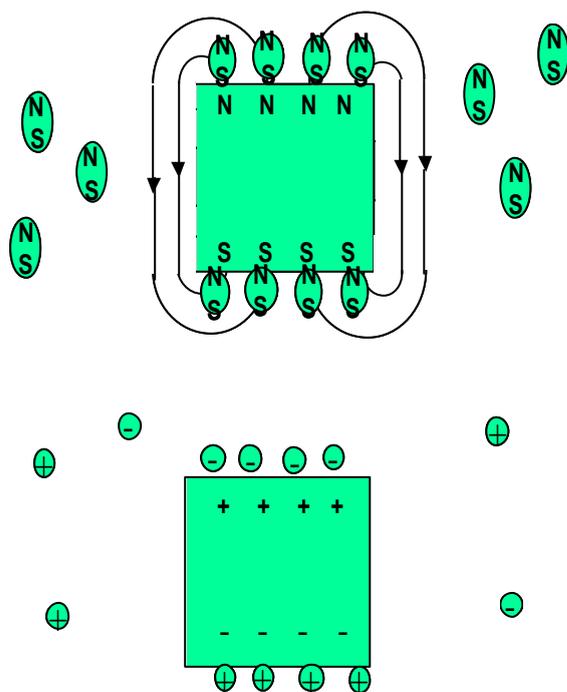
ここでは、強誘電体記録再生装置を実現するための第一段階として、化学量論組成  $\text{LiTaO}_3$  (S-LT) 結晶薄膜を媒体としたナノサイズドメインの形成に関する基礎的な条件検討を行うとともに、調和組成  $\text{LiTaO}_3$  (C-LT) 結晶薄膜への  $1.5\text{Tbit}/\text{inch}^2$  の高密度強誘電体記録再生の可能性を実証することができたので報告する。なお、以下の実験結果は東北大学電気通信研究所の長研究室との共同研究によるものである。

## 2. 強誘電体記録再生実験

この実験では、強誘電体記録媒体として S-

LT と C-LT の 2 通りの LT 単結晶<sup>(6)</sup>を用いた。結晶面は Z-cut のものを使用した。これらはともに明瞭なヒステリシスループを描き、記録媒体として好適である。特に S-LT バルク結晶の抗電界は C-LT の  $1/13$  (サンプル厚さ  $0.5\text{mm}$  での比較)<sup>(6)</sup>であり、低電圧かつ高速でのドメイン反転が期待できる。これに対して C-LT はこれまで SAW デバイスや SHG デバイス<sup>(7)</sup>として使用されてきた一般的な材料であるが、S-LT と比べて相対的に抗電界が高いことから反転電圧が高いことが予想される。これらの LT 記録媒体は、単結晶 LT を厚さ  $70 \sim 150\text{nm}$  の薄板状としたものを用いた。

媒体へのドメイン形成実験は、図3に示すような SPM (走査型プローブ顕微鏡: Scanning Probe Microscope) 装置を改造した SNDM 装置によって行った。ドメイン形成のための電界はプローブ探針とサンプル背面に形成した電極間に印加される。また、形成されたドメインの読み出しおよび評価実験は同じプローブ探針を用いて SNDM 法によって行った。探針は先端半径  $25\text{nm}$  の導電性カンチレバーを用いた。



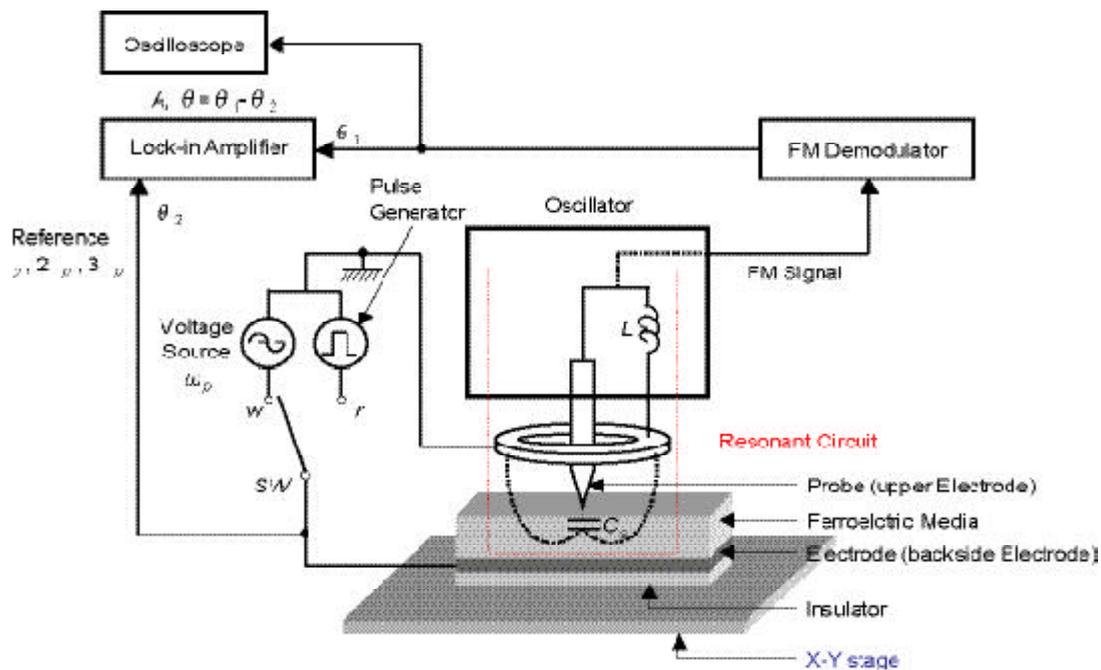
(a) 磁気記録

磁性体の場合 S 極と N 極は必ず対になって存在し外部に磁力線が漏洩する。磁気記録ではこのような磁力線を磁気ヘッドによって容易に検出できる。

(b) 強誘電体記録

強誘電体では原理的に超高密度記録が可能な反面、正電荷と負電荷が独立に存在するため、記録情報が反電荷によって中和されてしまい、これまでは高分解能での検出は不可能であった。

図2 磁気記録と強誘電体記録の方式の違い



SNDM のブロックダイアグラム。強誘電体ドメインの正負の違いに基づく非線形誘電率の符号と大きさをサブ nm オーダーの高分解能で検出することが可能である。単純な構成であるが、ドメインの正負領域の微小容量差を媒体の直近で周波数変化に変換するために浮遊容量の影響を受けにくく極めて高感度な検出が可能である。

図 3 SNDM 装置のブロックダイアグラム

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 S-LT を使った記録再生の基礎的条件検討

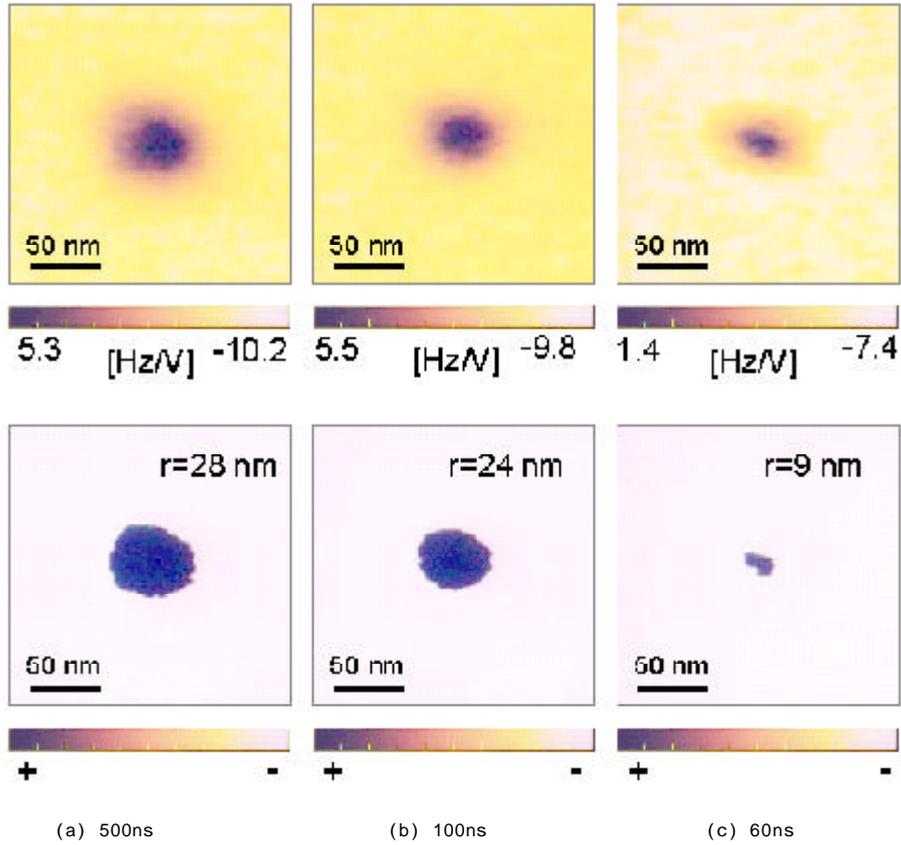
最初に、S-LT について記録条件と形成されるドメインの関係について調べた。ここでは印加電圧と印加時間をパラメータとし、それぞれ 9 ~ 18V,  $10^{-8}$  ~  $10^{-1}$ sec の範囲で実験を行った。サンプル厚さは 100nm のものを使用した。図 4 は典型的な実験結果であり、印加電圧を 15V とし、印加時間に対するドメインの変化を SNDM の振幅像と位相像で評価したものである。印加時間はそれぞれ 500, 100, 60nsec とした。SNDM の位相像はドメインの極性のみを表しているため、これをナノドットのサイズと定義した。この結果からドメインサイズは印加時間が短い方が小さくなることが分かる。

また、同じ印加時間では印加電圧が小さい方が、小さなドメインを形成することができた。しかしながら、9V の条件では印加時間が

$10^{-8}$ sec 以下では安定なドメイン形成が困難となった。これは、この条件ではドメインが厚さ 10nm の媒体を貫通できないために、形成されたドメインが元に戻ってしまうためと思われる。上記のような S-LT に関する実験の結果得られた最小ドメイン半径は 6nm であった。なお、微小ドメインに関しては最初の 24 時間の連続測定および 1 ヶ月後も安定に存在していることを確認している。ちなみに、従来の圧電イメージングによる再生手法ではここまで微小なドメインの読み取りは不可能であり、SNDM によって初めてこのような人工的微小ドメインの形成、つまり超高密度強誘電体記録の可能性を示すことが出来た。

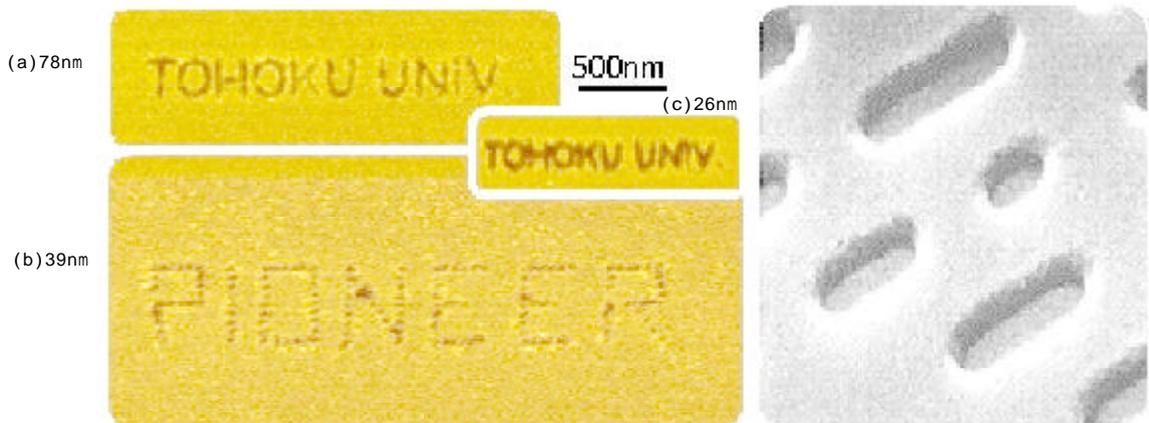
##### 4.2 C-LT への高密度記録

次に、厚さ 70nm の C-LT への微小ドメイン記録を試みた。図 5 は微小ドット列で書いた文字である。図中に書かれた 3 つの文字の倍率は同じである。ドットピッチは「Pioneer」が 78nm、



厚さ 100nm の SLT に記録された微小ドメイン。記録条件は電圧 15V，電圧パルス幅 (a) 500ns (b) 100ns (c) 60ns である。上段は SADM の振幅像，下段は位相像 (記録ドメインの正負に対応) である。電圧パルス幅を小さくすることで記録ドメインの大きさが小さくなる。このような微小ドメインは光ディスクのピットのような凸凹ではなく平面に分極の正負として記録されている。

図 4 SLT を使った微小ドメイン形成実験



CLT 媒体上への文字描画 (PIONEER & TOHOKU UNIV.) の例。ドット間隔は (a) 78nm (b) 39nm である。右端は DVD ピットの SEM 写真であるが、これらと比較すると強誘電体媒体上の記録ドットの小ささがよく分かる。

図 5 C-LT 記録媒体への文字描画

中くらいの「Tohoku Univ.」が39nm, 一番小さい「Tohoku Univ.」が26nmである。文字描画のドメインドット形成条件は, 中くらいの「Tohoku Univ.」が10 $\mu$ s, 14V, 一番小さい「Tohoku Univ.」が5 $\mu$ s, 14Vである。特にこの倍率では, 「Pioneer」のドット列は高分解能で描画されていることが分かる。

一方, 図6は図5と同じ大きさでS-LTに書いた「Pioneer」の文字であるが, ドット列はC-LTのように分解能がよくない。実験結果では, S-LTの場合は上記のように微小な孤立ドットを形成することは容易であるが, これを密に並べようとするとも隣接ドットが相互につながる傾向が見られた。これらの結果から, CLTの方がSLTよりも微小ドメイン列を制御性良く形成し易い。

このような結果は, 以下のような理由によるものと考えられる。S-LTはC-LTと比べて化学両論組成であるがゆえに結晶における点欠陥が少ないことが知られている<sup>(6)</sup>。この結果S-LTバルク結晶の抗電界はC-LTの1/13と小さく<sup>(7)</sup>, ドメインのforward growthが容易である。さらに, ドメイン壁が横方向にも移動しやすいためにドメイン列を形成すると相互がつながりやすいと考えられる。一方, C-LTは点欠陥が多いがゆえに抗電界は高い。このような場合, 点欠陥によるドメイン壁のpinning効果によって明瞭なドメイン列を形成しやすいと思われる。

しかしながら, 上述のC-LTへの記録電圧は,



SLT媒体上への文字描画(PIONEER)の例。図5(a)と同じドット間隔であるが, 隣接ドットが接続しやすいためにCLT媒体のように明瞭なドット列としての描画が難しい。

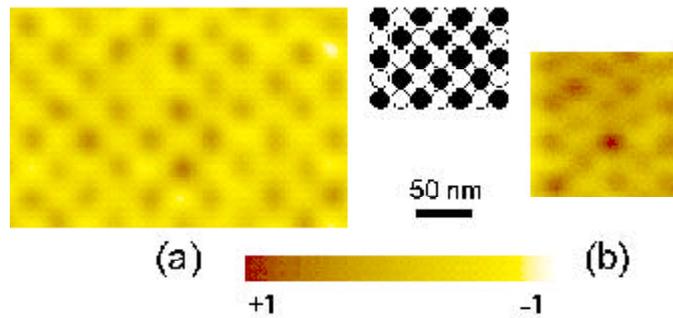
図6 S-LT記録媒体への文字描画

S-LTへの記録電圧とほとんど同じである。この結果はC-LTバルク結晶の抗電界はS-LTの13倍大きい<sup>(6)</sup>ことと合わない。これは, 今回の記録再生実験では上部電極として先端半径が25nmの先鋭な探針を用いているために, 一般的な並行平板モデルとは条件が異なるためと思われる。我々の計算では, このように半径25nmの先鋭な探針と媒体背面の電極間に電界印加を行った場合には, 探針付近に顕著な電界集中が起こることが分かっている。このような場合にはS-LTとC-LTの場合とも探針直下ではドメイン反転に必要な電界強度となり, さらに媒体の深さ方向に対しては電界印加方向への玉突き的なドメイン反転の進行が達成されたために反転電圧が同じオーダーになったと思われる。

以上のCLTに関する実験結果より, CLTは微小ドメインを形成し記録情報を保持する超高密度強誘電体記録に適すると考え, 強誘電体高密度記録を試みた。実験では「1」と「0」の2値データの単純な繰り返しを+と-のドメイン列に対応させた。図7は+と-ドメインを0.62 Tbit/inch<sup>2</sup>と1.50 Tbit/inch<sup>2</sup>の密度で最密記録した結果である。0.62 Tbit/inch<sup>2</sup>のものは11V, 10 $\mu$ sの電圧パルスで, 1.50 Tbit/inch<sup>2</sup>のものは12V, 80nsの電圧パルスで形成した。0.62 Tbit/inch<sup>2</sup>のドットアレイは均一性が良好であり, +ドメインと-ドメインが非常に明瞭に分離されている。一方, 1.50 Tbit/inch<sup>2</sup>ドットアレイにおけるドメイン半径(平均)は10.4nmと小さく, ドット列は分離されているが, まだ, 実際のデータの記録再生を行うには解像度が不足していると思われる。さらに, これらのC-LT上の微小ドットは繰り返しの再生においてもきわめて形状が安定であり, ドットごとの消去やオーバーライトも可能である。

## 5. 結論と今後の課題

我々は, SLTとCLT強誘電体記録媒体としたナノドメイン形成に関する研究を行った。非線形誘電率顕微鏡法を用いて, 強誘電体である



CLT 媒体への最密充填記録。記録したデータは単純な1と0のデータ列であるが、記録密度は(a) 0.64Tbit/inch<sup>2</sup> (b) 1.5Tbit/inch<sup>2</sup> に達している。

図7 細密条件での単純1&0 データ列記録

CLTの薄膜状結晶に人工的なナノドメイン記録再生を試み、記録密度1.5 Tbit/inch<sup>2</sup>に相当する記録密度を達成することができた。記録されたドメインは安定であり、ドメインの追記も可能である。このような記録再生プロセスは純電気的に行うことが可能である。

我々の次の仕事は、さらなる高密度記録の可能性の追求と、1 Tbit/inch<sup>2</sup>を超える記録密度のデータ記録再生システムを実現することである。そのためには結晶成長技術に基づく大面積記録媒体やMEMS技術を駆使したSNDM集積化ヘッドの実現を基本に、強誘電体ならではのトラッキング方式の開発や、超高密度記録を実現するためのナノ領域での制御技術の開発が必要となる。このような開発項目のハードルは高いが、ナノ領域では現在のマクロスケールでは想像できないような多くの発見も予想され今後の展開が楽しみである。純国産技術に基づく超高密度記録の実現を目指して、極力、実験を重視して研究を進めていこうと思う。

#### 謝辞

本研究に関して日頃よりご指導いただいている東北大学電気通信研究所の長教授および関係者の方々に感謝いたします。

#### 参考文献

- (1)F.Jona and G.Shirane,Ferroelectric crystals, (Pergamon Press,1962),p.46.
- (2)Y.Cho,S.Kazuta and K.Matsuura,Appl. Phys.Lett.75 2833(1999).
- (3)H.Odagawa and Y.Cho,Jpn.J.Appl. Phys. 39 5719(2000).
- (4)Y.Cho,S.Kazuta,K.Matsuura and H.Odagawa,J.Europ.Ceram.Soc.21,2131 (2001).
- (5)K.Matsuura,Y.Cho and H.Odagawa,Jpn.J.Appl. Phys.40,3534(2001).
- (6)K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V.Gopalan and T.E.Mitchell,Appl. Phys. Lett.73 3073(1998).
- (7)A.Onoe and K.Chikuma,Jpn.J.Appl. Phys.39 3549(2000)

#### 筆者

尾上 篤(おのえ あつし)

a . 総合研究所高機能デバイス研究部

b . 1981年4月

c . DAT磁気ヘッドの開発および東北パイオニアでの量産立ち上げ後、強誘電体結晶による光導波路型のSHGデバイスの研究、酸化物CVDによる強誘電体光学非線形薄膜成長の研究を経て、強誘電体記録再生の研究に至る。