

微細分極反転作製技術

皆 方 誠

Nano-Domain Engineering in LiNbO₃ and LiTaO₃

Makoto MINAKATA

In this paper, we review the basic theory of sub-micron domain inversion and nano-technology, and present our recent experiments on nano-domain engineering by using circular electrode method, thin-sheet LiNbO₃ AFM method and UV laser irradiation method

Key words: Nanodomain, Domain inversion, LiNbO₃, LiTaO₃

優れた強誘電体光学結晶である LiNbO₃ (LN) や LiTaO₃ (LT) は、180°ドメイン構造を有している。この構造を極限まで制御することができれば、DBR (distributed Bragg reflector) 反射鏡やチャープグレーティングなどが容易に形成できるので高性能光波長変換デバイスなどの非線形光学デバイスが実現され、超大容量メモリーなど従来にはない新しい機能デバイス群が実現する可能性がある。微細分極反転作製については、従来多くの先駆的研究がなされてきた¹⁾。おもな成果を表1に示す。現在、微細分極反転の制御技術と統一的な理論の展開が待たれている。本報告では、新たな発展の礎となる微細分極反転技術を取り上げて、その現状を紹介したい。

1. 分極反転の理論と円電極法

図1は、最も一般的な電極を介した印加電界による分極反転の例である^{2,3)}。分極反転の周期が狭くなってくると微細なパターン化が困難になる。そのおもな理由のひとつは、電極端部の電界・電流の集中による影響である。図1に示すように「電極端部近傍に分極反転核が発生」し、その両端の核を中心に厚さ方向に細長い分極反転領域が広がり、ついで左右の方向に反転領域が広がる。したがって、幅が狭くなると反転領域は電極幅より広がってしまう場合が多い。形成された電極の厚さは、周期が狭くなるほど薄

くせざるを得ないことから、指状電極の抵抗は大きくなる。分極反転の際、結晶の抵抗率に比例したオーム性電流のほかに、瞬時に多量の分極反転電流が流れることから、この指状細線電極を用いると分極反転にむらが生じて均質な分極反転構造が得がたい。そこで、例えば電子ビーム描画などにより、レジストの微細な L&S (line and space) パターンを基板上に形成しておき、その上に全面的に厚膜の電極を形成すれば、均一に多量の電流を流すことができる⁴⁾。この方法を FCE (full cover electrode) 法と呼ぶことにしよう。図2に FCE 法と最近開発された円電極法の例⁵⁾を示す。電極と結晶基板が接触したところのみが電極パターンとなり、レジストが適当な厚さをもてば直下の電界は極弱くなりスペースが得られる^{4,6)}。この FCE 電極を含めて、図2(a)の L&S 電極では、周期が狭くなると電極両端部の電界が中央部に比べて大きくなることから、前述の反転核が両端に発生し、分極反転幅は電極幅より広がってしまう。この現象は、電流を時間で短縮制御しても生じる。これに対して、図2(b)の円電極では、断面円形状の中心部が結晶表面に接触するので、電界が印加されるのは点接触部のみである。この電界強度分布は、図3に示すように、結晶と円電極の中間のレジスト内部で最大となり、点接触部の電界強度は大きくはない。しかし、その大きさは円電極の半径が小さいほど大きくなる⁵⁾。この結

表1 微小分極反転 (ナノ・ドメイン工学) のおもな成果.

- バックスイッチ分極反転技術を用いた分極反転 LN
'01, M. M. Fejer, R. L. Byer, *Ferroelectrics*, **236**, 129-144.
幅 $2.6 \mu\text{m}$ → 現在 $\sim 360 \text{ nm}$
- 高電圧走査プローブ顕微鏡を用いた分極反転 LN
'01, A. C. Busacca, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4946-4948.
深さ \sim 数 μm / 基板厚さ $5 \sim 250 \mu\text{m}$
- 電子ビーム直接照射法を用いた分極反転 LN
'91, M. Yamada, *Elect. Lett.*, **27**, 828-829.
'03, C. Restoin, *Opt. Mater.*, **22**, 193-199.
幅 $1.6 \sim 6.6 \mu\text{m}$ / C-LN 厚さ $500 \mu\text{m}$
- LPE-LN 膜と電子ビーム直接描画による分極反転 LN
'04, J. Son *et al.*, *U-J. Phys.*, **49**, 382-384.
幅 180 nm , 周期 $1.1 \mu\text{m}$

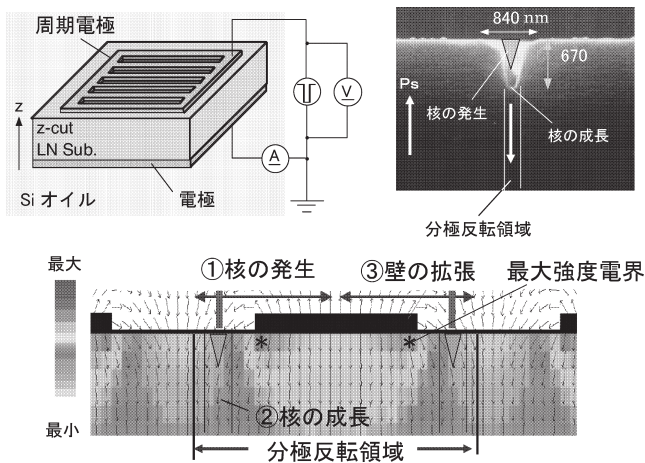


図1 一般的なリフトオフ法による矩形電極を用いた分極反転の例. 電極構成, 核発生の写真, 分極反転領域の形成過程と電界ベクトル分布の計算例.

果, 分極反転の核は円電極の中心のみで発生するので, 分極反転ドメインの成長は, 図 2 (b) のように中心付近の狭い範囲でおこり, 電流の印加時間の長さ按比例してドメインの幅が広がることになる⁵⁾. この方法によれば, 図 4 に示すように, 厚さ $500 \mu\text{m}$ の LN 結晶において, 周期 $2 \mu\text{m}$ の場合, 最小分極反転幅 200 nm 程度が得られている. また, 反転幅は図 4 (b) に示すように, 円電極と結晶表面の接触部にわずかな厚さのレジストを介すると制御が可能である. 例えば, 33 nm 残留では 201 nm 幅の分極反転ドメインが得られ, 19 nm では 746 nm が得られている. 深さについては, エッチング形状が明瞭ではないので誤差はあるが, 240 nm 幅では $146 \mu\text{m}$, それ以上の反転幅では $500 \mu\text{m}$ まで達していることがわかっている. なお, 点接触する形状として三角形が考えられるが, 強い電界が結晶外の部分に移動するのは針の頂角が 130° 以上の場合である⁵⁾.

なお, 図 1, 2 (a) の場合でも, 電極周期幅が広い場合 (結晶厚さ $500 \mu\text{m}$ では $20 \mu\text{m}$ 程度以上), 印加電界によ

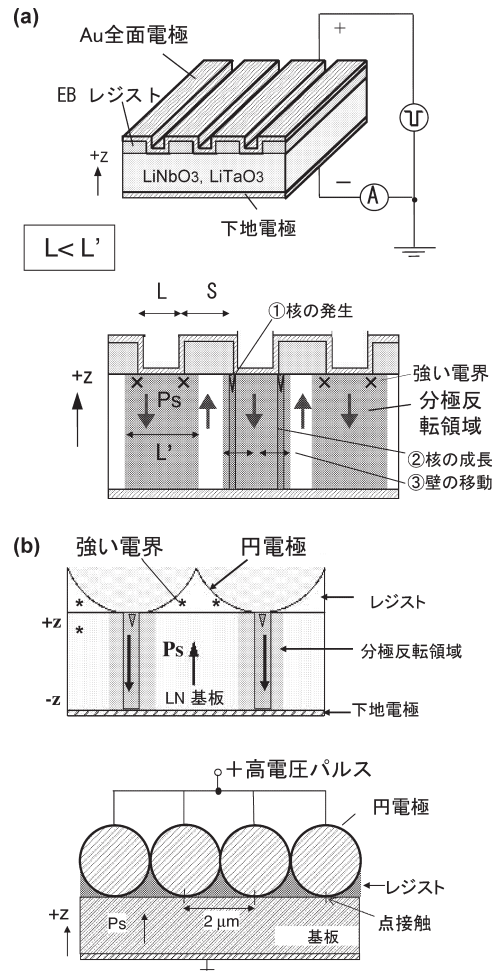


図2 全面電極 (FCE: full cover electrode) と円電極法による分極反転の例. (a) 矩形電極 FCE 法の例, (b) 円電極 FCE 法の例.

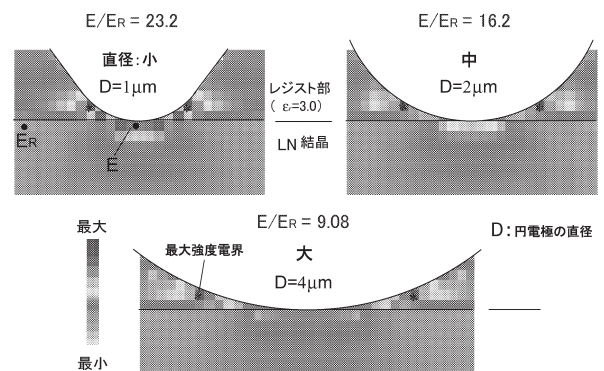


図3 円電極法における電界分布の計算例. 電極直径と最大電界の位置を示す. (巻頭カラー口絵参照)

る圧電効果により結晶中央部が凹状に変形して電界集中が中央部で生じる. この効果は, あらかじめ結晶の電極中央部を凹中に変形加工した場合と同様であり, 分極反転核が中央部から発生することから, 反転領域は電極幅より狭く

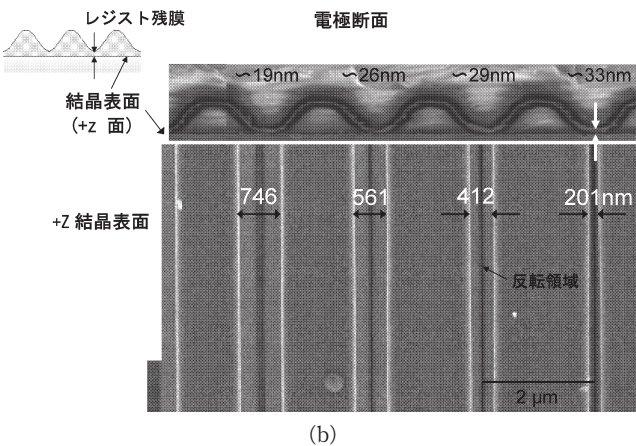
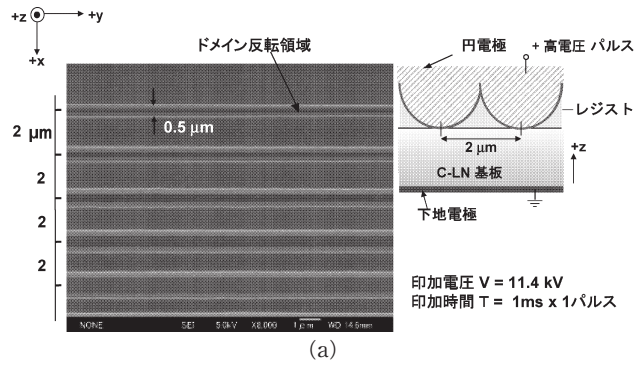


図4 円電極 FCE 法により作製した周期 $2\mu\text{m}$ の分極反転パターン。 (a) FE-SEM によるエッチングパターン観察の例, (b) 残留レジスト膜厚とドメイン反転幅の関係。

形成することができる。これらは円電極法と類似の現象・効果であると考えられる。

2. スケーリング則と分極反転形状

結晶の厚さが薄くなると、比例して分極反転電圧は低下し、反転ドメインはサイズが小さくなる。このスケーリング則がどこまで成り立つのかは検討中であるが、反電場の影響は磁性材料の反磁場に比べてかなり小さいようである。最近、北村らは、SLN 結晶 (定比組成 LN 結晶) を $5\mu\text{m}$ 程度の薄板状に研磨し、原子間力顕微鏡 (AFM) に導電性の針をつけて電圧印加をして分極反転実験を行っている⁶⁾。図5に実験結果を示す。反転閾値の印加電圧は -50V と報告されており、 $V_{\text{th}}=10\text{V}/\mu\text{m}$ ($10\text{kV}/\text{mm}$) であり、バルク結晶よりは高めの値であるがスケーリング則は成り立っている。反転形状の大小は印加時間に比例しているようで結晶の3回対称性を反映して六角形のドメインが得られている⁶⁾。図5のL&Sの例では、周期 $1\mu\text{m}$ で幅 500nm が描かれており、ドット形状も見事に得られている。なお、図中の白黒の明瞭な反転形状は、分極

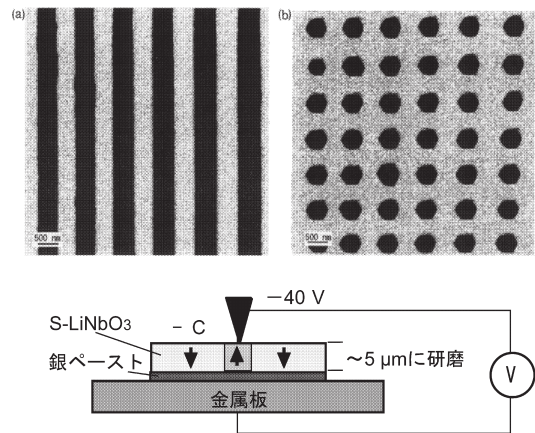


図5 薄片研磨 SLN 結晶と走査型フォース顕微鏡 (SFM) を用いて作製したドメイン反転パターンの例。像検出方法は圧電モードの差異を用いている。

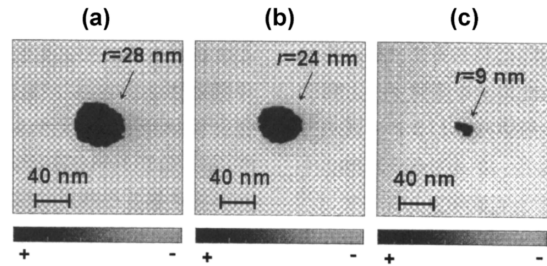
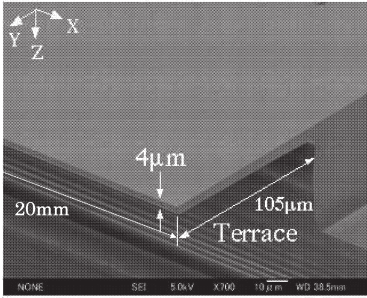


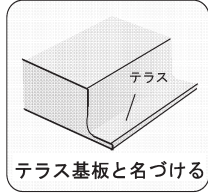
図6 極薄研磨 SLT 結晶と走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) を用いて作製した微小ドメイン反転パターンの例。印加電圧: 15V , 電圧印加時間: (a) 500ns , (b) 100ns , (c) 60ns 。像の検出は SNDM の位相モードを使用。

反転により圧電特性 (伸縮方向) が異なることを利用して得たものである⁷⁾。また、長らは、結晶の薄片研磨により厚さ 100nm の SLT 結晶 (定比組成 LT 結晶) 基板を作製し、走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) を駆使して $9\text{nm}\Phi$ の極微小ドメイン反転形状を得ている⁸⁾。図6は、電圧印加時間を変化させて得た反転ドットの SNDM 位相像を示す。この寸法になると、反電場の影響が出てくることが考えられる。最近、筆者らはダイサー加工により厚さ $4\mu\text{m}$ 程度のテラス状 LN 結晶薄板を作製し、AFM に導電性の針をつけて電圧印加による分極反転実験を行っている⁹⁾。図7にその例を示す。周期 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ の描画において、幅 200nm の分極反転領域が得られている。この手法では、反転閾値 $6\text{V}/\mu\text{m}$ ($6\text{kV}/\text{mm}$, SLN) でありパルクの値に近い。最小の分極反転サイズは、基板厚さ $4\mu\text{m}$ で均一に貫通した $50\text{nm}\Phi$ のドットが得られている。なお、電子ビーム照射による分極反転では $1.5\mu\text{m}\Phi$ /厚さ $500\mu\text{m}$ が得られており¹⁰⁾、スケーリング則を適用すれば $3\text{nm}\Phi/1\mu\text{m}$ が得られることが予想される。これらが実現すれば、 $1\text{Tb}/\text{cm}^2$ の密度をもつ巨大メモリーが得られ

(a)



C-LiNbO₃, C-LiTaO₃, S-LiNbO₃で試作。

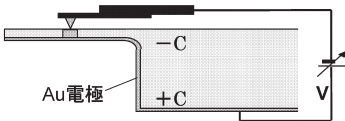


テラス基板と名づける

加工時間：30分程度

サイズ：厚さ 数μm
幅 100μm
長さ 20mm

(b)



印加電圧 ~ -40V

スキャン速度 10μm/s

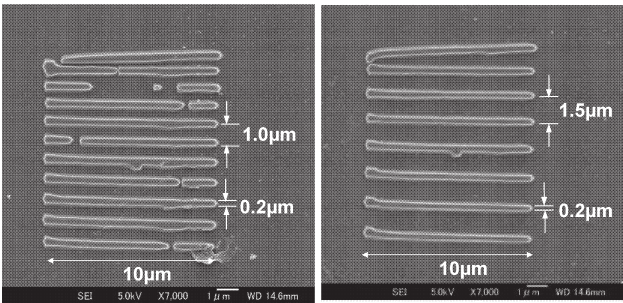


図7 ダイシングソーを用いて加工したテラス状結晶薄板とAFMによる微小周期分極反転の例。(a) テラス状基板の例、(b) 周期1.5μmと1μmのドメイン反転の例。厚さ400μmのSLNの反転電圧閾値は2.4kVである。

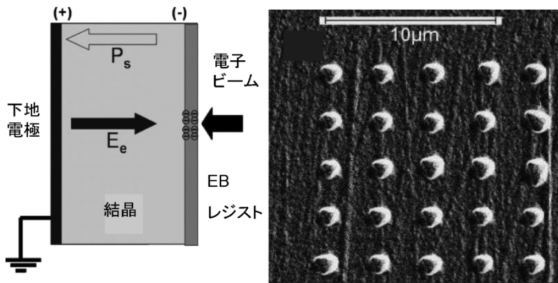


図8 電子ビーム描画法による1μmΦのドットアレイの作製例。厚さ25μmに研磨したSLT結晶の-Z面にEBレジストを500nm塗布してから加速電圧5kV、ドーズ量112μC/cm²の条件で描画している。

ることになり、12cmΦの円盤では、DVD(4.7GB)1600枚分が収容できることになる。アクセス方法や速度などの問題はありますが「人工宝石に電子のノミで刻印する永久メモリー」としての可能性があり、電磁場や温度の影響を全く受けないメモリーとしての魅力もある。今後の発展が期待される分野である。

紫外線照射によるLiNbO₃結晶の抵抗率変化

レーザ・オフ	レーザ波長	
	325nm	473nm
7.2X10 ¹⁴	2.5X10 ¹¹	2.3X10 ¹² (Ωcm)

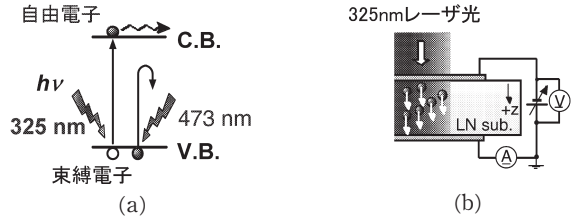


図9 紫外線照射によるCLN結晶の抵抗率変化の様子とバンドダイアグラムおよび電流増加の図。(a) バンドダイアグラム、(b) 光照射による電流増加の様子。

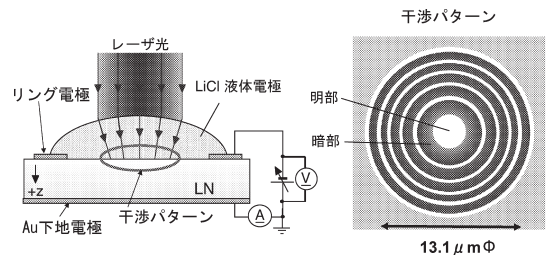


図10 325nm He-Cdレーザー照射による分極反転実験の構成例と発生する干渉縞パターン。CLN結晶の紫外線レーザー照射時の反転閾値電圧V_{th}=3.6kV、非照射時のV_{th}=10.7kVである。

3. 電子ビーム、光照射による微小分極反転

Sonらは、液相エピタキシャル(LPE: liquid phase epitaxial)法で作製したLiNbO₃のホモ・エピタキシャル膜と電子ビーム(EB)直接描画法を用いて、500μm²の面積内に、周期1.1μm、パターン幅180nmのパターンを形成している¹¹⁾。加速電圧V_a=20.5kV、ドーズ量D=450μC/cm²、周期性はよく保たれており深さ方向に均一であるが、Z表面は滑らかな直線ではない。最近、Liらは、結晶表面にEBレジストを塗布してから電子ビーム描画を行うと、比較的忠実に分極反転が得られることを報告している¹²⁾。図8に作製例を示す。SLT結晶基板を25μmに薄片研磨し、-Z面にEBレジスト(ZEP520)を500nm塗布してからV_a=5kV、D=112μC/cm²の条件で描画している。1μmΦのドットアレイ(図8参照)と1~3μmの直線が忠実に作製できている。そのほか、収束イオンビームを100μmの厚さに研磨したSLN基板に照射することにより、500nmΦのドット・アレイを作製している¹³⁾。一方、光ビームで描画する方法も提案されている^{10,14,15)}。最近の例では、結晶に325nmのレーザー光

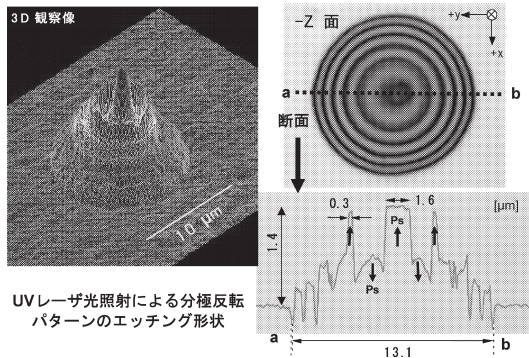


図11 レーザー照射分極反転試料の表面とその断面を走査した寸法の測定例および3D画像。分極反転ドメインの形状は、干渉縞パターンを反映している。

を照射した状態で3.6 kVを印加すると、レーザービームの干渉パターンを反映して、厚さ500 μmのLN結晶に対して最小線幅300 nmの分極反転形状が得られている¹⁵⁾。図9には紫外線照射によるLN結晶の抵抗率変化の様相を示す。325 nm He-Cd レーザー光照射により抵抗率は約3桁低減する。この条件下で電圧を印加すると分極反転閾値 $V_{th}=3.6$ kV で分極反転する（非照射時の3分の1に低減する）。図10に分極反転実験例を示す。リング状電極（内径5 mm）に接するように液体電極 LiCl を滴下すると、粘性が高いため安定な電極兼レンズとなる。レーザービームはレンズ作用により結晶界面で干渉を起こし、図10に示すように明瞭な干渉リングを発生する。明部では結晶の抵抗率が低下し、分極反転の閾値 V_{th} が暗部の約3分の1に低減することから（図9参照）、レーザービーム照射下で電圧を4 kV 印加すると、干渉パターンに基づく分極反転形状が得られる。図11に、そのエッチングパターンの顕微鏡写真と断面走査した寸法、およびレーザー走査型顕微鏡による3D画像の例を示す。干渉パターンの中心コアで1.6 μmΦ、リング部で300 nmのドメイン反転領域が得られている。なお、現在、電圧印加状態の下で、光ビームの走査により自在にパターンを描くことができない場合が多く、この原因を解明する必要がある。

本報告では、微小分極反転技術に注目し、これまでに報告された反転例と反転の理論の概要を報告した。紙数の関係で紹介できなかった内容が多いが、文献を参照された。

文 献

- 1) 例えば V. Ya. Shur, E. L. Romyantsev, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, D. V. Fursov, R. G. Batchko, L. A. Eyres, M. M. Fejer and R. L. Byer: "Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate," *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 143-145.
- 2) M. Yamada, N. Noda, M. Saitoh and K. Watanabe: "First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poles by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation," *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 435-437.
- 3) 宮澤信太郎, 栗村 直監修: 分極反転デバイスの基礎と応用 (オプトロニクス社, 2005) pp. 158-176.
- 4) S. Nagano, M. Konishi, T. Shiomi and M. Minaka: "Study on formation of small polarization domain inversion for high-efficiency quasi-phase-matched second-harmonic generation device," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 4334-4339.
- 5) M. Minakata, M. S. Islam, S. Nagano, S. Yoneyama, T. Sigiya and H. Awano: "Nanometer size periodic domain inversion in LiNbO₃ substrate using circular form full cover electrodes," *Solid-State Electron.*, **50** (2006) 848-852.
- 6) 北村健二, 寺部一弥, 長 康雄: "強誘電体ナノ・ドメイン・エンジニアリング", *機能材料*, **23** (2003) 46-54.
- 7) 皆方 誠: "強誘電体の分極反転構造観察", *応用物理*, **69** (2000) 565-566.
- 8) Y. Cho, K. Fujimoto, Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma, A. Onoe, K. Terabe and K. Kitamura: "Tbit/cm² ferroelectric data storage based on scanning nonlinear dielectric microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 4401-4403.
- 9) 栗野春之, 杉山達彦, 米山賢史, 皆方 誠: "LiNbO₃ テラス基板を用いた分極反転", 第67回応用物理学学会学術講演会 (2006) 30p-ZX-4.
- 10) 皆方 誠: "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—", *レーザー研究*, **32** (2004) 175-180.
- 11) J. Son, Y. Yuen, S. S. Orlov and L. Hesselink: "Sub-micron ferroelectric domain engineering in liquid phase epitaxy LiNbO₃ by direct-write e-beam techniques," *J. Cryst. Growth*, **281** (2005) 492-500.
- 12) X. Li, K. Terabe, H. Hatano and K. Kitamura: "Electron-beam domain writing in stoichiometric LiTaO₃ single crystal by utilizing resist layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L399-L402.
- 13) X. Li, K. Terabe, H. Hatano and K. Kitamura: "Nanodomain engineering in LiNbO₃ by focused ion beam," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) L1550-L1552.
- 14) M. Fujimura, T. Sohmura and T. Suhara: "Fabrication of domain-inverted gratings in MgO:LiNbO₃ by applying voltage under ultraviolet irradiation through photomask at room temperature," *Electron. Lett.*, **39** (2003) 719-721.
- 15) S. Yoneyama, S. Nagano and M. Minakata: "Formation of LiNbO₃ domain inversion by applying low voltage under 325 nm UV laser light irradiation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (3A) (2007) 1054-1056.

(2007年3月23日受理)