

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」  
平成 20 年度採択研究代表者

佐々木 高義

(独) 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・フェロー

無機ナノシートを用いた次世代エレクトロニクス用ナノ材料／製造プロセスの開発

## § 1. 研究実施の概要

本研究は無機ナノシートを室温液相プロセスにより精密に累積する新しいナノ製造技術を開発し、これを基盤として次世代電子・情報通信技術に役立つ新材料、技術の創出をねらいとするものである。21 年度は高い誘電性が期待されるペロブスカイト型酸化ニオブ系において層の厚みが八面体2個から6個の範囲で制御した一連のナノシート合成に成功した。その他希土類ドーパド酸化物シートなど数種類の新規ナノシートを創製した。また大型酸化チタンナノシートをラングミュア・プロジェクト法で基板の上に転写するプロセスを活用することで、極めて高い構造秩序性を有する多層薄膜のレイヤーバイレイヤー構築が可能であることを示した。さらにナノシート膜をシード層として用いることにより、ガラスやプラスチック基板上に酸化チタンや酸化亜鉛の高品位結晶薄膜を配向成長できることを実証した。得られた結晶薄膜はこれまでのデータを大きく上回る電気伝導性を示し、透明導電性膜として有望であることが確認された。

## § 2. 研究実施体制

(1)「ナノシート集積」グループ

① 研究分担グループ長:佐々木 高義((独)物質・材料研究機構 フェロー)

② 研究項目

- 機能ナノシートの探索・創製
- ナノシートのレイヤーバイレイヤー精密累積技術の開発
- 高誘電体ナノシート膜の創製
- 透明磁性ナノシート膜の創製
- ナノシートシード層技術の創出

(2)「機能性薄膜」グループ

① 研究分担グループ長:長谷川 哲也(東京大学 教授)

② 研究項目

- ナノシートをシード層とする機能性薄膜合成と物性評価
- ナノシートの電気特性評価

(3)「ナノ構造解析」グループ(信州大学)

① 研究分担グループ長:杉本 渉(信州大学 准教授)

② 研究項目

- ナノシートの構造および電子状態の解析
- 良導電性ナノシートの基礎的理解

### § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

本研究は無機ナノシートを精密累積する液相プロセス・ナノ構造構築技術の開発と、これを利用した新材料の創製、新技術の創出を目標としている。これを達成するための具体的アプローチとして、(1)新規ナノシートの探索・創製、(2)ナノシート高品位超薄膜・超格子膜の形成技術の開発、(3)高誘電体ナノ薄膜の合成、(4)透明磁性ナノ薄膜の合成、(5)ナノシートシード法による結晶薄膜成長技術の開発を重点検討項目として研究を推進している。

高誘電性が期待される新規酸化物ナノシートの創製を狙いとして、前年度合成条件を確立した層状ペロブスカイト系ニオブ酸化物  $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=4-6$ ) の剥離ナノシート化を検討した。合成した  $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=4-6$ ) を 5M  $\text{HNO}_3$  水溶液中で 72 時間攪拌することで、層間の  $\text{K}^+$  をほぼ完全に溶脱し、組成式  $\text{HCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  で示される水素イオン型サンプルを誘導した。このサンプルを水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中で振盪することにより、乳白色のコロイド溶液が得られた。このサンプルを Si 基板上に堆積後、AFM で観察したところ、2 次元シート状の物質が多数確認された(図1)。

n=4, 5, 6 由来のサンプルに対してその厚さは 2.7, 3.1, 3.6 nm となり、母相を構成する基本単位である単一層に相当するナノシートが生成していることが明らかになった。得られたナノ

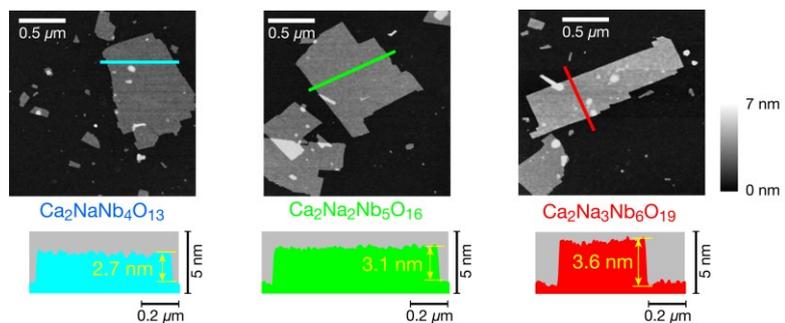


図1 合成したペロブスカイト型酸化ニオブナノシート (AFM 像)

シート(n=4)コロイド溶液をラングミュア・プロジェクト法にて基板上に転写を試みた結果、適切な表面圧のもとではナノシートが隙間、重なりがほとんどなく、稠密に配列したモノレイヤー膜を構築できることを確認した。この操作を反復することで多層化できることを確認できており、今後 n=5, 6 のナノシートについて同様の検討を行うとともに、得られる多層ナノシート膜のキャラクタリゼーション、誘電機能の評価を進める予定である。

前年度検討を開始した横サイズ  $20\sim 30\ \mu\text{m}$  の大型酸化チタンナノシートの LB 法による累積について、最適化した表面圧でのナノシートの基板上への転写を繰り返すことによって多層膜の構築を試みた。その結果モノレイヤー膜の転写ごとに Xe ランプ光を照射するなどの工夫を加えると、再現性のよい多層累積が可能であることを突き止めた<sup>5)</sup>。得られた多層膜は XRD, TEM により解析した結果、ビームエピタキシー法により得られる人工格子膜に匹敵する非常に高い積層秩序性を持っていることが分かった。この高品位膜は優れた誘電機能( $\epsilon = 120$ )、絶縁性( $J < 10^{-6}\ \text{A cm}^{-2}$  @ 1V)を発揮することが確認された。これは厚さ 10 nm 程度の極薄膜では最高レベルの性能である。

ITO 代替用透明電極材料など様々な応用が期待される ZnO 結晶膜をガラス、プラスチックなど汎用基板上に高配向性結晶薄膜として成長させることを目的に、表面を  $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$  ナノシートモノレイヤー膜で被覆した基板を用いて PLD 法により ZnO 膜の室温堆積を試みた。その結果、ガラス、プラスチックの基板直上から ZnO がエピタキシャル成長した高品位膜が形成できることが XRD, 断面 TEM などにより確認された<sup>14)</sup>。従来の薄膜では成長初期に低結晶性領域や非配向成分が混在するため、膜厚が 100 nm 以下で電気抵抗が増大する傾向があるが、本手法により製膜した ZnO 膜はこのような挙動が抑制され、大幅に性能が向上することが確認された(図2)。また同じく透明導電性薄膜として期待されているニオブをドープしたアナターゼ型酸化チタン( $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ; TNO)薄膜において、低抵抗を実現するために重要となる配向制御を目的としてナノシートシード法を適用した。 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート上に TNO を直接スパッタ製膜すると(004)配向成長することはすでに確認しており、本年

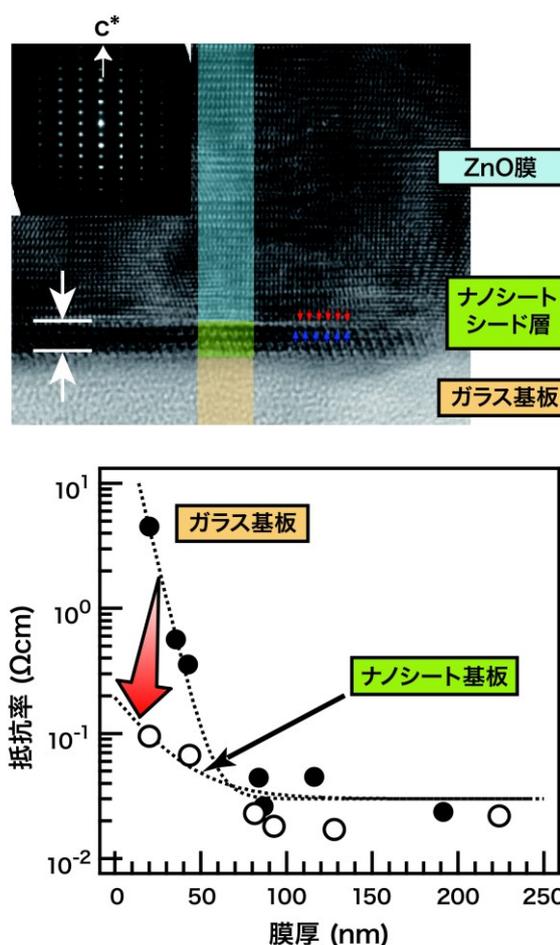


図2 ガラス基板上に形成した ZnO 薄膜の断面 TEM 像 (上)、電気抵抗率の膜厚依存性 (下)

度は、低抵抗を得るための成膜条件の検討を行った。ナノシートへのダメージを軽減するため、成長初期の投入電力を低く抑えることで、 $10^{-4}$  Ω cm 台の低い抵抗率を実現した。次に、同薄膜を水素雰囲気下でアニールすることにより、抵抗率  $4 \times 10^{-4}$  Ω cm を達成した。これは、多結晶膜としては、これまで報告されている中で最も低い値であり、エピタキシャル膜に迫るものである。続いて、ナノシートの分散度の違いによる影響について検討した。 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートを疎に分散させたガラス基板を用いて製膜した場合、特性の低下が見られるものの、ガラス露出部の面積が小さい領域では、アナターゼが結晶化している様子が確認できた。この結果は、ナノシートを結晶核として横方向にも結晶成長が起きていることを示唆しており、本手法の有効性をさらに高めることにつながる可能性を秘めた重要な知見である。

「ナノ構造解析」グループでは、高エネルギー加速器研究機構放射光施設にて放射光 in-plane X 線回折測定を行い、本チーム内で合成されたナノシートナノ薄膜の構造秩序性およびナノシート自体の二次元周期構造を調べた。まず、 $\bullet\text{-NaFeO}_2$  構造を有する  $\text{NaRuO}_2$  を出発物質として最近新たに合成した酸化ルテニウムナノシートを、共重合ポリマーとの自己組織化製膜法によってモノレイヤー膜化した。同薄膜試料の in-plane 回折パターンは二次元六方格子に帰属され、昨年度見出した二次元ブラベー格子の斜格子<sup>10)</sup>を有する系とは異なり、高い対称性・結晶性を有する導電性ナノシートであることがわかった。また層状酸化ニオブ  $\text{KLa}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$  の剥離から得られた酸化ニオブナノシートにおいても同様に解析を行ったところ、母相の2層ペロブスカイト構造を保持していることがわかり、剥離プロセス後も発光中心が内包された蛍光体ナノシートであることが示された<sup>3)</sup>。さらに、ナノシートシード層上に成長させた配向性結晶薄膜や酸化ニオブ、酸化ルテニウム系ナノシートの加熱相転移挙動を明らかにするなど、放射光による構造解析法を幅広く適用することでナノシートを応用する上で有用な知見を得た。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ● 論文詳細情報

1. M. Osada, T. Sasaki, “Exfoliated Oxide Nanosheets: New Solution to Nanoelectronics”, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2503-2511(2009.4) DOI:10.1039/b820160a
2. T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, “Structural Study of Photoinduced Hydrophilicity of Titania Nanosheets Film”, *Materials Science and Engineering B*, 161, 12-15(2009.4) DOI:10.1016/j.mseb.2008.11.010
3. T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Kurashima, T. Sasaki, “Enhancement of Host Excitation-Mediated Photo luminescence and Preferential Quenching of Direct Photoactivator Excitation-Mediated Photo luminescence by Exfoliation of Layered  $\text{KLa}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$  into  $\text{La}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$  Nanosheets”, *Journal of Physical Chemistry C*, 113,

- 8735-8742(2009.4) DOI:10.1021/jp900748e
4. L. Hu, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, "Oriented Monolayer Film of  $Gd_2O_3 \cdot 0.05Eu$  Crystallites: Quasi-Topotactic Transformation of the Hydroxide Film and Drastic Enhancement of Photoluminescence Properties", *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 3846-3849(2009.4) DOI:10.1002/anie.200806206
  5. K. Akatsuka, M. Haga, Y. Ebina, M. Osada, K. Fukuda, T. Sasaki, "Construction of Highly Ordered Lamellar Nanostructures through Langmuir-Blodgett Deposition of Molecularly Thin Titania Nanosheets Tens of Micrometers Wide and Their Excellent Dielectric Properties", *ACS Nano*, 3, 1097-1106(2009.5) DOI:10.1021/nn900104u
  6. F. Geng, Y. Matsushita, R. Ma, H. Xin, M. Tanaka, N. Iyi, T. Sasaki, "Synthesis and Properties of Well-Crystallized Layered Rare-Earth Hydroxide Nitrates from Homogeneous Precipitation", *Inorganic Chemistry*, 48, 6724-6730(2009.7) DOI:10.1021/ic900669p
  7. K. Takada, M. Onoda, Y.-N. Choi, D. N. Argyriou, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, " $2 \times 2$  Superstructure in Sodium Cobalt Oxide Superconductors", *Chemistry of Materials*, 21, 3693-3700(2009.8) DOI:10.1021/cm8031237
  8. S. Yanagida, A. Nakajima, T. Sasaki, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, "Preparation and Photocatalytic Activity of Keggin-ion Tungstate and  $TiO_2$  Hybrid Layer-by-Layer Film Composites", *Applied Catalysis A: General*, 366, 148-153(2009.8) DOI:10.1016/j.apcata.2009.06.046
  9. N. Iyi, F. Geng, T. Sasaki, "Effect of KBr on the FTIR Spectra of  $NO_3^-$ LDHs (Layered Double Hydroxides)", *Chemistry Letters*, 38, 808-809(2009.8) DOI:10.1246/cl.2009.808.
  10. K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, Y. Takasu, "Swelling, Intercalation, and Exfoliation Behavior of Layered Ruthenate Derived from Layered Potassium Ruthenate", *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2997-3002 (2009.8). DOI:10.1016/j.jssc.2009.08.012
  11. X. Dong, M. Osada, H. Ueda, Y. Ebina, Y. Kotani, K. Ono, S. Ueda, K. Kobayashi, K. Takada, T. Sasaki, "Synthesis of Mn-Substituted Titania Nanosheets and Ferromagnetic Thin Films with Controlled Doping", *Chemistry of Materials*, 21, 4366-4373(2009.10) DOI:10.1021/cm900210m
  12. K. Kumagai, T. Sekiguchi, K. Fukuda, T. Sasaki, "Secondary Electron Imaging of Monolayer Titania Nanosheets", *Applied Physics Express*, 2, 105504(1-3)(2009.10) DOI:10.1143/APEX.2.10554
  13. M. Onoda, Y. Ebina, T. Sasaki, "Simulation of Powder Diffraction Pattern of the Randomly Restacked  $Ca_2Nb_3O_{10}$  Nanosheets", *Journal of Applied Crystallography*, 42, 1062-1067(2009.10) DOI:10.1107/S002188980903739X
  14. T. Shibata, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, M. Osada, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, "Well-Controlled Crystal Growth of Zinc Oxide Films on Plastics at Room Temperature Using

- Two-Dimensional Nanosheet Seed Layer”, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19096–19101(2009.10) DOI:10.1021/jp9074288
15. B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, R. Ma, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Furakubo, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Sasaki, “Solution-Based Fabrication of Perovskite Nanosheet Films and Their Dielectric Properties”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 48, 09KA15(1-5)(2009.10) DOI:10.1143/JJAP.48.09KA15
16. J. Liang, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis, Anion Exchange, and Exfoliation of Co-Ni Layered Double Hydroxides: A Route to Positively Charged Co-Ni Hydroxide Nanosheets with Tunable Composition”, *Chemistry of Materials*, 22, 371–378(2010.1) DOI:10.1021/cm902787u
17. L. Hu, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, “Exfoliation of Layered Europium Hydroxide into Unilamellar Nanosheets”, *Chemistry-An Asian Journal*, 5, 248–251(2010.3) DOI:10.1002/asia.200900475
18. J. Huang, R. Ma, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Takada, T. Sasaki, “Layer-by-Layer Assembly of TaO<sub>3</sub> Nanosheet/Polycation Composite Nanostructures: Multilayer Film, Hollow Sphere, and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution”, *Chemistry Materials*, in press DOI:10.1021/cm903733s

#### (4-2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 8件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 8件)