

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術  
の創成」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 平成20年10月～平成26年03月

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ニクス研究拠点  
フェロー)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では前駆体としての層状化合物を単層剥離することにより電子的、磁氣的、光学的機能に優れた酸化物ならびに水酸化物ナノシートを合成するとともに、これらをレイヤーバイレイヤー累積・複合化する技術を開発して、ナノレベルで精密に制御されたナノ構造を構築し、次世代エレクトロニクス、IT 技術に役立つ新材料、新技術の創出を目指して研究を実施した。

第一の重点研究項目であるナノシートの創製に関しては、ナノシート集積グループとナノ構造解析グループで共同して取り組み、20 種類超の新規ナノシートの合成を達成した。酸化物系では目的機能を念頭に置いて、遷移金属ならびに希土類元素をベースとする層状化合物を組成、構造をチューニングして合成し、これを酸処理により層間イオンを水素イオンに置換した後、4 級アルキルアンモニウムイオンを作用させるというプロセスにより、一連のホモログス系列層状ペロブスカイト型ナノシート、磁性元素 ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) が様々にドーブされた強磁性 Ti 系酸化物ナノシートなど、多様な組成、構造、機能を持つナノシートを合成した。また基礎的視点から剥離プロセスの詳細な解明に取り組み、100 倍にも達する伸縮を伴う驚異的な水和膨潤現象を発見するとともに、得られた知見を踏まえて 10  $\mu\text{m}$  超の高品質・大型ナノシートサンプルの合成法を確立した。一方ブルサイト型遷移金属 ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) 水酸化物のトポ化学的酸化など独自の新規合成法を編み出し、全て遷移金属で構成される層状複水酸化物板状結晶やナノコーンを初めて合成し、これらを単層剥離して、多彩な水酸化物ナノシートを誘導した。さらには希土類塩の均一沈殿により新規層状水酸化物の合成に成功し、そのナノシート化にも成功した。

次に得られたナノシートが液媒体中に分散したコロイドとして得られることに着目し、液相プロセスによりナノシートを基板上に精密に累積する技術を開発した。酸化物ナノシートが剥離剤である 4 級アルキルアンモニウムイオンの両親媒性効果により、気液界面に浮遊してくるのを見だし、ラングミュア・プロジェクト (LB) 法を活用して基板上に稠密配列・転写できることを明らかにした。この LB 転写を反復することにより、ナノシートの厚み単位 (1~2 nm) で制御された多層膜、超格子構造を構築することが可能となった。さらにナノシートゾルの乾燥過程を制御したディップまたはスピコートにより短時間で簡便にナノシートの稠密配列膜を形成する新技術を開発し、ナノシート技術の工業展開に役立つと考えられる道を拓いた。ナノシート累積技術の開発は主にナノシート集積グループが担当した。その他電気泳動法による高速累積の検討をナノ構造解析グループが行った。

以上により得られた新規ナノシートおよびその集積化技術を基盤として、様々な機能・応用開発を行った。まず LB 法で構築したペロブスカイト型 Nb 系酸化物ナノシート ( $\text{Ca}_2\text{NaN}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ;  $n = 3-6$ ) の多層膜 (厚さ: 5~30 nm) が、 $n = 3$  で比誘電率 210 を与え、 $n$  の値とともに増大して  $n = 6$  では 450 前後と極めて高い誘電性を示すこと、またリーク電流密度も  $10^{-7}\text{A cm}^{-2}$  以下 (印加電圧: 1 V) と優れた絶縁性を示すことが分かった。他方、一連の Ti/Nb 酸化物ナノシートにおいては、化学組成と構造の精密制御により誘電分極特性の自在な制御を実現し、 $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$  ナノシートでは膜厚 5~10 nm の薄膜で比誘電率 320 と  $10^{-7}\text{A cm}^{-2}$  の高い絶縁特性を達成した。以上の成果はこれら酸化物ナノシート膜はその開発が急務となっているナノレベルの薄さでも働く high- $k$  膜として極めて有望であり、ナノエレクトロニクスへの応用展開が大いに期待できることを示している。さらにこれらの酸化物ナノシートは優れた熱安定性、周波数特性、温度安定性、高い耐圧性など、デバイス化を行う上で有利に働く特徴を兼ね備えていることも明らかになった。一方、磁性元素をドーブした Ti 系酸化物ナノシート膜は紫外~短波長可視光に高い応答性を有する透明磁性膜として機能することを明らかにした。特に新規合成した共置換型ナノシート  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_{2^{0.4}}$  は、 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の 2 種類の磁性元素間での電荷移動によって磁気光学効果が大きく増強され、 $10^5 \text{ deg cm}^{-1}$  を超える巨大な回転角を示すことが分かった。さらには稠密配列させたナノシートをシード層に用いるという独自のアイデアにより、ガラス、プラスチック基板上で機能性結晶薄膜の高品位・配向成長が可能であることを実証した。具体的には、目的の配向に適した 2 次元格子を持ったナノシ

ートを選択することにより、(Sr,Ba)TiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO の代表的な機能性酸化物結晶の配向成長・制御を達成し、優れた機能性を発揮する薄膜として機能することを明らかにした。これらの機能性ナノ構造材料の創製ならびにナノシートシード双方の開発に関する研究においてはナノシート集積グループが主体的に研究を行い、あわせてナノシート界面解析グループが得られた結晶薄膜の配向度、微細構造の評価に関して大きな寄与を果たした。さらに機能性薄膜グループは本技術の応用として、Nbドープ TiO<sub>2</sub> 配向膜を成長させ、ITO に迫る優れた透明導電膜として機能することを示した。本技術によりガラス基板上に製膜が可能となったため、実用化への大きなハードルをクリアできた。

以上の通り、ナノシートという本チームオリジナルの 2 次元ナノ物質と、これをナノレベルで高度に制御して集積化することを可能とする新規ナノ製造技術を開発することにより、現行技術で大きな困難、隘路となっている技術課題に解決の糸口を与える新材料、新技術の創出につながった。これらは次世代エレクトロニクス、IT 技術の発展に貢献するものと期待される。

## (2) 顕著な成果

### < 優れた基礎研究としての成果 >

1. 層状結晶の巨大水和膨潤現象の発見: Geng, Sasaki et al., Nature Commun., 4, 1632 (2013).

概要: 層状チタン酸化物の板状結晶にアミノアルコール水溶液を作用させると、厚み方向が約 100 倍の長さまでに 1~2 秒で伸びてひものような形状に変化することを見いだした。様々な解析によりこの驚異的な現象は、約 3000 枚が積み重なった層と層の間に均一に大量の水が侵入するためであることが明らかになった。この新現象は、剥離ナノシート化の初期状態である水和膨潤に関する理解を深め、ナノシートのより制御された高品位合成などにつながると期待される。本成果は各種ジャーナル、メディアソースからリリースされるなど、高い関心を集めている。

2. 遷移金属水酸化物ナノシートの創製: Ma, Sasaki et al., Angew. Chem. Int. Ed, 49, 8253 (2010). Chem. Asian J., 5, 248 (2010). J. Am. Chem. Soc., 133, 613 (2011).

概要: 独自に開発したトポ化学法や均一沈殿法を駆使して、遷移金属または希土類元素からなる板状やコーン形状を有する新規層状水酸化物結晶の合成を達成した。さらにこれらをホルムアミド中で振盪することにより、単層剥離しナノシート化した。これらの水酸化物は活性なレドックス性や蛍光特性等、様々な機能性に富む新規ナノ物質群として注目を集めている。

3. 異種酸化物ナノシートのヘテロ累積による強誘電特性の発現: Li, Sasaki et al., ACS Nano, 4, 6673 (2010).

概要: 厚みの異なる 2 種類のペロブスカイト型 Nb 酸化物ナノシートを LB 法により交互に累積した超格子膜を構築したところ、それぞれの成分は常誘電性であるにもかかわらず、強誘電性を発現することを見いだした。この結果は、複数のナノシートをナノレベルで制御して人工集積することにより、ナノシート間の協奏的相互作用が誘起され、新規高次機能が発現することを実証したデータであり、ナノシートを用いた機能開拓の新フロンティアとして注目される。

### < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 酸化物ナノシートのレイヤーバイレイヤー精密累積の達成: Akatsuka, Sasaki et al., ACS Nano, 3, 1097 (2009).

概要: LB 転写をベースとする溶液プロセスにより、酸化物ナノシートを稠密配列、レイヤーバイレイヤー累積して多層膜を構築する技術を確立した。ビームエピタキシー法などを駆使した人工格子構築技術に匹敵するレベルの精細なナノ構造制御を、簡便、安価、低環境負荷のプロセスにより達成した点に意義があり、新しいナノ製造技術としての活用が期待される。

2. 10 nm 前後の極薄領域でも機能する High-*k* ナノ薄膜の開発: Osada, Sasaki et al.,

ACS Nano, 4, 5225 (2010).

概要: ペロブスカイト型 Nb 酸化物ナノシートを LB 法で精密累積した多層ナノ薄膜で世界最高レベルの高い比誘電率 ( $\epsilon_r = 210 - 240$ ) と低いリーク電流特性 ( $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$  以下) を有する高機能誘電体素子の開発に成功した。本技術は、今後さらなる微細化、高性能化が求められているコンデンサや次世代電子デバイスの開発につながる画期的な成果として、大手電子メーカーとの共同研究が進んでいる。

3. 機能性結晶薄膜の汎用基板上での配向成長技術の確立: Shibata, Sasaki et al., J. Phys. Chem. C, 113, 19096 (2009). Cryst. Growth Des. 10, 3787 (2010).

概要: ガラス、プラスチックなどの基板上にナノシートを隙間なく堆積させ、ナノシートの 2 次元格子をシードとして  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  などの機能性結晶薄膜を高品位・配向成長させる技術を開発した。これにより優れた透明導電性や誘電性などが発揮されることを実証した。本技術は安価な汎用基板上で各種機能性結晶薄膜の簡便な配向成長を可能にする手法として、実用的価値の高い技術と位置づけられる。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

我々は本研究開始以前より、層状化合物を層 1 枚にまでバラバラに剥離するというユニークなプロセスにより様々な無機ナノシートを合成するとともに、その物性解明、機能開発などについて研究を進めていた。その中で、ナノシートが分子レベルの薄さの究極の 2 次元結晶であり、液媒体中に単分散したコロイドであること、柔軟性に富み無機ソフトマテリアルとも呼べることなど、既存材料にはないユニークな特徴を持つことを明らかにしていた。そこで本研究ではこれらの特徴に着目して、ナノシートをビルディングブロックとして用いた新しいナノ製造技術を確立し、エレクトロニクス、IT 分野に貢献が期待される新材料、技術の開発を目指す研究を立案した。目標を達成するための具体的アプローチとして①新規ナノシートの合成、②ナノシート精密累積技術の開発、③機能性ナノ構造材料の創製、④ナノシートシード法の開発と応用を重点研究項目に設定した。これら個々の項目での具体的目標は次の通りとした。①では③、④での利用をにらんで、電子的、磁氣的、光学的機能に優れ、また様々な 2 次元格子を持ったナノシートを創製し、ナノシートライブラリーを充実することを目標とした。さらに③、④での高機能化を達成するためには、より大型のナノシートを用いる必要があると予想されたため、横サイズ  $10 \mu\text{m}$  以上のナノシートを合成するプロセスを確立することも重要な目標とした。次に②においては「2 次元機能ブロック」としてのナノシートを室温・液相プロセスによりレイヤーバイレイヤー精密累積することにより、原子レベルでの平滑性ならびに構造秩序、 $1 \text{ nm}$  単位での膜厚や膜内部構造の制御といった、真空蒸着技術に匹敵するナノ構造制御能力を持った新しいナノ製造技術を確立することを目標とした。あわせて真空プロセスでは困難な多様な物質(有機～無機～金属)との接合・複合化を可能とすることも重要な目標とした。次に③では 1)  $10 \text{ nm}$  前後の薄さでも優れた誘電・絶縁性(比誘電率  $>200$ , リーク電流密度  $<10^{-7} \text{ A cm}^{-2}(@ 1\text{V})$ )を発揮する高誘電性ナノシート膜、2) 紫外光～短波長可視光に応答して動作し、 $>10^4 \text{ deg cm}^{-1}$  の磁気光学性能指数を持つ透明磁性ナノ薄膜を開発することを目標とした。④ではガラス、プラスチックなどの汎用基板上に各種機能性結晶薄膜の配向成長を実現できる新技術の開発を目標とした。具体的な結晶薄膜として、透明導電体 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ )、誘電体、強誘電体 ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) を対象として、高品位・配向成長の実現と機能開発を狙いとしました。

研究の進め方としては、プロジェクト前半期に①および②について集中的に研究を実施し、その成果を踏まえて、3 年目以降の後半期に③、④の機能開発、応用展開を重点的に検討するという流れで、研究を推進した。

## (2)新たに追加・修正など変更した研究構想

### ① 中間評価で受けた指摘や助言、それを踏まえて対応した結果について

中間評価においては研究の方向性、進捗度、成果について、総じて高い評価をいただいたと認識している。基礎研究と応用研究を有効に結びつけているとの評価に意を強くして、基礎、応用の両面へのバランスにさらに留意して研究を進めた。そのような中で、基礎研究面に関しては、高品位ナノシート製造のキーとなる層状化合物の水和膨潤反応について深く掘り下げ、これまでに知られていなかった 100 倍にもおよぶ驚異的な膨潤現象を見だし、剥離プロセスの高度な制御、高品位なシートの合成に道を拓いた。またナノシート膜の実用化展開を図る上で避けて通れない簡便、安価、高速製膜法の開発に関しては、これまでに蓄積したナノシートの液相中での振舞いに関する基礎的知見をもとにナノシートを稠密配列させる新プロセスを開発した。この事例は基礎研究結果が工業的応用を期待できる技術開発に結びついた好例であると考えている。

中間評価でいただいた助言、すなわち『「望まれる機能を設定し、それからナノシートの新しい組み合わせを提案する」など従来と逆の材料設計法も考えると興味深いのではないか。例えば、これまでの誘電体や磁性体などのパッシブな素子開発から層状構造を活かした熱電素子などアクティブな素子の研究を試み、本研究の終了時には次の研究に結び付くような新しい応用分野を見出しされることを要望する。』に関しては、我々自身も以前よりこのような研究展開が、ナノシート研究をさらに発展させていく上で、重要課題であると捉えていたこともあり、様々な観点からその方向性を探った。具体的なアプローチとしては、これまでの一種類のナノシートを用いてナノ構造構築を行って機能発現を狙うのではなく、複数のナノシートさらには異種の機能性物質とヘテロ集積し、高次機能さらには交差機能の発現の可能性について検討を加速させた。その中で2種類のペロブスカイト型酸化ニオブナノシートの超格子累積による強誘電性の発現、磁性元素ドーパ酸化チタンナノシートと金プラズモン粒子の接合による磁気光学効果の数十倍にも及ぶ増強現象を発見し、この研究戦略の有効性を実証した。これらは超高性能のメモリや FET、超高感度バイオセンサーなどアクティブ素子につながる素地を有しており、今後のナノシート研究展開の重要な土台になりうると考えている。

### ② 上記②以外で生まれた新たな展開について

第一の研究項目として実施した無機ナノシートのラインアップを充実させる努力の中で、トポ化学法などの新しい合成法の開発もあり、遷移金属や希土類元素からなる水酸化物ナノシート、ナノコーンなど多彩な水酸化物ナノ物質の合成に成功した。これらはいずれもこれまで合成が達成されていなかった新規物質であり、様々な新機能展開が期待される。最新の検討により、特にレドックス性に優れており、大きな容量、優れたサイクル特性を持ったスーパーキャパシターの開発につながる可能性を秘めていることが分かった。

一方、粘土シートを包含したヒドロゲルが、その高い含水率、柔軟性、透明性などから新しいソフトマテリアル、環境に優しいプラスチック代替材として注目を集めているが、粘土シートの代わりに酸化チタンナノシートやペロブスカイト型酸化物ナノシートを用いると同等のヒドロゲルが得られることが分かった (Nature Commun.誌に発表(2013)。)。これらのナノシートは光触媒能を有しているため、従来のヒドロゲルと異なり重合開始剤を必要とせず、光照射によりゲル化でき、簡便、安価、クリーンに製造できるとともに、ナノシートの機能性を利用したゲルの高付加価値化も可能であるため、今後多方面への展開が期待できると考えている。

### § 3 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「ナノシート集積」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
佐々木 高義	物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点	フェロー	H20.10～
長田 実	同上	MANA 准主任研究者	H20.10～
海老名 保男	同上	MANA 研究者	H20.10～
馬 仁志	同上	MANA 研究者	H20.10～
小澤 忠司	同上	MANA 研究者	H20.10～
坂井 伸行	同上	MANA 研究者	H25.04～
高田 和典	同上	ユニット長	H20.10～
大西 剛	同上	MANA 研究者	H20.10～
耿 鳳霞	同上	NIMS ポスドク研究員	H22.08～
李 宝文	同上	NIMS ポスドク研究員	H22.08～H25.07
王 成祥	同上	NIMS ポスドク研究員	H25.04～
WU Jinghua	同上	NIMS ポスドク研究員	H25.04～
小野田みつ子	同上	研究業務員	H21.04～
貫井 昭彦	同上	研究業務員	H24.04～
CAI Xingke	同上	大学院生 D2	H25.04～
董 磊	同上	大学院生 M2	H23.11～
青山 泰宏	同上	大学院生 M1	H24.04～
星出 龍理	同上	学部生 B4	H25.04～
JUNG Chulho	同上	NIMS ポスドク研究員	H23.09～H25.03
松葉 和昭	同上	大学院生 M2	H23.04～H25.03
福江 明日華	同上	大学院生 M2	H23.04～H25.03
Tosapol Maluangnont	同上	NIMS ポスドク研究員	H24.01～H25.02
梁 建波	同上	研究業務員	H21.09～H24.08
赤塚 公章	同上	NIMS ポスドク研究員	H20.10～H24.04
柴田 竜雄	同上	ICYS・MANA 研究員	H20.10～H23.11
福田 勝利	同上	NIMS ポスドク研究員	H23.04～H23.09
猿渡 和子	同上	NIMS ポスドク研究員	H22.04～H23.03
高野 光	同上	大学院生 M2	H22.04～H24.03
賈 宝平	同上	NIMS ポスドク研究員	H20.10～H22.10
張 海濤	同上	NIMS ポスドク研究員	H21.02～H23.01
黄 建花	同上	客員研究員	H20.10～H21.05
耿 鳳霞	同上	大学院生 D3	H20.10～H21.07
李 宝平	同上	大学院生 D3	H20.10～H22.07
胡 林峰	同上	大学院生 D3	H20.10～H22.07
池田 達哉	同上	大学院生 M2	H21.04～H23.03

研究項目

- ・機能性ナノシートの探索・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「機能性結晶薄膜」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
長谷川 哲也	東京大学大学院理学系研究科	教授	H20.10～
島田 敏宏	同上	准教授	H20.10～H22.03
福村 知昭	同上	准教授	H24.4～
廣瀬 靖	同上	助教	H20.10～
近松 彰	同上	助教	H20.10～
能川 玄之	同上	大学院生 D3	H20.10～H22.03
畑林 邦忠	同上	大学院生 D3	H20.10～H22.03
大伴 真名歩	同上	大学院生 D3	H20.10～H23.03
池宮 桂	同上	大学院生 D3	H20.10～H23.03
柳瀬 隆	同上	大学院生 D3	H21.04～H24.03
ホアン フン ゴ克蘭	同上	大学院生 D3	H21.04～H24.03
松山 敏也	同上	大学院生 M2	H21.04～H23.03
平 健治	同上	大学院生 M2	H21.04～H23.03
浮田 昂	同上	大学院生 M2	H22.04～H23.03
毛利 聖	同上	大学院生 M2	H22.04～H23.03
岡 大地	同上	大学院生 D2	H22.04～
川嶋 辰典	同上	大学院生 M2	H22.04～H24.03
酒寄 忠信	同上	大学院生 M2	H22.04～H24.09
重松 圭	同上	大学院生 D2	H22.04～
沈 希	同上	大学院生 M2	H23.04～H25.03
相澤 和樹	同上	大学院生 M2	H23.04～H25.03
片山 司	同上	大学院生 D1	H23.04～H25.03
島本 憲太	同上	大学院生 M2	H23.04～H25.03
朴 瑛玉	同上	大学院生 D3	H23.04～
韋 嶸	同上	大学院生 D1	H23.04～H25.03
Thantip S. Krasienapibal	同上	大学院生 D1	H23.04～H25.03
野口 卓也	同上	大学院生 D3	H23.09～H24.03
小川 大輔	同上	大学院生 D3	H23.09～
栗田 佳織	同上	大学院生 M2	H23.09～
高木 亮介	同上	大学院生 M2	H23.09～
渡部 愛理	同上	大学院生 D3	H24.04～

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

「ナノ構造解析」グループ

氏名	所属	役職	参加時期
杉本 渉	信州大学繊維学部化学・材料系	准教授	H20.10～
福田 勝利	信州大学繊維学部ナノ高機能フアイバーイノベーション連携センター	特任教授	H20.10～H23.03
佐藤 純	信州大学大学院総合工学系研究科	大学院生 D3	H21.4～H23.03
加藤 久登	信州大学大学院工学系研究科	大学院生 M2	H20.10～H23.03
清水 薫	信州大学繊維学部	技術補佐員	H21.04～H23.03
生田 翔士	信州大学大学院工学系研究科	大学院生 M2	H23.04～H25.03
三井 敬弘	信州大学大学院工学系研究科	大学院生 M2	H23.04～H25.03
塩原 菜摘	信州大学大学院工学系研究科	大学院生 M1	H25.04～

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
- ・新規ナノシートの探索

③ 「ナノシート界面解析」グループ

氏名	所属	役職	参加時期
小暮 敏博	東京大学大学院理学系研究科	准教授	H22.04～

研究項目

- ・電子線後方散乱回析を用いた機能性薄膜の局所結晶構造と結晶方位の解析
- ・透過電子顕微鏡によるナノシートと機能性薄膜の界面原子構造等の観察

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本研究に関連して様々な研究協力、ネットワークが広がった。国内ではナノシートシード層技術を用いた **ZnO** 結晶膜の配向成長に関して密な共同研究を推進し、透明導電膜応用に向けて重要な知見を得た。また東京大学相田グループ、理化学研究所石田グループと、酸化物ナノシートをフィラーに用いたヒドロゲルの開発に関して共同研究を進めた(一部は最近 *Nature Commun.* 4, 3029 (2013)に発表。その他多くの未発表成果を得ている)。この共同研究によってこれまで比較的手薄であった有機物との複合化による材料開発、機能開拓が進みつつあり、今後のナノシート研究展開の方向性として大いに期待できる。さらに産業界とも高誘電体ナノ薄膜、透明磁性ナノ薄膜、ナノシートシード層技術に関して、多くの民間企業との連携関係が構築された。NIMS の連携プログラム(資金提供型共同研究、業務実施)などを通じて正式に契約を締結して、進めた案件だけでも、10 社以上にのぼり、ナノシート技術の実応用に向けて様々な視点から検討が進んでいる。

一方海外に関しても多くの連携を進めているが、特筆すべき活動としては米国 Columbia 大学 Hone グループとの **high-k** 酸化物ナノシートを用いた **FET** デバイス開発に関する共同研究である。Hone グループはグラフェンや **MoS<sub>2</sub>** ナノシートを用いたデバイス作製と機能評価に関して世界トップレベルのグループの一つであり、我々の酸化物ナノシートを組み合わせることで、極めて興味深い機能、性能が達成できることが明らかになってきており、今後のさらなる展開に期待している。

## § 4 研究実施内容及び成果

### 4.1 無機ナノシートの精密累積による新規ナノ材料の創製 (ナノシート集積グループ: (独)物質・材料研究機構)

#### (1) 研究実施内容及び成果

本課題では層状ホスト化合物を単層剥離して得られる無機ナノシートを室温液相プロセスにより精密に集積・組織化する新規ナノ製造技術を開発し、これを活用して次世代電子・情報通信技術に役立つ新材料・技術の創出を狙いとして、研究を実施した。研究目標達成に向けた具体的な研究アプローチとして、(1)新規ナノシートの創製、(2)ナノシート高品位ナノ薄膜・超格子膜の形成技術の開発、(3)機能性ナノ構造材料(高誘電体ナノ薄膜、透明磁性ナノ薄膜)の創製、(4)ナノシート膜をシードとする結晶薄膜成長技術の創出を重点項目に設定して研究を推進した。以下に研究項目毎について、実施方法・実施内容・成果、その位置づけと類似研究との比較について記述する。

#### (1) 新規ナノシートの創製

表1は本研究において合成し、上記の重点研究項目(3)、(4)の検討の中で活用した酸化物ならびに水酸化物ナノシートをまとめたものである。本研究開始時において我々のチームでは、酸化チタン系ナノシート、一部のペロブスカイト型ナノシート、複水酸化物ナノシートなどが利用可能な状態となっていたが、本研究の最終目標である高誘電体ナノ薄膜ならびに透明磁性ナノ薄膜の創製、新規結晶薄膜成長技術(ナノシートシード層)の開発を達成するためには、多様な組成、構造、機能を有したナノシートを

新規合成ラインアップを充実することが第一の課題であった。そのために本研究項目では優れた電子的、磁氣的機能を期待して各種遷移金属ならびに希土類元素から構成される酸化物ならびに水酸化物ナノシートの探索を行った。同時にシード層応用を広範囲に展開するためには多様な2次元格子(格子型、格子長)を持ったナノシートが必要不可欠であるため、その観点からも様々なナノシートの発掘に努めた。このような検討により20種類を超える新規ナノシート(表1中の赤字)を合成し、ナノシートを機能性ナノ物質群としてライブラリー化した。以下に特記すべき成果について記述する。

表1 本研究で合成したナノシート

酸化チタン系	$Ti_{0.91}O_2^{0.36-}$ , $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$ , $\rightarrow Ti_2O_3$ $Ti_{(5.2-x)/6}Co_x/2O_2^{((1.6-x)/3)-}$ , $Ti_{(5.2-2x)/6}Fe_x/2O_2^{((3.2-x)/6)-}$ , $Ti_{(5.2-2x)/6}Mn_x/2O_2^{((3.2-x)/6)-}$ , $Ti_{0.8-x/4}Fe_x/2Co_{0.2-x/4}O_2^{0.4-}$
酸化チタン・ニオブ系	$Ti_5NbO_{14}^{3-}$ , $Ti_2NbO_7^-$ , $TiNbO_5^-$ , $Nb_3O_8^-$ , $TaO_3^-$
層状ペロブスカイト系	$LaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+1}^-$ (n= 2, 3, 4), $Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}^-$ , $Sr_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}^-$ (n= 3, 4, 5, 6), $La_{0.95}Ln_{0.05}Nb_2O_7^-$ (Ln = Eu, Sm, Tb), $La_{2/3-x}Eu_xTa_2O_7^{2-}$ $(K_{1.5}Eu_{0.5})Ta_3O_{10}^{2-}$ , $Rb_2Nb_2O_6F^-$
酸化タングステン系	$Cs_4W_{11}O_{36}^{2-}$ , $Rb_{2.4}W_{11}O_{35}^{0-}$
酸化モリブデン系	$MoO_2^{0-}$
酸化ルテニウム系	$RuO_{2.1}^{0-}$ , $RuO_2^{0-}$ , $\rightarrow Ru$
層状複水酸化物系	$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2^{x+}$ ( $M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}$ , $M^{3+} = Co^{3+}, Fe^{3+}$ )
希土類水酸化物系	$Eu(OH)_{2.5} \cdot xH_2O^{0.5+}$

赤字は新輝合成ナノシート、→付きは二次加工により誘導されたナノシートであることを示す。

#### ・ペロブスカイト型酸化物ナノシートの合成

層状ペロブスカイト型化合物を単層剥離することにより得られる酸化物ナノシートは、組成、構造の柔軟性に富み、多彩な機能発現が期待できることから、本研究における最重要ナノシート群と位置づけ、重点的な検討を行った。

第一の成果として、AサイトにCa, Sr, Na, K, RE(Rare earth), BサイトにNb, Taを導入して、厚みを金属-酸素八面体単位で2~6個の範囲で連続的に制御したナノシートの合成に成功した。具

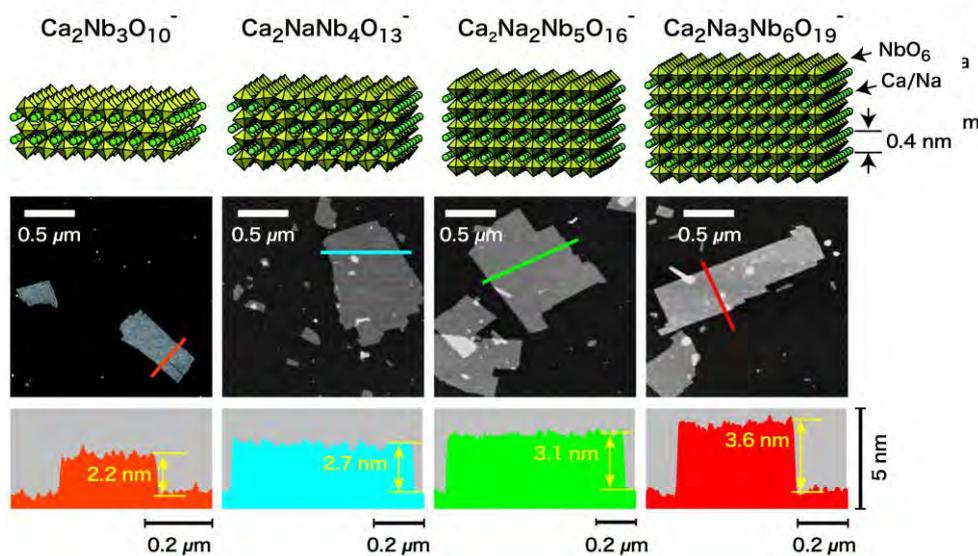


図 1 ペロブスカイト型Nb 系酸化物ナノシートの構造とAFM 像

体的手順として、剥離ナノシート化が既に報告されていた層状ペロブスカイト型化合物および  $\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KA}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) をベースとして、これに  $\text{NaNbO}_3$  を化学量論的に添加、混合し、 $1300^\circ\text{C}$  で焼成を繰り返すことで(「固相鋳型焼成法」とも呼ぶべき手法)、組成式  $\text{KLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 3, 4$ ),  $\text{KA}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) で示されるホモログス系列化合物を合成した。得られた化合物を  $5\text{M HNO}_3$  溶液で処理することにより層間の  $\text{K}^+$  を  $\text{H}^+$  に置き換えた後、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$  (TBAOH) 水溶液中で振盪することにより、単層剥離ナノシート化を達成できた。図1は  $\text{KC}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  から誘導されたサンプルを Si 基板上で乾燥させ、AFM 測定を行った結果であり、横サイズ  $1\ \mu\text{m}$  前後のナノシートが生成していること、その厚みが  $n = 3$  の  $2.2\ \text{nm}$  から  $n = 6$  の  $3.6\ \text{nm}$  まで  $0.4\text{--}0.5\ \text{nm}$  刻みで連続的に増大していることが読み取れる。これは母相のホモログス構造を反映してナノシートの厚さが  $\text{NbO}_6$  八面体単位で制御できていることを意味している。またシェーカーを用いず、強い機械的シアを与えないように注意して剥離することにより、図 2 に示す通り、 $10\ \mu\text{m}$  を超える横サイズを持つナノシートの合成も達成された。またこれらナノシートを Si 基板上に重なりが生じないように堆積させ、放射光により in-plane XRD 測定を行った結果、ペロブスカイト 2 次元格子 ( $a = 0.39\ \text{nm}$ ) に基づくシャープな回折線が観測された。一方 out-of-plane XRD データは特徴的な連続振動パターンを与え、そのプロファイルは  $n$  個の  $\text{NbO}_6$  八面体が厚さ方向に連鎖していることを反映して  $n$  に依存した系統的な変化を示した。これらのデータは母相が完全に層1枚にまでバラバラに剥離され、目的とするペロブスカイト型ナノシート  $\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) が得られたことを明確に示している。同様の手順により  $\text{Sr}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) および  $\text{LaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 3, 4$ ) の合成も達成された。

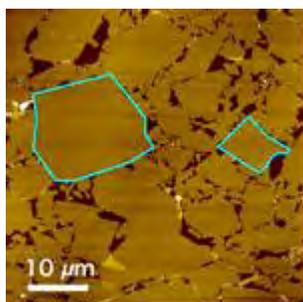


図 2 大型  $\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$  ナノシート (AFM 像)。青枠が 1 枚のナノシート

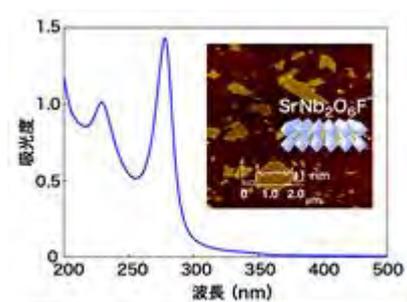


図 3 フッ素ドープペロブスカイト型ナノシート UV-Vis 吸収スペクトルと AFM 像

これに加えてサイトエンジニアリングの視点から金属サイト、アニオンサイトを同形置換した層状ペロブスカイト化合物を合成し、これを剥離することにより、様々なペロブスカイト型ナノシートの合成も達成した。具体的には  $\text{KLaNb}_2\text{O}_7$  および  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の A サイト、B サイトの置換体を単層剥離することにより、 $\text{La}_{0.90}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2/3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{13}^{2-}$  ナノシートの合成を達成した。これらは紫外光でホストを励起すると効率的に発光することが明らかになった。一方  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  と  $\text{RbF}$  を石英ガラス管に封入・加熱して合成した  $\text{RbSrNb}_2\text{O}_6\text{F}$  を同様のプロセスで単層剥離することで、F ドープナノシート  $\text{SrNb}_2\text{O}_6\text{F}$  を得た。これは酸素サイトを定量的に F で置換した初めてのナノシートであり、同形の酸化物ナノシート  $\text{LaNb}_2\text{O}_7$  には見られない顕著なピークを伴う光吸収特性を示した(図 3)。

これらのペロブスカイト型ナノシートは組成、構造の多様性、高結晶性、 $10\ \mu\text{m}$  を超える大型サイズ等、多くの利点を持ち、後述する通り、誘電機能をはじめとした機能膜の開発、結晶薄膜成長用シード層としての応用に好適であることが分かった。

[本成果の主要文献]

T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, “Enhancement of Host Excitation-Mediated Photoluminescence and Preferential Quenching of Direct Photoactivator Excitation-Mediated Photoluminescence by Exfoliation of Layered  $\text{KL}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$  into  $\text{KL}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$  Nanosheets”, *J. Phys. Chem.* **113**, 8735-8742 (2009).

Y. Ebina, K. Akatsuka, K. Fukuda, T. Sasaki, “Synthesis and In Situ X-ray Diffraction Characterization of Two-Dimensional Perovskite-Type Oxide Colloids with a Controlled Molecular Thickness”, *Chem. Mater.* **24**, 4201-4208 (2012).

T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, “Soft-Chemical Exfoliation of  $\text{RbSrNb}_2\text{O}_6\text{F}$  into Homogeneously Unilamellar Oxyfluoride Nanosheets”, *Inorg. Chem.* **52**, 415-422 (2013).

#### ・強磁性ナノシートの合成

研究開始時に  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2^{0.4}$ ,  $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2^{0.4}$  ナノシートが優れた磁気光学特性を発揮することを明らかにしていたので、さらなる機能増強を図ることを目的に、磁性元素の置換量やドープ様式を制御したナノシートの合成を試みた。そのためにまず出発物質としてのレピドクロサイト型層状チタン酸化物を組成式  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{(5.2-x)/3}\text{Li}_{(0.8-2x)/3}\text{Co}_x\text{O}_4$ ,  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{(5.2-2x)/3}\text{Li}_{(0.8-x)/3}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ,  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{(5.2-2x)/3}\text{Li}_{(0.8-x)/3}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ,  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.6-x/2}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.4-x/2}\text{O}_4$  に従って固相合成を試み、全域で固溶体サンプルを合成できることを確認した。ここで同形置換の考え方にたって Ti 席を  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Li}^+$  で共置換することがポイントであり、この合成戦略により構造を安定に保ちながら磁性元素を様々な組成でドープすることに成功した。さらに続く酸処理により層間の  $\text{K}^+$  だけでなく、ホスト層中の  $\text{Li}^+$  も溶脱できる点がミソであり、得られた水素イオン交換体を、適切な濃度の  $\text{TBA}^+$  を含む水溶液と反応させることによって、多彩な磁性元素ドープ酸化チタンナノシート  $\text{Ti}_{(5.2-x)/6}\text{Co}_{x/2}\text{O}_2^{((1.6-x)/3)}$ ,  $\text{Ti}_{(5.2-2x)/6}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_2^{((3.2-x)/6)}$ ,  $\text{Ti}_{(5.2-2x)/6}\text{Mn}_{x/2}\text{O}_2^{((3.2-x)/6)}$ ,  $\text{Ti}_{0.8-x/4}\text{Fe}_{x/2}\text{Co}_{0.2-x/4}\text{O}_2^{0.4}$  (ドープされた磁性元素の種類および量に依存してカラフルな外観を呈する(図 4)) が得られた。得られたナノシートはいずれも室温強磁性を示し、特に  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  が共置換したナノシートでは後述する通り、両イオン間で電荷移動がおき(研究項目 3)、巨大な磁気光学効果が発現することを突き止めた。

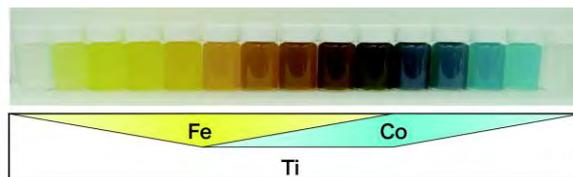


図4 Co, Fe ドープ酸化チタンナノシートコロイド溶液

[本成果の主要文献]

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", *Chem. Mater.* **21**, 4366-4373 (2009).

・その他の機能性ナノシートの合成

当初計画した物質系にとどまらず、広く探索を行った結果、重要な数種類の新規ナノシートを合成することに成功した。その第一の成果は 2D パイロクロア構造を有する層状 W 酸化物  $\text{Cs}_{6+x}\text{W}_{11}\text{O}_{34}$  の剥離ナノシート化である。固相合成して得られたサンプルは  $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$  の混合原子価状態に由来して濃青色を呈するが、これを酸処理すると白色に変化し、層間の  $\text{Cs}^+$  はイオン交換とレドックス性デインターカレーションによって溶脱されることが分かった。得られた酸処理生成物を  $\text{TBA}^+$  を含む水溶液と反応させたところ、単層剥離され、組成式  $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{34}^{2-}$  で示されるナノシートが生成することが確認された。同様にして 2D ブロンズ構造の  $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$  を単層剥離することによって、組成式  $\text{Rb}_{2.4}\text{W}_{11}\text{O}_{35}^{\delta-}$  で示される新規ナノシートの誘導にも成功した。この場合にはシート内のトンネル中にトラップされた  $\text{Rb}^+$  の一部も抽出できたことから、そのチャンネル空隙を利用した機能化も期待できると考えられる。これらのナノシートは顕著なフォトクロミック特性を示す。また後述するように(研究項目 4)、 $\text{ZnO}$  結晶薄膜配向成長のためのシード層として有効であることがわかった。

さらに導電性酸化物ナノシートの合成を目指して、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoO}_2$  を真空封入して  $750^\circ\text{C}$  で加熱することにより出発層状物質として  $\text{Na}_{0.45}\text{MoO}_2$  を合成した。この化合物は  $\text{HCl}$  処理後、 $\text{TBA}^+$  を作用させることで単層剥離され、 $\text{MoO}_2^{\delta-}$  ナノシートが生成することが確認された。これらのナノシートをガラス基板上に累積してナノ薄膜を形成し、電気伝導性の評価を行った結果、シート抵抗値として  $35 \text{ M } \Omega \text{ sq}^{-1}$  の値が得られた。この値は  $\text{RuO}_2^{\delta-}$  ナノシートの  $220 \text{ k} \Omega \text{ sq}^{-1}$  と比べると大きい、中程度の伝導性を有する酸化物ナノシートとしての活用が期待される。また  $\text{MoO}_2^{\delta-}$  ナノシートはペロブスカイト結晶の配向成長制御用のシード層としても有用であることが明らかになった(研究項目 5 参照)。

また  $\text{Ti}$  や  $\text{Ru}$  酸化物ナノシートに電子線照射や水素雰囲気中での還元処理を行うことにより、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の組成を有する低級酸化物ナノシートや  $\text{Ru}$  金属ナノシートの合成にも成功した。

[本成果の主要文献]

D. S. Kim, T. C. Ozawa, K. Fukuda, S. Oshima, I. Nakai, T. Sasaki, "Soft-Chemical Exfoliation of  $\text{Na}_{0.9}\text{MoO}_4$ : Preparation and Electrical Conductivity Characterization of a Molybdenum Oxide Nanosheet", *Chem. Mater.* **23**, 2700-2702 (2011).

K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Osada, W. Sugimoto, M. Kimura, and T. Sasaki, "Photochromogenic Nanosheet Crystallites of Tungstate with 2D Bronze Structure", *Inorg. Chem.* **51**, 1540-1543 (2012).

・水酸化物ナノシートの合成

水酸化物ナノシートに関しては、層状複水酸化物(LDH)および層状希土類水酸化物(LREH)を対象としてナノシート化の検討を行った。LDH に関しては新規合成法としてトポタクティック酸化法を開発し、これまで合成が困難であった遷移金属イオンのみから構成される LDH 良質サンプルを合成するとともに、これらを単層剥離し、ナノシート化にも成功した。具体的には 2 価遷移金属塩をヘキサメチレンテトラミン(HMT)の共存下で還流加熱して均一沈殿させることにより、ブルサイト型層状水酸化物( $\text{Co}^{2+}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}^{2+_{1-x}}\text{Fe}^{2+}_x(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}^{2+_{1-x}}\text{Ni}^{2+}_x(\text{OH})_2$  など)の六角板状結晶(数  $\mu\text{m}$  角)を合成した。次に  $\text{I}_2$  または  $\text{Br}_2$  有機溶媒溶液を作用させてソフト化学的に酸化することにより  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  が層間に挿入された LDH (典型組成として  $\text{Co}^{2+_{2/3}}\text{Co}^{3+_{1/3}}(\text{OH})_2 \cdot \text{Br}_{1/3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}^{2+_{2/3}}\text{Fe}^{3+_{1/3}}(\text{OH})_2 \cdot \text{I}_{1/3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+})_{2/3}\text{Co}^{3+_{1/3}}(\text{OH})_2 \cdot \text{Br}_{1/3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) が誘導できることを明らかにした。得られた LDH サンプルは層間イオンを  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{ClO}_4^-$  に置換した後、ホルムアミド中で振盪することによって単層剥離でき、 $\text{Co}^{2+_{2/3}}\text{Co}^{3+_{1/3}}(\text{OH})_2^{1/3+}$ ,  $\text{Co}^{2+_{2/3}}\text{Fe}^{3+_{1/3}}(\text{OH})_2^{1/3+}$ ,  $(\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+})_{2/3}\text{Co}^{3+_{1/3}}(\text{OH})_2$  などの水酸化物ナノシート(厚み: 0.8 nm, 横サイズ: 数百 nm) が得

られることを確認した。これらのナノシートは全て遷移金属で構成される初めての水酸化物ナノシートであり、活性なレドックス性を示すことに加えて、大多数のナノシートと反対のカチオン性であることが大きな特徴である。

さらに上記 Co 塩の均一沈殿を界面活性剤 ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ) の共存下で行うと、予想外の結果としてコーン状の形態を有する水酸化物サンプルが得られた(図 5)。TEM, XRD などにより詳細に調べた結果、この物質はカーボン系を除いて、初めてのナノコーンであることが明らかとなった。

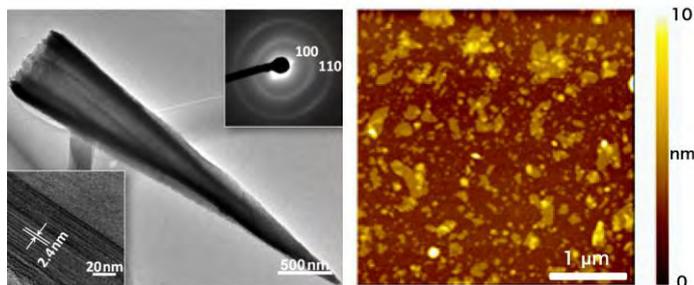


図5 Co 水酸化物ナノコーン (左) とその剥離ナノシート (右)

このサンプルをホルムアミド中に投入するとコーンの壁を形成する水酸化物層を剥離することができ、ナノシート化できることも分かった。

一方希土類塩を HMT の共存下で均一沈殿させたところ、マイクロメートル角の長方形板状結晶が得られた。その組成分析ならびに直接法を加味したリートベルト解析を行った結果、組成式  $RE_{2^{3+}}(OH)_5Cl \cdot xH_2O$  で示される新規層状ホスト化合物群であることが明らかとなった。本化合物は  $RE = Nd \sim Er$ , アニオンについても  $Cl^-$  以外に  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  などの広い範囲で合成できることが明らかになり、様々な機能が期待できること、希少なアニオン交換体であることで高い関心を集めている。本化合物は層間イオンを  $C_{12}H_{25}OSO_3^-$  に置換した後、ホルムアミドを作用することで、単層剥離でき、 $Eu(OH)_{2.5}xH_2O^{0.5+}$  ナノシート(厚み: 1.6 nm, 横サイズ: 数百 nm)も誘導された(図 6)。本ナノシートは蛍光特性を示すことが確認されるなど、f 電子系に由来する様々な機能が期待できる。

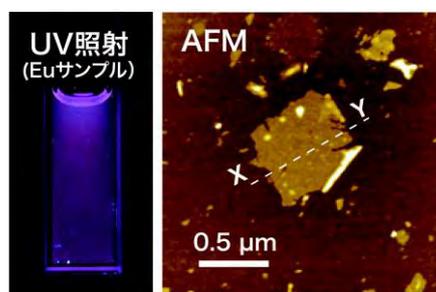


図6  $Eu(OH)_{2.5}xH_2O^{0.5+}$  ナノシート

[本成果の主要文献]

R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis of Monometallic ( $Co^{2+}$ - $Co^{3+}$ ) Layered Double Hydroxide and Its Exfoliation into Positively Charged  $Co(OH)_2$  Nanosheets”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 86-89 (2008).

L. Hu, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, “Exfoliation of Layered Europium Hydroxide into Unilamellar Nanosheets”, *Chem. Asian J.* **5**, 248-251 (2010).

X. Liu, R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, “Layered Cobalt Hydroxide Nanocones: Microwave-Assisted Synthesis, Exfoliation, and Structural Modification”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8253-8256 (2010).

・水和膨潤・剥離過程の基礎的理解の深化

本研究のキーマテリアルはいうまでもなくナノシートであり、その生成に密接に関連する層状化合物の膨潤現象についての理解を深めることは極めて重要である。層状化合物を剥離するための試薬として  $TBA^+$  が非常に有効であり、層状金属酸化物に  $TBA^+$  を含む水溶液を作用させると層間に  $TBA^+$  とともに大量の水が侵入して、層間隔が拡大し、その間に働く力が著しく弱まるため、層1枚にまでバラバラに剥離していくことがわかっている。本研究開始時において  $TBA^+$  が有効な剥離

ナノシート化剤として働くことはわかっていたが、それ以外の試薬に対する反応挙動はほとんど調べられておらず、剥離につながる水和膨潤現象に関する理解は必ずしも十分ではなかった。そこで層状チタン酸化物の $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  ( $\text{TMA}^+$ )に対する反応性を  $\text{TBA}^+$ と比較して調べたところ、反応速度はやや劣るものの、 $10\ \mu\text{m}$  を超える大型の高品質ナノシートが生成することが明らかになった。これは  $\text{TMA}^+$ のほうがサイズの小さいため、反応初期にホスト層に与える機械的シアが小さいためと考えられる。

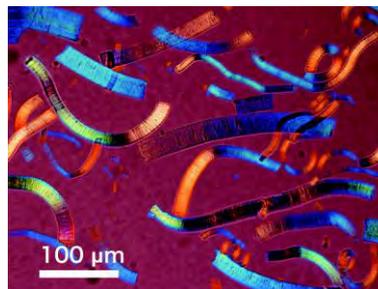


図7 ひものように膨潤した層状チタン酸化物結晶 (偏光顕微鏡象)

さらには層状チタン酸化物板状結晶に 2-(dimethylamino)ethanol (DMAE) 水溶液を作用させたところ、わずか数秒間で層の重なり方向に約 100 倍の長さまで伸びてひも状の形態に変化すること(図 7)、これに  $\text{HCl}$  溶液を滴下するとやはり数秒で元のサイズに戻ることが分かった。SAXS 測定による膨潤構造の解析、化学量論的解析から、約 3000 枚の層が積み重なった層状結晶の層間に大量の水が均一に出入りすることでこの巨大膨潤が引き起こされていることが確認された。この結果で特に注目されるポイントは、100 倍にも及ぶ膨潤がおきながら、結晶がほとんど分割することなく、一体として伸び縮みすることである。その挙動は剥離ナノシート化が促進される、 $\text{TBA}^+$ や  $\text{TMA}^+$ 等の試薬の反応性と対照的である。DMAE は極性分子であることを反映して、その周りで水分子の方向性を持ったネットワーク構造を誘起することが第一原理計算によって示唆され、これがこの驚異的な膨潤構造を安定に保つことに寄与していると考えられる。これらの知見はナノシートのより制御性の高い合成、高品位化につながると期待される。また生命現象や触媒反応などで重要な役割を果たしていると考えながら謎の多い「狭い空間に閉じ込められた水」の特異な挙動の解明につながる手がかりを与える可能性がある。

[本成果の主要文献]

F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama, T. Sasaki, “Unusually Stable ~100-Fold Reversible and Instantaneous Swelling of Inorganic Layered Materials”, *Nature Commun.* **4**, 1632 (2013).

T. Maluangnont, K. Matsuba, F. Geng, R. Ma, Y. Yamauchi, T. Sasaki, “Osmotic Swelling of Layered Compounds as a Route to Producing High-Quality Two-Dimensional Materials. A Comparative Study of Tetramethylammonium versus Tetrabutylammonium Cation in a Lepidocrocite-type Titanate”, *Chem. Mater.* **25**, 3137-3146 (2013).

## (2) ナノシート高品位ナノ薄膜・超格子膜の形成

ナノシートの持つ機能を最大限に発揮させるためには、様々な基板上に重なり、隙間の発生を抑えてナノシートを稠密配列・モノレイヤー堆積させ、これを反復して、高い秩序性を有したナノ構造をレイヤーバイレイヤー構築する必要がある。本研究開始時では、ナノシート累積法として、ナノシートと反対電荷を持ったポリイオンと組み合わせることで交互に吸着を繰り返す静電的自己組織化法を活用していたが、本研究の目標を達成する上では膜質の制御性、累積時の操作性について不十分な面が認められた。そこでもう一つの方法として開発に着手しつつあった LB 法を発展、高度化することに重点を置いて研究を進めた。他方、ナノシート膜の応用展開を目指す上では、より簡便、安価、大面積製膜可能な新規累積技術の開発も重要であることから、ディップコートならびにスピコート法による高品位膜の構築についても検討した。

### ・LB 法によるナノシート精密累積技術の開発

高品位膜構築のための重要な要件としてナノシートサイズが挙げられるため、まず単結晶サンプルを剥離して得た大型酸化チタンナノシート( $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ , 横サイズ:  $20\sim 30\ \mu\text{m}$ )を用いて検討

を行った。このナノシートコロイド溶液を、ナノシート含量が 0.008 g/L になるように希釈して、LB トラフに移し、一定時間静置後、バリアーを移動させて水面の面積を縮小すると、図 8 に示す  $\pi$ -A 等温曲線に見られる通り、表面圧の増加が確認された。これはナノシートが気液界面に吸着されて、浮遊していることを示している。通常の LB 膜

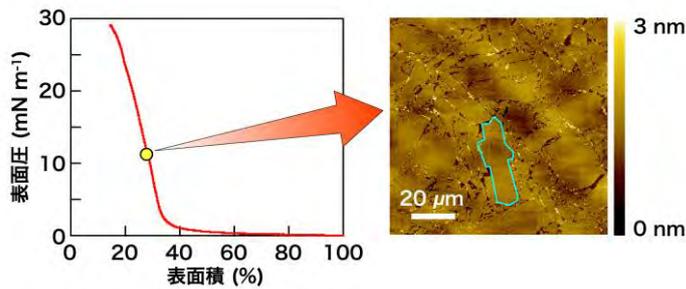


図8  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシートゾルの  $\pi$ -A 等温曲線 (左) と転写されたモノレイヤー膜の AFM 像 (右)

累積で必要となる長鎖アルキル基を持つ両親媒性分子の展開を行わなくても、ナノシートの気液界面への吸着が起こるのは、剥離剤として用いた TBA<sup>+</sup>が同等の役割を果たすためと考えられ、本プロセスの利点の一つと位置づけられる。得られた  $\pi$ -A 等温曲線に基づき、様々な圧力でナノシート膜をガラス基板上に転写し、AFM 観察を行った結果、表面圧 10  $\text{mN m}^{-1}$  で、隙間、重なりがほとんどないモノレイヤー膜(被覆率: 95%, 表面粗さ: 0.3 nm)として転写できることをつきとめた(図 8)。また UV-Vis 吸収測定からも  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシートのモノレイヤー膜に相当する紫外域の吸収が、サンプル全体で一様に得られ、数センチメートル級の均一な膜が形成されていることが裏付けられた。

さらにこのモノレイヤー集積操作を繰り返して、多層膜形成を試みた。実験開始当初において多層化を試みるとしばしばそれまでに累積したナノシートの脱落が起こることが認められたため、これを防ぐために様々な 2 次処理を検討した結果、熱処理 (110°C) と紫外線照射をモノレイヤー膜転写ごとに行うことが、安定なレイヤーバイレイヤー累積のために、効果的であることを突き止めた。この過程において UV-Vis 吸収スペクトルを測定した結果、酸化チタンナノシートの吸収バンド ( $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ ) が累積操作ごとにリニアに増大することがわかり、多層膜の形成が確認された。ここで紫外線照射は、累積時にナノシート膜表面に吸着されている TBA<sup>+</sup>を光触媒分解し、表面を親水化すること、熱処理 (110°C) は水分を除去し、ナノシートを固着する効果を発揮するものと考えられ、安定な累積を行うために必須の重要な操作である。得られたナノシート膜の XRD パターンには、シャープな底面反射系列が 7 次線まで観測されるとともに、第 1 次ピークの近傍に Laue 干渉関数に基づくサテライトピークが出現し(図 9)、高い秩序性を持ったナノシート積層構造が構築できていることが示唆された。そこでその FWHM 値を Williamson-Hall 法により解析したところ、ナノシート膜全体が可干渉であること、格子歪みも 0.08% と極めて小さいことが明らかとなった。また断面 TEM 像の観察を行った結果、基板表面に一様にナノシート膜が形成されていること、ナノシートが秩序性高く積層されている様子が解像された。

上記の LB 転写・多層化技術をベースにして、他の様々なナノシートに関しても高品位膜の構築を試みた。個々のナノシートのサイズ、厚みに対応して、トラフに展開後のナノシート分散液の静置時間や気液界面ナノシートの稠密化圧力を調節する等、累積条件の微調整が必要なものの、

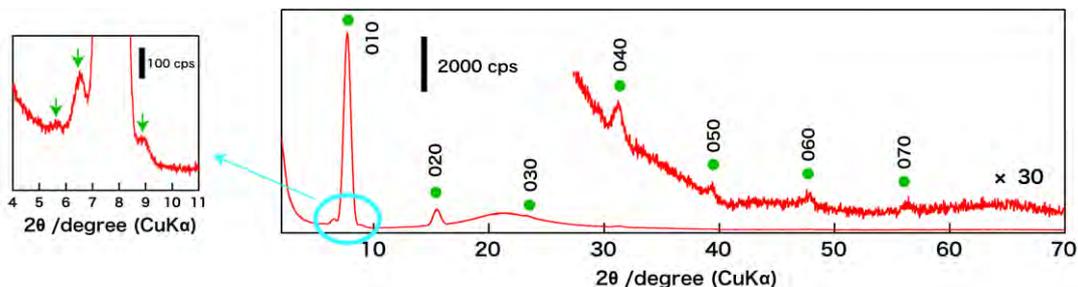


図9  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシート10層膜の XRD パターン

$\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシートと同等な高品位累積が可能であることが分かった。このようにして形成したホモロガス系ペロブスカイト型ナノシート  $\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}^-$  ( $n = 3, 4, 5$ ) の多層膜の断面 TEM 像を図 10 に示す。非常に秩序性の高い多層膜が構築できていることが読み取れる。

以上を総合すると、独自の工夫を加えた LB 法により、本プロジェクトの重要な目標である、真空蒸着技術に匹敵するナノ構造制御能力(原子レベルで平滑、高い構造秩序、1 nm 単位での膜厚、ナノ構造制御)を、ほぼ実現できたといえる。本技術を基盤として、後述する高誘電体ナノ薄膜、ナノシートシード層法など機能性ナノ薄膜や新技術の開発を進めた。さらにはこの技術の発展形として 2 種類以上のナノシートを様々なシーケンスでヘテロ累積することも可能であることが実証でき、超格子膜の構築といった、より高度なナノ構造制御とそれによる機能発現にも展開した(研究項目 3 参照)。

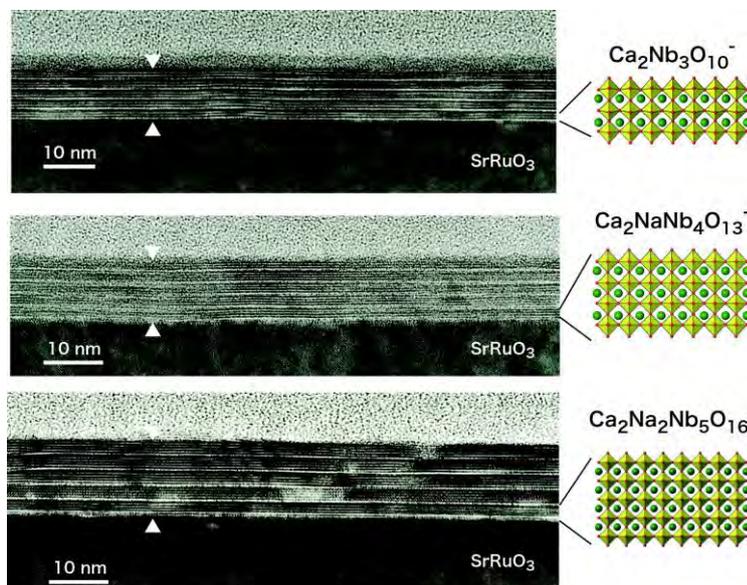


図10 ペロブスカイト型ナノシート5層膜(断面TEM像)

[本成果の主要文献]

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).

(3)機能性ナノ構造材料(高誘電体ナノ薄膜、透明磁性ナノ薄膜)の合成

(1)および(2)で得られた研究成果をベースとして、ナノシートをビルディングブロックとして機能性ナノ薄膜の開発を行った。特に  $d^0$  電子系酸化チタンナノシートを用いた誘電・絶縁機能、強磁性酸化チタンナノシートによる磁気光学機能に注目して研究を進めた。さらには異種ナノシートをヘテロ累積した超格子構造をデザインすることにより、高次機能発現を狙いとした検討も行った。

・高誘電体ナノ薄膜の合成

本研究開始時においては  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシート多層膜が厚さ 10 nm 前後の極薄領域で  $\epsilon_r = 120$  の高い誘電性を示すことを確認していたので、このシーズを発展させてより高機能のナノシートの開発を目指して探索を行った。第一のターゲットとしたのが高い分極特性が期待されるペロブスカイト型ニオブ系酸化物ナノシートである。まず  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシートに着目し、LB 法により  $\text{SrRuO}_3$  超平滑基板上に多層膜を構築した。得られた薄膜について、断面 TEM 観察等により調べた結果、ナノシートが規則正しく積層された多層構造が形成されていることに加えて、基板とナノシート膜の界面が原子レベルで急峻であり、界面反応層(低誘電率デッドレイヤー)の無い、非常に高品位の多層膜が形成できたことが確認された(図 10)。このナノシート膜について、上部 Au 電極をスパッタ蒸着して  $\text{Au}/(\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10})_n/\text{SrRuO}_3$  構造の MIM 素子を形成して、電気的特性を調べた。その結果、剥離前の  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  粉体サンプルとは対照的に周波数分散が極めて小さいこと、210 前後の高い比誘電率を示すことが明らかになった(図 13)。さらにナノシート膜の厚みを 5 ~ 20 nm の範囲で変化させても誘電率はほとんど変動せず、いわゆるサイズ効果フリーの誘電体ナノ薄膜であることがわかった。またリーク電流特性も厚さ 4.5 nm の 3 層膜でも約  $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$  (1

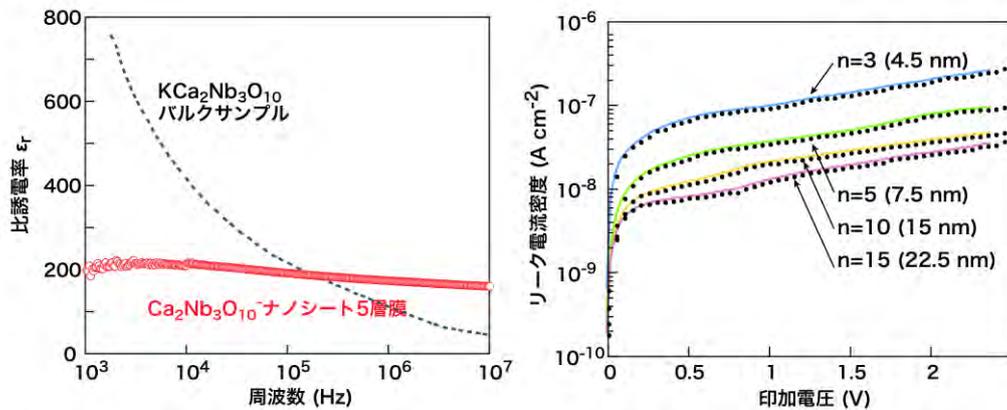


図13  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -ナノシート膜の誘電・絶縁性能

V印加時)で極めて小さく、それ以上の厚みになると  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  台と非常に優れた絶縁性を発揮することが確認された。加えて  $\tan \delta$  は 2~5 % と低誘電損失であり、誘電破壊電圧が  $3.4 \text{ MV cm}^{-1}$  と高いこと、温度係数も  $-150 \sim +80 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$  と極めて小さい等、多くの優れた特性を持つことも明らかとなった。

さらに累積層数  $n$  を 1, 2, 3, 5, 7, 10 に制御して構築した該ナノシート膜を、 $100 \sim 1000^\circ\text{C}$  の間 ( $100^\circ\text{C}$  刻み) で加熱する網羅的な実験を行い、耐熱性について調べた結果、モノレイヤー膜で  $700^\circ\text{C}$ 、10 層膜でも  $600^\circ\text{C}$  までペロブスカイト構造には変化が見られず安定であり、これに対応して  $600^\circ\text{C}$  までは誘電・絶縁性も基本的にほとんど変化を示さないことがわかった。本ナノシート膜の以上の諸特性は、デバイス化を想定する上で非常に有利となる特徴である。

(1) で記述したホモログス系列のペロブスカイト型ナノシート  $\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) の 10 層膜について同様の検討を行った結果、比誘電率が  $n = 3$  で 300~320、 $n = 4$  で 360~380、 $n = 5$  で 430~460 に達し、非常に高い誘電性能を有することが明らかとなった。

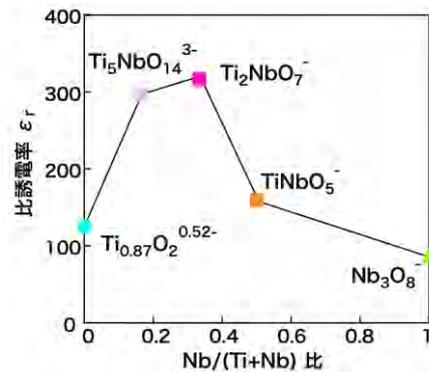


図14 Ti/Nb 系酸化物ナノシート膜の誘電性能

第二のターゲットとして Ti/Nb 系酸化物ナノシートに着目した。本系列には組成に依存して八面体の連鎖様式の異なる  $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}^{3-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ ,  $\text{TiNbO}_5$ ,  $\text{Nb}_3\text{O}_8$  ナノシートが知られており(表1参照)、これらを合成し、LB 法によって多層膜を構築して、電気的特性の評価を行った。化学組成と構造の精密制御により、誘電分極特性の自在な制御を実現し、 $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$  ナノシートでは膜厚 5~10 nm レベルの薄膜で比誘電率 320 を達成した(図 14)。また Ti/Nb 系酸化物ナノシートでは、高誘電特性に加え、周波数特性、温度安定性、絶縁特性など応用上重要な特性も制御できることを実証した。

以上、本研究により、10 nm 前後の厚さでも高い誘電機能を発揮できる新材料が開発された(図 15)。積層コンデンサ、DRAM、トランジスタゲート絶縁膜などに代表される誘電体デバイスは電子機器の重要なコンポーネントであり、その高性能化が強く要求されている。最新の半導体ロードマップによれば、2020 年以降は膜厚 10 nm で比誘電率 70 のキャパシタ誘電体膜が必要になると予想されている。本研究で開発したナノシートは現行技術では空白域となっていた 2020 年ターゲット値を満たす唯一の材料であり、今後キャパシタの誘電層や FET のゲート絶縁膜など各種誘電デバイスの開発につながる画期的な成果といえる。

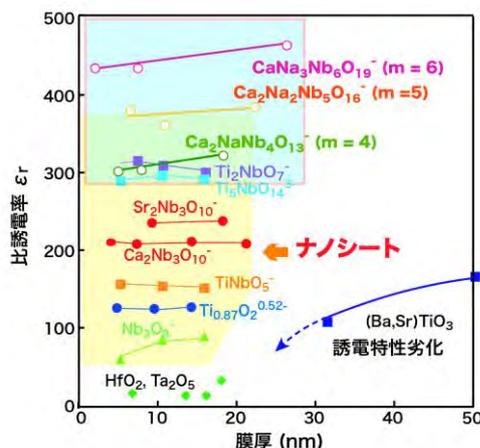


図15 酸化物ナノシート膜と既存 high-k 材料との誘電性能の比較

[本成果の主要文献]

M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, T. Sasaki, "Robust High-k Response in Molecularly Thin Perovskite Nanosheets", *ACS Nano* **4**, 5225-5232 (2010).

M. Osada, G. Takanashi, B.-W. Li, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Ono, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, T. Sasaki, "Controlled Polarizability of One-Nanometer-Thick Oxide Nanosheets for Tailored, High-k Nanodielectrics", *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3482-3487 (2011).

#### ・透明磁性ナノ薄膜の合成

交互吸着法を活用して磁性元素ドーピング酸化チタンナノシートの多層膜を構築し、その磁気光学機能の評価を行った。得られた薄膜は紫外域の強いバンド吸収に加えて、波長 300~500 nm の範囲に弱い吸収を示した。これはドーピングした磁性元素によってバンド間に生成した準位に由来するバンド内吸収ピークと考えられ、その種類および量によって様々に変化した。ただしこれら可視光域の吸収は比較的小さく、外観は透明な薄膜として得られた。また XRD 測定によって 1.3~1.5 nm の  $d$  値を示す回折ピークの出現が確認されることからナノシート積層構造がレイヤーバイレイヤーで構築できていることが裏付けられた。他のナノシートについても同様なデータが得られ、本手法によって透明磁性ナノシート膜を合成することができた。

得られたナノシート膜について、磁場を垂直印加して磁気光学スペクトルを測定した結果を図 16 に示す。 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  が単独でドーピングされた酸

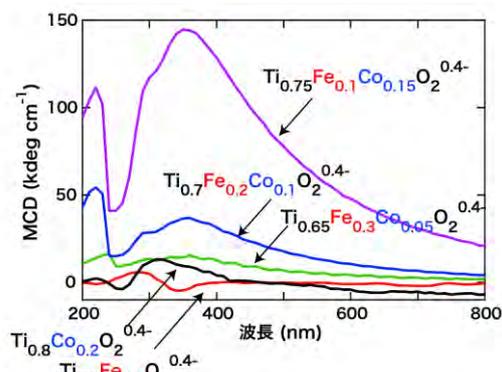


図16 磁性元素ドーピング酸化チタンナノシート膜の磁気光学スペクトル

化チタンナノシート膜は、バンド吸収端の 300 nm 付近で  $5\sim 10 \text{ kdeg cm}^{-1}$  という大きな磁気光学回転角を示すことが分かった。またその大きさは磁性元素のドーピング量に依存しており、第一原理計算による予測ともよく符合した。興味深いのは  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を同時にドーピングしたナノシートであり、単独ドーピング系に比べて大きな磁気光学機能の増強と、バンド端近傍だけでなく  $400\sim 600 \text{ nm}$  の可視光域にも応答波長が広がることが明らかとなった。特に  $\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2^{0.4}}$  ナノシートは  $150 \text{ kdeg cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\square} = 350 \text{ nm}$ ) に及ぶ巨大な特性を示した。このような大幅な機能増強、応答波長域の拡大は、2種類の磁性元素の間での  $d-d$  光学遷移に起因すると考えられる。すなわち  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  同時置換体では、2次元ナノ構造内で強い電子・スピン相互作用を介して、 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  が単独置換体で実現しえない  $\text{Co-Fe}$  の  $d-d$  光学遷移が発現し、応答波長の拡大とともに、強度増大を実現できることを示しており、高性能化のための重要な設計指針を提供する知見であるといえる。同様の磁気光学特性は、 $\text{Mn}$  置換体、 $\text{Fe/Mn}$  同時置換体においても実現した。特に、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  混合原子価状態で置換した  $\text{Ti}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2^{\delta}$  ナノシートでは、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  の  $d-d$  光学遷移により応答波長が拡大し、近赤外から赤外光領域 ( $800\sim 1600 \text{ nm}$ ) において、現行の光アイソレータ材料である磁性ガーネットを大きく凌ぐ磁気光学性能 (ファラデー回転角  $5 \text{ kdeg cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\square} = 1550 \text{ nm}$ )) を達成した。以上のように、ナノシートの特性制御には、磁性元素の同時置換や価数制御も含めた精密ドーピングが有効であることを見出し、紫外から赤外の広帯域において巨大な磁気光学効果を有する強磁性ナノシートの開発に成功した。これらの強磁性ナノシートの持つ高い磁気光学特性と透明性を活用した透明磁気光学ナノ薄膜は、今後各種半導体レーザーに対応した短波長磁気光学素子等への応用が期待される。

[本成果の主要文献]

M. Osada, T. Sasaki, K. Ono, Y. Kotani, S. Ueda, K. Kobayashi, "Orbital Reconstruction and Interface Ferromagnetism in Self-Assembled Nanosheet Superlattices", *ACS Nano* **5**, 6871-6879 (2011).

・ナノシート超格子集積による高次機能の発現

本研究によりナノシートをレイヤーバイレイヤー累積して、分子レベルの厚さ単位で制御された人工ヘテロ集積体を構築することが可能となった。またナノシート同士にかぎらず、ナノシートと各種機能性物質 (金属錯体、有機分子、クラスターなど) とのヘテロ累積も可能となった。構築された集積体においては、異種ナノシート間、さらにはナノシートと機能性物質の間での協奏的相互作用が誘起される可能性があり、これにより高次機能のデザインに期待がもたれる。本研究ではナノシートによる機能開発の新フロンティアとして、いくつかの観点から検討を進めた。

2種類のペロブスカイト型ナノシート ( $\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ) を交互に累積して超格子構造を

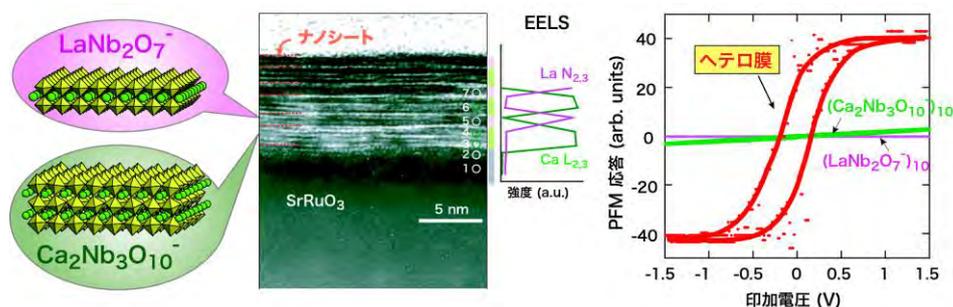


図17 ペロブスカイト型ナノシート超格子膜の断面TEM像(左)と強誘電特性(右)

構築したところ、それぞれのナノシートは常誘電性であるにもかかわらず、強誘電性が発現することを見いだした。構築した薄膜の断面 TEM 像ならびに EELS データ (図 17) から、厚みの異なる 2 種類のナノシートが交互に積み重なった超格子構造が形成されていること、基板との界面が急峻

でクリーンに保たれていることが見て取れる。この薄膜の PFM (piezoelectric force microscopy) 測定を行ったところ明瞭なヒステリシスが現れ、強誘電的挙動が確認された。この興味深い振舞いの根源については、詳細な物性論的解析に待つ必要があるものの、その後の検討により他のナノシートとの組み合わせでも同様の結果が得られており、2 種類のナノシートを組み合わせることで異種ソフト界面を形成したことが起源であることは間違いなく、強誘電性を発現させる新しい手法として、学術的にも非常に興味深い。

一方磁性元素置換酸化チタンナノシート ( $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2^{0.4}}$ ) を、金プラズモン粒子を堆積させた基板上に累積したところ、磁気光学効果が  $\text{Co } d-d^*$  遷移に相当する波長域で数十倍に増強されることを見出した (図 18)。さらには石英ガラス基板を、ポリカチオン (poly(diallyldimethyl ammonium) choliride) 水溶液を間に挟みながら  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_{2^{0.36}}$  ナノシートと金プラズモン粒子のコロイド溶液に交互に浸漬することを繰り返すと、両者が交互に積層したヘテロ累積膜が得られ、プラズモン粒子の共鳴波長である 680 nm の可視光を照射すると、光電流値が金プラズモン粒子のみの場合と比べて約 2 倍に増強されることを見いだした。これらの結果はナノシートの機能制御の新しい方法として表面プラズモン共鳴の利用が有効であることを示しており、基礎、応用の両面から興味深い。

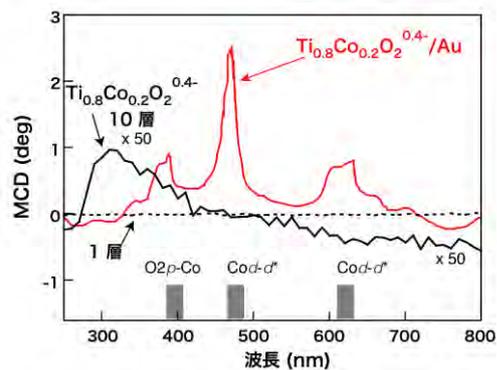


図18 Au プラズモン粒子上での磁気光学効果増強

[本成果の主要文献]

B. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, Y. Ebina, K. Akatsuka, R. Ma, H. Funakubo, T. Sasaki, “Engineered Interfaces of Artificial Perovskite Oxide Superlattices via Nanosheet Deposition Process”, *ACS Nano* 4, 6673-6680 (2010).

M. Osada, N. Hajduková-Šmídová, K. Akatsuka, S. Yoguchi, T. Sasaki, “Gigantic Plasmon Resonance Effects on Magneto-Optical Activity of Molecularly Thin Ferromagnets near Gold Surfaces”, *J. Mater. Chem. C* 1, 2520-2524 (2013).

#### (4) ナノシート膜をシードとする結晶薄膜成長技術の開発

先端的電子デバイスにおいては、様々な機能性結晶薄膜が組み込まれ、重要な役割を担っている。これらの機能性結晶の特性を最大限に発揮させるためには、多くの場合、結晶軸を揃えたエピタキシャル薄膜として成長させることが要求され、成長させる結晶と類似した表面原子配列を持つ単結晶の基板を用いる手法が活用されているが、基板が高価、難加工性、サイズの制限があるなどの問題点も多い。そのためガラス、プラスチック等の汎用基板に高品質の結晶薄膜を配向成長させる技術の開発が強く求められている。本研究では、ナノシートの持つ高品質の 2 次元結晶表面を利用することで、これらの汎用基板上に理想的な薄膜配向成長の場となるナノ界面を直接導入し、高度な薄膜成長制御を目指すという、新しいコンセプトに基づいて研究を進めた。すなわち、本研究ではナノシートが高結晶性の 2 次元結晶であり、室温溶液プロセスで様々な基板上に簡単に累積できることに着目し、ナノシートによって導入される 2 次元格子を結

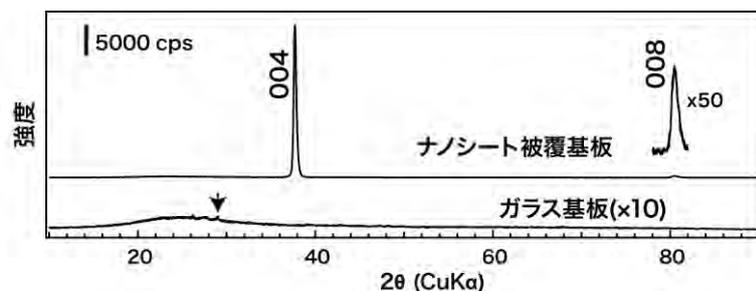


図19 PLD 法で成長させたアナターゼ結晶膜のXRD ノンパターン

晶成長のためのテンプレート(シード)として活用する新技術の開発とその有効性の評価を目的として研究を進めた。

・アナターゼ結晶薄膜の配向成長

光触媒性、誘電性、透明導電性(ドーブ型)など多様な機能性結晶である  $\text{TiO}_2$ (アナターゼ)の  $c$  軸配向成長を促進するために、アナターゼ 001 面 ( $0.379 \text{ nm} \times 0.379 \text{ nm}$ )との構造類似性を考慮して、ペロブスカイト型ニオブ酸化物ナノシート ( $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ; 正方形 2 次元格子( $0.38 \text{ nm} \times 0.38 \text{ nm}$ ))をシード物質として選択し、LB 法によりガラス基板上にモノレイヤー膜を形成した。次に  $550^\circ\text{C}$ でこの基板上にアナターゼを約  $100 \text{ nm}$ の厚さまで PLD 法によって成長させた。図 19 に得られた薄膜サンプルの XRD データを示す。測定した角度範囲には 004,008 の 2 本のシャープな回折線のみが現れ、目的の  $c$  軸配向が達成できていることが確認された。比較として示した、ナノシート膜を形成することなく直接ガラス基板上に堆積した場合には、101 線(最強線; 図中の矢印)をはじめとした回折ピークがかすかに観測できる程度であり、厚さ  $1.5 \text{ nm}$  のナノシートシード層の導入が劇的な差をもたらすことが分かる。ナノシート上の結晶薄膜は、 $\text{SrTiO}_3$  (100) 単結晶基板上に成長させた薄膜と比べても、半価幅などに差がなく、高結晶性の結晶薄膜が得られたことが確認された。実際 004 線のロッキングカーブ測定を行ったところ、FWHM は  $1.2^\circ$  (ナノシートシード基板)と  $1.0^\circ$  (単結晶基板)であり、配向度にもほとんど差がないことが明らかになった。また断面 TEM 観察から、アナターゼ結晶薄膜がガラス基板上の  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート表面から直接マイクロエピタキシャル成長しており、欠陥や低結晶性領域もほとんど見られないことが確認された(図 20)。以上の結果をベースとして、機能性薄膜グループにおいて Nb ドーブアナターゼ膜のガラス基板上での配向成長を検討し、優れた透明導電性が得られることを明らかにした(4. 2 参照)。

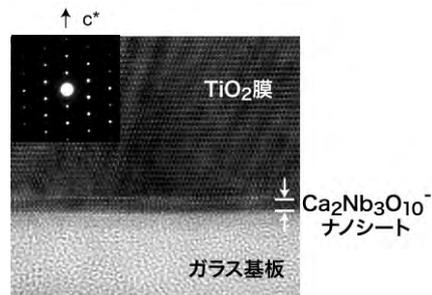


図20 ナノシートシード上へ成長させたアナターゼ結晶薄膜 (断面TEM 像)

[本成果の主要文献]

T. Shibata, Y. Ebina, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, “Fabrication of Anatase Thin Film with Perfect  $c$ -Axis Orientation on Glass Substrate Promoted by a Two-Dimensional Perovskite Seed Layer”, *Cryst. Growth Des.* **10**, 3787-3793 (2010).

・酸化亜鉛結晶薄膜の配向成長

ナノシート膜は、室温の溶液プロセスによって簡単に作製することが可能であり、熱安定性の低い基板にもシード層を導入することができる。このことは、これらの基板上に室温あるいは低温で高品質結晶薄膜を作製できる可能性があることを意味する。そこで、もうひとつの重要な機能性結晶として透明電極材料に加えて発光材料など広範な応用が期待されている  $\text{ZnO}$  結晶膜を取り上げ、ガラス、プラスチックなどの汎用基板上に高配向性結晶薄膜として成長させるための検討を行った。さらにここでは、より自由度の高い成長制御を実現するため、原子の 1 対 1 のマッチングではなく長周期の格子

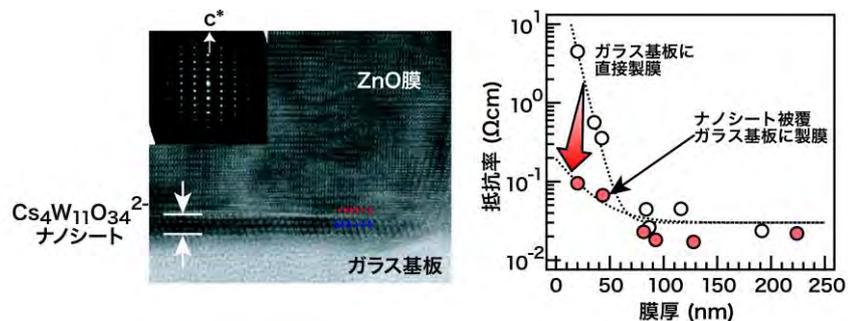


図21 ナノシート上へ成長させたZnO 膜の断面TEM 像と抵抗率

の類似性に注目し、これを利用することを試みた。具体的には、六方晶 wurtzite 構造の ZnO(001)面 ( $a = 0.325 \text{ nm}$ ) のほぼ 2 倍の 2 次元六角形格子 ( $a = 0.727 \text{ nm}$ ) を持つ  $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}^{2-}$  ナノシートをシード層物質として選択した。LB 法によりガラス、PET、PEN 基板表面を本ナノシートのモノレイヤー膜で被覆した後、PLD 法により ZnO 膜の堆積を基板無加熱の条件下で試みた。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 測定などにより確認された(図 21)。従来の薄膜では成長初期に非晶質成分や低結晶性の非配向成分が混在するため、膜厚が 100 nm 以下で電気抵抗が急激に増大する問題が知られていたが、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、大幅な性能向上が確認された(図 21)。

[本成果の主要文献]

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”, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19096-19101 (2009).

#### ・ペロブスカイト酸化物結晶薄膜の配向制御

機能性結晶の代表格であるペロブスカイト型  $\text{SrTiO}_3$  結晶薄膜を、代表的な(100)面、(110)面、(111)面の3つの結晶方位に配向成長させることを試みた。これらの方位は、ペロブスカイトの機能性の制御において重要な方位であることに加え、様々な材料をエピタキシャル成長させることができる単結晶基板としても知られており、ガラス基板上での高品位配向膜の作り分けが可能となれば、様々な派生技術の創出が期待できる。ここではガラス基板表面を3種類のナノシート ( $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ ,  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52-}$ ,  $\text{MoO}_2^{\delta-}$ ) で被覆した基板を用いて成長方位の制御を試みた。これら3種類のナノシートの2次元格子はそれぞれ正方形 ( $a = 0.38 \text{ nm}$ )、長方形 ( $a = 0.38 \text{ nm}$ ,  $b = 0.30 \text{ nm}$ )、擬六角形 ( $a = 0.29 \text{ nm}$ ) であり、ペロブスカイト型結晶の(100)面、(110)面、(111)面の構造と類似性を持つ。PLD 法によって  $600^\circ\text{C}$  で製膜を行い、得られた  $\text{SrTiO}_3$  結晶薄膜の評価を行った結果、ナノシート 2 次元格子にマッチした形での結晶成長が起り、それぞれ目的とした軸に沿った配向成長が達成できることが明らかになった(図 22)。この結果は、適当なナノシートを選択することにより、ペロブスカイト結晶薄膜の重要な軸配向膜をガラスなどの基板上に形成できることを意味しており、本技術の有効性をアピールする重要なデータになると考えられる。

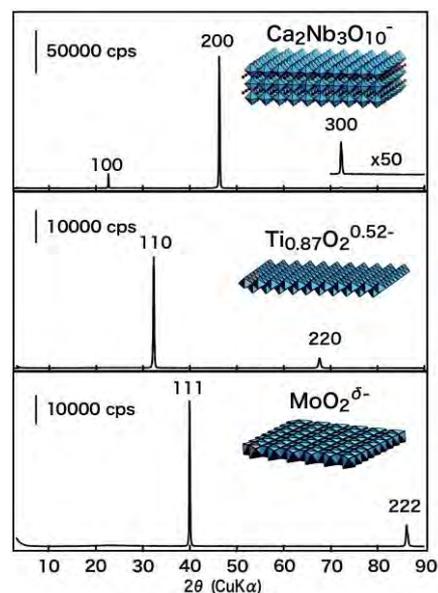


図22 3種類のナノシートを用いたガラス基板上での  $\text{SrTiO}_3$  膜の配向制御

次に  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシートシード層を付けたガラス基板上に  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  結晶膜を PLD 成長させ、その誘電特性を測定したところ、比誘電率は 400、誘電損失は 3% 前後と良好な値を示した。これらは、シード層を用いずガラス基板上に直接堆積させた無配向膜と比べて 2 倍程度の誘電性能であり、ナノシートシード層を用いて成長させた薄膜が物性的にも高い性能を与えることが確認された。さらには電子リソグラフィにより  $1 \mu\text{m}$  ピッチのストライプまたは市松模様パターンニングした  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシート膜をシード層として、 $\text{BaTiO}_3$  を PLD 成長させることにより、パターンに対応して配向/無配向膜が成長することが分かった。ナノシートによりガラス基板上でこのような結晶薄膜のデザインが可能となったことは、MEMS をはじめとした様々な応用の可能性を拓く成果であると位置づけられる。

[本成果の主要文献]

C. Jung, T. Ohnishi, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, "Oriented Film Growth of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  Dielectrics on Glass Substrates Using 2D Nanosheet Seed Layer", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 4592-4596 (2013).

#### 4. 2 ナノシートをシード層とする機能性薄膜成長 (東京大学 機能性結晶薄膜グループ)

##### (1) 研究実施内容及び成果

ナノシート集積グループが開発したナノシート膜をシード層とする薄膜成長技術に基づいて①その有用性を機能性薄膜材料で実証すること、および②より実用化に適した技術とすることを狙いとして研究を実施した。①については、次世代の透明電極材料として有望な Nb ドープ  $TiO_2$  薄膜を実用手法であるスパッタリング法を用いてガラス基板上に形成し、配向制御によって電気抵抗率を 30% 程度改善できることを実証した。②については、アモルファス前駆体からの固相結晶化を利用し、まばらに存在するナノシートを核として結晶膜を厚み方向だけでなく、横方向にも成長させる技術を新たに開発した。この手法は、従来のナノシート膜をシード層とする薄膜成長技術で必須であったナノシートを稠密配列させるための様々な操作が省けるという大きな利点を持つ。さらには従来法では得られる結晶薄膜中の単結晶ドメインサイズはナノシートの横サイズに基本的に制限されるのに対して、数十  $\mu m$  に及ぶ大きな結晶ドメインを実現できるため、高品質化・高性能化が実現できる。以下に各項目について、実施方法・実施内容・成果、その位置づけと類似研究との比較について記述する。

##### (2) ナノシート膜シード層法を用いた高性能 Nb ドープ $TiO_2$ 透明導電膜の作成

アナターゼ型 Nb ドープ  $TiO_2(Nb:TiO_2)$  は、希少金属である In を含まない新規な透明導電体として 2005 年に発見された。Nb: $TiO_2$  は化学的に安定で、GaN などの化合物半導体との屈折率整合が良好といった特長を持つことから、次世代の透明導電膜材料として研究が進められている。一方、Nb: $TiO_2$  は伝導帯が異方的な Ti 3d 軌道から構成されるため、キャリア電子の有効質量が大きな結晶異方性を示す。このため、低抵抗薄膜の作製には(001)配向膜の作製が重要となる。本研究では、ナノシート集積グループが開発したナノシート膜をシード層とする薄膜成長法(以下、ナノシートシード法)を用いた配向制御により、Nb: $TiO_2$  薄膜の低抵抗化を試みた。

無アルカリガラスを基板とし、アナターゼ  $TiO_2$  の(001)面と格子整合の良い  $Ca_2Nb_3O_{10}$  ナノシートを、LB 法を用いて緻密に堆積したシード層を作製した。ガラス基板の被覆を完全なものとするため、LB プロセスを 2 回繰り返しシード層は 2 重にした。この基板を 450°C に加熱し、RF マグネトロンスパッタ法を用いて Nb: $TiO_2(Nb\ 6at\%)$  薄膜を堆積した。堆積時のナノシートへのスパッタダメージを避けるため、RF 出力 30W で 20 nm 堆積したのち、RF 出力 120W で 200 nm 堆積した。

図 23 はナノシートシード上に作成した Nb: $TiO_2$  薄膜の XRD パターンと 2 次元ディテクタ像である。比較のため、ナノシートシード層なしで堆積した薄膜の結果も合わせて示す。ガラス基板上では、アナターゼ構造の 101 およびルチル構造の 110 回折がランダム配向を示すデバイリングとして観察された。一方、ナノシートシード層上ではアナターゼ 004 回折がスポット状のピークとして現れ、(001)配向アナターゼ薄膜の成長が確認された。ナノシートシ

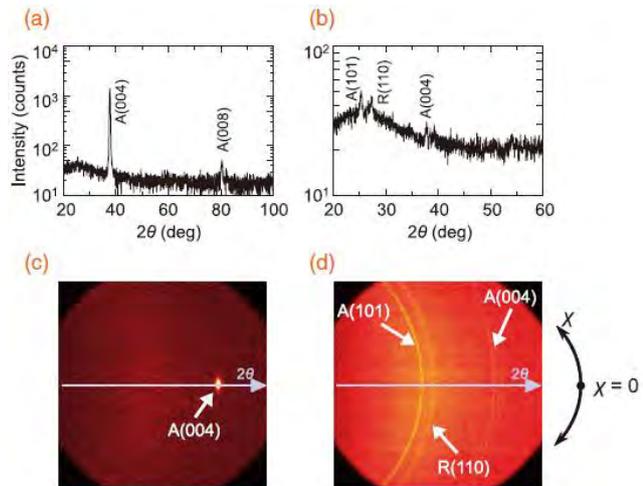


図 23 (a)ナノシートシード上に成長した Nb: $TiO_2$  薄膜の  $\theta$ - $2\theta$  XRD パターンと(c)2 次元ディテクタ像。(b)ガラス基板上に成長した Nb: $TiO_2$  薄膜の  $\theta$ - $2\theta$  XRD パターンと(d)2 次元ディテクタ像。2 次元ディテクタ像のスポット状のパターンは配向膜を、リング状のパターンはランダム配向膜に対応する。

ード法で作製した(001)配向膜の電気抵抗率は  $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  で、ランダム配向膜(約  $6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ )より 30%程度改善された。Hall 効果測定および Drude モデルを用いた近赤外スペクトル解析の結果、この抵抗率の改善は、配向制御による面内方向の有効質量の減少とそれに伴う移動度の向上に起因することが確認された(表 2)。

表 2 ナノシートシード法により作成した Nb:TiO<sub>2</sub> 薄膜の輸送特性とキャリアの実効有効質量

	$\rho$ ( $\Omega \text{cm}$ )	$N_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$m^*$
ランダム配向膜 (ガラス基板)	$6.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{21}$	5.8	$0.9 m_0$
(001)配向エピタキシャル膜 (LSAT 基板)	$2.3 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{21}$	16	$0.6 m_0$
(001)配向膜 (ナノシートシード法)	$4.0 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{21}$	9.1	$0.7 m_0$
(001)配向膜 (ナノシートからのラテラル成長)	$3.6 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{21}$	13	-

### (3) ナノシートからの固相ラテラル成長を利用した配向制御法の開発

上述の通り、ナノシートシード法は Nb:TiO<sub>2</sub> 透明導電体の性能向上に有効である。一方で、基板上にナノシートを稠密配列させるための操作 (LB 法など) が熟練を要し、大面積基板への適用が難しいという実用上の課題が残されていた。また、得られる配向結晶膜中の単結晶ドメインサイズは基本的にナノシートの横サイズに制限されるという問題も存在した。これらの課題を解決するプロセスとして、まばらに堆積したナノシートを結晶核として利用し、アモルファス前駆体を薄膜の厚み方向だけでなく面内方向 (ラテラル方向) にも結晶成長させる手法を開発した (図 24)。

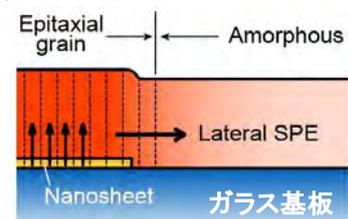


図 24 ナノシートからの固相ラテラル成長の模式図

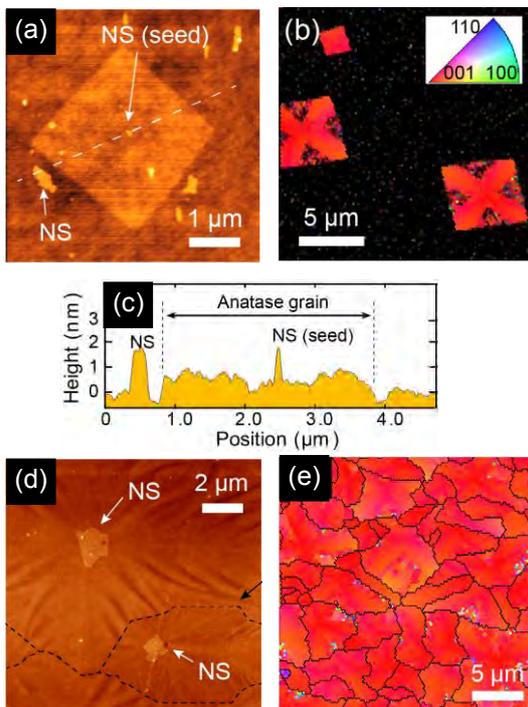


図 25 (a-c) ナノシートをシードとした固相ラテラル成長中の Nb:TiO<sub>2</sub> 結晶粒の (a) AFM 像と (c) 点線に沿った高さプロファイル、および (b) 逆極点図マップ。固相ラテラル成長法により完全に結晶化した (d, e) Nb:TiO<sub>2</sub> 薄膜の (d) AFM 像と (e) 逆極点図マップ。逆極点図マップ中の赤色は (001) 配向、黒はアモルファス前駆体に対応する。

具体的な薄膜成長プロセスと結果を以下に述べる。ナノシートが表面を稠密に覆っていないガラス基板を 400°C に加熱し、Nb:TiO<sub>2</sub> を 1 nm の厚さで製膜する。これにより、ナノシート上でのみ 001 配向した結晶が生成し、ナノシートで被覆されていない部分はアモルファス状態となる。次に、基板を室温に冷却して数十 nm の厚さのアモルファス Nb:TiO<sub>2</sub> 膜を堆積させた後、水素雰囲気中 400°C でアニール処理して全体を結晶化させる。本プロセスにより得られる Nb:TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶化中および結晶化後の AFM 像と SEM-EBSD 測定により得られた逆極点図マップを図 25 に示す。ナノシート上に予め生成させた 001 配向結晶からラテラル方向の結晶化がナノシートのサイズを越えて進み、数  $\mu \text{m}$  ~ 10  $\mu \text{m}$  の大きなドメインを持った結晶が成長することがわかる。本プロセスを最適化して形成した Nb:TiO<sub>2</sub> (Nb 6at%) 結晶膜の抵抗率は  $3.4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  で、単結晶基板上的エピタキシャル膜に匹敵する高い性能を示した (表 2)。

本手法は、ナノシートシード法の実用上の課題を解決するだけでなく、数十  $\mu \text{m}$  に及ぶ大きな結晶ドメインを実現できる。さらに、TiO<sub>2</sub> だけでなく、機能性酸化物薄膜成長基板として広く用いられている SrTiO<sub>3</sub> にも適用可能なことを確認しており、ナノシートシード層技術のより実用化に近い形と

して発展が期待される。

(4) 単層ナノシートを絶縁層とするマイクロキャパシターの作製

酸化物ナノシートは 1 nm という極薄の厚さの絶縁体単結晶とみなすことができる。したがって、もし電界効果型トランジスタのゲート絶縁層として用いることができれば、低電圧の印加で高い電界の印加を行うことができる。しかしながら、これまで多層膜の絶縁特性しか評価されていなかったため、単層ナノシートの絶縁体としてのポテンシャルが明らかでなかった。そこで、単層ナノシートを絶縁層とするキャパシターの作製を試みた。ただし、ナノシートは 10 ミクロン前後の大きさしかないため、ナノシートよりも小さい電極パッドをつける必要がある。そこで、電子ビームリソグラフィーを用いて、SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板に金の微小下部電極を蒸着し、単層ナノシートをコロイド溶液の滴下により堆積した後、金の微小上部電極を蒸着した(図 26)。電子顕微鏡でナノシート 1 枚に上下電極が適切に形成されているキャパシターを探し出し、容量測定と J-V 測定を行った。容量測定から、容量は 10<sup>2</sup>-10<sup>6</sup> Hz の周波数領域で一定であった。得られた誘電率は多層膜の測定結果から期待される値より一桁以上小さく、これは電極とナノシートの界面での空隙に起因する可能性がある。J-V 測定の結果を図 27 に示す。ナノシートは 20 MV/cm 程度の電界までよい絶縁体として働き、10 V の電圧印加でも絶縁破壊を起こさないことがわかった。測定した 5 個の素子がほとんど同じ J-V 特性を示し、同じ素子に対して繰り返して測定した J-V 特性もほとんど変化しなかった。したがって、単層ナノシートは高電界印加のためのゲート絶縁層としてふさわしい性質をもつことが明らかになった。

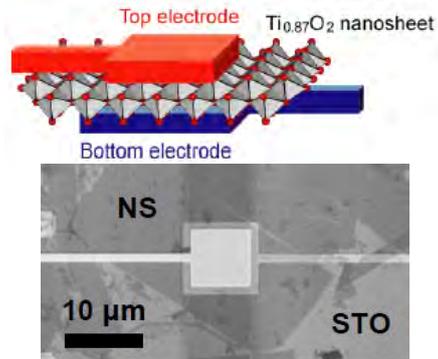


図 26 マイクロキャパシターの構造の模式図(上)と電子顕微鏡像(下)。NS はナノシートを STO は SrTiO<sub>3</sub> 基板を示す。

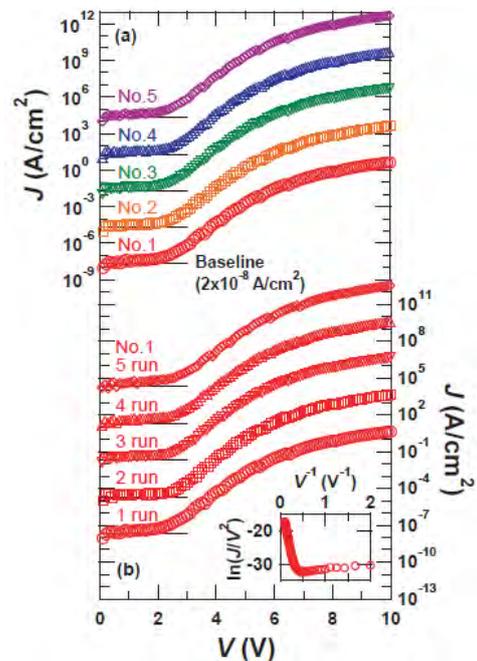


図 27 マイクロキャパシターの I-V 特性。素子のバッチ (a) と測定回数 (b) に対する依存性。

4. 3 放射光 X 線分析によるナノシート材料の解析(信州大学 ナノ構造解析グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

1) ナノシート累積技術の開発; 大面積製膜技術の開発

電気泳動堆積 (EPD) 法は大面積化、厚膜化が容易な製膜手法である。剥離酸化物ナノシートの EPD については報告例が限られており、製膜機構を含め均質製膜法が確立されていない。本課題では、水系および非水系ナノシートコロイドからの EPD 機構解明及び多成分ナノシート系への展開を図った。Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub> ナノシート(レピ

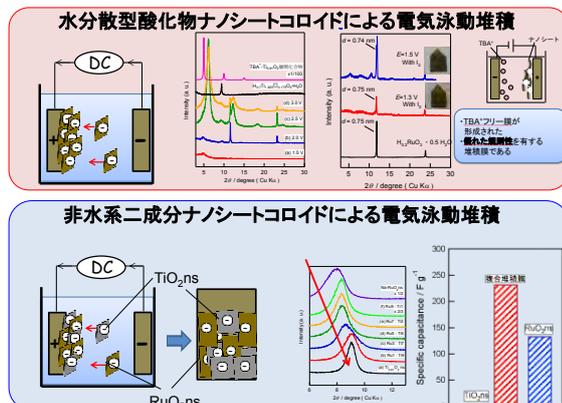


図28 EPD による大面積ナノシート薄膜の製造機構

ドクロサイト型  $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.829}\text{O}_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  より合成) や  $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_2$  ナノシート ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型層状  $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  から合成) 等の水系コロイドナノシートからの EPD 法によるナノシート薄膜の作製を検討した(図 28)。水系コロイドからの EPD の際、印加電圧が高過ぎると、酸素発生や堆積されたナノシートの酸化溶解等により均質な薄膜が得られない。そのため、1.5 V 程度の低印加電圧での製膜を可能にする方法(ナノシートコロイドを合成時の TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 比および I<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH の添加など)と EPD の機構解明を検討した。その結果、電析浴中の OH<sup>-</sup> をできるだけ少なくすることで負に帯電したナノシートが泳動しやすくなること、また、水電解により電極近傍の pH が局所的に変化しナノシートが凝析する堆積機構であることを明らかにした。添加剤の選択により、TBA を含むラメラ構造体や TBA を含まない無水ナノシート薄膜を得ることに成功した。

2種類の酸化ナノシートを含む非水系ナノシートコロイド ( $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1} - \text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  および  $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_2 - \text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ) を対象に、EPD 法によるハイブリッド薄膜を作成した。 $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1} - \text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  ハイブリッド EPD 膜では最大で  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$  の 1.5 倍、 $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  の 11 倍の比静電容量を得ることに成功し、シナジー効果を見出した。 $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0} - \text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$  の場合は、 $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  の利用効率を 5 倍高めることができ、貴金属酸化物の高効率利用を実現できた。

## 2) 機能性ナノ構造材料の創製: 機能性評価

層状  $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  から誘導した  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$  ナノシートの合成法の改良により高収率化を達成した。得られた  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$  ナノシートコロイドから PVAm-PVA 共重合体をカチオン性高分子バインダーとして、交互吸着法により単層ナノシート薄膜を平滑基板上に製膜した(図 29)。高エネルギー加速器研究機構放射光施設 BL-6C にて放射光 in-plane X 線回折測定を行い、これまで結晶構造が特定できなかった  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$  ナノシートの面内結晶構造を明らかにした。同様に、 $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  ナノシートの面内結晶構造も導いた。AFM を用いて孤立した単一  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$  ナノシートの電子伝導性の評価(単一ナノシートの抵抗測定)に成功し、シート抵抗は 12 kΩ/□であった。特筆すべきは、交互吸着法により製膜した  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$  ナノシートの単層薄膜(1ML膜)のシート抵抗は 21 kΩ/□と、単一ナノシートの値とそん色ないことである。2次元平面に広がったナノシート故に粒界抵抗の影響を受けにくいと考えられる。なお、 $\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$  ナノシートのシート抵抗は化学合成グラフェンより優れており、耐酸性・アルカリ性に優れた透明導電膜としての応用も期待できる。

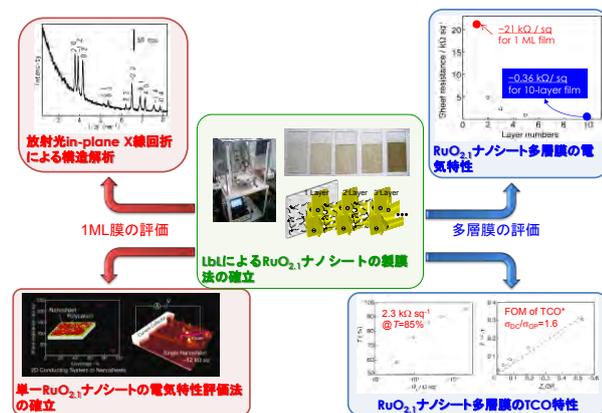


図29 酸化ルテニウムナノシートのナノ物性解析

$\alpha\text{-NaFeO}_2$  型層状  $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  から合成した  $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  ナノシート薄膜のスーパーキャパシタ特性を評価した結果、硫酸電解液中にて室温で 830 F/g、60°Cでは 885 F/g の比静電容量が得られた(図 30)。この値はベンチマークとされる水和  $\text{RuO}_2$  ナノ粒子の 750 F/g を超えるものであり、小型大容量キャパシタへの応用が期待できる。なお、比静電容量は 10,000 回サイクルしても低下せず、極めて安定した充放電特性を有する。 $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  ナノシート薄膜を水素ガスで熱処理することでナノシート構造を維持したまま、酸化ルテニウムが金属ルテニウムナノシートに還元できることを見

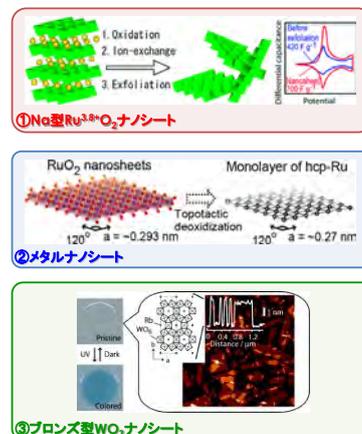


図30 新規ナノシート合成とナノ構造解析

出した(図 30)。すなわち、 $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_{2.0}$  ナノシートの単層薄膜(1ML膜)を適切な還元処理を施すことで、単原子状の金属ルテニウムナノシートが得られる。多層膜を還元することで、*c* 軸配向性の金属ルテニウムを得ることができた。通常、超高真空中での物理プロセスしか得られない金属配向膜を低温化学プロセスで得ることができ、高品質金属薄膜の創製につながりうる新規手法として考えることができる。これら新規ナノシート系のほかにも 2 次元ブロンズ構造を有する  $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$  からフォトクロミック性を示す  $\text{H}_{0.6}\text{Rb}_{2.1}\text{W}_{11}\text{O}_{35}^{2-}$  ナノシートの合成にも成功した。

導電性ナノシートとして化学合成グラフェンの薄膜合成を検討し、電荷蓄積機構の解明を試みた。化学合成グラフェンはまず酸化黒鉛(graphite oxide; GO)を水溶液中に分散し、剥離させる。未剥離成分を遠心分離で除去し、酸化黒鉛ナノシート(graphite oxide nanosheet; GONs)を得る。

最後に、気相あるいは液相還元して還元した酸化黒鉛ナノシート(reduced graphite oxide; rGO)を得る。この合成プロセスの過程で強力な超音波照射を施すことで GONs を小型化し、最終的に得られる rGONs の結晶子サイズを制御した(図 31)。その結果、小型化した rGONs の方が比静電容量は大きく、サイズ効果(エッジ効果)として理解できる。さらに、交互積層法により製膜した  $(\text{rGONs}/\text{PDDA})_n$  ( $n=1\sim 10$ )

について、還元度合や表面官能基量などの化学的要素と電子・イオン導電性や蓄電能などの物性との関係を電気化学インピーダンス法により解析した。還元方法、積層数や電解液の種類を変化させることで系統的に検討した結果、グラフェンの電気二重層容量は  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  であると見積もった。これまでにグラフェン電極で大きな面積換算容量が報告されている例が少なくないが、ガス吸着により求めた比表面積を用いることは妥当でないと考えられる。

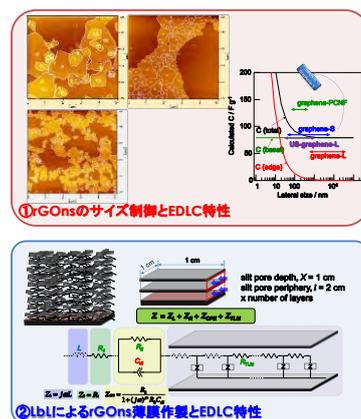


図31 グラフェン電極の作製とナノ構造解析

#### 4. 4 電子ビーム技術によるナノシート/薄膜界面の解析(東京大学 ナノシート界面解析グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

・ナノシート膜をシードとして成長させた結晶性薄膜の断面 TEM による解析

ナノシート集積グループ(物質・材料研究機構)が作製した、ナノシートをシードとする結晶性薄膜を透過電子顕微鏡(TEM)により断面方向から観察し、その微細構造を解析した。断面観察用の TEM 試料は集束イオンビーム(FIB)を用いたマイクロサンプリング法により作製し、電子回折及び高分解能像観察による膜評価は 200kV、分解能 0.2 nm の TEM を用いた。FIB による温度上昇のため PET 基板を用いた試料からの断面観察試料の作製は不可能であったが、その他の基板では良好な TEM 試料を作製することができた。結晶性薄膜と基板との間には単層のナノシートのコントラストが観察され、その上に形成される  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$  などの結晶性薄膜の格子縞がナノシート直上から観察された。結果の詳細はナノシート集積グループの上記の報告の「(4) ナノシート膜をシードとする結晶薄膜成長技術の開発」を参照されたい。

・超高分解能走査透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)を用いたペロブスカイト型ナノシート中の原子配列の直接観察

例えば 2 層ペロブスカイト型ナノシートの層に垂直な方向には、A サイトが並んだ原子列(A 原子列)に 2 個の A

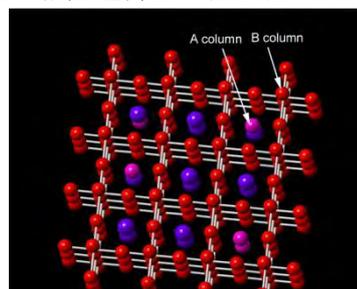


図 32 2 層ペロブスカイト型ナノシートの層にほぼ垂直な方向からの俯瞰図

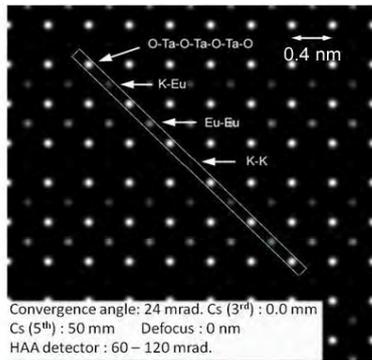


図 33 A サイトの元素種による輝度の違いを示す STEM-HAADF のコントラストシミュレーション

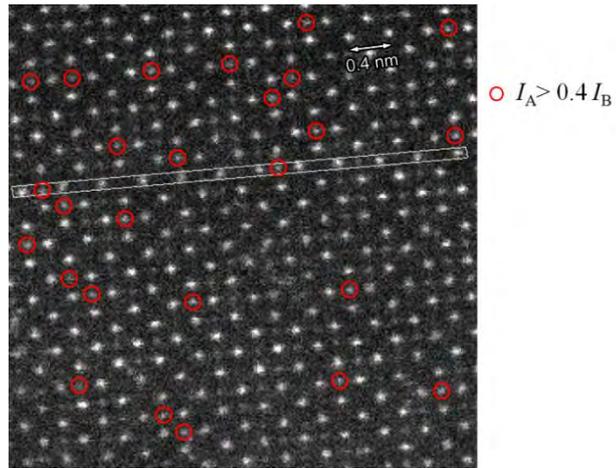


図 34  $(K_{1.5}Eu_{0.5})Ta_3O_{13}^{2-}$  ナノシートの Cs 補正 STEM-HAADF 像. 赤丸は非常に輝度が高い A 原子列を示す.

原子が、B サイトが含まれる原子列 (B 原子列) では 3 個の B 原子と 4 個の酸素原子が交互に配列していると考えられる (図 32)。このような原子列を最近の超高分解能 STEM で可視化することにより、ナノシート中の原子配列に関する情報を得ることを試みた。ひとつはナノシート集積グループが合成した  $(K_{1.5}Eu_{0.5})Ta_3O_{10}^{2-}$  で、A サイトの 1/4 を占める Eu がどのようにシート中に分布しているかを明らかにしようとした。このため、原子番号の約二乗に比例して原子コラムのコントラストがつく STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark Field) 法を用い、球面収差補正装置 (Cs-corrector) を装着して電子プローブを 0.1 nm 以下に絞れる STEM (JEOL ARM-200F) によって観察を行った。実験に先立ち、Eu の分布によって A 原子列のコントラストにどのような違いが現れるかを、Multi-Slice 法 (HREM 社、xHREM) によってシミュレーションした (図 33)。この結果、A 原子列が 2 個の K の場合はほとんどコントラストがつかず、逆に 2 個の Eu の場合は B 原子列の半分程度の明るさをもつことが明らかになった。実際の観察結果では、B 原子列の半分程度の輝点となった A サイトがところどころに見られ (図 34)、その密度から Eu は 2 層ペロブスカイト型ナノシートの A サイトにランダムに分布していることが示唆された。

一方 STEM-HAADF は結晶構造中の軽元素の可視化が難しいと言われるが、そのような課題に対応するため最近では STEM-ABF (Annular Bright Field) 法というイメージング法が提案されている。これは試料を透過したディスク状の透過波の中心を除いた部分で結像するもので、これを用いて同じく 2 層ペロブスカイト構造の  $Ca_2Nb_3O_{10}$  ナノシートを膜に垂直な方向から観察した。記録された像では S/N が悪く、Nb を含む B 原子列のコントラスト以外のはっきりしないが、平均化処理を施せば 2 つの Ca が並んだ A 原子列とともに、B 原子列の間の 3 つの酸素が並んだ原子列のコントラストも確認され (図 35)、ナノシートの原子配列観察における STEM-ABF 法の有効性を示された。

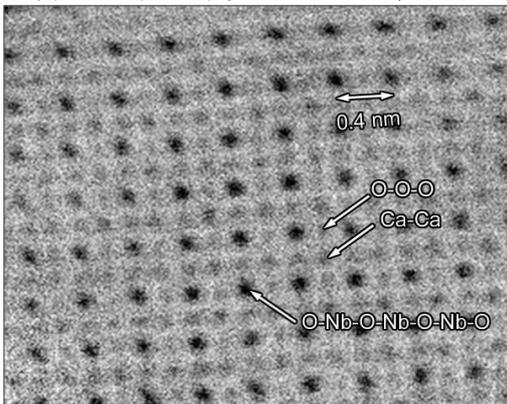


図 35  $Ca_2Nb_3O_{10}$  ナノシートの Cs 補正 STEM-ABF 像 (平均化処理後)。3 つの酸素原子よりなる原子列も確認できている。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 90件)

1. F. Geng, H. Xin, Y. Matsushita, R. Ma, M. Tanaka, F. Izumi, T. Sasaki, "New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties", *Chemistry-A European Journal*, **14**, 9255-9260(2008.10) DOI:10.1002/chem.200800127
2. T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, K. Kurashima, K. Kosuda, "(K<sub>1.5</sub>Eu<sub>0.5</sub>)Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub>:A Far-Red Luminescent Nanosheet Phosphor with the Double Perovskite Structure", *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 17115-17120(2008.10) DOI:10.1021/jp805545u
3. F. Geng, Y. Matsushita, R. Ma, H. Xin, M. Tanaka, F. Izumi, N. Iyi, T. Sasaki, "General Synthesis and Structural Evolution of a Layered Family of Ln<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O(Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y)", *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 16344-16350(2008.11) DOI:10.1021/ja807050e
4. N. Iyi, T. Sasaki, "Deintercalation of Carbonate Ions and Anion Exchange of an Al-Rich MgAl-LDH (Layered Double Hydroxide)", *Applied Clay Science*, **42**, 246-251(2008.12) DOI:10.1016/j.clay.2008.01.016
5. Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Co NQR Measurements under Hydrostatic Pressure on Superconducting Cobaltate Na<sub>x</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>z</sub>CoO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 3132-3135(2008.12) DOI:10.1016/j.jpcs.2008.06.108
6. Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Magnetic Anomalies of Hydrous Cobaltate Compound Na<sub>x</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>z</sub>CoO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O Detected by NMR and NQR Measurements" *Physical Review B*, **79**, 024510(1-10)(2009.1) DOI:10.1103/PhysRevB.79.024510
7. M. Onoda, Z. Liu, K. Takada, T. Sasaki, "Simulation of Power Diffraction Patterns of Mixed-Layer Compounds in the Restacked Binary Nanosheet System Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>", *Journal of Applied Crystallography*, **42**, 22-29(2009.2) DOI:10.1107/S0021889808039435
8. M. Osada, T. Sasaki, "Exfoliated Oxide Nanosheets: New Solution to Nanoelectronics", *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 2503-2511(2009.4) DOI:10.1039/b820160a
9. 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
10. T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Kurashima, T. Sasaki, "Enhancement of Host Excitation-Mediated Photoluminescence and Preferential Quenching of Direct Photoactivator Excitation-Mediated Photoluminescence by Exfoliation of Layered KLa<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.05</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> into La<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.05</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Nanosheets", *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 8735-8742(2009.5) DOI:10.1021/jp900748e
11. L. Hu, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, "Oriented Monolayer Film of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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
12. 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

13. 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
14. K. Takada, M. Onoda, Y.-N. Choi, D. N. Argyriou, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "2×2 Superstructure in Sodium Cobalt Oxide Superconductors", *Chemistry of Materials*, **21**, 3693-3700(2009.8) DOI:10.1021/cm8031237
15. N. Iyi, F. Geng, T. Sasaki, "Effect of KBr on the FTIR Spectra of NO<sub>3</sub>-LDHs (Layered Double Hydroxides)", *Chemistry Letters*, **38**, 808-809(2009.8) DOI:10.1246/cl.2009.808.
16. 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
17. S. Yanagida, A. Nakajima, T. Sasaki, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, "Preparation and Photocatalytic Activity of Keggin-ion Tungstate and TiO<sub>2</sub> Hybrid Layer-by-Layer Film Composites", *Applied Catalysis A: General*, **366**, 148-153(2009.9) DOI:10.1016/j.apcata.2009.06.046
18. 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)(2009.9) DOI:10.1143/JJAP.48.09KA15
19. 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
20. 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.2.105504
21. M. Onoda, Y. Ebina, T. Sasaki, "Simulation of the Powder Diffraction Pattern of Randomly Restacked Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> Nanosheets", *Journal of Applied Crystallography*, **42**, 1062-1067(2009.10) DOI:10.1107/S002188980903739X
22. 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 2D Nanosheet Seed Layer", *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 19096-19101(2009.11) DOI:10.1021/jp9074288
23. 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
24. 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
25. T. C. Ozawa, T. Sasaki, "An Alkali-Metal Ion Extracted Layered Compound as a Template for a Metastable Phase Synthesis in a Low-Temperature Solid-State Reaction: Preparation of Brookite from K<sub>0.8</sub>Ti<sub>1.73</sub>Li<sub>0.27</sub>O<sub>4</sub>", *Inorganic Chemistry*, **49**,

3044-3050(2010.3) DOI:10.1021/ic1000182

26. L. Hu, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, "Synthesis of a Solid Solution Series of Layered  $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  and Its Transformation into  $(\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3$  with Enhanced Photoluminescence Properties", *Inorganic Chemistry*, **49**, 2960-2968(2010.3) DOI:10.1021/ic902484v
27. K. Katsumata, S. Okazaki, C. E. J. Cordonier, T. Shichi, T. Sasaki, A. Fujishima, "Preparation and Characterization of Self-Cleaning Glass for Vehicle with Niobia Nanosheets", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 1236-1241(2010.4) DOI:10.1021/am100091f
28. N. Sakai, T. Sasaki, K. Matsubara, T. Tatsuma, "Layer-by-Layer Assembly of Gold Nanoparticles with Titania Nanosheets: Control of Plasmon Resonance and Photovoltaic Properties", *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 4371-4378(2010.4) DOI:10.1039/c0jm00135j
29. J. Huang, R. Ma, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Takada, T. Sasaki, "Layer-by-Layer Assembly of  $\text{TaO}_3$  Nanosheet/Polycation Composite Nanostructures: Multilayer Film, Hollow Sphere, and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution", *Chemistry of Materials*, **22**, 2582-2587 (2010.4) DOI:10.1021/cm903733s
30. K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu, W. Sugimoto, "Synthesis of Nanosheet Crystallites of Ruthenate with an  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Related Structure and Its Electrochemical Supercapacitor Property" *Inorganic Chemistry*, **49**, 4391-4393 (2010.4) DOI:10.1021/ic100176d
31. B.-W. Li, M. Osada, Y. Ebina, T. C. Ozawa, R. Ma, T. Sasaki, "Impact of Perovskite Layer Stacking on Dielectric Responses in  $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=3-6$ ) Dion-Jacobson Homologous Series", *Applied Physics Letters*, **96**, 182903(1-3)(2010.5) DOI:10.1063/1.3402761
32. M. Onoda, K. Takada, T. Sasaki, "Pattern Analysis and Interpretation of Scattering from Shot-Range Order Stacking in the Layered Composite Crystal  $2\text{H}\cdot\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{D}_2\text{O}$  ( $x\sim 0.35$ ,  $y\sim 1.3$ )", *Journal of Applied Crystallography*, **43**, 677-685(2010.8) DOI:10.1107/S0021889810012653
33. T. Shibata, Y. Ebina, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, "Fabrication of Anatase Thin Film with Perfect  $c$ -Axis Orientation on Glass Substrate Promoted by a Two-Dimensional Perovskite Nanosheet Seed Layer", *Crystal Growth & Design*, **10**, 3787-3793(2010.8) DOI:10.1021/cg1006204
34. M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, T. Sasaki, "Robust High- $k$  Response in Molecularly-Thin Perovskite Nanosheets", *ACS Nano*, **4**, 5225-5232(2010.9) DOI:10.1021/nn101453v
35. B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, K. Akatsuka, Y. Ebina, R. Ma, K. Ono, H. Funakubo, T. Sasaki, "A-Site-Modified Perovskite Nanosheets and Their Integration into High- $k$  Dielectric Thin Films with a Clean Interface", *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, 09MA01(1-5)(2010.9) DOI:10.1143/JJAP.49.09MA01
36. F. Geng, R. Ma, T. Sasaki, "Anion-Exchangeable Layered Materials Based on Rare-Earth Phosphors: Unique Combination of Rare-Earth Host and Exchangeable Anions", *Accounts of Chemical Research*, **43**, 1177-1185(2010.9) DOI:10.1021/ar900289v
37. X. Liu, R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, "Layered Cobalt Hydroxide Nanocones: Microwave-Assisted Synthesis, Exfoliation, and Structural Modification", *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 8253-8256(2010.11)

DOI:10.1002/anie.201004033

38. J. Liang, R. Ma, F. Geng, Y. Ebina, T. Sasaki, "Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln = Pr to Tb; n~2): A New Family of Layered Rare-Earth Hydroxides Rigidly Pillared by Sulfate Ions", *Chemistry of Materials*, **22**, 6001-6007(2010.10) DOI:10.1021/cm102236n
39. R. Ma, M. Osada, L. Hu, T. Sasaki, "Self-Assembled Nanofilm of Monodisperse Cobalt Hydroxide Hexagonal Platelets: Topotactic Conversion into Oxide and Resistive Switching", *Chemistry of Materials*, **22**, 6341-6346(2010.11) DOI:10.1021/cm1021678
40. Y. Umemura, A. Koura, T. Nishioka, D. Tanaka, E. Shinohara, T. Suzuki, T. Sasaki, "Visible-Light-Induced Hydrophilic Effect in a Ultrathin Hybrid Films of Titania Nanosheet and an Optical Active Ruthenium(II) Complex Cation", *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 19697-19703(2010.11) DOI:10.1021/jp92170f
41. B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, Y. Ebina, K. Akatsuka, R. Ma., H. Funakubo, T. Sasaki, "Engineered Interfaces of Artificial Perovskite Oxide Superlattices via Nanosheet Deposition Process", *ACS Nano*, **4**, 6673-6680(2010.11) DOI:10.1021/nn102144s
42. J. Sato, H. Kato, M. Kimura, K. Fukuda, W. Sugimoto, "Conductivity of Ruthenate Nanosheets Prepared via Electrostatic Self-Assembly: Characterization of Isolated Single Nanosheet Crystallite to Mono and Multilayer Electrodes" *Langmuir*, **26**, 18049-18054 (2010.12) DOI:10.1021/la103848f
43. R. Ma, T. Sasaki, "Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites", *Advanced Materials*, **22**, 5082-5104(2010.12) DOI:10.1002/adma.201001722
44. R. Ma, J. Liang, K. Takada, T. Sasaki, "Topochemical Synthesis of Co-Fe Layered Double Hydroxides at Varied Fe/Co Ratios: Unique Intercalation of Triiodide and Its Profound Effect", *Journal of The American Chemical Society*, **133**, 613-620(2011.1) DOI:10.1021/ja1087216
45. T. Shibata, G. Takanashi, T. Nakamura, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, "Titanoniobate and Niobate Nanosheet Photocatalysts: Superior Photoinduced Hydrophilicity and Enhanced Thermal Stability of Unilamellar Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Nanosheet", *Energy & Environmental Science*, **4**, 535-542(2011.2) DOI:10.1039/c0ee00437e
46. N. Yamada, T. Shibata, K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, L. H. Hgoc, T. Hitosugi, T. Shimada, T. Sasaki, T. Hasegawa, "Enhanced Carrier Transport in Uniaxially (001)-Oriented Anatase Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> Films Grown on Nanosheet Seed Layer", *Applied Physics Express*, **4**, 045801(1-3)(2011.3) DOI:10.1143/APEX.4.045801
47. N. Iyi, Y. Ebina, T. Sasaki, "Synthesis and Characterization of Water-Swellable LDH(Layered Double Hydroxide) Hybrids Containing Sulfonate-Type Intercalant", *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 8085-8095(2011.3) DOI:10.1039/c1jm10733j
48. M. Onoda, Z. Liu, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "X-ray Diffraction Study on Restacked Flocculates from Binary Colloidal Nanosheet Systems Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-Ti<sub>0.91</sub>O<sub>2</sub>, and Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-MnO<sub>2</sub>", *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 8555-8566(2011.5) DOI:10.1021/jp201477w
49. D. S. Kim, T. C. Ozawa, K. Fukuda, S. Ohshima, I. Nakai, T. Sasaki, "Soft-Chemical Exfoliation of Na<sub>0.9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Preparation and Electrical Conductivity Characterization of a Molybdenum Oxide Nanosheet", *Chemistry of Materials*, **23**, 2700-2702(2011.6) DOI:10.1021/cm2008208
50. F. Geng, R. Ma, Y. Matsushita, J. Liang, Y. Michiue, T. Sasaki, "Structural Study of a Series of Layered Rare-Earth Hydroxide Sulfates", *Inorganic Chemistry*, **50**,

6667-6672(2011.7) DOI:10.1021/ic200578r

51. T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Kosuda, A. Sato, Y. Michiue, K. Kurashima, T. Sasaki, "A Bona Fide Two-Dimensional Percolation Model: An Insight into the Optimum Photoactivator Concentration in  $\text{La}_{2/3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$  Nanosheets", *Science and Technology of Advanced Materials*, **12**, 044601(1-11)(2011.8) DOI:10.1088/1468-6996/12/044601
52. M. Ohwada, K. Kimoto, K. Suenaga, Y. Sato, Y. Ebina, T. Sasaki, "Synthesis and Atomic Characterization of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  Nanosheet", *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 1820-1823(2011.7) DOI:10.1021/jz200781u
53. X. Xu, K. Takada, K. Fukuda, T. Ohnishi, K. Akatsuka, M. Osada, B. T. Hang, K. Kumagai, T. Sekiguchi, T. Sasaki, "Tantalum Oxide Nanomesh as Self-Standing One Nanometre Thick Electrolyte", *Energy & Environmental Science*, **4**, 3509-3512(2011.9) DOI:10.1039/c1ee01389k
54. X. Xu, K. Takada, K. Watanabe, I. Sakaguchi, K. Akatsuka, B. T. Hang, T. Ohnishi, T. Sasaki, "Self-Organized Core-Shell Structure for High-Power Electrode in Solid-State Lithium Batteries", *Chemistry of Materials*, **23**, 3798-3804(2011.9) DOI:10.1021/cm103665w
55. M. Osada, G. Takanashi, B.-W. Li, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Ono, H. Funakubo, K. Takada, T. Sasaki, "Controlled Polarizability of One-Nanometer-Thick Oxide Nanosheets for Tailored, High- $k$  Nano-dielectrics", *Advanced Functional Materials*, **21**, 3482-3487(2011.9) DOI:10.1002/adfm.201100580
56. M. Osada, T. Sasaki, K. Ono, Y. Kotani, S. Ueda, K. Kobayashi, "Orbital Reconstruction and Interface Ferromagnetism in Self-Assembled Nanosheet Superlattices", *ACS Nano*, **5**, 6871-6879(2011.9) DOI:10.1021/nn200835v
57. B.-W. Li, M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. C. Ozawa, T. Sasaki, "Solution-Based Fabrication of Perovskite Multilayers and Superlattices Using Nanosheet Process", *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 09NA10(1-6)(2011.9) DOI:10.1143/JJAP.50.09NA10
58. N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki, "Deintercalation of Carbonate Ions from Carbonate-Type Layered Double Hydroxides (LDHs) Using Acid-Alcohol Mixed Solutions", *Applied Clay Science*, **54**, 132-137(2011.11) DOI:10.1016/j.clay.2011.07.017
59. M. Osada, T. Sasaki, "A- and B-Site Modified Perovskite Nanosheets and Their Integrations into High- $k$  Dielectric Thin Films", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **9**, 29-36(2012.1) DOI:10.1111/j.1744-7402.2011.00713.x
60. K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Osada, W. Sugimoto, M. Kimura, T. Sasaki, "Photochromogenic Nanosheet Crystallites of Tungstate with a 2D Bronze Structure", *Inorganic Chemistry*, **51**, 1540-1543(2012.2) DOI:10.1021/ic201834y
61. M. Osada, T. Sasaki, "Two-Dimensional Dielectric Nanosheets: Novel Nanoelectronics from Nanocrystal Building Blocks", *Advanced Materials*, **24**, 210-228(2012.1) DOI:10.1002/adma.201103241
62. X. Wu, J. Li, Q. Zhu, J. Li, R. Ma, T. Sasaki, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, "The Effects of  $\text{Gd}^{3+}$  Substitution on the Crystal Structure, Site Symmetry, and Photoluminescence of Y/Eu Layered Rare-Earth Hydroxide (LRH) Nanoplate", *Dalton Transactions*, **41**, 1854-1861(2012.2) DOI:10.1039/c1dt11332a
63. X. Liu, R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, "A General Strategy to Layered Transition-Metal Hydroxide Nanocones: Tuning the Composition for High Electrochemical Performance", *Advanced Materials*, **24**, 2148-2153(2012.4)

DOI:10.1002/adma.201104753

64. K. Akatsuka, G. Takanashi, Y. Ebina, M. Haga, T. Sasaki, "Electronic Band Structure of Exfoliated Titanium- and/or Niobium-Based Oxide Nanosheets Probed by Electrochemical and Photoelectrochemical Measurements", *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 12426-12433(2012.6) DOI:10.1021/jp302417a
65. T. C. Ozawa, T. Sasaki, "Exploration of Mid-Temperature Alkali-Metal-Ion Extraction Route Using PTFE (AEP): Transformation of  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Type Layered Oxides into Rutile-Type Binary Oxides", *Inorganic Chemistry*, **51**, 7317-7323(2012.7) DOI:10.1021/ic3006986
66. Q. Zhu, J-G. Li, R. Ma, T. Sasaki, X. Yang, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, "Well-Defined Crystallites Autoclaved from the Nitrate/NH<sub>4</sub>OH Reaction System as the Precursor for (Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Red Phosphor: Crystallization Mechanism, Phase and Morphology Control, and Luminescent Property", *Journal of Solid State Chemistry*, **192**, 229-237(2012.8) DOI:10.1016/j.jssc.2012.04.015
67. B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, T. Sasaki, "RbBiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A New Lead-Free High-*T<sub>c</sub>* Ferroelectric", *Chemistry of Materials*, **24**, 3111-3113(2012.8) DOI:10.1021/cm3013039
68. T. Takada, N. Ohta, L. Zhang, X. Xu, B. T. Hang, T. Ohnishi, M. Osada, T. Sasaki, "Interfacial Phenomena in Solid-State Lithium Battery with Sulfide Solid Electrolyte", *Solid State Ionics*, **225**, 594-597(2012.10) DOI:10.1016/j.ssi.2012.01.009
69. P. Sun, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, J. Wei, K. Wang, D. Wu, Y. Cheng, H. Zhu, "The Formation of Graphene-Titania Hybrid Films and Their Resistance Change under Ultraviolet Irradiation", *Carbon*, **50**, 4518-4523(2012.10) DOI:10.1016/j.carbon.2012.05.035
70. M. Osada, T. Sasaki, K. Ono, "Nano-Materials Design for High-*T<sub>c</sub>* Ferromagnets of Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **9**, 936-941(2012.10) DOI:10.1111/j.1744-7402.2012.02783
71. P. Sun, M. Zhu, R. Ma, K. Wang, J. Wei, D. Wu, T. Sasaki, H. Zhu, "Graphene Oxide/Titania Hybrid Films with Dual-UV-Responsive Surfaces of Tunable Wettability", *RSC Advances*, **2**, 10829-10835(2012.11) DOI:10.1039/c2ra21699j
72. Y. Ebina, K. Akatsuka, K. Fukuda, T. Sasaki, "Synthesis and In Situ X-ray Diffraction Characterization of Two Dimensional Perovskite-Type Oxide Colloids with a Controlled Molecular Thickness", *Chemistry of Materials*, **24**, 4201-4208(2012.11) DOI: 10.1021/cm302480h
73. R. Ma, J. Liang, X. Liu, T. Sasaki, "General Insights into Structural Evolution of Layered Double Hydroxides: Underlying Aspects in Topochemical Transformation from Brucite to Layered Double Hydroxide", *Journal of the American Chemistry Society*, **134**, 19915-19921(2012.12) DOI:10.1021/ja310246r
74. T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, "Soft-Chemical Exfoliation of RbSrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F into Homogeneously Unilamellar Oxyfluoride Nanosheets", *Inorganic Chemistry*, **52**, 415-422(2013.1) DOI:10.1021/ic3022276
75. P. Sun, R. Ma, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, T. Sasaki, H. Zhu, "Suppression of the Coffee-Ring Effect by Self-Assembling Graphene Oxide and Monolayer Titania", *Nanotechnology*, **24**, 075601(1-9)(2013.2) DOI:10.1088/0957-4484/24/7/075601
76. K. Fukuda, J. Sato, T. Saida, W. Sugimoto, Y. Ebina, T. Shibata, M. Osada, T. Sasaki, "Fabrication of Ruthenium Metal Nanosheets via Topotactic Metallization

- of Exfoliated Ruthenate Nanosheets”, *Inorganic Chemistry*, **52**, 2280-2282(2013.3) DOI:10.1021/ic302720d
77. J. Liang, R. Ma, Y. Ebina, F. Geng, T. Sasaki, “New Family of Lanthanide-Based Inorganic-Organic Hybrid Frameworks:  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4[\text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; n = 3,4$ ) and Their Derivatives”, *Inorganic Chemistry*, **52**, 1755-1761(2013.2) DOI:10.1021/ic301294j
  78. F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama, T. Sasaki, “Unusually Stable ~100-Fold Reversible and Instantaneous Swelling of Inorganic Layered Materials” *Nature Communications*, **4**, 1632(1-7)(2013.3) DOI:10.1038/ncomms2641
  79. M. Osada, N. Hajdukova-Smidova, K. Akatsuka, S. Yoguchi, T. Sasaki, “Gigantic Plasmon Resonance Effects on Magneto-Optical Activity of Molecularly-Thin Ferromagnets near Gold Surface”, *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 2520-2524(2013.4) DOI:10.1039/c3tc00952a
  80. C. H. Jung, T. Ohnishi, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, “Oriented Film Growth of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  Dielectrics on Glass Substrates Using 2D Nanosheet Seed Layer”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 4592-4596(2013.6) DOI:10.1021/am400849z
  81. M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Aida, “Photolatently Modulable Hydrogels Using Unilamellar Titania Nanosheets as Photocatalytic Crosslinkers”, *Nature Communications*, **4**, 3029-3032(2013.6) DOI:10.1038/ncomms.3029
  82. T. Maluangnont, K. Matsuba, F. Geng, R. Ma, Y. Yamauchi, T. Sasaki, “Osmotic Swelling of Layered Compounds as a Route to Producing High-Quality Two-Dimensional Materials. A Comparative Study of Tetramethylammonium versus Tetrabutylammonium Cation in a Lepidocrocite-type Titanate”, *Chemistry of Materials*, **25**, 3137-3146(2013.8) DOI:10.1021/cm401409s
  83. M. Ohwada, K. Kimoto, T. Mizoguchi, Y. Ebina, T. Sasaki, “Atomic Structure of Titania Nanosheet with Vacancies”, *Scientific Reports*, **3**, 2801(1-5)(2013.9) DOI:10.1038/srep02801
  84. Z. Lei, T. Sakai, W. Sugimoto, “Lateral Size Effect on Electrochemical Capacitor Performance of Reduced Graphite Oxide Nanosheets”, *Electrochemistry*, **81**, 873-876(2013.10) DOI:10.5796/electrochemistry.81.873
  85. T. Shibata, H. Takano, Y. Ebina, D. S. Kim, T. C. Ozawa, K. Akatsuka, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, “Versatile van der Waals Epitaxy-like Growth of Crystal Films Using Two-dimensional Nanosheets as a Seed Layer: Orientation Tuning of  $\text{SrTiO}_3$  Films along Three Important Crystallographic Axes of (100), (110) and (111) on Glass Substrate”, *Journal of Materials Chemistry*, **2**, 441-449(2014.1) DOI: 10.1039/C3TC31787K
  86. T. C. Ozawa, M. Onoda, N. Iyi, Y. Ebina, T. Sasaki, “Bulk Functional Materials Design Using Oxide Nanosheets as Building Blocks : A New Upconversion Material Fabricated by Flocculation of  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  Nanosheets with Rare-Earth Ions”, *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 1729-1738(2014.1) DOI:10.1021/jp410522g
  87. C. Wang, M. Osada, Y. Ebina, B.-W. Li, K. Akatsuka, K. Fukuda, W. Sugimoto, R. Ma, T. Sasaki, “All Nanosheet Ultrathin Capacitors Assembled Layer-by-Layer via Solution-Based Processes”, *ACS Nano*, **8**, 2658-2666(2014.3) DOI: 10.1021/nn406367p
  88. X. Liu, R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, “High-yield Preparation, Versatile Structural Modification and Properties of Layered Cobalt Hydroxide Nanocones”, *Advanced*

*Functional Materials*, In Press

89. F. Geng, R. Ma, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto T. Sasaki, "Gigantic Swelling of Inorganic Layered Materials: a Bridge to Molecularly Thin Two-Dimensional Nanosheets", *Journal of American Chemical Society*, In Press
90. R. Ma, X. Liu, J. Liang, Y. Bando, T. Sasaki, "Molecular-Scale Hetero-Assembly of Redoxable Hydroxide Nanosheets and Conductive Graphene into Superlattice Composites for High-Performance Supercapacitors", *Advanced Materials*, In press

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 佐々木高義、「ナノシート」、図解 最先端イオン交換技術のすべて、3、184-189(2009.3)
2. 佐々木高義、「酸化チタン」、セラミックス事典、50、(2009.5)
3. 佐々木高義、「イオン交換」、セラミックス事典、41、(2009.5)
4. 柴田竜雄、佐々木高義、「ナノシートシード法による結晶薄膜成長技術の開発」、金属、79、721-726(2009.8)
5. 佐々木高義、長田実、「酸化チタンナノシートを用いた新規誘電体薄膜の合成」、応用物理、78、947-954(2009.10)
6. 小澤忠、佐々木高義、「酸化物ナノシートを用いた新しい発光材料の開発」、コンバーテック、10、50-53(2009.10)
7. K. Fukuda, H. Kato, W. Sugimoto, Y. Takasu, "Layer-by-Layer Self-assembly of Unilamellar Nanosheet Crystallites of Ruthenium Oxides" in *Transparent Conductors and Semiconductors for Optoelectronics*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1109E, Warrendale, PA, 2009 1109-B03-21(2009.11)
8. 福田勝利、中井泉、「X線の全反射を利用したナノシートの構造解析」、光科学研究の最前線2 強光子場科学研究懇談会編、2、87、(2009)
9. 柴田竜雄、佐々木高義、「ナノシートを用いた薄膜成長制御法の開発」、セラミックス、45、93-97(2010.1)
10. 佐々木高義、海老名保男、赤塚公章、「機能性酸化物ナノシートの合成とナノ薄膜構築」、表面技術、61、2-8(2010.1)
11. 長田実、佐々木高義、「酸化物ナノシートの誘電材料および磁気材料への応用」、表面技術、61、18-22(2010.1)
12. 佐々木高義、「ナノシート-分子レベルの薄さの 2 次元ナノ物質-」、化学装置、52、74-77(2010.2)
13. 長田実、佐々木高義、「酸化物ナノクリスタルでつくる新しい電子材料」、セラミックス、45、113-117(2010.2)
14. 佐々木高義、「ナノシートコロイドの合成とその機能開発 層状化合物の単層剥離により得られる究極の 2 次元物質」、化学と工業、63、333-335(2010.4)
15. R. Ma, T. Sasaki, "Conversion of Metal Oxide Nanosheets into Nanotubes", *Topics in Applied Physics*, 117, 135-146(2010.10) DOI:10.1007/978-3-642-03622-410
16. J. Sato, K. Fukuda, H. Kato, W. Sugimoto, Y. Ebina, T. Shibata, T. Sasaki, T. "Structure Analysis of Conducting Nanosheet Crystallites" *Photon Factory Activity Reports 2009, part B* 108, (2010.1)
17. 佐々木高義、「層状物質、ナノシートによる機能開発」、セラミックス機能化ハンドブック、第2章、361-368(2011.1)

18. 佐々木高義、「光触媒ナノシート」、触媒ハンドブック、2、466-477(2011.4)
19. 長田実、「ナノスケール物質・材料」、環境・エネルギー材料ハンドブック、572-577(2011.7)
20. 長田実、佐々木高義、「新しいペロブスカイトナノ材料とその誘電体応用」、化学工業、62、73-76(2011.8)
21. 長田実、佐々木高義、「高誘電体ナノシート」、工業材料、60、72-73(2012.1)
22. 小野田みつ子、高田和典、佐々木高義、「Co系超電導酸化物の結晶構造と短範囲規則積層」、*Journal of the Crystallographic Society of Japan*、53、409-415(2012.1)
23. 長田実、佐々木高義、「酸化物ナノシートでつくる新しい誘電体」、固体物理、47、25-34(2012.2)
24. 佐々木高義、「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の開発」、機能紙研究会誌、50、9-14(2012.5)
25. 坂井伸行、佐々木高義、「酸化マンガンナノシート電極の電気化学キャパシタ特性」、電気化学キャパシタの開発と応用、1、236-241(2012.5)
26. 長田実、佐々木高義、「無機ナノシートが拓く新しい分子膜技術」、応用物理、81、774-778(2012.6)
27. 佐々木高義、長田実、海老名保男、「2次元ナノシートを活用した材料開発」、未踏科学協会誌、456、8-11(2012.7)
28. 佐々木高義、「酸化チタンナノシート」、図解光触媒のすべて、3、54-55(2012.9)
29. R. Ma, T. Sasaki, "Synthesis of LDH Nanosheets and Their Layer-by-Layer Assembly", *Recent Patents in Nanotechnology*, 6, 159-168(2012.11) DOI:10.2174/187221012803531574
30. 佐々木高義、「層状化合物の単層剥離による無機ナノシートの合成と応用」、ナノファイバー学会誌、3、2-8(2012.12)
31. 小野田みつ子、「超空間群と変調構造、複合結晶の解析」、日本の結晶学(続編)、3、(2013.5)
32. 佐々木高義、「層状物質の単層剥離とナノシート」、とことんやさしいイオン交換の本、4、88-89(2013.6)
33. 佐々木高義、馬仁志、耿鳳霞、「層状化合物の巨大水和膨潤現象—剥離ナノシート化反応との関連—」、無機マテリアル学会誌、20、374-379(2013.11)
34. 長田実、佐々木高義、「酸化物ナノシートが拓くポストグラフェン技術」、化学と工業、66、903-905(2013.11)
35. 佐々木高義、「ナノシートゾル」、ゾルーゲル法の最新応用の展望、監修:野上正行、シーエムシー出版、161-170(2014.2)
36. 佐々木高義、「水溶液中で巨大膨潤する無機層状結晶」、パリテイ、29、37-40(2014.3)
37. T. Sasaki, "2D Inorganic Nanosheets", *The Nano-Micro Interface II - Bridging the Micro and Nano Worlds*, Wiley-VCH, In Press
38. L. Z. Wang, T. Sasaki, "Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities", *Chemical Reviews*, In Press
39. 佐々木高義、海老名保男、「層状化合物の単層剥離による無機ナノシートの合成と応用」、触媒、

## In Press

### (3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

#### ① 招待講演 (国内会議 76 件、国際会議 81 件)

1. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「酸化ナノシート超薄膜の合成とその応用」界面現象研究センター研究講演会、京都、(2008.10)
2. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「ナノシートで配向膜をつくる～ナノのシートで結晶成長を支配する～」、新技術説明会、東京、(2008.10)
3. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「分子レベルの薄さの高誘電体ナノシートービーカーで電子素子をつくる新技術ー」新技術説明会、東京、(2008.10)
4. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシートを用いたハイブリッド材料の創製と電子デバイスへの展開」、産総研ワークショップ「有機・無機ハイブリッド材料の新デバイスへの展開を目指して」、茨城、(2008.12)
5. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「酸化ナノシートを用いた材料開発」、ナノクリスタル研究会「無機ナノ材料の多様な形態と機能」、茨城、(2008.12)
6. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「酸化ナノシートの精密累積とその応用」、機能性ナノマテリアルの合成と応用、東京、(2009.1)
7. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシートを用いた機能性ナノ薄膜の作製」、日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会第 44 回研究会、東京、(2009.1)
8. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「2 次元酸化ナノシートを基本ブロックとした超格子集積と高次機能の創製」、日本セラミックス協会 2009 年年会 第 2 回材料化学テクニクス研究会、千葉、(2009.3)
9. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「酸化ナノシートの精密累積とその応用」日本化学会第 89 春季年会、千葉、(2009.3)
10. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Nanosheets of Layered Double Hydroxides”, The CSJ Asian International Symposium, 日本化学会第 89 春季年会、千葉、(2009.3)
11. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Fabrication of High-*k* Dielectric Nanofilms Using Solution-Based Bottom-Up Nanotechnology”, 5<sup>th</sup> International Conference on Ceramic Interconnect & Microsystems, アメリカ、(2009.4)
12. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Bottom-Up Fabrication of High-*k* Dielectric Nanofilms Using Oxide Nanosheets”, 8<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, カナダ、(2009.5)
13. T. Sasaki(NIMS), “Synthesis of New Layered Anion-Exchangeable Hydroxides”, The 8<sup>th</sup> Japan-France Workshop on Nanomaterials, 茨城、(2009.6)
14. 小澤忠(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシートを用いた発光材料」、第 8 回産学官連携推進会議、京都、(2009.6)
15. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシート:分子レベルの薄さシートでつくる新しい機能」、産総研先進製造プロセス研究部門研究会、愛知、(2009.8)
16. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシートを用いた高誘電体薄膜の作製と実用化のためのハードル」、酸化物材料の新展開とナノエレクトロニクスへの応用、東京、(2009.8)
17. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、海老名保男、大西剛、坂口勲、高田和典、小暮敏博、佐々

- 木高義、「酸化ナノシートをシード層に用いた結晶配向膜成長法」、日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、愛媛、(2009.9)
18. T. Sasaki(NIMS), “Synthesis of Oxide Nanosheets and Their Layer-by-Layer Assembly into Functional Ultrathin Films”, Nanotechnology International Forum 2009, ロシア, (2009.10)
  19. R. Ma(NIMS), J. Liang, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis and Exfoliation of Transition-metal Layered Double Hydroxide”, International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis, 中国, (2009.10)
  20. 長田実(物質・材料研究機構)、赤塚公章、海老名保男、高田和典、佐々木高義、「酸化ナノシートを用いた高誘電体ナノ薄膜の作製」、第29回エレクトロセラミックス討論会、東京、(2009.10)
  21. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、海老名保男、長田実、“Construction of Well-Organized Films of Metal Oxide Nanosheets and Their Application”、第19回日本MRS学術シンポジウム、神奈川、(2009.12)
  22. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「低次元ナノ構造体でつくる新しい機能」、日本学術振興会第174委員会第31研究会、東京、(2009.12)
  23. 長田実(物質・材料研究機構)、「光でつくる酸化物の新しい機能」、第57回応用物理学関係連合講演会、神奈川、(2010.3)
  24. T. Sasaki(NIMS), “Solution-Based Routes to Highly Ordered Nanostructured Films Using Oxide Nanosheets as 2D Building Blocks”, The 105th Spring Meeting of the Korean Chemical Society, 韓国, (2010.4)
  25. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Bottom-Up Assembly of Oxide Nanosheets toward Nanoelectronics”, Ceramic Interconnect & Ceramic Microsystems, 千葉, (2010.4)
  26. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Oxide Nanosheets and Their Integration Technologies for High-*k* Dielectrics”, CIMTEC 2010 12th International Conference on Modern Materials & Technologies, イタリア, (2010.6)
  27. T. Sasaki(NIMS), “Layer-by-Layer Assembly of Transition Metal Oxide Nanosheets into Ultrathin Functional Films”, CIMTEC 2010 12th International Conference on Modern Materials & Technologies, イタリア, (2010.6)
  28. W. Sugimoto(University of Shinshu), J. Sato, K. Fukuda, Y. Takasu, “Graphene Supercapacitors”, CIMTEC 2010 12th International Conference on Modern Materials and Technologies: 5<sup>th</sup> Forum on New Materials, イタリア, (2010.6)
  29. T. Sasaki(NIMS), “Functional Nanosheets of Oxide and Hydroxide- : Graphene Analogue”, IBM-NIMS Symposium on “Characterization and Manipulation at the Atomic Scale”, 茨城, (2010.6)
  30. T. Hasegawa(University of Tokyo), “Fundamental Properties and Applications of Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Transparent Conducting Thin Films”, 15th Forum on New Materials, イタリア, (2010.6)
  31. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「機能性ナノシートの合成と応用」、ナノシートの科学とデバイスへの応用、愛知、(2010.7)
  32. T. Sasaki(NIMS), “Inorganic Nanosheets as a Unique Class of 2D Nanomaterials”, US-Japan-Korea-Taiwan Workshop on Nanotechnology 2010, 茨城, (2010.7)
  33. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、海老名保男、大西剛、高田和典、小暮敏博、佐々木高義、「二次元結晶ナノシートを利用した薄膜成長制御～ガラス基板上における完全*c*軸配向アナタ

- ーゼ膜の実現～」、第10回光触媒研究討論会、東京、(2010.7)
34. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシートでつくる新しい誘電体」、日本物理学会第2回誘電体若手夏の学校、長野、(2010.8)
  35. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Solution-Based Fabrication of Functional Thin Using Oxide Nanosheets”, IUMRS-ICA 2010-11th IUMRS International Conference in Asia, 中国, (2010.9)
  36. Y. Hirose(University of Tokyo), “Properties and Fabrication Techniques of TiO<sub>2</sub>-based Transparent Conducting Thin Films”, CECAM Workshop “Titania for All Seasons: Multifunctionality of an Undercover Semiconductor”, ドイツ, (2010.9)
  37. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Synthetic Chemistry and Exfoliation of Layered Double Hydroxide: Multifunctional Nanosheets”, 7<sup>th</sup> National Conference on Functional Materials and Applications, 中国, (2010.10)
  38. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Oxide Nanosheets and Their Assemblies for New Ceramic Joining and Smart Processing”, Visual - Joing & Welding in 2010, 大阪, (2010.11)
  39. T. C. Ozawa(NIMS), K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, “Rare-Earth Doped Oxide ‘Nanosheets for Nanosheet Lightning’”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
  40. T. Sasaki(NIMS), M. Osada, Y. Ebina, R. Ma, T. C. Ozawa, T. Shibata, K. Akatsuska, “Inorganic Nanosheets as a Unique Class of Nanoscale Materials-: Synthesis, Properties and Applications”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
  41. R. Ma(NIMS), J. Liang, L. Hu, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis, Topotactic Transformation and Nanofilm Fabrication of Layered Hydroxide Hexagonal Platelet Crystals”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
  42. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “High-*k* Dielectrics Fabricated from Oxide Nanosheets”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
  43. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Functional Oxide Nanosheets for Tailored Nanoelectronics”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
  44. T. Shibata(NIMS), Y. Ebina, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, “Two-Dimensional Nanosheet as a Seed Layer to Control Crystallographic Orientation of Oxide Thin Films on Glass Substrates”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
  45. W. Sugimoto(University of Shinshu), Y. Takasu, K. Fukuda, “Synthesis and Electrochemistry of Conducting Ruthenate Nanosheets”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
  46. T. Hasegawa(University of Tokyo), “Fabrication and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub>-based Transparent Conducting Thin Films”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 大阪, (2010.11)
  47. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Bottom-Up Assembly of Oxide Nanosheets towards Tailored Nanoelectronics”, 27th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 韓国, (2010.11)
  48. 李宝文(物質・材料研究機構)、長田実、佐々木高義、「ペロブスカイトナノシートを用いた高機能キャパシタ膜の作製」、日本電子材料技術協会第47回秋季講演大会、東京、(2010.11)

49. 杉本渉(信州大学)、福田勝利、高須芳雄、「導電性金属酸化物ナノシートの創製とその応用の拡がり」、日本真空協会 2010 年 12 月研究例会, 上田、(2010.12)
50. W. Sugimoto(University of Shinshu), J. Sato, K. Fukuda, “Graphene as an Electrode Material for Electrochemical Double Layers Capacitors”, The 10th International Symposium for Energy Conversion and Storage, 韓国, (2010.12)
51. 福田勝利(信州大学)、「全反射を利用する放射光 X 線分析によるナノシートの新しい構造解析法の開発と応用」、第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、茨城、(2011.1)
52. 長田実(物質・材料研究機構)、「2 次元酸化物ナノシートでつくる新しい機能性ナノ材料」、マテリアル工学分野セミナー、大阪、(2011.1)
53. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「層状ホスト化合物の単層剥離による機能性ナノシートの合成と応用」、UBIQEN セミナー、大阪、(2011.1)
54. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Transition Metal Oxide Nanosheets: Ultimate 2D Functional Crystallites beyond Graphene”, EU-Marie Curie Workshop, チェコ, (2011.1)
55. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「無機ナノシートを用いたソフトケミカルナノアーキテクニクスと機能開発～層状化合物の単層剥離と再積層制御～」、日本学術振興会産学協力研究委員会:181 委員会 10 回研究会、東京、(2011.2)
56. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Exfoliated Oxide Nanosheets : New Solution to Tailored Nanoelectronics”, Symposium on Advanced Composite Materials, 第 4 回 ClayTeam セミナー, 宮城, (2011.2)
57. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「無機ナノシートの精密構造制御と機能性材料への応用」、ナノ粒子・構造応用研究会第 2 回公開講演会、東京、(2011.3)
58. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「無機ナノシートでつくる新しい機能材料」、日本セラミックス協会年会 サテライトプログラム、静岡、(2011.3)
59. T. Hasegawa(University of Tokyo), “Fundamental Properties and Applications of TiO<sub>2</sub>-based Transparent Conducting Thin Films”, 2011 MRS Spring Meeting, アメリカ, (2011.4)
60. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “New Perovskite Nanomaterials and Their Integration Technologies for High-*k* Dielectrics”, Ceramic Interconnect & Microsystems Technologies, アメリカ, (2011.4)
61. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化物ナノシートでつくる新しい誘電体材料」、結晶成長の科学と技術、第 161 委員会 第 69 回研究会、東京、(2011.4)
62. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「無機ナノシートでつくる新しい融合マテリアル」、「融合マテリアル: 分子制御による材料創成と機能開拓」第 2 回公開シンポジウム、福岡、(2011.6)
63. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Soft Chemical Reaction of Layered Oxide and Hydroxides: Exfoliation for Functional Nanosheets”, ISRS17 International Symposium on the Reactivity of Solid, フランス, (2011.6)
64. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Tailor-Made Nanodielectrics and Nanoferroelectrics from Molecularly Thin Perovskite Nanosheets”, The 9<sup>th</sup> International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, オーストラリア, (2011.7)
65. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “New Perovskite Nanomaterials and Their Integration Technologies to High-*k* Devices”, ISAF Conference 2011, カナダ, (2011.7)

66. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、高梨元気、中村崇、福田勝利、海老名保男、佐々木高義「二次元シート構造を有する高活性酸化ナノシート光触媒の開発」、第 11 回光触媒研究討論会、東京、(2011.7)
67. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「酸化ナノシートの基礎と応用」、Electronic Journal 772 回 Technical Seminar、東京、(2011.7)
68. 杉本渉(信州大学)、「導電性ナノシートの開発とスーパーキャパシタ及び燃料電池触媒への応用」、第 42 回触媒サマーセミナー、神奈川、(2011.8)
69. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「無機ナノシートの精密集積とその応用」、日本化学会東北支部 ナノマテリアルコロキウム、宮城、(2011.9)
70. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「ナノシートの精密集積による新規メタマテリアルの作製」、第 24 回秋季シンポジウム「スマートプロセス」セッション、北海道、(2011.9)
71. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「無機ナノシートの研究動向と将来展望」、二次元物質技術セミナー、東京、(2011.10)
72. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「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の開発」、第 50 回機能紙研究会研究発表会・講演会、高知、(2011.10)
73. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「水溶液プロセスによる酸化ナノシートの精密集積とその応用」、紛体粉末冶金協会平成 23 年度秋季年会、大阪、(2011.10)
74. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Highly Ordered Nanofilms Fabricated from Langmuir-Blodgett Deposition of Oxide Nanosheets and Their Applications”, Materials Science & Technology 2011, アメリカ、(2011.10)
75. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Synthesis of Redoxable Hydroxide Nanosheets”, 7<sup>th</sup> IUPAC V11&FCFP-XX1, 中国、(2011.10)
76. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「層状酸化物の剥離ナノシート化と応用」、第 19 回シンポジウム「原子・分子レベルでの材料創製とキャラクターゼーション」、大阪、(2011.11)
77. W. Sugimoto(University of Shinshu), “Electrochemical Capacitors Based on Conducting Nanosheets”, The First Japan-Taiwan Workshop on Electrochemical Energy Storage and Conversion, 台湾、(2011.11)
78. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Chemical Design of Two-Dimensional Oxide Nanosheets for Tailored Nanoelectronics”, The 3<sup>rd</sup> NIMS(MANA)-Waseda International Symposium, 東京、(2011.11)
79. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “2D Perovskite Nanosheets and Their Applications to High-*k* Dielectrics”, 15<sup>th</sup> US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 鹿児島、(2011.11)
80. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Controlled Assembly of Inorganic Nanosheets for Tailored Nanoelectronics”, GIST-MCU/Waseda-GCOE Joint Symposium, 東京、(2011.11)
81. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Tailor-Made Nanoelectronic Devices from Building Blocks in Solution”, ECO-MATES 2011, 大阪、(2011.11)
82. 長谷川哲也(東京大学)、「ITO(酸化インジウムスズ)代替透明導電材料の開発」、第 22 回科学技術交流フォーラム、東京、(2011.12)
83. T. Sasaki(NIMS), K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Osada, “Synthesis of Inorganic Nanosheets and Their Solution-based Assembly into Highly Organized Nanostructured Systems”, MRS-J シンポジウム、神奈川、(2011.12)
84. 長田実(物質・材料研究機構)、「2 次元ナノシートが築く新機能」、マテリアル工学分野セミナー

一、大阪、(2012.1)

85. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「無機ナノシートを用いた界面接合とセラミックスナノコーティング」、第 89 回界面接合研究委員会、東京、(2012.1)
86. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「高誘電体ナノシートの開発と特性:MLCC の小型大容量に向けた新しい試み」、MLCC の小型大容量に向けた開発動向と要素技術、東京、(2012.1)
87. W. Sugimoto(University of Shinshu), J. Sato, K. Fukuda, “Size Dependent Electrochemical Properties of Grapheme”, 6<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-6), インド, (2012.1)
88. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「無機ナノシート～2 次元機能性ナノスケール物質としての可能性～」,「機能性原子薄膜/分子薄膜の創成と展開」ワークショップ、東京、(2012.2)
89. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Two-Dimensional Nanosheets”, International Workshop on Nanocrystal Ceramics, 韓国, (2012.2)
90. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “2D Oxide Nanosheets: To Graphene and Beyond”, MANA International Symposium 2012, 茨城, (2012.2)
91. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「ナノクリスタルを綺麗に並べたいーナノシートを例にー」、日本セラミックス協会 2012 年会サテライトシンポジウム、京都、(2012.3)
92. 杉本渉(信州大学)、「ナノクリスタルのエネルギー応用」、日本セラミックス協会 2012 年年会サテライト第 9 回ナノクリスタルセラミックス研究会、京都、(2012.3)
93. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Functional Nanosheets Derived from Layered Hydroxides: Soft Chemical Synthesis and Reaction”, NanoThailand2012, タイ, (2012.4)
94. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Room-Temperature Fabrication for Functional Oxide Nanofilms Using Oxide Nanosheets”, CICMT2012, ドイツ, (2012.4)
95. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「2 次元無機ナノシートの創製と機能開拓」、日本化学会第 92 春季年会、神奈川、(2012.3)
96. 杉本渉、「グラフェン電極の電気化学キャパシタ等への応用」、第 146 回活性炭技術研究会講演会、大阪、(2012.5)
97. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “New Dielectric Nanomaterials Fabricated from Nanosheet Technique”, 221<sup>st</sup> ECS Meeting, アメリカ, (2012.5)
98. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “2D Oxide Nanosheets”, Materials Science and Engineering Seminar, アメリカ, (2012.5)
99. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化物ナノシート:分子レベルの薄さのシートでつくる新しい磁性体、誘電体」、第 44 回化合物新磁性材料研究会、東京、(2012.6)
100. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「水溶液プロセスを用いた酸化物ナノシートの精密集積とその電子デバイスへの応用」、第 137 回研究会 化学溶液プロセスの電子デバイスへの展開、神奈川、(2012.6)
101. 杉本渉(信州大学)、「導電性ナノシート材料の合成と電気化学キャパシタ応用」、第 137 回電子セラミック・プロセス研究会、神奈川、(2012.6)
102. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Controlled Assembly of Two-Dimensional Oxide Nanosheets for Tailored Dielectric Materials”, CIMTEC2012, イタリア, (2012.6)
103. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「ハードマターとしての無機ナノシート」、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 1 回サマーセミナー、福岡、(2012.7)

104. T. Sasaki(NIMS), “Metal Oxide Nanosheets : Synthesis and Self-Assembly into Functional Nanostructured Material”, Zeolite Workshop in Jeju Korea, 韓国, (2012.8)
105. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Two-Dimensional Oxide Nanosheets : New Solution to High-*k* Dielectrics”, 9<sup>th</sup> Korea-Japan Conference on ferroelectrics, 韓国, (2012.8)
106. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシート:設計と機能」、73 回学術講演会特別シンポジウムここまできた酸化ナノ材料科学、愛媛、(2012.9)
107. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノ原子膜の精密集積と機能」、領域7シンポジウム「原子膜が拓く新たな電子系と応用展開」、神奈川、(2012.9)
108. 杉本渉(信州大学)、「伝導性原子膜と電極材料への展開」、日本物理学会 2012 年秋季大会、神奈川、(2012.9)
109. 杉本渉(信州大学)、「多孔質グラフェン電極の創成と電気化学応用」、2012 年度第 4 回 CPC 研究会、東京、(2012.9)
110. 杉本渉(信州大学)、「電気伝導性ナノシートの創製とスーパーキャパシタ、燃料電池への応用」、表面技術協会第 126 回講演大会、北海道、(2012.9)
111. W. Sugimoto(University of Shinshu), “Capacitive Charge Storage using Nanosheet Electrodes: Fundamentals and Prospects”, Spain-Japan Joint Symposium for Advanced Supercapacitors, Alicante, スペイン, (2012.9)
112. T. Sasaki(NIMS), “Design of Functional Nanofilms via Self-Assembly of Inorganic Nanosheets as a Building Block”, PCCP-MANA Symposium, 茨城、(2012.10)
113. K. Takada(NIMS), X. Xu, K. Fukuda, K. Kumagai, K. Watanabe, K. Akatsuka, B. T. Hang, M. Osada, I. Sakaguchi, T. Ohnishi, T. Sekiguchi, T. Sasaki, “Interface Structures in Solid-State Lithium Batteries with Sulfide Electrolytes”, PRiME2012, アメリカ, (2012.10)
114. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “2D Oxide Nanosheets : Controlled Assembly and Applications”, 222<sup>nd</sup> Meeting of PRiME2012, アメリカ, (2012.10)
115. T. Sasaki(NIMS), “Nanosheets of Oxides and Hydroxides”, 2012 CINBM International Symposium 2D Nanostructured Inorganic Solids, 韓国, (2012.10)
116. T. Sasaki(NIMS), “Synthesis of Metal Oxide Nanosheets and Their Self-Assembly into Functional Systems”, 110<sup>th</sup> Autumn Meeting of the Korean Chemical Society, 韓国, (2012.10)
117. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. Sasaki, “Controlled Assembly of Oxide Nanosheets for Tailored High-*k* Nanodielectric”, 2<sup>nd</sup> Annual World Congress of Nano Science & Technologies 2012, 中国, (2012.10)
118. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “2D Oxide Nanosheets: Future High-*k* Dielectric from Nano Building Blocks”, MNC2012, 25<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology C, 兵庫, (2012.10)
119. S. Okazaki(University of Tokyo), K. Taira, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Hitosugi, T. Hasegawa, “Fabrication of Highly Conducting Nb-doped TiO<sub>2</sub> (TNO) thin Films on Glass Substrate”, 4<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Conductive Materials (TCM 2012), ギリシャ, (2012.10)
120. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「無機ナノシートの合成とそのナノ薄膜構築」、低次元化学研究会、茨城、(2012.11)
121. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「エコマテリアルとしてのナノシート」、4 セラミックス合同講

- 演会、茨城、(2012.11)
122. T. Sasaki(NIMS), “2D Nanoarchitectonics with Inorganic Nanosheets”, NSQI-MANA Symposium, 茨城, (2012.11)
  123. T. Sasaki(NIMS), “Exfoliation of Layered Host Compounds into Inorganic Nanosheets and Design of Functional Nanostructured Systems Using Them”, 6<sup>th</sup> International Workshop on Layered Materials, ブラジル, (2012.11)
  124. 杉本渉(信州大学), 「RuO<sub>2</sub> ナノシートの燃料電池触媒と スーパーキャパシタへの展開」、電気化学会北陸支部創立50周年記念大会、富山、(2012.11)
  125. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「Beyond グラフェンを目指した 2 次元材料の開発」、電子情報技術産業協会、東京、(2013.1)
  126. T. Sasaki(NIMS), “2D Metal Oxide Nanosheets : Synthesis and Organization into Functional Nanostructures”, Workshop on SKKU Frontier Materials Research, 韓国, (2013.2)
  127. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「ナノシートが拓く新しいキャパシタ技術」、第 19 回ホソカワ粉体工学シンポジウム、大阪、(2013.3)
  128. 長谷川哲也(東京大学), 「フルスペクトル透明導電膜」、電気学会プラズマ研究会、茨城、(2013.3)
  129. 佐々木高義(物質・材料研究機構), 「2 次元無機ナノシートの合成と応用」、赤外放射光利用に関する研究会、大阪、(2013.3)
  130. 杉本渉(信州大学), 「機能性電極としての導電性酸化ルテニウムナノシートの可能」、第1回ケミカルフィールド研究討論会、東京、(2013.3)
  131. T. C. Ozawa(NIMS), T. Sasaki, “Homogeneously Unilamellar Rare-Rare Photoactivated Oxide Nanosheets as Exotic Light Sources”, 245<sup>th</sup> ACS National Meeting, アメリカ, (2013.4)
  132. T. Sasaki(NIMS), “Instantaneous, Reversible and Massive Swelling of Layered Metal Oxides,” MCIC2013, 東京, (2013.5)
  133. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “2D Oxide Materials Beyond Graphene”, 9<sup>th</sup> International Nanotechnology Conference ドイツ, (2013.5)
  134. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “2D Nanosheets from Layered Ceramics: To Graphene and Beyond”, PACRIM10, International Richard M. Fulrath Symposium, アメリカ, (2013.6)
  135. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, “Unit-Cell-Level Assembly of Artificial Perovskite Superlattices”, PACRIM10, アメリカ, (2013.6)
  136. T. Sasaki(NIMS) “Extensive Swelling of Layered Metal Oxides to Produce 2D Nanosheets”, 第 1 回 WPI 材料科学ワークショップ-第 10 回日仏ナノマテリアルワークショップ, 京都, (2013.6)
  137. 佐々木高義(物質・材料研究機構), 「機能性ナノシートの創製とその精密累積による機能ナノ薄膜デザイン」、先端ナノデバイス・材料テクノロジー第 151 委員会研究会、東京、(2013.8)
  138. T. Sasaki(NIMS), “Swelling to Exfoliation of Layered Compounds into Functional Nanosheets and Their Applications”, Workshop on Layered Materials 2013, チェコ, (2013.9)
  139. T. Sasaki(NIMS), “Functional Nanosheets of Oxides and Hydroxides”, 2013 seminar in Institute for Heyrovski Institute for Physical Chemistry, チェコ, (2013.9)

140. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, "2D Oxide Nanosheets: New Solution to Nanoelectronics", 5<sup>th</sup> International Conference on Recent Progress in Graphene Research, 東京, (2013.9)
141. 李宝文(物質・材料研究機構)、長田実、佐々木高義、"Solution-Based Fabrication of Perovskite Multilayers and Superlattices Using Nanosheet Process", 第74回応用物理学会秋季学術講演会、京都、(2013.9)
142. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, "2D Oxide Materials and Devices Beyond Graphene", Swiss-Japanese Nanoscience Workshop: Materials Phenomena at Small Scale, 茨城, (2013.10)
143. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, "Rational Design and Synthesis of Transition-Metal Hydroxide Nanostructures", 9<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Novel Materials and Synthesis, 中国, (2013.10)
144. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「テイラードエレクトロニクスを目指した2次元酸化ナノシートの精密集積」、第23回日本MRS年次大会、神奈川、(2013.12)
145. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, "2D Oxide Nanosheets: Moving Post Graphene Technology", 5<sup>th</sup> PCGMR/NUKU Symposium on Nanotechnology and Nanomaterials, 台湾, (2013.12)
146. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「無機ナノシートの合成と応用」、熊本大学特別講演会、熊本、2013.12(2013.12)
147. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「ナノシート材料の合成とその複合機能化」、ポリマーフロンティア21、愛知、(2014.1)
148. T. Sasaki(NIMS), Y. Ebina, T. C. Ozawa, R. Ma, "2D Inorganic Nanosheets: Synthesis and Layer-by-Layer Assembly into Functional Nanostructured Systems", ISN2A-2014, ポルトガル, (2014.1)
149. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, "Solution-Based Assembly of Oxide Nanosheets for Tailored Electronics", Advanced Nanocrystals & Processing Towards Low Carbon Society, 大阪, (2014.2)
150. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化ナノシートが拓く新しい分子膜技術」、金属錯体の固体物性最前線、宮城、(2014.2)
151. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「グラフェン類似2次元物質としての無機ナノシートの合成と応用」、サイエンス&テクノロジー技術セミナー「無機ナノシートの合成と応用」、東京、(2014.2)
152. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、「安価な汎用基板上での機能性酸化ナノ結晶薄膜の自在な配向制御技術」、JST 発新技術説明会、東京、(2014.3)
153. T. Sasaki(NIMS), Y. Ebina, T. C. Ozawa, M. Osada, R. Ma, "Design of 2D Oxide and Hydroxide Nanosheets in a Tuned Composition and Structure", Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, 福岡, (2013.3)
154. R. Ma(NIMS), "Solution-based Synthesis and Function Exploration of Layered Transition-metal Hydroxide: Control of Valence State and Coordination Geometry", Solid State Chemistry Potpourri, 京都, (2014.3)
155. 佐々木高義(物質・材料研究機構)、海老名保男、長田実、馬仁志、小澤忠司、坂井伸行、「無機ナノシートの合成と精密累積による機能開発」、日本化学会第94春季年会、愛知、(2014.3)
156. 馬仁志(物質・材料研究機構)、「Functional Nanomaterials Derived from Layered

Transition Metal Hydroxides”、日本化学会第 94 春季年会、愛知、(2014.3)

157. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化物ナノシートを利用した誘電キャパシタ技術」、電気化学会第 81 回大会「キャパシタ技術の新しい展開」、大阪、(2014.3)

② 口頭発表(国内会議 65 件、国際会議 50 件)

1. 胡林峰(物質・材料研究機構)、馬仁志、小澤忠、井伊伸夫、佐々木高義、「アニオン交換性と蛍光特性を示す新規層状希土類酸化物薄膜の合成」、第 24 回日本イオン交換研究発表会、東京、(2008.10)
2. M Osada(NIMS), T. Sasaki, “Bottom-up Fabrication of High-k Dielectric Nanofilms Using Oxide Nanosheets as a Building Block”, The 6<sup>th</sup> Asian Meeting in Electroceramics, 茨城、(2008.10)
3. X. Dong(NIMS), M. Osada, Y. Ebina, Y. Kotani, K. Ono, S. Ueda, K. Kobayashi, K. Takada, T. Sasaki, “Magneto-Optical Properties of Mn-Substituted Titania Nanosheets”, The 6<sup>th</sup> Asian Meeting in Electroceramics, 茨城、(2008.10)
4. 海老名保男(物質・材料研究機構)、赤塚公章、佐々木高義、「タングステン酸ナノシート再積層体の水分解光触媒の特性」、第 15 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、神奈川、(2008.12)
5. 赤塚公章(物質・材料研究機構)、高橋義政、芳賀正明、海老名保男、佐々木高義、「酸化物ナノシートと亜鉛ポルフィリン光電変換ナノ薄膜作製」、第 15 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、神奈川、(2008.12)
6. T. Shibata(NIMS), T. Sasaki, “Fabrication of Oriented Oxide Films by Pulsed Laser Deposition Using Two-Dimensional Inorganic Nanosheet as a Seed Layer”, MANA International Symposium 2009, Ibaraki, (2009.2)
7. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、海老名保男、坂口勲、高田和典、小暮敏博、佐々木高義、「ナノシートシード法を利用した PLD 法による(001)配合酸化亜鉛薄膜の室温製膜」、日本セラミックス協会 2009 年年会、千葉、(2009.3)
8. 小澤忠(物質・材料研究機構)、福田勝利、赤塚公章、海老名保男、佐々木高義、「希土類層状酸化物蛍光体のナノシート化による相対(ホスト励起/希土類発光中心直接励起)発光強度の著しい増加」、日本化学会第 89 春年会、千葉、(2009.3)
9. 海老名保男(物質・材料研究機構)、赤塚公章、佐々木高義、「層の厚さを変化させた層状ペロブスカイトの合成とナノシート化」、日本化学会第 89 春季年会、千葉、(2009.3)
10. 小野寛太(高エネルギー加速器機構)、小谷佳範、長田実、佐々木高義、「SPELEEM を用いた単一分子ナノシートの電子状態の研究」、ナノテクノロジー放射光利用研究の最前線 2008、茨城、(2009.5)
11. T. Sasaki(NIMS), K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Osada, “Fabrication of High Organized Multilayer Films of Exfoliated Oxide Nanosheets with a Lateral Size of Several Tens Micrometers and Their Dielectric Properties”, 15<sup>th</sup> International Symposium in Intercalation Compounds(ISIC15), 中国、(2009.5)
12. Y. Ebina(NIMS), K. Fukuda, K. Akatsuka, T. Sasaki, “Restacked Cesium Tungstate Nanosheets with 2D Pyrochlore Structure and Their Photocatalytic Properties”, 15<sup>th</sup> International Symposium in Intercalation Compounds (ISIC15), 中国、(2009.5)
13. T. C. Ozawa(NIMS), K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, “Exfoliation of Eu<sup>3+</sup>-Photoactivated Layered Single and Double Perovskites into Nanosheets”, 15<sup>th</sup> International Symposium in Intercalation Compounds(ISIC15), 中国、(2009.5)

14. L. Hu(NIMS), R. Ma, T. C. Ozawa, N. Iyi, T. Sasaki, “Film Fabrication of Layered Rare-Earth Hydroxide Crystallites with Anion Exchangeability and Photoluminescence Properties”, 15<sup>th</sup> International Symposium in Intercalation Compounds(ISIC15), 中国, (2009.5)
15. R. Ma(NIMS), K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis and Exfoliation of Transition-metal Layered Double Hydroxides”, 15<sup>th</sup> International Symposium in Intercalation Compounds(ISIC15), 中国, (2009.5)
16. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. C. Ozawa, R. Ma, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, “Bottom-up Fabrication of High-*k* Dielectric Nanofilms Using Perovskite Nanosheets”, The 26<sup>th</sup> Meeting on Ferroelectric Materials & Their Applications, 京都, (2009.5)
17. K. Takada(NIMS), M. Onoda, Y-N. Choi, D N. Argyriou, T. Sasaki, “Structure Analysis of Cobalt Oxide Hydrates Based on Composite Crystal Models”, 17<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics(SS1-17), カナダ, (2009.6)
18. K. Takada(NIMS), M. Onoda, Y-N. Choi, D N. Argyriou, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Structure Analysis of Cobalt Oxide Superconductors Based on a Superstructure Model”, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductors, 東京, (2009.9)
19. 平健治(東京大学)、廣瀬靖、山田直臣、中尾祥一郎、柴田竜雄、佐々木高義、小暮博博、島田敏博、長谷川哲也、「無機ナノシートを用いたアナターゼ型 Nb ドープ TiO<sub>2</sub> 透明導電膜の配向制御」、応用物理学会 2009 年度秋季大会、富山、(2009.9)
20. 山田直臣(神奈川科学技術アカデミー)、柴田竜雄、平健治、廣瀬靖、一杉太郎、中尾祥一郎、ゴク・ラン・フン・ファン、島田敏宏、佐々木高義、長谷川哲也、「Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシート上へ成長させた *c* 軸配向アナターゼ型 Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>(TNO)透明導電膜」、応用物理学会 2009 年度秋季大会、富山、(2009.9)
21. 井伊伸夫(物質・材料研究機構)、F. Geng、佐々木高義、「KBr 法による硝酸イオン型 LDH の FTIR 測定に関する問題点」、第 53 回粘土科学討論会、岩手、(2009.9)
22. 馬仁志(物質・材料研究機構)、梁建波、高田和典、井伊伸夫、板東義雄、佐々木高義、「Well-Crystallized Transition-metal Layered Double Hydroxides and Their Exfoliation」、第 53 回粘土科学討論会、岩手、(2009.9)
23. 井伊伸夫(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酢酸バッファー下での炭酸型 LDH(層状複水酸化物)のアニオン交換」、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、愛媛、(2009.9)
24. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「酸化物ナノシートの超格子集積と磁気光学応答」、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、愛媛、(2009.9)
25. 海老名保男(物質・材料研究機構)、赤塚公章、佐々木高義、「ペロブスカイト型ナノシートの合成とその再積層体の光触媒性」、第 104 回触媒討論会、宮崎、(2009.9)
26. M. Osada(NIMS), K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Takada, T. Sasaki, “Solution-Based Fabrication of High-*k* Dielectrics Using Oxide Nanosheets”, 216<sup>th</sup> ECS Meeting, オーストリア, (2009.10)
27. W. Sugimoto(University of Shinshu), H. Kato, K. Fukuda, Y. Takasu, “Layer-by-Layer Deposition of Ruthenium Oxide Nanosheets for Advanced Functional Electrodes”, 216<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, オーストリア, (2009.10)
28. 馬仁志(物質・材料研究機構)、梁建波、高田和典、板東義雄、佐々木高義、「遷移金属層状複水酸化物のトポケミカル合成、イオン交換および単層剥離」、第 25 回日本イオン交換研究

発表会、秋田、(2009.10)

29. T. Yanase(University of Tokyo), T. Shimada and T. Hasegawa, “Electric Double Layer Transistor Based on Si”, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2009), 宮城, (2009.10).
30. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、海老名保男、大西剛、高田和典、小暮敏博、佐々木高義、「ガラス基板上におけるナノシートシード法を利用した完全 *c* 軸配向アナターゼ膜成長の実現」、第 16 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、神奈川、(2009.12)
31. 海老名保男(物質・材料研究機構)、赤塚公章、佐々木高義、「(NbO<sub>6</sub>)単位で層の厚さをコントロールしたニオブ系ペロブスカイトナノシートの合成とその再積層体の光触媒特性」、第 16 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、神奈川、(2009.12)
32. 小野田みつ子(物質・材料研究機構)、海老名保男、佐々木高義、「ランダムに再積層した Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの粉末回折のパターンフィッティング」、日本結晶学会平成 21 年度年会、兵庫、(2009.12)
33. 平健治(東京大学)、廣瀬靖、山田直臣、中尾祥一郎、柴田竜雄、佐々木高義、小暮敏博、島田敏宏、長谷川哲也、「Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートを用いたアナターゼ型 Nb·TiO<sub>2</sub> 透明導電膜の配向制御」、第 48 回セラミックス基礎科学討論会、沖縄、(2010.1)
34. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、“Bottom-up Assembly of Oxide Nanosheets towards Nanoelectronics”, The Joint Symposium with MANA and Waseda University、東京、(2010.1)
35. 李宝文(物質・材料研究機構)、長田実、佐々木高義、“Self-Assembled Nanodielectrics Using Molecularly-thin Perovskite Nanosheet as a Building Block”, The Joint Symposium with MANA and Waseda University、東京、(2010.1)
36. T. Shibata(NIMS), T. Sasaki, “Development of Novel Seed Layer Technique Using 2D-Nanosheets for High-quality Film Deposition”, Workshop on Materials Nanoarchitectonics for Sustainable Development, 神奈川, (2010.3)
37. Y. Ebina(NIMS), K. Akatsuka, T. Sasaki, “Synthesis of Perovskite-Type Nanosheets Having a Variable Thickness Composed of (NbO<sub>6</sub>)<sub>n</sub> Octahedron (*n*=4-5), MANA International Symposium 2010, 茨城, (2010.3)
38. K. Ikemiya (University of Tokyo), Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, “Preparation of Co Nanoparticles Embedded in Anatase Matrix by Pulsed Laser Deposition”, American Physical Society March Meeting 2010, アメリカ, (2010.3).
39. 高野光(物質・材料研究機構)、柴田竜雄、海老名保男、藤本憲次郎、伊藤滋、佐々木高義、「ナノシートシード法を用いたチタン酸ストロンチウム配合膜の作製 ナノシートの大型化による高品質化」、日本セラミックス協会 2010 年年会、東京、(2010.3)
40. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、海老名保男、大西剛、高田和典、小暮敏博、佐々木高義、「二次元ペロブスカイトナノシートをシードに用いたガラス基板状への *c* 軸配向アナターゼ薄膜の作製」、日本セラミックス協会 2010 年年会、東京、(2010.3)
41. 小澤忠(物質・材料研究機構)、福田勝利、赤塚公章、海老名保男、佐々木高義、「酸化物ナノシートの高機能発光材料への応用」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、(2010.3)
42. 小澤忠(物質・材料研究機構)、福田勝利、赤塚公章、海老名保男、佐々木高義、「酸化物ナノシートの高機能発光材料への応用」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、(2010.3)
43. 赤塚公章(物質・材料研究機構)、福田勝利、海老名保男、芳賀正明、佐々木高義、「酸化タンゲステンナノシートのレイヤーバイレイヤー累積薄膜の構築と光電気化学特性の評価」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、(2010.3)

44. 馬仁志(物質・材料研究機構)、胡林峰、高田和典、佐々木高義、「層状水酸化物六角板状結晶の規則配列薄膜の合成とその酸化物膜へのトポ変換」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、(2010.3)
45. 大和田めぐみ(物質・材料研究機構)、木本浩司、末永和知、海老名保男、佐々木高義、「TiO<sub>x</sub> ナノシートを用いたビームダメージの素過程の観察」、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、愛知、(2010.5)
46. 長田実(物質・材料研究機構)、李宝文、小澤忠、海老名保男、赤塚公章、馬仁志、舟窪浩、佐々木高義、「サイトエンジニアリングアプローチによる高誘電体ナノシートの誘電特性制御」、第 27 回強誘電体応用会議(FMA27)、京都、(2010.5)
47. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. C. Ozawa, R. Ma, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, T. Sasaki, “High-*k* Dielectric Nanofilms Fabricated from Molecularly-thin Perovskite Nanosheets”, STAC-4, 神奈川, (2010.6)
48. 平健治(東京大学)、廣瀬靖、中尾祥一郎、小暮敏博、柴田竜雄、佐々木高義、長谷川哲也、「無機ナノシート上に成長した Nb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 結晶粒の微視的評価」、第 29 回応用物理学会、長崎、(2010.9)
49. 長田実(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「ペロブスカイトナノシートでつくる高誘電体ナノ薄膜と人工超格子」、エレクトロセラミックス研究討論会、東京、(2010.10)
50. X. Liu(NIMS), R. Ma, T. Sasaki, “Microwave-assisted Exfoliation and Structural Modification of Layered Cobalt Hydroxide Nanocones”, 7th National Conference on Functional Materials and Applications, 中国, (2010.10)
51. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. Sasaki, “High-*k* Dielectric Nanofilms Fabricated from Molecularly-thin Perovskite Nanosheets”, 2nd China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials, 富山, (2010.10)
52. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. C. Ozawa, Y. Ebina, K. Akatuska, R. Ma, H. Funakubo, T. Sasaki, “Bottom-up Assembly of High-*k* Dielectric Nanofilms Using Molecularly-thin Perovskite Nanosheets as a Building Block”, 3rd International Congress on Ceramics, 大阪, (2010.11)
53. K. Taira(University of Tokyo), Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki, T. Hasegawa, “Crystallographic Orientational Control of Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films on Glass Substrates with Inorganic Nanosheets”, Materials Research Society Fall Meeting, アメリカ, (2010.11)
54. 小野田みつ子(物質・材料研究機構)、高田和典、佐々木高義、「層状複合結晶 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>·yD<sub>2</sub>O(<sub>x</sub>~0.35, <sub>y</sub>~1.3)中の短範囲規則積層からの散乱のパターン解析」、日本結晶学会、平成 22 年度年会、大阪、(2010.12)
55. 平健治(東京大学)、廣瀬靖、中尾祥一郎、小暮敏博、柴田竜雄、佐々木高義、長谷川哲也、「無機ナノシートによる新しい配向制御法と Nb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の低抵抗化」、第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川、(2011.3)
56. 福田勝利(信州大学)、佐藤純、杉本渉、木村睦、海老名保男、佐々木高義、「2D ブロンズ型酸化タングステンナノシートの合成」、日本化学会第 91 春季年会、神奈川、(2011.3)
57. 小澤忠(物質・材料研究機構)、佐々木高義、「K<sub>0.8</sub>Ti<sub>1.73</sub>Li<sub>0.27</sub>O<sub>4</sub> からのブルッカイト合成:層間からアルカリ金属イオンを抽出した層状化合物前駆体とした準安定化合物合成」、日本化学会第 91 春季年会、神奈川、(2011.3)
58. 海老名保男(物質・材料研究機構)、赤塚公章、福田勝利、佐々木高義、「ペロブスカイト型ニオブナノシート Ca<sub>2</sub>Na<sub>n-3</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> の合成」、日本化学会第 90 春季年会、神奈川、(2011.3)

59. 井伊伸夫(物質・材料研究機構)、海老名保男、佐々木高義、「水膨潤性 LDH(層状複水酸化物)ハイブリッドの合成」、日本化学会第 90 春季年会、神奈川、(2011.3)
60. 馬仁志(物質・材料研究機構)、梁建波、高田和典、佐々木高義、「コバルト-鉄多種組成層状複水酸化物のトポケミカル合成」、日本化学会第 90 春季年会、神奈川、(2011.3)
61. T. Shibata(NIMS), T. Sasaki, “Nano-interface Engineering for Deposition Control of Oxide Thin Films -Two-dimensional Nanosheet Seed Layer Technique-”, MANA International Symposium 2011, 茨城、(2011.3)
62. T. C. Ozawa(NIMS), K. Fukuda, K. Akatuska, Y. Ebina, T. Sasaki, “Nanosheet Lighting: Rare-earth Photoactivated Perovskite-type Nanosheets for Lighting Applications”, 2011MRS Spring Meeting, アメリカ、(2011.4)
63. 李宝文(物質・材料研究機構)、長田実、小澤忠、海老名保男、赤塚公章、舟窪浩、佐々木高義、“Ferroelectric Properties of Perovskite Nanosheet Superlattices”、第 28 回強誘電体応用会議、京都、(2011.5)
64. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. Sasaki, “Dielectric and Ferroelectric Properties of Perovskite Nanosheet Superlattices”, Joint Conference of the 5<sup>th</sup> STAC and 2<sup>nd</sup> AMDI, 神奈川、(2011.6)
65. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. Sasaki, “Ferroelectricity in Artificial Superlattices of Perovskite Nanosheets”, ISAF-2011-PFM, カナダ、(2011.7)
66. 赤塚公章(物質・材料研究機構)、海老名保男、長田実、佐々木高義、「ラングミュア・プロジェクト法を用いたニオブ系ペロブスカイトナノシート薄膜の構築と評価」、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、京都、(2011.9)
67. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、海老名保男、小暮敏博、佐々木高義、「ナノ界面制御によるペロブスカイト型酸化物薄膜の成長制御」、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、北海道、(2011.9)
68. 三井敬弘(信州大学)、日暮和輝、佐藤純、福田勝利、杉本渉、「還元した酸化グラファイトナノシート交互積層膜の電気二重層キャパシタ」、2011 年電気化学秋季大会、新潟、(2011.9)
69. 唐澤安緒(信州大学)、福田勝利、杉本渉、「 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型 NaRuO<sub>2</sub> から単層はく離した RuO<sub>2</sub> ナノシートの電気化学キャパシタ特性評価」、2011 年電気化学秋季大会、新潟、(2011.9)
70. 生田翔士(信州大学)、石垣紀明、福田勝利、杉本渉、「水系酸化ルテニウムナノシートコロイドの電気泳動堆積」、2011 年電気化学秋季大会、新潟、(2011.9)
71. W. Sugimoto(University of Shinshu), H. Kato, T. Saida, K. Fukuda, Y. Takasu, “Pseudo-capacitor Properties of Ruthenium Oxide Nanosheet Thin Films Prepared by Layer-by-Layer Deposition”, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 新潟、(2011.9)
72. Y. Karasawa(University of Shinshu), K. Fukuda, W. Sugimoto, “Evaluation of the Pseudo-capacitive Contribution of RuO<sub>2</sub> Nanosheets Derived from alpha-NaFeO<sub>2</sub> type NaRuO<sub>2</sub>”, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 新潟、(2011.9)
73. S. Ikuta(University of Shinshu), N. Ishigaki, K. Fukuda, W. Sugimoto, “Electrophoretic Deposition of Aqueous Ruthenium Oxide Nanosheet Colloid”, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 新潟、(2011.9)
74. T. Mitsui(University of Shinshu), K. Higurashi, J. Sato, K. Fukuda, W. Sugimoto, “Electrochemical Properties of Reduced Graphite Oxide Nanosheet Electrodes Prepared by Layer-by-Layer Assembly”, 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International

Society of Electrochemistry, 新潟, (2011.9)

75. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. Sasaki, "Solution-based Fabrication of Perovskite Superlattices Using Nanosheet Deposition Process", 第3回日中強誘電体応用会議, 中国, (2011.11)
76. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, "Tailor-Made Nanodielectrics and Nanoferroelectrics from Molecularly Thin Perovskite Nanosheets", 3<sup>rd</sup> NIMS(MANA)-Waseda International Symposium, 東京, (2011.11)
77. 大内真登(信州大学)、菅原義之、福田勝利、杉本渉、「水溶液中における層状  $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$  へのアルキルアンモニウムカチオンのインターカレーション」、第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、長野、(2011.11)
78. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. Sasaki, "Ferroelectric Superlattices Fabricated by Molecularly Thin Perovskite Nanosheets", The 21<sup>th</sup> MRS-Japan Academic Symposium, 神奈川, (2011.12)
79. M. Osada(NIMS), T. Sasaki, "Controlled Assembly of Oxide Nanosheets", The 21<sup>th</sup> MRS-Japan Academic Symposium, 神奈川, (2011.12)
80. K. Taira(University of Tokyo), Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki, T. Hasegawa, "Lateral Epitaxial Crystallization of Oxide Thin Films on Glass Substrates with Sparsely Located Inorganic Nanosheet Templates", International Symposium on Surface Science (ISSS-6), 東京, (2012.12)
81. 長田実(物質・材料研究機構)、李宝文、佐々木高義、「高誘電体ナノシート」、Nanotech 2012、東京、(2012.2)
82. D. Ogawa(University of Tokyo), M. Osada, T. Fukumura, T. Sasaki, T. Hasegawa, "Insulating and Dielectric Properties of Single Nanosheet", The 9<sup>th</sup> Annual Symposium on Academic English for Chemistry, 東京, (2012.2)
83. 生田翔士(信州大学)、石垣紀明、福田勝利、杉本渉、「酸化ルテニウムナノシートコロイドからの電気泳動堆積法による電極作製」、日本セラミックス協会 2012 年年会、京都、(2012.3)
84. 小澤忠(物質・材料研究機構)、Dae Sung Kim、福田勝利、佐々木高義、福江明日華、「 $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_4$  のソフト化学的剥離による電気伝導性ナノシートの創製」、日本化学会第 92 春季年会、神奈川、(2012.3)
85. 井伊伸夫(物質・材料研究機構)、山田裕久、佐々木高義、「アミン・酸塩のアルコール溶液を用いた層状複水酸化物(LDH)の脱炭酸イオン法」、日本化学会第 92 春季年会、神奈川、(2012.3)
86. 海老名保男(物質・材料研究機構)、赤塚公章、福田勝利、佐々木高義、「ペロブスカイト型酸化物ナノシート  $\text{M}_2\text{Na}_4\text{Nb}_7\text{O}_{22}$  (M=Ca, Sr) の合成」、日本化学会第 92 春季年会、神奈川、(2012.3)
87. 馬仁志(物質・材料研究機構)、劉小鶴、板東義雄、佐々木高義、「遷移金属水酸化物ナノローンの合成」、日本化学会第 92 春季年会、神奈川、(2012.3)
88. 松葉和昭(物質・材料研究機構)、赤塚公章、藤本憲次郎、伊藤滋、佐々木高義、「スピノコート法によるナノシートの稠密配列とその多層膜構築」、日本化学会第 92 春季年会、神奈川、(2012.3)
89. 福江明日華(物質・材料研究機構)、小澤忠、Dae Sung Kim、佐々木高義、「層状モリブデン酸化物  $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_4$  および  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  の合成とそのプロトン交換」日本化学会第 92 春季年会、神奈川、(2012.3)
90. 大和田めぐみ(物質・材料研究機構)、木本浩司、溝口照康、海老名保男、佐々木高義、「低

加速電子顕微鏡による酸化チタンナノシートの原子欠陥構造観察」、日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、茨城、(2012.5)

91. X. Xu(NIMS), K. Takada, K. Fukuda, K. Kumagai, K. Akatsuka, B. T. Hang, M. Osada, T. Ohnishi, T. Sekiguchi, T. Sasaki, “TaO<sub>3</sub> Nanosheet with a Mesh Structure as an Ionic Material”, INC8, 茨城, (2012.5)
92. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Soft Chemical Synthesis and Reaction of Layered Hydroxides: Exfoliation for Redoxable Nanosheets”, International Association of Colloid and Interface Scientists, 宮城, (2012.5)
93. X. Xu(NIMS), K. Takada, K. Watanabe, I. Sakaguchi, K. Akatsuka, B. T. Hang, T. Ohnishi, T. Sasaki, “Self-Formed Surface Layer in Al-introduced LiCoO<sub>2</sub> and Its Effect on the Electrode Properties in a Sulfide Solid Electrolyte”, STAC-6, 神奈川, (2012.6)
94. 小川大輔(東京大学)、福村知昭、長田実、佐々木高義、長谷川哲也、「高誘電体ナノシート単層膜の絶縁特性」、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛、(2012.9)
95. 小川大輔(東京大学)、福村知昭、長田実、佐々木高義、長谷川哲也、「単一高誘電率ナノシートの絶縁特性」、応用物理学会 2012 年度秋季大会、愛媛、(2012.9)
96. S. Yamamoto(Fukuoka Institute of Technology), T. Sasaki, Y. Ebina, N. Miyamoto, “Sub- $\mu\text{m}$  Scale Lamellar Structure and Structural Colors in the Inorganic Nanosheet Liquid Crystals of Layered Perovskites  $\text{KCa}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 3, 4$  and  $5$ ), IUMRS-ICEM2012, 神奈川, (2012.9)
97. X. Xu(NIMS), K. Takada, K. Fukuda, K. Kumagai, K. Watanabe, K. Akatsuka, B. T. Hang, M. Osada, I. Sekiguchi, T. Ohnishi, T. Sekiguchi, T. Sasaki, “Improved Rate Capability at Cathode Interface in Solid-State Lithium Batteries with Sulfide Electrolytes”, IUMRS-ICEM2012, 神奈川, (2012.9)
98. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. C. Ozawa, Y. Ebina, T. Sasaki, “Controlled Assembly of Two-Dimensional Oxide Nanosheets for Novel Nanodielectrics / Nanoferroelectrics”, 2012 IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 神奈川, (2012.9)
99. B.-W. Li(NIMS), M. Osada, T. C. Ozawa, T. Sasaki, “Ferroelectricity in Dion-Jacobson  $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ”, The 4<sup>th</sup> China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials, 中国, (2012.11)
100. T. C. Ozawa(NIMS), T. Sasaki, “Exploration of Mid-Temperature Alkali-Metal Ion Extraction Reactions from Layered Compounds Using Polytetrafluoroethylene (AEP) and Alkali-Metal Ion Extracted Layered Compounds as Precursors for Metastable Phase Synthesis”, 6<sup>th</sup> International Workshop on Layered Materials, ブラジル, (2012.11)
101. 小澤忠司(物質・材料研究機構)、福田勝利、海老名保男、佐々木高義、「 $\text{RbSrNb}_2\text{O}_6\text{F}$  のソフト化学的剥離によるフッ化酸化物ナノシートの創製」、日本化学会第 93 春季年会、滋賀、(2013.3)
102. 馬仁志(物質・材料研究機構)、梁建波、劉小鶴、佐々木高義、「遷移金属層状複水酸化物トポケミカル反応構造の考察」、日本化学会第 93 春季年会、滋賀、(2013.3)
103. 大内真登(信州大学)、菅原義之、福田勝利、杉本渉、「水溶液中での  $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$  とアルキルアンモニウムとの反応における pH の影響」、日本化学会第 93 春季年会、滋賀、(2013.3)
104. 福田勝利(信州大学)、佐々木高義、杉本渉、「剥離ナノシートゾルの熱による再積層ーコロイド転移」、日本化学会第 93 春季年会、滋賀、(2013.3)

105. 雷中偉(信州大学)、酒井俊郎、杉本渉、“Lateral Size Effect on Electrochemical Capacitance of Reduced Graphite Oxide Nanosheets”、2013年電気化学会第80回大会、仙台、(2013.3)
106. 大和田めぐみ(物質・材料研究機構)、木本浩司、海老名保男、佐々木高義、「高分解能TEMによるFe置換酸化チタンナノシートの結晶構造解析」、日本顕微鏡学会第69回学術講演会、大阪、(2013.5)
107. Y. H.-Kim(NIMS), M. Osada, Y. Ebina, T. Sasaki, “Nanoscale Characterization of Individual Perovskite Nanosheets Using Scanning Probe Microscopy”, FMA30, 京都, (2013.5)
108. Y. H.-Kim(NIMS), M. Osada, H. K. - Kim, S. M.-Nam, “Percolative High-*k* and Low-Loss BaTiO<sub>3</sub> Composite Films Fabricated by Aerosol Deposition”, The10<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, アメリカ, (2013.6)
109. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Design and Synthesis of Transition-metal Hydroxide Nanomaterials”, ChinaNANAO2013, 中国, (2013.9)
110. D. Ogawa(University of Tokyo), T. Fukumura, M. Osada, T. Sasaki, T. Hasegawa, “Insulating and Dielectric Properties of an Individual Ti<sub>0.87</sub>O<sub>2</sub> Nanosheet”, MRS Fall Meeting, アメリカ (2013.12)
111. 坂井伸行(物質・材料研究機構)、海老名保男、佐々木高義、「異種金属酸化物ナノシートの集積による新規光機能材料の開発」、第20回記念シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、東京、(2013.12)
112. R. Ma(NIMS), T. Sasaki, “Redoxable Transition Metal Hydroxide Nanostructures”, MANA International Symposium 2014, MANA International Symposium 2014, 茨城, (2014.3)
113. 坂井伸行(物質・材料研究機構)、馬仁志、海老名保男、佐々木高義、「コバルトをドーブした酸化マンガンナノシートの合成と電気化学特性」、日本化学会第94春季年会、愛知、(2014.3)
114. 海老名保男(物質・材料研究機構)、青山泰宏、佐々木高義、「新規ホモロガス系列層状ペロブスカイト酸化物の合成とナノシート化」、日本化学会第94春季年会、愛知、(2014.3)
115. 小澤忠司(物質・材料研究機構)、小野田みつ子、井伊伸夫、海老名保男、佐々木高義、「希土類イオンを用いた酸化物ナノシート凝集によるアップコンバージョン材料デザイン」、日本化学会第94春季年会、愛知、(2014.3)
- ③ ポスター発表(国内会議 19件、国際会議 25件)
1. 梁建波(物質・材料研究機構)、馬仁志、井伊伸夫、佐々木高義、“Oxidative Intercalation Route to Co-Ni LDHs and Their Exfoliation to Unilamellar Nanosheets”、第53回粘土科学討論会、岩手、(2009.9)
  2. T. Shibata(NIMS), Y. Ebina, I. Sakaguchi, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, “Well-controlled Crystal Growth of Oxide Films Promoted by One-nanometer-thick Seed Layer of Unilamellar Nanosheets”, European Conference on Solid State Chemistry 2009, ドイツ, (2009.9)
  3. Y. Ebina(NIMS), K. Akatsuka, T. Sasaki, “Synthesis of Perovskite-Type Nanosheets, Ca<sub>2</sub>Na<sub>n-3</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, Having a Variable Thickness Composed of (NbO<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (n=4-6)”, European Conference on Solid State Chemistry 2009, ドイツ, (2009.9)
  4. 梁建波(物質・材料研究機構)、馬仁志、井伊伸夫、佐々木高義、“Topochemical Route to Co-Ni Layered Double Hydroxides and Their Anion-Exchange Properties”、第25回

- 日本イオン交換研究発表会、秋田、(2009.10)
5. 池田達哉(物質・材料研究機構)、赤塚公章、海老名保男、長田実、佐々木高義、「(Nb/Ta)相互固溶酸化チタンナノシートの合成と交互吸着法による多層膜の作製」、日本セラミックス協会 2010 年年会、東京、(2010.3)
  6. H. Kato(University of Shinshu), T. Saida, K. Fukuda, W. Sugimoto, Y. Takasu, “Capacitive Behavior of Mono-layer to Multi-layer Films of Ruthenium Oxide Nanosheets Fabricated by Layer-by-Layer Deposition”, 7th Asian Conference on Electrochemistry (ACEC2010), 熊本, (2010.5)
  7. Y. Ebina(NIMS), K. Akatsuka, T. Sasaki, “Preparation of Perovskite-Type Niobate Nanosheets Having a Variable Thickness Composed of  $(\text{NbO}_6)_n$  Octahedron ( $n=4-6$ )”, 12th International Conference on Modern Materials & Technologies, イタリア, (2010.6)
  8. T. Shibata(NIMS), Y. Ebina, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, M. Osada, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, “Room Temperature Fabrication of Highly Crystallized ZnO Thin Films on Polymer Substrates by Using Nanosheet Seed Layer”, 12th International Conference on Modern Materials & Technologies, イタリア, (2010.6)
  9. 柴田竜雄(物質・材料研究機構)、高梨元気、中村崇、福田勝利、海老名保男、佐々木高義、「二次元シート構造を有するニオブ酸化物ナノシートの優れた光誘起超親水化活性と熱安定性」、第 17 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、神奈川、(2010.12)
  10. T. C. Ozawa(NIMS), T. Sasaki, “Synthesis of Brookite from  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ : An Alkali-metal Ion Extracted Layered Compound as a Template for a Metastable Phase Synthesis in a low Temperature Solid-State Reaction”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, アメリカ, (2010.12)
  11. K. Akatsuka(NIMS), K. Fukuda, Y. Ebina, M. Haga, T. Sasaki, “Construction of Multilayer Films through Layer-by-Layer Assembly of Cesium Tungstate Nanosheet and Their Electro- and Photoelectrochemical Properties”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, アメリカ, (2010.12)
  12. 福田勝利(信州大学)、佐々木高義、「貴金属酸化物ナノシートの金属化」、第 24 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム、茨城、(2011.1)
  13. K. Taira(University of Tokyo), Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki, T. Hasegawa, “Crystallographic Orientational Control of Nb-doped Anatase  $\text{TiO}_2$  Thin Films on Glass Substrates with Inorganic Nanosheets”, 7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, 東京, (2011.3)
  14. 松葉和昭(物質・材料研究機構)、赤塚公章、伊藤滋、藤本憲次郎、佐々木高義、「スピンコート法を用いたチタニアナノシート単層膜の作製」、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、京都、(2011.9)
  15. 高野光(物質・材料研究機構)、柴田竜雄、海老名保男、藤本憲次郎、伊藤滋、佐々木高義、「大型ナノシートシード基板を用いた PLD 法による高品位  $\text{SrTiO}_3(100)$  配向膜の作製とシートサイズ依存性」、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、北海道、(2011.9)
  16. 三井敬弘(信州大学)、日暮和輝、佐藤純、福田勝利、杉本渉、「静電相互作用による酸化グラファイトナノシート交互積層膜の創製とその還元体の電気二重層キャパシタ特性」、日本化学会第 92 春季年会、東京、(2012.3)
  17. 大内真登(信州大学)、菅原義之、福田勝利、杉本渉、「水溶液中でのアルキルアンモニウム- $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$  層間化合物の合成」、日本化学会第 92 春季年会、東京、(2012.3)

18. 唐澤安緒(信州大学)、福田勝利、杉本、渉、「メタルナノシートの再酸化により得られた RuO<sub>2</sub> ナノシートの電気化学キャパシタ特性」、静岡、(2012.3)
19. S. Ikuta(University of Shinshu), W. Sugimoto, “Ruthenium Oxide Nanosheet Electrodes Fabricated by Electrophoretic Deposition from Aqueous and Non-aqueous Colloids”, 10th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, オーストラリア, (2012.4)
20. T. C. Ozawa(NIMS), T. Sasaki, “Mid-Temperature Alkali-Metal Ion Extraction from Layered Compounds Using PITE (AEP) and Transformation of the Alkali-Metal Extracted Layered Compounds”, Gordon Research Conference – Solid State Chemistry, アメリカ, (2012.7)
21. 松葉和昭(物質・材料研究機構)、赤塚公章、藤本憲次郎、伊藤滋、佐々木高義、「スピニコート法によるチタニアナノシートの稠密配列」、第 28 回日本イオン交換発表会、東京、(2012.10)
22. 福江明日華(物質・材料研究機構)、小澤忠司、佐々木高義、「層状酸化物 A<sub>n</sub>MoO<sub>2</sub> (A = Li, Na)のプロトン交換特性および構造多様性」、第 28 回日本イオン交換発表会、東京、(2012.10)
23. S. Ikuta(University of Shinshu), N. Ishigaki, K. Fukuda, T. Sato, W. Sugimoto, “Fabrication of Ruthenium Oxide Nanosheet Electrodes by Electrophoretic Deposition”, PRiME2012, アメリカ, (2012.10)
24. T. Mitsui(University of Shinshu), K. Higurashi, J. Sato, K. Fukuda, W. Sugimoto, “Electrochemical Properties of Reduced Graphite Oxide Nanosheet Electrodes Prepared by Layer-by-Layer Assembly”, PRiME2012, アメリカ, (2012.10)
25. Z. Lei(University of Shinshu), T. Sakai, W. Sugimoto, “Effect of Lateral Size of Reduced Graphite Oxide Nanosheet on the Electrochemical Capacitance”, PRiME2012, アメリカ, (2012.10)
26. K. Matsuba(NIMS), K. Akatsuka, K. Fujimoto, S. Ito, T. Sasaki, “Spin-coat Fabrication of Mono- and Multilayer Films Composed of Neatly Tiled Nanosheets”, 6th International Workshop on Layered Materials, ブラジル, (2012.11)
27. A. Fukue(NIMS), T. C. Ozawa, T. Sasaki, “Synthesis and Characterization of Layered Molybdenum Oxides and Their Exfoliation into MoO<sub>2</sub> Nanosheet”, 6th International Workshop on Layered Materials, ブラジル, (2012.11)
28. Z. Lei(University of Shinshu), T. Sakai, W. Sugimoto, “Size Effect of Reduced Graphite Oxide Nanosheet (r-GOs) on Its Electrochemical Capacitance”, The 5th International Workshop on Advanced Electrochemical Power Sources, 熊本, (2012.11)
29. 青山泰宏(物質・材料研究機構)、海老名保男、小澤忠司、藤本憲次郎、伊藤滋、佐々木高義、「新規ホモロガス系列層状ペロブスカイト酸化物 K[A<sub>n-1</sub>Nb<sub>3</sub>Ti<sub>n-3</sub>O<sub>3n+1</sub>](A=Ca, Sr; n = 4, 5, 6)の合成」、日本化学会第 93 春季年会、滋賀、(2013.3)
30. 生田翔士(信州大学)、杉本渉、「2 成分系ナノシートコロイドの電気泳動堆積膜の形成と電気化学キャパシタ特性」、2013 年電気化学会第 80 回大会、宮城、(2013.4)
31. 三井敬弘(信州大学)、杉本渉、「電気化学インピーダンス法による還元した酸化グラファイトナノシート交互積層膜の抵抗成分の解析」、2013 年電気化学会第 80 回大会、宮城、(2013.4)
32. Y. H. Kim(NIMS), M. Osada, Y. Ebina, T. Sasaki, “Robust Dielectric in Two-Dimensional Perovskite Nanosheets”, STAC-7, 神奈川, (2013.6)
33. Y. H. Kim(NIMS), M. Osada, Y. Ebina, T. Sasaki, “Robust Dielectric in Molecularly

Thin Perovskite Nanosheets”, ICFI-14, 韓国, (2013.7)

34. T. C. Ozawa(NIMS), T. Sasaki, “General Applicability of Alkali-Metal Ion Extraction and phase Transformation Reactions at Mid-Temperature Utilizing PTFE Powder”, 14th European Conference on Solid State Chemistry, フランス, (2013.7)
35. 青山泰宏(物質・材料研究機構)、海老名保男、小澤忠司、藤本憲次郎、伊藤滋、佐々木高義、「新規ホロモンガス系列層状ペロブスカイト酸化物  $K [A_{n-1}Nb_3Ti_{n-3}O_{3n+1}]$  ( $A = Ca, Sr, N = 4, 5, 6$ )の合成」、日本ゾルゲル学会第 11 回討論会、広島、(2013.8)
36. C. Wang(NIMS), R. Ma, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, “Inorganic Nanoporous Thin Films Based on Tungstate Nanosheets and Aluminum Polyoxocations: Fabrication, Kinetic Behavior and Electrochromic Properties”, RPGR2013, 東京, (2013.9)
37. 董磊(物質・材料研究機構)、長田実、海老名保男、佐々木高義、「Langmuir-Blodgett 法を用いたペロブスカイト人工超格子の作製」、第 23 回日本 MRS 年次大会、神奈川、(2013.12)
38. 王軍政(物質・材料研究機構)、長田実、馬仁志、佐々木高義、「アミノ酸を用いたコロイド状層状複水酸化物ナノプレートの合成」、第 23 回日本 MRS 年次大会、神奈川、(2013.12)
39. Y. Ebina(NIMS), K. Akatsuka, K. Fukuda, T. Sasaki, “Synthesis and Characterization of Pervoskite -Type Nanosheets,  $A_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$  ( $A = Ca$  or  $Sr, n = 4-7$ ) with the Homologous Structure, ISN2A-2014, ポルトガル, (2014.1)
40. F. Geng(NIMS), R. Ma, T. Sasaki, “Reversible and Instantaneous Swelling of Inorganic Layered Materials”, MANA International Symposium 2014, 茨城, (2014.3)
41. C. Wang(NIMS), M. Osada, Y. Ebina, B. W. Li, K. Akatsuka, K. Fukuda, W. Sugimoto, R. Ma, T. Sasaki, “All-Nanosheet Ultrathin Capacitors Assembled Layer-by-Layer via Solution-Based Processes”, MANA International Symposium 2014, 茨城, (2014.3)
42. J. Wu(NIMS), R. Ma, T. C. Ozawa, “Synthesis of Highly Luminescent Terbium-Doped Layered Cerium Hydroxide Pillared by Sulfate Ions and Its Luminescence Switching Properties”, MANA International Symposium 2014, 茨城, (2014.3)
43. X. Cai(NIMS), R. Ma, T. C. Ozawa, T. Sasaki, “Highly Effective In-situ Photo-Catalytic Reduction of Graphene Oxide with Layer-by-Layer Assembled Titania Nanosheet”, MANA International Symposium 2014, 茨城, (2014.3)
44. 星出龍理(物質・材料研究機構)、馬仁志、耿鳳霞、佐々木高義、「層状チタン酸化物板状結晶の合成とそのプロトン置換体のアミノアルコール水溶液中での巨大膨潤挙動」、日本化学会第 94 春季年会、愛知、(2014.3)

#### (4)知財出願

国内出願 (22 件)

#### (5)受賞・報道等

##### ① 受賞

1. 「無機ナノシートの創製とその集積化による機能性材料の開発」、佐々木高義、長田実、(物質・材料研究機構)、第 19 回つくば賞、茨城県科学技術振興財団、平成 20 年 10 月 10 日
2. 「金属酸化物におけるナノ構造制御と新規機能創製の研究」、長田実(物質・材料研究機構)、平成 21 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞、平成 21 年 4 月 14 日

3. 「 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型層状酸化ルテニウムの水和膨潤・剥離」、福田勝利(信州大学)、年会優秀ポスター発表賞 最優秀賞、日本セラミックス協会、平成 21 年 5 月 19 日
4. 「 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型酸化ルテニウムナノシート透明導電膜の作製」、加藤久登(信州大学)、シンポジウムポスター賞、日本セラミックス協会、平成 21 年 9 月 17 日
5. 「Pseudo-Capacitive Behavior on Monolayer Thin Film of Ruthenate Nanosheets」、Takahiro SAIDA(Shinshu University), Hisato KATO、Katsutoshi FUKUDA, Wataru SUGIMOTO, Yoshio TAKASU, International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2010), Poster Award, 2010.6.1
6. 「無機ナノシート上に成長した Nb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 結晶粒の微視的評価」、平健治(東京大学大学院)、廣瀬靖、中尾祥一郎、小暮敏博、柴田竜雄、佐々木高義、長谷川哲也、2010 年度秋季応用物理学会講演奨励賞
7. Paper of Editors' Choice of ACS Nano [In NANO], 長田実(物質・材料研究機構), 平成 22 年 9 月 28 日
8. 「ペロブスカイトナノシートを用いた高機能キャパシタ膜の作製」、李宝文(物質・材料研究機構)長田実、佐々木高義、日本電子材料技術協会優秀賞、平成 22 年 10 月
9. 「Oriented Films of Layered Rare-Earth Hydroxide Crystallites Self-Assembled at the Hexane/Water Interface」、Chemical Communications、4897-4899、胡林峰(物質・材料研究機構)、Chemical Communications の hot articles に選定。米国化学会の Chemical Engineering News やドイツの化学誌などでも注目成果として紹介された
10. 「全反射を利用する放射光 X 線分析によるナノシートの新しい構造解析法の開発と応用」福田勝利(信州大学)、日本放射光学会奨励賞、平成 23 年 1 月 8 日
11. 「Crystallographic Orientational Control of Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films on Glass Substrates with Inorganic Nanosheets」、Kenji Taira(東京大学), 7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics ポスター賞、(Gold Award), 平成 23 年 3 月 25 日
12. Paper of Editors' Choice of Japanese Journal of Applied Physics, Baowen Li, (物質・材料研究機構), 2011.10.26
13. 「2次元無機ナノシートの創製と機能開拓」、佐々木高義(物質・材料研究機構)、第 29 回日本化学会 学術賞、平成 24 年 3 月 26 日
14. 「酸化物ナノシートの新規物性開拓とその応用」、長田実(物質・材料研究機構)、物質・材料研究機構理事長賞研究奨励賞、平成 24 年 4 月 2 日
15. 「層状酸化物 A<sub>x</sub>Mo<sub>2</sub>(A=Li,Na)のプロトン交換特性および構造多様性」、福江明日華(物質・材料研究機構)、第 28 回日本イオン交換研究発表会ポスター賞、平成 24 年 10 月 18 日
16. 「電気伝導性ナノシート前駆体としての層状モリブデン酸化物の合成およびプロトン交換」、福江明日華(物質・材料研究機構)、筑波大学大学院修士論文発表優秀賞、平成 25 年 3 月
17. 「2 成分系ナノシートコロイドの電気泳動堆積膜の形成と電気化学キャパシタ特性」、生田翔士(信州大学)、杉本渉、電気化学会第 80 回大会ポスター賞、2013 年 3 月 30 日
18. 「電気化学インピーダンス法による還元した酸化グラファイトナノシート交互積層膜の抵抗成分の解析」、三井敬弘(信州大学)、杉本渉、電気化学会第 80 回大会ポスター賞、2013 年 3 月 30 日
19. 「層状化合物の剥離によるナノシートの創製と応用の研究」、佐々木高義、(物質・材料研究機構)、平成 25 年度 文部科学省 科学技術分野 科学技術賞研究部門、平成 25 年 4 月 16 日

20. 「Robust Dielectric Response in Molecularly Thin Perovskite Nanosheets」、Yoonhyun Kim (物質・材料研究機構), M. Osada, Y. Ebina, T. Sasaki, 14<sup>th</sup> International Conference on Formation of Semiconductor Interface (ICFSI-14)ポスター賞 (Silver Award)、平成 25 年 7 月 5 日
21. 「Solution-Based Fabrication of Perovskite Multilayers and Superlattices Using Nanosheet Process」、李宝文、(物質・材料研究機構)、第 35 回 (2013 年度) 応用物理学会論文奨励賞、平成 25 年 9 月 16 日

② マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 「多層製膜装置を開発」 日刊工業新聞 平成 21 年 7 月 3 日、信州大学
2. 「世界最高性能の薄膜コンデンサ素子を開発 ナノの高誘電体シートで素子の小型化と大容量化を同時実現」、日刊工業新聞, asahi.com, 日経産業新聞, 化学工業日報, つくばサイエンスニュース, Nanotech Japan トピックス, Nanoinfo.jp, JST サイエンスニュース, Physnews, Nanotechnology on R&D Magaazine, Nanotechnology Now, Semiconductors on R&D Magazine, Nanoweeek News, Micro-nanonews, Nanotechwite, Filmnews, Japan National Reseach Institutes Library Consortium, Nanotechnology News, US Tech Online, OHM オーム, NewsFlash らに掲載、平成 22 年 8 月 25 日、物質・材料研究機構

概要: 本研究では分子レベルの薄さ(厚み:1.5 ナノメートル)の新しい高誘電体シートを発見し、ピーカーを使ったナノテクで世界最高性能の薄膜コンデンサ素子の作製に成功した。本研究グループでは、小型、高性能のコンデンサ素子を実現する新しい手法としてナノレベルでも機能する高誘電体の探索を行い、今回、従来の高誘電体膜の加工限界や動作限界を打ち破る、膜厚 10 ナノメートル以下で機能する極薄の高誘電体シート(ペロブスカイトナノシート)を発見した。さらに、環境にやさしい水溶液プロセスを用いて、ナノシートの積み木細工を行い、膜厚 10 ナノメートル以下で世界最高の誘電率 (200 以上)を持つ薄膜コンデンサ素子の作製に成功した。これにより、コンデンサ素子のさらなる小型化と大容量化が可能となり、次世代の大容量コンデンサ素子開発への新しい道が開けた。

3. 「薄膜コンデンサ素子、誘電率 200 以上を実現」、日経産業新聞 2010 年度技術トレンド(実用性+市場性+新規性ランク)12 位、平成 22 年 10 月 25 日
4. 「ナノの積み木細工で世界最小の強誘電体 究極のメモリ実現に向けた新しい道」、日刊工業新聞, 科学新聞, Journal of the Electronics Industry らに掲載、平成 22 年 10 月 27 日、物質・材料研究機構

概要: 本研究では分子レベルの薄さのナノ物質(酸化物ナノシート)<sup>1)</sup>を使ったナノの積み木細工で、世界最小の強誘電体の開発に成功した。すなわちナノレベルで機能する強誘電体を開発する新しい手法として、子供のブロック遊びのように、ナノ物質で積み木細工をする人工超格子<sup>2)</sup>技術に注目した。2 種類の酸化物ナノシート( $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{LaNb}_2\text{O}_7$ )を合成し、ナノの積み木細工で、2 種類を交互に積み重ねた人工超格子を作製した。さらに、強誘電性実現のためのひと工夫として、プラスに帯電した分子をのりにして、ナノシート同士をつなぎ合わせ、接合界面付近のイオンが変位し、分極しやすくなるような環境を整えた。そして作製した人工超格子が、実際に強誘電体になることを発見した。この人工超格子は、世界最小レベルの膜厚 10 ナノメートルの極薄膜ながら、室温で優れた強誘電性を示すことを確認した。今回の成果は、強誘電体ナノ材料の開発に向けて新たな設計指針を与えると同時に、強誘電体ナノ薄膜が持つ低電圧動作という特徴を利用した低消費電力型メモリや IC カードへの応用展開が期待される。

5. 「鉛を含まない世界最小の強誘電体開発」、サイエンスポータル、平成 22 年 10 月 28 日、物質・材料研究機構

6. トピックス、セラミックス、45、1029(2010)、2010年12月号、物質・材料研究機構
7. 「世界最高性能のナノ誘電体膜 ナノのオーダーメイドで組成・構造・特性を自由自在」、日刊工業新聞、平成22年7月14日、物質・材料研究機構

概要：本研究では分子レベルの薄さ(厚み:1ナノメートル)の酸化物ナノ結晶(ナノシート)において、化学組成と構造を自由自在に制御する精密ドーピング技術を開発した。さらに、この技術を誘電性ナノシートに応用することで、自在な特性制御を実現し、ナノレベルの厚さで世界最高性能の誘電体膜(誘電率 320)の開発に成功した。これにより、誘電体素子のさらなる小型化と大容量化が可能となり、次世代の大容量コンデンサ素子やメモリ素子開発への新しい道が開けた。

8. 「水による層状結晶のきわめて珍しい巨大膨潤現象を発見」、日刊工業新聞、平成25年3月28日、日経産業新聞、平成25年4月8日、科学新聞、平成25年4月19日、物質・材料研究

概要：本研究では無機層状結晶があたかも生きた細胞のように水溶液中で100倍に及ぶ大きさにまで数秒で伸び縮みするという極めて珍しい現象を発見した。すなわち層状チタン酸化物などの無機板状結晶が、アミノ基とヒドロキシ基を両端に持つ有機化合物の希薄水溶液を作用させると、層の重なり方向に100倍の長さまで1~2秒でアコーディオンのように伸びることを見いだした。驚くべきことにひものように伸びた結晶は分割されることなく、安定に存在し、酸を加えることにより、数秒で元の状態に戻ることが分かった。用いた層状結晶は厚さ1ナノメートル弱の層が3000枚前後積み重なった構造を有しているが、層と層の間隔を100倍にも膨らませる大量の水が瞬時に出入りし、かつその過程で層がバラバラにならず、一体として振る舞うことを意味している。この驚異的な現象は層と層の間に取り込まれる水が特殊な状態を有していることを暗示しており、実際理論計算により、希薄に存在する有機化合物が起点となって、水分子の強靱な水素結合ネットワークを誘起し、安定化することが示唆された。本研究成果は現在ホットなトピックスとなっている2次元物質(グラフェン、ナノシート)の合成プロセス(層状化合物の単層剥離)の理解の増進、制御性の向上につながり、高品位のナノシートを高収率で合成することに道を拓くことになると期待される。また生命現象などの重要なファクターとされながら、いまだ謎が多い狭い空間に閉じこめられた水の特異な挙動の理解に光を当てることになると期待される。

9. 「光を当てるだけで何度でも望む場所を加工できるヒドロゲルを開発」、科学工業、平成25年7月8日、日刊工業新聞、平成25年7月9日、理化学研究所・物質・材料研究機構

概要：本研究では光(紫外光)を当てるだけで望みの場所を何度でも加工できるヒドロゲルの開発に成功した。すなわち光触媒として有名な酸化チタンのナノシートを使うことにより、望みの場所を何度でも光加工できるヒドロゲルの開発に成功した。開発したヒドロゲルは、有機ポリマーと酸化チタンナノシートとを連結することにより3次元の網目を形成し、網目の隙間に大量の水を閉じ込めたものである。これに光を照射すると、酸化チタンの光触媒作用により、網目中の水分子が高反応性のヒドロキシルラジカルに変換される。このヒドロキシルラジカルを使った化学反応を利用すると、ヒドロゲル中に情報を書き込んだり、ヒドロゲルと別物質とを強固に連結したりすることが可能となる。化学反応は光照射された部分でのみ進行するため、リソグラフィ微細加工が可能である。さらにこのプロセスは、半永久的に安定な酸化チタン触媒を用いるので、水と光さえあれば何度でも繰り返すことができる。この成果は、ヒドロゲルの用途を飛躍的に拡張するもので、酵素コンテナ、薬物徐放システム、3次元的に加工された細胞培地、人工臓器などをはじめ、バイオメディカル分野でのさまざまな応用が期待できる。

10. 「多様な基板上に高機能素子作製」、日経産業新聞、平成25年11月29日、物質・材料研究機構

概要：本研究では無機ナノシートのライブラリの中から3種類の酸化物ナノシートを選択して、溶液プロセスを用いてガラス等の基板表面に隙間、重なりが無いように配列させ、これをシー

ド層としてペロブスカイト型酸化物(チタン酸ストロンチウム・バリウム)結晶薄膜を気相プロセスにより堆積させることによりペロブスカイト結晶の主要な利用面方位である(100), (110), (111)方向に配向制御して成長させることに成功した。この際、通常の単結晶基板表面と異なり、ナノシートでは未末端の結合がないため、より自由度のある薄膜成長が可能となる優位性を有することも明らかとなった。得られた薄膜は無配向の薄膜と比べて2倍以上の誘電性能を示し、本技術の有効性が機能面からも実証された。本成果はいわば「模様を持ったナノレベルの薄さの壁紙」ともいえるナノシートで基板表面を被覆することで、重要な機能性材料であるペロブスカイト型酸化物薄膜を様々な方向に配向成長制御することを可能としたものであり、これまで不可能であったガラスやプラスチックといった汎用基板を利用できること、ナノシートの基板表面の被覆は室温溶液プロセスで行うことができることから、安価で普遍性の高い新技術といえ、MEMS、センサーなどへの応用技術に大きな波及効果、技術革新をもたらす可能性がある。

11. 「誘電特性、MLCCの2000倍・小型化が可能に-」、化学工業日報、平成26年2月20日、物質・材料研究機構

概要:本研究で開発した新規ナノ製造技術を駆使して2種類の酸化物ナノシートをナノレベルで集積することにより、世界最小の高性能コンデンサ素子の作製に成功した。誘電体層および電極層向けにそれぞれペロブスカイト型酸化ニオブナノシート(組成:  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ )と酸化ルテニウムナノシート( $\text{Ru}_{0.95}\text{O}_2^{0.2}$ )を採用することで、誘電体層および電極層のナノサイズの薄膜化を実現し、さらに室温・溶液プロセスで積み木細工のように積層することで高品位の電極/誘電体/電極(MIM)のサンドイッチ型素子を作製した。この素子はトータルの厚みが30 nm弱と世界最小ながら、 $10^3\sim 10^6$  Hzの広い周波数範囲で安定かつ非常に高い静電容量( $27.5 \mu\text{F cm}^{-2}$ )を示した。今回試作した素子はMLCCのMIM構造1ユニットに相当し、多層化が今後の課題となるが、その性能は市販されている現行のMLCCの約2000倍に相当することに加え、全て簡便、安価、低環境負荷の室温・溶液プロセスで製造できるため今後の多層化工程にも有利であり、将来の応用展開に向けて極めて有望な成果であるといえる。なお本成果は米国化学会からも同時にプレスリリースされた。

#### (6)成果展開事例

##### ①実用化に向けての展開

- JST「ALCA」事業に採択され、現在実施中 課題名「次世代ハイブリッドキャパシタに関する研究」(H22~27)(信州大学杉本チーム)

##### ②社会還元的な展開活動

- 総合科学技術会議 科学技術イノベーション政策推進専門調査会ナノテクノロジー・材料共通基盤技術 検討ワーキンググループ(第8回)に招聘され、無機ナノシートの現状分析と将来展望の議論に協力 (<http://www8.cao.go.jp/cstp/tyousakai/innovation/nanowg/8kai/index.html>)。
- JST 研究開発戦略センター主催の「機能性原子薄膜/分子薄膜の創生と展開」に招聘され、原子膜・分子膜技術の現状分析と将来展望の議論に協力 ([www.jst.go.jp/crds/pdf/2011/WR/CRDS-FY2011-WR-12.pdf](http://www.jst.go.jp/crds/pdf/2011/WR/CRDS-FY2011-WR-12.pdf))。
- 第4期基本計画におけるナノテクノロジー・材料科学の研究開発、人材育成の在り方(第3回ナノテクノロジー・材料委員会)において、無機ナノシートの現状分析と将来展望に関する情報提供 ([www.mext.go.jp/b\\_menu/shingi/gijyutu/...4/.../1286360\\_4\\_1\\_1.pdf](http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/...4/.../1286360_4_1_1.pdf))。
- 半導体ロードマップ委員会に招聘され、高誘電体ナノシート技術の現状分析と将来展望の議論に協力。高誘電体ナノシート技術が次期ロードマップに記載を検討中。

- JST知的財産戦略センター監修のJST成果事例の特許・論文による調査分析「ナノシートの創製」に協力。尚、本報告書において、本研究代表が推進したCREST研究「光機能自己組織化ナノ構造材料の創製」の成果は、論文の引用回数、引用関係からみて当該分野に非常に大きなインパクトを与え、複数の学術機関に跨る当該分野の研究者の連携を促進する効果があったとの分析がなされている ([www.jst.go.jp/chizai/docs/report9.pdf](http://www.jst.go.jp/chizai/docs/report9.pdf))。
- 本研究成果で開発したナノシートラブラリー、集積化技術などについて、研究室HP (URL: <http://www.nims.go.jp/softchem/index.html>) にて公開し、一般に情報提供している。
- 高誘電体ナノシートの成果一端「世界最高性能の薄型コンデンサを開発」については、JSTサイエンスニュース 2010年9月15日配信され、JSTホームページ (<http://sc-smn.jst.go.jp/keywordsearch/search/2200>) にて公開中。
- ナノシートシード層技術および高誘電体ナノシートについては、JST 新技術説明会で報告すると共に、発表資料は JST ホームページ上で公開。
- 高校生を対象とした化学グランプリ(2012)の試験問題として層状チタン酸化物の剥離ナノシート化に関する問題が出題された。さらに 2013 年の物理オリンピックの選抜試験(つくばで開催)の後で高校生 120 名がナノシート研究の見学に訪れ、対応した。

## § 6 研究期間中の活動

### 6.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
20年10月26日	JSTシーズ新技術説明会	JST ホール	約 100名	高誘電性酸化チタンナノシートおよびナノシートシード層技術について紹介した。
20年12月18日	キックオフミーティング (非公開)	物質・材料 研究機構	35名	5年間の研究計画について 討論
21年1月31日	茨城県高校生科学研究発表会	エポカル つくば	約 150名	茨城県内の高校生を対象とした 特別講義
21年6月17日	チームミーティング (非公開)	東京大学	20名	各グループからの研究の進捗 状況、成果の発表と今後の研 究計画について議論
21年10月29日 ～30日	チームミーティング (非公開)	信州大学	20名	各グループからの研究の進捗 状況、成果の発表と今後の研 究計画について議論
21年11月9日	第14回ソフト化学研究会	物質・材料 研究機構	18名	(株)資生堂 奏氏による講演お よび情報交換など
21年12月18日	第15回ソフト化学研究会	物質・材料 研究機構	20名	高知工科大学 山本教授によ る講演および情報交換
22年5月12日	チームミーティング (非公開)	物質・材料 研究機構	20名	各グループからの研究の進捗 状況、成果の発表と今後の研 究計画について議論
22年3月9日	第16回ソフト化学研究会	物質・材料 研究機構	15名	The University of Queensland 王准教授の講演 および情報交換

22年9月2日	第17回ソフト化学研究会	物質・材料 研究機構	15名	福岡工業大学 宮元准教授による講演および情報交換
22年11月17日	無機ナノシートの新展開 (New Frontiers of Inorganic Nanosheet)	大阪国際 会議場	94名	第3回国際セラミックス会議 (ICC-3)オーガナイズドセッションとして講演者19名を招き討論会を開催 <a href="http://www.jst.go.jp/report/2010/101206_1.html">http://www.jst.go.jp/report/2010/101206_1.html</a>
22年12月16日	第18回ソフト化学研究会	物質・材料 研究機構	20名	東京大学 宮山教授による講演および情報交換
22年12月22日	チームミーティング (非公開)	東京大学	20名	各グループからの研究の進捗状況、成果の発表と今後の研究計画について議論
23年7月7日	チームミーティング (非公開)	物質・材料 研究機構	20名	各グループからの研究の進捗状況、成果の発表と今後の研究計画について議論
23年10月26日	第11回NIMSフォーラム	東京国際 フォーラム	約 800名	高誘電体ナノシートの最先端開発状況について紹介した。
24年2月8日	チームミーティング (非公開)	東京大学	20名	各グループからの研究の進捗状況、成果の発表と今後の研究計画について議論
24年2月15日 ～17日	nanotech2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議	東京ビック サイト	約 50,000名	高誘電体ナノシートの最先端開発状況について紹介した。
24年8月24日 ～25日	チームミーティング (非公開)	信州大学	20名	各グループからの研究の進捗状況、成果の発表と今後の研究計画について議論
24年8月29日	第19回ソフト化学研究会	物質・材料 研究機構	23名	オレゴン州立大学 Lerner 教授による講演および情報交換
24年11月2日	低次元ナノ物質がつくる新しい構造、機能	物質・材料 研究機構	90名	日本化学会の研究会として、ナノシートなどの低次元ナノ物質を対象とした講演会を開催
25年3月5日	チームミーティング (非公開)	物質・材料 研究機構	20名	各グループからの研究の進捗状況、成果の発表と今後の研究計画について議論
25年5月11日	International Symposium on Materials Chemistry of Intercalation Compounds	早稲田大学	約 100名	国内からに加えて、米、仏、韓から層状化合物、ナノシート分野の一線の研究者を招待して開催。最新の研究動向について様々な視点から発表、討議。
25年5月13日	第20回ソフト化学研究会	物質・材料 研究機構	20名	東京大学 原田教授による講演および情報交換
25年8月7日	高校生物理チャレンジ 見学会	物質・材料 研究機構	約 100名	第9回全国物理コンテストチャレンジ2013に参加する高校生を対象にナノシートについて説明

25年8月21日	高校生サイエンスキャンプ	物質・材料 研究機構	30名	NIMSのアウトリーチ活動の一環で、「ナノ物質の未来」についての特別講義
25年8月21日	特別講義(神奈川県立生田高等学校2年生)	物質・材料 研究機構	30名	NIMSのアウトリーチ活動の一環で、「ナノ物質の未来」についての特別講義
25年8月23日	チームミーティング (非公開)	東京大学	20名	各グループからの研究の進捗状況、成果の発表と今後の研究計画について議論
26年3月7日	JST 新技術説明会	JST 東京 本部別館	約 100名	ナノシートシード層に関する最近の成果を企業関係者向けに紹介した

## § 7 最後に

本研究では開始時に目標達成に向けた具体的なアプローチとして新規ナノシートの合成、精密累積技術の開発、高誘電体ナノシート膜および透明磁性ナノ薄膜の創製、ナノシートシード法の開発と応用の4つを重点研究項目として設定し、それぞれについてできるだけ数値化した具体的な目標を掲げて研究をスタートしたが、5年後の現在、いずれもこれら当初目標を上回るレベルにまで到達したと考えている。

最後に CREST 研究制度により恵まれた研究資金のもと、研究に集中できたことに感謝したいと思います。研究統括の堀池靖浩先生ならびにアドバイザーの先生方にはチームミーティング、領域会議、評価会議など様々な機会において、有効な助言、ご指導をいただき、目標に向けて展開させていく上で、大変な力となりました。特に堀池先生には平均年2回開催したチーム内の研究進捗会議にも欠かさず出席下さり、研究の進み具合をつぶさにフォローして下さり、研究の方向性など極めて重要なご指導を要所でいただいたことに深く感謝いたします。また本研究の推進に関して事務的、技術的両面から様々なサポートをいただいた池田紳一主任調査員はじめ独立行政法人科学技術振興機構の関係の皆様にも厚くお礼を申し上げます。



チームミーティング後の集合写真(2013.8.23)