

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 NIMS フェロー

無機ナノシートを用いた次世代エレクトロニクス用ナノ材料／製造プロセスの開発

## §1. 研究実施の概要

本研究は無機ナノシートを室温液相プロセスにより精密に累積する新しいナノ製造技術を開発し、これを基盤として次世代電子・情報通信技術に役立つ新材料、技術の創出をねらいとするものである。H22年度はこれまでに合成したペロブスカイト型酸化ニオブナノシートについて、ラングミュア・プロジェクト(LB)法による高品位膜の構築、その電気特性の評価を本格的に開始した。その結果、 $A_2Nb_3O_{10}$ ( $A=Ca, Sr$ )ナノシート膜が厚み 5~20 nm の極薄膜で 210~230 の比誘電率を発揮し、またリーク電流密度も  $10^{-7} A cm^{-2}$  (1 V 印加時) 以下と、極めて良好な誘電・絶縁性を示すことを明らかにした。またシートの厚み方向の八面体数が2個と3個の2種類のナノシート( $LaNb_2O_7$ ,  $Ca_2Nb_3O_{10}$ )を交互に積層した超格子膜を構築し、これが強誘電性を発現することを見いだした。さらにナノシートをシードとした結晶薄膜成長に関しては、ガラス基板( $Ca_2Nb_3O_{10}$  ナノシートで被覆)上に  $TiO_2$ (アナターゼ)や  $SrTiO_3$  の高品位配向膜を PLD 成長できることなどを実証するとともに、ナノシートが基板上で疎に存在する状態でも、結晶薄膜成長過程を制御することにより基板全体にわたって配向膜を成長できることを明らかにした。

## §2. 研究実施体制

### (1)「ナノシート集積」グループ

①研究分担グループ長:佐々木高義 ((独)物質・材料研究機構、NIMS フェロー)

#### ②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)「機能性薄膜」グループ

①研究分担グループ長:長谷川哲也 (東京大学大学院理学系研究科、教授)

②研究項目

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

(3)「ナノ構造解析」グループ

①研究分担グループ長:杉本渉 (信州大学繊維学部化学・材料系、准教授)

②研究項目

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

(4)「ナノシート界面解析」グループ

①研究分担グループ長:小暮敏博 (東京大学大学院理学系研究科、准教授)

②研究項目

- 電子線後方散乱回折を用いた、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

### §3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

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

誘電機能ビルディングブロック、シード層などへの利用が期待される新規酸化物ナノシートとして、前年度までに層状ペロブスカイト系ニオブ酸化物  $\text{KCa}_2\text{NaN}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=4\sim6$ ) の剥離ナノシート化を検討し、既合成のナノシートとあわせて、シート厚み方向の八面体数が  $n=2\sim6$  で制御された一連のナノシートのラインアップ化を達成した。本年度はこのナノシートライブラリーのさらなる充実を狙いとして、A 席が Sr, La の系列の層状化合物の合成とその単層剥離を検討した。まず  $\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を固相合成法で合成し、これに適当な量の  $\text{NaNbO}_3$  を加えて  $1300^\circ\text{C}$  で焼成することにより  $n=3\sim6$  のホモログス系列化合物がほぼ単相で得られた。得られた粉体サンプルを  $5\text{ M HNO}_3$  溶液中で攪拌し、続いて  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$  水溶液を作用させることで、コロイド化することを確認した。今後得られたナノシートのキャラクタリゼーションを進める予定である。

前年度までに蓄積した LB 法によるナノシートのレイヤーバイレイヤー累積技術を、ペロブスカイト系ナノシート  $\text{Ca}_2\text{M}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) に適用し、ナノ薄膜構築の検討を開始した。表面圧力、保持時間などを最適化することにより、数  $\mu\text{m}$  サイズのナノシートを基板上に隙間・重なりのないほとんどないモノレイヤー膜として転写できることを確認した。これに Xe 灯光照射、 $200^\circ\text{C}$  加熱を行うことで、累積を安定に繰り返すことができ、多層膜を構築できた。得られた多層膜は断面 TEM 観察、XRD 測定により、高い積層秩序性を持っていることが確認された。該薄膜を超平滑  $\text{SrRuO}_3$  基板上に形成し、上部電極として Au ドット電極を設置して、電気特性評価を行った結果、膜厚  $5\sim20\text{ nm}$  の範囲において  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  で 210,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  で 230 とほぼ一定の比誘電率が得られた<sup>1)</sup>。これは本ナノシート膜が厚さ  $10\text{ nm}$  前後の極薄膜で最高レベルの誘電性能を発揮することを意味している。さらにリーク電流密度も  $10^{-7}\text{ Acm}^{-2}$  ( $1\text{V}$  印加時) 以下と非常に低い値が得られ(図1)、良好な絶縁性を有していることが確認された。一方、厚さ方向の  $\text{NbO}_6$  八面体数がそれぞれ2個と3個の  $\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノ

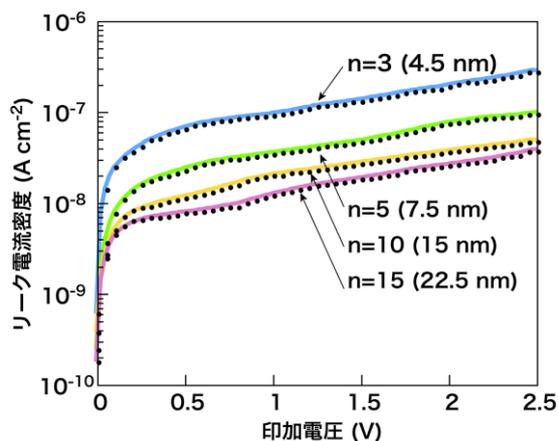


図1  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10})_n$  膜のリーク電流特性

シートを LB 法により様々な順番で累積することを試みた。XRD, 断面 TEM, UV-vis 吸収スペクトルにより、累積順番に従った超格子構造が構築可能であることが分かった。得られた超格子膜の電気特性評価を行ったところ、膜を構成するナノシート自身は常誘電性であるにもかかわらず、これらをヘテロに組み合わせることにより強誘電性を示すことを見出した(図2)<sup>18)</sup>。これは異種ナノシート界面に存在する  $\text{NH}_4^+$  などの分極性の高いイオンのために、反転対称性が破れた結果、生じた効果であると解釈でき、強誘電性発現の新しい系として興味深いと考えられる。

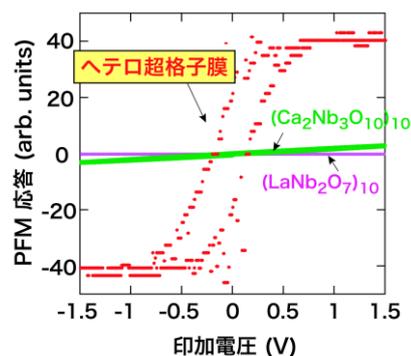


図2 ペロブスカイトナノシート膜の PFM 応答

ナノシートシード層技術に関しては、光触媒としてだけでなく、エレクトロニクス应用に関しても関心が高まっている  $\text{TiO}_2$  (アナターゼ) をガラスなど汎用基板上に高配向性結晶薄膜として成長させることを検討した。アナターゼと格子整合性の良好な  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートをシードに選択し、そのモノレイヤー膜を LB 法で並ガラス基板表面に形成した後、PLD 法(パルスレーザー堆積法)により  $\text{TiO}_2$  を  $550^\circ\text{C}$  で堆積させた。得られたサンプルの断面 TEM 観察、XRD 測定の結果、ガラス基板上に1層存在するナノシート上に  $\text{TiO}_2$  ナノシートがエピタキシャル成長していることが示された<sup>10)</sup>。

ニオブをドーブしたアナターゼ型二酸化チタン( $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ; TNO)は ITO 代替透明電極材料として期待されているが、電気伝導率に異方性があるため、低抵抗を実現するには、(001)配向させる必要がある。 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートは、TNO を配向制御するためのシード層として理想的であるが、密にナノシートを敷き詰めるのはコスト面で不利であるとともに、操作性において制約が多い。そこで、疎にナノシートを分散させたガラス基板上で配向制御する方法として、以下のプロセスを開発した。まず、 $130^\circ\text{C}$  において TNO を堆積し、ナノシート上でのみ(001)配向した結晶を得た。次に、室温で TNO のアモルファス膜を堆積し、これを還元雰囲気中でアニールすることにより、全体を結晶化させた。ナノシート上の結晶から結晶化が横方向に進み、ナノシートよりも大きなサイズの TNO 結晶が成長した(図3)。結晶は、基板表面全体を覆っていることから、低抵抗が期待されたが、実際には抵抗率は  $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  程度にとどまった。

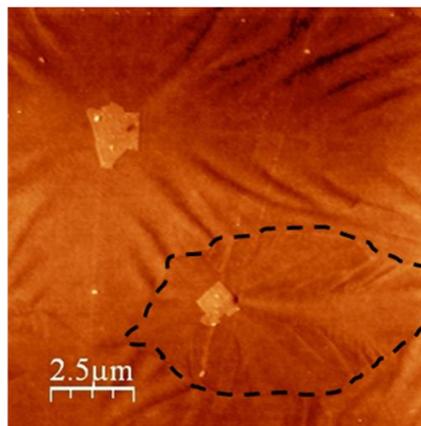


図3 NTO 膜の AFM 像 点線部分がナノシートを中心に広がった結晶ドメイン

その原因を探るため、XRD 測定、AFM 観察を行った結果、(001)配向膜と同時に、(112)配向膜も一部生じており、これが抵抗率を引き上げる原因となっていることが判明した。そこで、上記プロセスを改良し、高温で極薄( $\sim 1 \text{ nm}$ ) TNO を堆積し、ナノシート上でのみ(001)配向結晶核を生

じさせることを試みた。その結果、ほぼ完全に(001)配向した TNO 膜が得られた。また、ナノシートを疎に分散させることで結晶化核の密度が減少し、最大 $\sim 100 \mu\text{m}$ まで達する結晶が成長した。抵抗率は  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示し、これは、多結晶膜の抵抗率としては、これまで報告されていた中の最も低い値である。

「ナノ構造解析」グループでは、高エネルギー加速器研究機構放射光施設 BL-6C にて新たに真空パスと自動スリット機構を導入後、放射光 in-plane XRD 測定を行い、ナノシート集積グループおよび当グループにより合成されたナノシートの二次元周期構造や加熱相転移挙動を調べた。まず、発光中心が内包された蛍光体ナノシートを合成するため、LaとEuの組成比が異なる層状酸化タンタル  $\text{Li}_2\text{La}_{2/3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) の単層剥離から得られた種々の酸化タンタルナノシートにおいて二次元構造解析を行った。その結果、いずれも母相の2層ペロブスカイト構造を保持していることがわかり、その二次元格子定数を求め組成に対してプロットしたところ、Eu 量が増えるに従って格子定数がリニヤーに減少しており、完全固溶系を形成していることがわかった。これらの新規ナノシートの二次元構造解析に加え、酸化チタンナノシートへのドーピング挙動、水酸化物ナノシートの加熱に対する構造安定性や酸化ルテニウムナノシートの水素雰囲気加熱によって引き起こされるトポクティブな金属化現象を明らかにするなど、放射光による構造解析法を幅広く適用することでナノシートを応用する上で重要となる知見を得た。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. 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  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ ”, *Inorganic Chemistry*, 49, 3044-3050(2010.3)(DOI:10.1021/ic1000182)
2. 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)
3. 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”, *Applied Materials & Interfaces*, 2, 1236-1241(2010.4) (DOI:10.1021/am100091f)
4. 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)

5. J. Huang, R. Ma, K. Fukuda, K. Takada, T. Sasaki, "Layer-by-Layer Assembly of TaO<sub>3</sub> Nanosheet/Polycation Composite Nanostructures: Multilayer Film, Hollow Sphere, and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution", *Chemistry of Materials*, 22, 2582-2587 (2010.4) (DOI:10.1021/cm903733s)
6. K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu, W. Sugimoto, "Synthesis of Nanosheet Crystallites of Ruthenate with  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Related Structure and Its Electrochemical Supercapacitor Property" *Inorganic Chemistry*, 49, 4391-4393 (2010.4)(DOI:10.1021/ic100176d)
7. B.-W. Li, M. Osada, Y. Ebina, T. C. Ozawa, R. Ma, T. Sasaki, "Impact of Perovskite Layer Stacking on Dielectric Responses in KCa<sub>2</sub>Na<sub>n-3</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n=3-6) Dion-Jacobson Homologous Series", *Applied Physics Letters*, 96, 182903(1-3)(2010.5) (DOI:10.1063/1.3402761)
8. B. T. Hang, T. Ohnishi, M. Osada, X. Xu, K. Takada, T. Sasaki, "Lithium Silicon Sulfide as an Anode Material in All-Solid-State Lithium Batteries", *Journal of Power Sources*, 195, 3323-3327(2010.5)(DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.11.136)
9. M. Onoda, K. Takada, T. Sasaki, "Pattern Analysis and Interpretation of Scattering from Shot-Range Order Stacking in the Layered Composite Crystal 2H-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yD<sub>2</sub>O(x~0.35, y~1.3)", *Journal of Applied Crystallography*, 43, 677-685(2010.8) (DOI:10.1107/S0021889810012653)
10. T. Shibata, Y. Ebina, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, "Fabrication of Anatase Thin Films with Perfect *c*-axis Orientation on Glass Substrate Promoted by Two-Dimensional Perovskite Nanosheet Seed Layer", *Crystal Growth & Design*, 10, 3787-3793(2010.8) (DOI:10.1021/cg1006204)
11. 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(2010.8) (DOI:10.1021/nn101453v)
12. B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, K. Akatuka, 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:無)
13. 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)
14. 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(2010.10) (DOI:10.1002/anie.201004033)
15. J. Liang, R. Ma, F. Geng, Y. Ebina, T. Sasaki, “ $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Pr to Tb;  $n \sim 2$ ): 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)
  16. 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:10.1002/cm-1021678)
  17. 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)
  18. 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)
  19. 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 (2010.11)(DOI:10.1021/la103848f)
  20. 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)
  21. R. Ma, J. Liang, K. Takada, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis of Co-Fe Layered Double Hydroxides at Varied Fe/Co : Unique Intercalation of Triiodide and Its Profound Effect”, *Journal of The American Chemical Society*, 133, 613-620(2011.1)(DOI:10.1002/ja-2010-08721)
  22. 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  $\text{Nb}_3\text{O}_8$  Nanosheet”, *Energy & Environmental Science*, 4, 535-542(2011.2)(DOI:10.1039/c0ee00437e)
  23. N. Yamada, T. Shibata, K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. L. H. Hoang, T. Hitosugi, T. Shimada, T. Sasaki, T. Hasegawa, “Enhanced Carrier Transport in Uniaxially (001)-Oriented Anatase  $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$  Films Grown on Nanosheet Seed Layer”,

Applied Physics Express, 4, 045801(1-3)(2011.3)(DOI:10.1143/APEX.4.045801)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 8 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 16 件)