

佐々木 高義

(独)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ELLOW

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. 研究実施体制

### (1)「ナノシート集積」グループ

① 研究代表者:佐々木 高義(物質・材料研究機構、フェELLOW)

#### 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

### (2)「機能性薄膜」グループ

① 主たる共同研究者: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 主たる共同研究者:杉本 渉 (信州大学 繊維学部、准教授)

#### ② 研究項目

- 導電性ナノシートの薄膜製造及び導電性評価
- ハイブリッドナノシート薄膜の物性評価

### (4)「ナノシート界面解析」グループ

① 主たる共同研究者: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

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)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)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、(4)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。

新規ナノシートの合成に関しては、前年度までに合成に成功した層状ペロブスカイト化合物のホモログス系列  $\text{KLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ,  $\text{KSr}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=3\sim 6$ ) について、5M  $\text{HNO}_3$  溶液処理により水素イオン交換した後、適切な濃度の  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$  水溶液を作用させることで剥離ナノシート化を試みた。得られたコロイド溶液中に表面をポリカチオンで被覆した Si 基板を浸漬し、AFM 観察、XRD 測定で調べた結果、厚みが 0.4 nm 単位で制御された、目的とする単層ナノシートが得られたことが確認できた(図1)。これらのナノシートは誘電体、シード層应用到有用と期待

できることより、今後検討を進めていく予定である。その他組成式  $\text{Na}_{0.95}\text{Mo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$  で示される層状ホストを合成し、酸処理後、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$  水溶液と反応させることにより、 $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Rb}_{2.4}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$  ナノシートを合成した。導電性

またはクロミック性を示すナノシートとして様々な応用が期待でき、現在詳細な特性を調べている。

ナノシートの精密累積技術に関しては、ほぼ完成の域に達した LB 法を活用して、誘電機能評価やシード層応用の検討用の各種ナノシートの高品位薄膜の形成を行った。一方、より簡便、大面積化が可能な新規製膜法を開発を目指して、ディップコート法の適用を試みた。 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  ナノシートを Dimethyl sulfoxide (DMSO) 中に再分散させ、基板を浸漬した後、 $70^\circ$  に傾斜して乾燥させることにより、図2に示すようにナノシートを稠密配列できることを見いだした。またこのプロセスを繰り返すことにより多層膜の構築も可能であった。一方、スピコート法によっても、ナノシート濃度と回転数を制御することによ

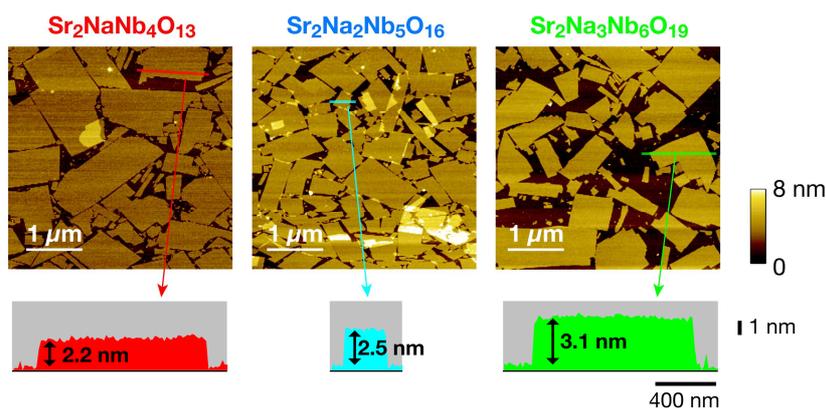


図1 合成したペロブスカイト型ナノシート (AFM 像)

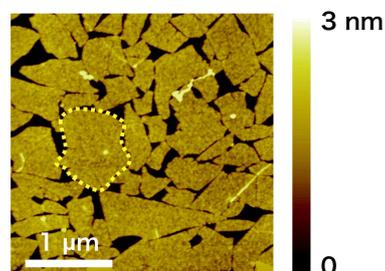


図2 ディップコート法により形成したナノシート膜 (AFM 像)

でも、有望な結果が得られてきており、現在詳細な検討を急いでいる。

さらに  $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_2$  ナノシート水系コロイドからの電気泳動堆積法による酸化ルテニウム薄膜の作製を検討した。印加電圧が高過ぎると均質な製膜が困難であるとの予備的結果を踏まえ、低印加電圧 (2 V 前後) での電気泳動堆積が可能な条件を検討した。その結果、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+/\text{H}^+ = 1$  の場合、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ - \text{RuO}_2$  層間化合物からなる均質な堆積膜の形成が認められた。さらにヨウ素-エタノール溶液を添加したところ、1.3V で  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  を含まない薄膜が得られた。これはヨウ素添加により泳動浴中の  $\text{OH}^-$  が減少し、 $\text{RuO}_2$  ナノシートの泳動が優位になったためと考えられる。

前年度までの検討により、厚さ 10 nm 前後の極薄領域で 200 を超える高い誘電性能を示すことが明らかになった  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート膜について、耐久性、熱安定性など実際の応用を目指す上で必要となる諸特性の解明を進めた。耐久性についてはナノシート膜をテストフィックスチャーにセットして、随時誘電率の測定を行って調べた結果、80 日を超える期間、測定値に変化は見られないことを確かめた。一方熱安定性については、累積層数が 1, 2, 3, 5, 7, 10 の多層膜を LB 法によって合成し、これを室温から 100°C 刻みで 1000°C まで 1 時間加熱したサンプルについて、In-plane XRD 測定、AFM 観察を行った。その結果、単層膜では 800°C までは In-plane XRD パターン、AFM 像とも変化なく、ナノシート構造が安定に保たれることがわかった。累積層数が増加すると、安定性が徐々に低下するものの、10 層膜では 600°C まで安定であることが明らかとなった。この 10 層膜の電気特性の評価を行ったところ、700°C に加熱したサンプルでは誘電率は 100 前後に低下するのに対して、加熱温度 600°C までは誘電率は 200 前後と、加熱前とほとんど変わらない誘電性能を示し、高い温度安定性を有することが明らかとなった。

またナノシート1枚を用いたデバイス構築を目指して、ナノシート 1 層で高い絶縁性を発揮できるかどうかを検証した。具体的には、 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  ナノシートを金属電極ではさんだキャパシタ構造の素子を作製し、I-V 特性を測定した。ここで、下部電極は電子ビームリソグラフィーにより作製し、ナノシートを堆積後、上部電極を蒸着した。図 3 は、ナノシートキャパシタの I-V 特性である。電圧印加 2 V 以下では、リーク電流密度は  $<10^{-7} \text{ A/cm}^2$  の十分に低い値を示した。10 V まで印加すると電流密度は急激に増加したが、I-V 特性は可逆的であり、素子の破壊は起きなかった。以上の結果は、ナノシートが1層でも高い耐圧性を有しており、電界効果トランジスタのゲート絶縁層などとして有望であることを示している。

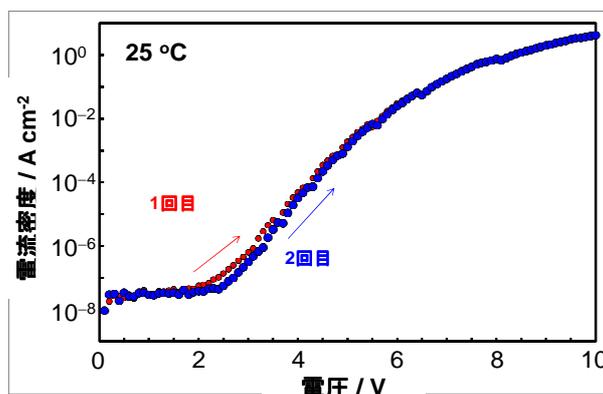


図 3  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  ナノシート 1 層を挟んだキャパシタ構造の I-V 特性

透明磁性薄膜に関しては、巨大な磁気光学効果を示すことが確認されている  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ならびに  $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  ナノシート膜について、その原因を探究すべく放射光を用いた XPS 測定

(Spring-8 BL15)を行った。その結果、それぞれ単独のナノシートからなる多層膜では Co は 2+、Fe は 3+であるのに対して、2種類のナノシートを交互に累積した超格子膜では、Co, Fe の価数は +2.33, +2.66 に変化することがわかった。この隣接したナノシート間での電荷移動が、磁気光学機能の大幅な増強の原因と解釈することができ、ナノシートを超格子累積することで、電子状態の変調、特異な相互作用の誘起が可能なことを示す示唆的なデータである。

ナノシートシード層技術に関しては、代表的な機能性結晶である  $\text{SrTiO}_3$  薄膜を対象として、ナノシートを適宜選択することによる薄膜成長の配向方向制御に挑戦した。すなわち  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (正方形格子:  $a = 0.39 \text{ nm}$ ),  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  (長方形格子:  $a = 0.38 \text{ nm}$ ,  $b = 0.30 \text{ nm}$ ),  $\text{MoO}_2$  (六角格子:  $a = 0.28 \text{ nm}$ ) を石英ガラス基板上にすきまなく LB 法で堆積させ、その上に PLD 法で  $\text{SrTiO}_3$  薄膜の成長を試みた。得られた薄膜の XRD 測定から、それぞれ(100), (110), (111)方向に強配向した薄膜が得られることが分かった。現在 XRD ロッキングカーブ測定、断面 TEM 観察などによる結晶性、配向度などの見積もりを進めている。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. M. Onoda, Z. Liu, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “X-ray Diffraction Study on Restacked Flocculates from Binary Colloidal Nanosheet Systems  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ , and  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ - $\text{MnO}_2$ ”, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 8555-8566(2011.4)(DOI:10.1021/jp201477w)
2. 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 (2011.5)(DOI:10.1039/C1EE01389K)
3. D. S. Kim, T. C. Ozawa, K. Fukuda, S. Ohshima, I. Nakai, T. Sasaki, “Soft-Chemical Exfoliation of  $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_4$ : Preparation and Electrical Conductivity Characterization of a Molybdenum Oxide Nanosheet”, *Chemistry of Materials*, 23, 2700-2702(2011.6)(DOI:10.1021/cm2008208)
4. F. Geng, R. Ma, Y. Matsushita, J. Liang, Y. Michiue, T. Sasaki, “Structural Study of Series of Layered Rare-Earth Hydroxide Sulfates”, *Inorganic Chemistry*, 50, 6667-6672(2011.6)(DOI:10.1021/ic200578r)
5. T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Kosuda, A. Sato, Y. Michiue, K. Kurashima, T. Sasaki, “A Bona Fide Two-Dimensionall 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*, 044601(1-11)(2011.7)(DOI:10.1088/ 1468-6996/12/044601)
6. 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)
7. 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)

)

8. 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- $k$  Nanodielectrics", *Advanced Functional Materials*, 21, 3482-3487(2011.9)(DOI:10.1002/adfm.201100580)
9. M. Osada, T. Sasaki, K. Ono, Y. Kotani, S. Ueda, K. Kobayashi, "Orbital Reconstruction and Interface Ferromagnetism in Self-Assembled Nanosheet Superlattices", *ACS Nano*, 15, 6871-6879(2011.9)(DOI:10.1021/nn200835v)
10. 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)
11. 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)
12. 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(2011.12)(DOI:10.1111/j.1744-7402.2011.00713.x)
13. 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(2011.12)(DOI:10.1021/ic201834y)
14. 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)
15. X. Wu, J. Li, Q. Zhu, J. Li, R. Ma, T. Sasaki, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, "The Effects of Gd<sup>3+</sup> Substitution on the Crystal Structure, Site Symmetry, and Photoluminescence of Y/Eu Layered Rare-earth Hydroxide (LRH) Nanoplate", *Dalton Transaction*, in press
16. 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*, DOI:10.1002/adma.201104753, in press

**(3-2) 知財出願**

- ①平成 23 年度特許出願件数(国内 7 件)
- ②CREST 研究期間累積件数(国内 23 件)