

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

| |
|----------------|
| H24 年度 実績報告 |
|----------------|

佐々木高義

独立行政法人 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

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((独)物質・材料研究機構)

① 研究代表者:佐々木 高義((独)物質・材料研究機構、フェロー)

② 研究項目

- ・機能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(東京大学大学院)

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(信州大学)

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(東京大学大学院)

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)

本研究は室温液相プロセスにより、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2次元機能ブロックとして精密に集積・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・技術の創出を目指している。具体的な研究アプローチとして、(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)の合成、(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重点研究項目に設定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、前年度までに様々なナノシートの合成を達成したが、その中でもペロブスカイト型酸化ニオブナノシート(典型的組成: $\text{Ca}_2\text{NaN}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3 \sim 6$))¹⁰が優れた誘電機能を示すことが明らかになったことに基づき、周辺探索を進めた結果、組成式 $\text{KA}_{n-1}\text{M}_3\text{Ti}_{n-3}\text{O}_{3n+1}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}; M = \text{Nb}, \text{Ta}; n > 3$)で示される別系列ホモログス相が合成できることを見いだした。この化合物は *B* サイトに *Ti* が導入されており、誘電特性を大きく変化させる可能性を持っているため、現在、その剥離ナノシート化の検討を急いでいる。また陽イオン組成の制御をベースとしたナノシート探索と異なり、陰イオンサイト、すなわち酸素を別元素で置換したナノシート開発にも着手した。 $\text{RbSrNb}_2\text{O}_6\text{F}$ で示される層状ペロブスカイト型化合物を合成し、これを HCl 水溶液処理により水素イオン交換体に変換した後、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ 水溶液中で振盪すると単層剥離できることを明らかにした¹²。得られた $\text{SrNb}_2\text{O}_6\text{F}$ -ナノシートは、類似組成の LaNb_2O_7 と比較してシャープなピークを伴った光吸収特性を示す(図1)など、氧化物系ナノシートと比較して興味深い差異が見つかってきており、その詳細の解明を進めている。

ナノシート精密累積法として、これまでにほぼ完成の域に達したラングミュア・プロジェクト(LB)法に加えて、より簡便で大面積、短時間製膜を可能とする新規プロセスの開発を目指して、スピコート法の適用を検討した。 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシートを DMSO 中に分散させたゾルについて、ナノシート濃度、回転数を主要パラメータとして製膜したところ、適切な条件のもとで、ナノシートを基板表面で稠密配列可能であることを確認した。この方法では様々な基板(ガラス、金属(Si , Pt), 単結晶酸化物など)において数センチφの広い範囲を2~3分間で製膜できるという実用展開上重要となる大きな利点を有している。さらにこの操作を反復することで、多層累積が可能なることも確認できた。現在 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシート以外のナノシートへの適用の可否とともに、この方法で得られたナノシート膜がLB法など別の手法による薄膜と比べて、誘電機能やシード層作用に関して同

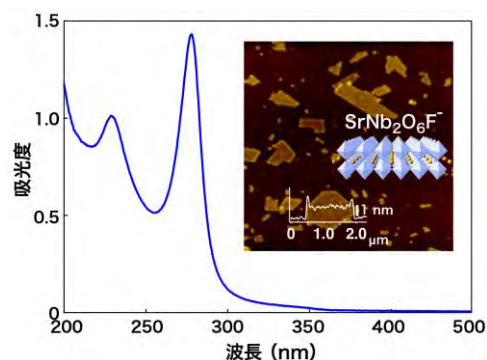


図1 $\text{SrNb}_2\text{O}_6\text{F}$ -ナノシートの紫外・可視吸収スペクトルとAFM像(挿入図)

等な性能を発揮できるかどうかについて検討を進めている。

誘電体ナノ薄膜の開発に関しては前年度までの検討によりペロブスカイト型 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートがナノメートルレンジの極薄膜でも 200 を超える比誘電率を示し、耐久性、熱安定性においても優れていることが明らかになった。これを踏まえて本研究において新たに合成した、厚みが 0.4 nm 単位で制御されたホモログス系列のナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 4\sim 6$)) について、LB 法により高品位膜を構築し、その誘電・絶縁特性の評価を行った。その結果、これらのナノシート膜は n に依存して比誘電率が大きくなり、 $n = 6$ のナノシート膜では約 450 と、これまでで最高の比誘電率を示すことが分かった。またリーク電流密度も 10^{-7}A cm^{-2} 以下と良好な絶縁性能を示した。以上の結果は、これらペロブスカイト型酸化ニオブナノシート膜が high- k ナノ薄膜として極めて有望であることを示している。

絶縁性に優れたナノシートをゲート絶縁層とする電界効果型トランジスタの開発に関しては、トランジスタ構造を作製するうえでの技術的な困難さが露呈してきた。具体的には、大きさ約 10 μm 、厚さ約 1 nm の極薄ナノシートに電極を蒸着する技術、リソグラフィーの際の電子ビームや溶媒によるナノシートの損傷、ナノシートの折れ曲がり箇所における電流リーク等である。これらの問題を解決するため、ソースドレイン電極が半導体基板上に埋め込まれた構造を検討中である。現在、低加速電子ビームによるゲート電極蒸着や、マイクロプローバーによるコンタクトといったノウハウを蓄積しつつあり、来年度にナノシートゲート絶縁層による電界効果型トランジスタの特性評価を行う予定である。

透明磁性ナノシート膜の開発に関しては、これまでに合成した Co, Fe が Ti 席を置換した酸化チタンナノシートについて、放射光を用いた XPS 分光により電子状態の評価を行った結果、 Co^{2+} または Fe^{3+} の単元素で置換したサンプルではそのままの酸化状態を保っているのに対し、両者が共置換したナノシートでは電荷移動が起こっており、これにより磁気光学効果の増強やハーフメタルとしての振舞いが誘起されていることを示唆する注目すべきデータが得られた。現在その詳細についてより掘り下げた検討を続けている。またこれらの磁性元素置換酸化チタンナノシートを、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 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¹⁶⁾。これ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、興味深い。

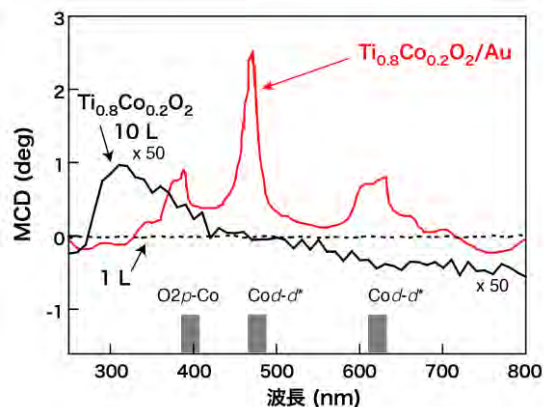


図2 MCD スペクトル

2種類の酸化ルテニウムナノシート (Ru^{4+}O_2 , $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_2$) ならびに還元した酸化黒鉛ナノシート (RGO) を対象に、電気泳動堆積 (EPD) 法による無機-無機ハイブリッド薄膜 ($\text{Ru}^{4+}\text{O}_2 - \text{Ru}^{3.8+}\text{O}_2$ および $\text{Ru}^{3.8+}\text{O}_2 - \text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$) や交互積層 (LbL) 法による無機-有機ハイブリッド薄膜

(RGO/PDDA)_nを合成した。EPD膜によるハイブリッド薄膜ではそれぞれのナノシート電極単独と比べて優れた電気二重層キャパシタ特性が得られ、シナジー効果を見出した。Ru⁴⁺O₂–Ru^{3.8+}O₂ ハイブリッド膜では最大で Ru⁴⁺O₂ の 1.5 倍, Ru^{3.8+}O₂ の11倍の比静電容量を得た。Ru^{3.8+}O₂–Ti_{0.91}O₂の場合は, 電気化学的に不活性な Ti_{0.91}O₂ を添加することで, Ru^{3.8+}O₂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。さらにLbL法により製膜した(PDDA/RGO)_n (n = 1~10)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, 非ファラデー過程である電気二重層の充放電には電子伝導性よりもイオン伝導性が重要であり, ある程度官能基を残すことでイオン伝導パスを確保できることが示唆され, 電極材料の重要な設計指針を得た。

ナノシートシード層技術に関しては, これまでに蓄積した知見に基づき, ガラス表面をCa₂Nb₃O₁₀[−]ナノシートでモノレイヤー被覆した基板の上に, パルスレーザー堆積(PLD)法を用いてBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ペロブスカイト結晶(BSTO)薄膜を堆積し, その誘電機能を, ナノシートシード層を用いず直接ガラス基板の上に製膜した場合と比較して評価した。ナノシートシード層上では100方向に強配向した高結晶性BSTO膜が得られ, これを空气中450℃でアニールして完全に酸化したサンプルについて楕円電極を蒸着してインピーダンス測定を行ったところ, 比誘電率が400前後, 誘電損失は2~3%の値が得られた。これはガラス基板の上に直接PLD製膜したランダム配向の多結晶膜と比較して, 倍以上の優れた特性であり, ナノシートシード層技術の有効性を示す結果といえる。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Q. Zhu, J-G. Li, R. Ma, T. Sasaki, X. Yang, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, “Well-Defined Crystallites Autoclaved from the Nitrate/NH₄OH Reaction System as the Precursor for (Y, Eu)₂O₃ Red Phosphor: Crystallization Mechanism, Phase and Morphology Control, and Luminescent Property”, *Journal of Solid State Chemistry*, 192, 229-237(2012.4) (DOI:10.1016/j.jssc.2012.04.015)
2. 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)
3. 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)

4. T. C. Ozawa, T. Sasaki, “Exploration of Mid-Temperature Alkali-Metal Ion Extraction Route Using PTFE (AEP): Transformation of α -NaFeO₂-type Layered Oxides into Rutile-type Binary Oxides”, *Inorganic Chemistry*, 51, 7317-7323(2012.7) (DOI:10.1021/ic3006986)
5. B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, T. Sasaki, “RbBiNb₂O₇ : A New Lead-Free High-*T_c* Ferroelectric”, *Chemistry of Materials*, 24, 3113-3113(2012.8) (DOI:10.1021/cm3013039)
6. 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)
7. 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)
8. M. Osada, T. Sasaki, K. Ono, “Nano-Materials Design for High-*T_c* Ferromagnets of Ti_{1-x}Co_xO₂”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 9, 936-941(2012.10) (DOI:10.1111/j.1744-7402.2012.02783)
9. 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)
10. Y. Ebina, K. Akatsuka, K. Fukuda, T. Sasaki, “Synthesis and In Site 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)
11. R. Ma, J. Liang, X. Liu, T. Sasaki, “General Insights into Structural Evolution of LDH: Underlying Aspects into Topochemical Transformation from Brucite to LDH”, *Journal of the American Chemistry Society*, 134, 19915-19921(2012.12) (DOI:10.1021/ja310246r)

12. T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, "Soft-Chemical Exfoliation of RbSrNb₂O₆F into Homogeneously Unilamellar Oxyfluoride Nanosheets", *Inorganic Chemistry*, 52, 415-422(2013.1) (DOI:10.1021/ic3022276)
13. P. Sun, R. Ma, 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)
14. 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(2013.2) (DOI:org.10.1021/ic302720d)
15. J. Liang, R. Ma, Y. Ebina, F. Geng, T. Sasaki, "New Family of Lanthanide-Based Inorganic-Organic Hybrid Frameworks: Ln₂(OH)₄[O₃S(CH₂)_nSO₃]·2H₂O (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; n = 3,4) and Their Derivatives", *Inorganic Chemistry*, 52, 1755-1761(2013.2) (DOI: 10.1021/ic301294j)
16. M. Osada, N. Hajdukova, 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*, in press
17. 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*, in press

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 25 件)