

酸化物ナノシートの自己組織化による精密構造制御とその応用

Self-assembly of Oxide Nanosheets : Precise Structural Control and Its Application

長田 実^{a)}・佐々木高義^{b)}

Minoru OSADA, Dr., Takayoshi SASAKI, Dr.

(独)物質・材料研究機構 ナノスケール物質センター

Nanoscale Materials Center, National Institute for Materials Science

a) 主幹研究員 Senior Researcher, b) センター長 Managing Director

1. はじめに

最近のソフト化学反応技術の発達により、層状化合物の剥離ナノシート化が新規なナノ物質を創製する有効なアプローチと位置付けられ、近年ナノシートの研究が盛んに行われている¹⁾。この研究活発化の大きな原動力となっているのが、酸化チタンやペロブスカイトなどの機能性セラミックス材料において剥離ナノシート化が達成されたことにある。ナノシートは層状化合物を構成する最小基本単位である層1枚に相当し、厚さは1 nm前後と極めて薄いものに対して、横サイズは通常 μm オーダーの広がりを持った異方性の高い2次元単結晶である。このため、ナノサイズによる高い電子閉じ込め効果や2次元ナノシート構造に起因した特異な物性・機能に興味を持たれる。さらにもう一つの魅力として、液媒体中に分散したゾルとして得られるため、様々なウェットプロセスを用いることで材料合成を行うことができる点が挙げられる。例えば、ビーカーの中でナノシートを積み木細工のように集積

したり、異種物質と複合化することにより、多彩なナノ構造体を作り出すことができる。

本稿では、酸化物ナノシートを使って様々な機能性ナノ薄膜を作る新しいアプローチについて紹介する。特に、最近誘電性、強磁性など機能開発が進んでいる酸化チタン系ナノシートを例に、ナノシートで実現するユニークな機能とその応用の可能性について紹介したい。

2. 酸化物ナノシートの合成

これまでに、剥離ナノシート化が報告された層状酸化物としては、層状チタン酸化物^{2,3)}、層状マンガン酸化物⁴⁾、層状ペロブスカイト酸化物⁵⁾などがあり、多彩な機能性ナノシートが得られている。本稿では、酸化チタンナノシートを例にナノシートの合成プロセスを示す^{2,3)}。図1は層状チタン酸化物の剥離ナノシート化の模式図である。出発物質としては、 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4$ (\square : 空孔), $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.6}\text{Co}_{0.4}$

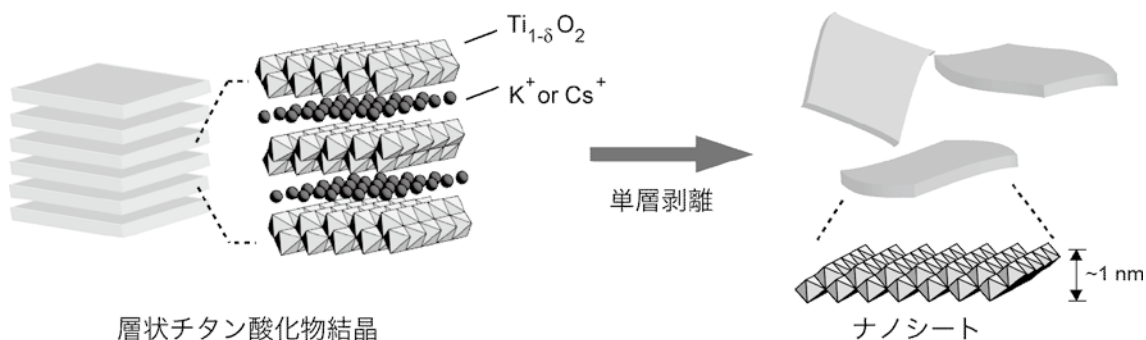


図1 層状チタン酸化物の剥離ナノシート化の模式図

O_4 , $K_{0.8}Ti_{1.2}Fe_{0.8}O_4$ などが利用できる。これら層状チタン酸化物はいずれもチタン—酸素八面体が2次元方向に連鎖して形成される負に帯電した宿主層の間にアルカリ金属がカウンターイオンとして挿入された構造を持っている。この構造的特徴を反映して、層間のアルカリ金属は活性なイオン交換性を示し、酸水溶液で処理することで、層状構造を維持したままアルカリ金属を全て水素イオンに交換できる。また、得られた水素型物質は固体酸性を有し、塩基性物質を取り込む性質を示す。この特性を利用し、サイズの大きな塩基性ゲスト物質（例えば、水酸化テトラブチルアンモニウム TBAOH）を層間に導入することで高い膨潤状態を誘起し、宿主層間に働く強い静電的相互作用を低下させて、剥離に導くことができる。以上の手順により出発物質の層状チタン酸化物の化学組成に応じて、 $Ti_{0.91}O_2$ （半導体性）⁶⁾、 $Ti_{0.87}O_2$ （高誘電性）⁷⁾、 $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_2$ （強磁性）^{8,9)} など様々な機能を有する酸化チタンナノシートを合成することができる。

得られた酸化チタンナノシートは原子間力顕微鏡により厚さ1 nmと出発物質の宿主層に基づく固有の厚さが観測される（図2）。一方、横サイズは出発物質として用いた層状チタン酸化物結晶の大きさに依存してサブミクロン～数十ミクロンの大きさを有する。また、透過型電子顕微鏡（TEM）、電子回折、X線回折など様々な手法により構造の評価が行われており、ナノシート1枚は出発物質の宿主層の組成・原子配列を維持した2次元単結晶であることが確認されている^{10,11)}。

3. 酸化物ナノシートを基本ブロックとした材料合成

ナノ材料の優れた性能を十分に引き出し、新たなデ

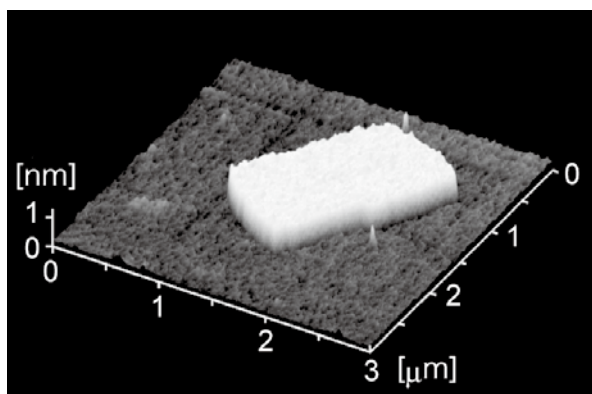


図2 原子間力顕微鏡による酸化チタンナノシートの形状像

バイスを実現させるためには優れた素子作製技術を併せ持つことが鍵となる。ナノシートの大きな魅力として、液媒体中に分散したコロイド溶液として得られるため、自己組織化反応や交互吸着法など様々なウェットプロセスを用いることで、ナノレベルで組成・構造を精密に制御したナノ構造体や積層ナノ薄膜を作製することができる点が挙げられる¹²⁾。また、ナノシートは極めて薄い2次元モルフォロジーを反映して高い柔軟性を示すため、曲率を持った基材の上にその形状を忠実に再現してナノコーティングしたり、ナノチューブ、ナノカプセルへの誘導も可能となる^{13,14)}。

これらの中でも応用の観点から重要なのが、交互吸着法を利用した積層ナノ薄膜の作製である。交互吸着法¹⁵⁾とは反対電荷を有する2種類の物質間の静電的相互作用を利用してレイヤーバイレイヤーで薄膜を積層する方法であり、高分子やタンパク質など広範な材料合成に適用されている。ナノシートの場合も同様に、反対電荷を有するカチオン性物質と組み合わせることで、厚さ1 nm単位で膜厚を制御して積層ナノ薄膜を合成できる¹²⁾。この材料合成は図3のようなディップ・プロセスで実現できる。プロセスは非常にシンプルであり、濃度、pHを調整したナノシート・コロイド溶液とカチオン性ポリマー溶液を用意し、それぞれの溶液に基板を数分～数十分単位で交互に浸漬する操作を反復するというものである。ナノシートはアニオン性であるため、カチオン性ポリ

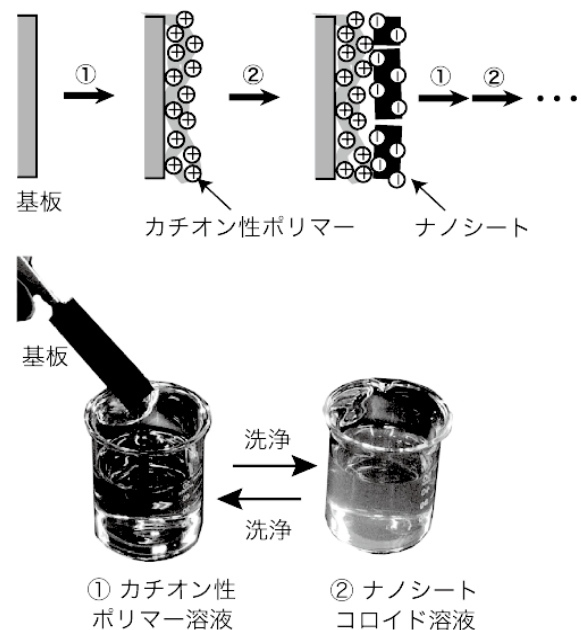


図3 ナノシートを基本ブロックとした交互積層膜の作製プロセス

マーを「のり」とした静電的吸着によりナノシート1層の成膜ができる。この操作を繰り返すことで厚さ1 nm単位で膜厚を制御して積層ナノ薄膜を合成できる。こうした原子層1層ずつの成膜と言えば大型の真空装置成膜装置を使った分子線ビームエピタキシー(MBE)が思い出されるが、ナノシートではMBEでマニピュレートする原子層に匹敵するナノブロックを溶液中に取り出し、液相中の静電的相互作用を利用することにより超格子的なナノ構造を形成できるのである。また、ここで紹介した交互吸着法では、バインダーにカチオン性ポリマーを用いているため無機—有機積層膜を形成しているが、製膜後、加熱処理もしくは紫外線照射処理を行うことにより有機成分を除去し、簡単に無機ナノ薄膜に誘導することもできる¹⁶⁾。さらに、ナノシートは、カチオン性ポリマー以外にも、無機クラスターイオン、金属錯体など様々な機能性物質との複合化ができるため、幅広い機能性材料の創製が可能である。

4. 酸化物ナノシートの機能性ナノ薄膜への応用

機能性材料としてナノシートがユニークなのが、層状酸化物を単層剥離することによりホスト化合物の原子配列や機能を保持したまま層1枚に相当する2次元単結晶を取り出すことができる点である。つまりナノシートは素機能をもったナノブロックととらえることができ、これを基本ブロックに用いて材料を組み立てることで、バルク材料で実現できない特異物性や様々な機能を融合させた新しい材料創製が期待できる。実際、最近様々な機能を有する層状遷移金属酸化物の剥離が可能となり、2次元ナノシート構造に起因する興味深い物性が報告されている。中でも応用面から注目されているのが、 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ ナノシートの誘電特性⁷⁾とCo, Fe置換酸化チタンナノシートで実現した室温強磁性^{8, 9)}である。

ナノスケールの薄さでも機能する高誘電体は、メモリやトランジスタゲートなど電子デバイスを担う重要な電子部品であり、特に近年はhigh-k材料として注目されている。高い誘電機能を示す材料といえば、チタン酸バリウムやルチルなどチタン酸化物が有名であるが、その機能発現に基本ユニットである TiO_6 八面体が重要な役割を担っている。酸化チタンナノシートはまさに高誘電体のキーユニットである TiO_6 ナノブ

ロックを単体として取り出したものであり、良好な誘電特性が期待できる。しかし、ナノシートの優れた性能を十分に引き出すためには、電気特性の劣化原因となるナノシート間の欠陥や重なった部分を除去した高品位の誘電体薄膜を実現する必要がある。我々はこの目的のために単結晶サンプルを剥離して得た横サイズ数十マイクロンの大型ナノシート($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)を用い、これを交互吸着法により基板表面に吸着させた後、超音波処理により重なった部分を除去するプロセスを開発した¹⁷⁾。この手法によりナノシートがちょうどタイルのように基板表面に隙間なく被覆した高品位誘電体薄膜の形成が可能となった。さらに、積層後に紫外線照射でポリマーを光分解する行程を導入することで、室温のプロセスのみで積層誘電体素子を作製することに成功した。このようにして得られたナノシート高品位膜は良好な誘電特性を示す。図4は酸化チタンナノシート積層膜に加え、典型的な高誘電率材料における極薄膜領域での誘電特性をまとめたものである。 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ やルチルなど高誘電率材料の多くは高容量化を目指してナノレベルまで薄膜化すると比誘電率が劇的に低下するのに対し、酸化チタンナノシート積層膜は5~15nmの薄さでも顕著なサイズ効果は見られず、125の高い比誘電率と共に、 10^{-7}A/cm^2 以下の良好な絶縁性を同時に実現するユニークな特性(サイズ効果フリー特性)を示した。これらの特性は、酸化チタンナノシートがDRAM用キャパシタやトランジスタゲート酸化膜材料として大きな可能性を持っていることを示すものといえる。

磁性元素を置換した酸化チタンナノシートは、磁性

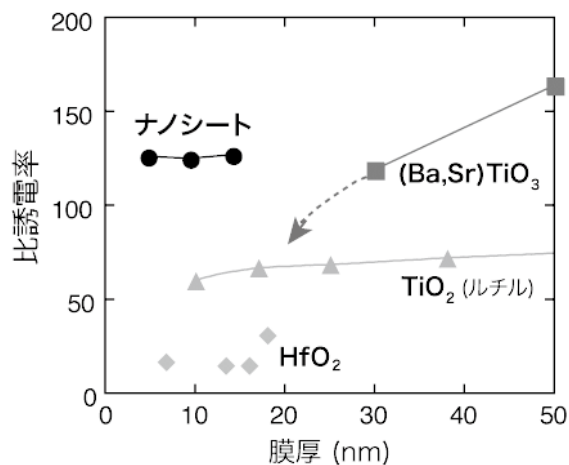


図4 高誘電性酸化チタンナノシート積層膜ならびに典型的な高誘電率材料における極薄膜領域での誘電特

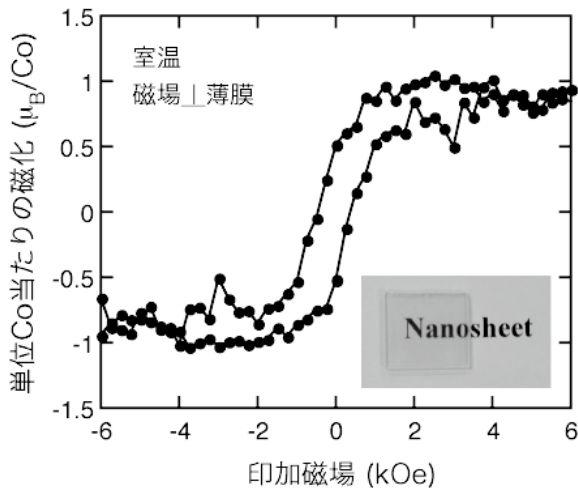


図5 $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ナノシート多層膜(10層)の磁気ヒステリシス特性 (挿入図) 石英ガラス基板上に作製した多層膜の光学写真

材料のビルディングブロックとしても魅力的である。酸化チタンナノシート自体は高い絶縁性(誘電性)の透明半導体であるが、最近 Ti 格子位置に Co, Fe などの磁性元素を置換した酸化チタンナノシート ($Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_2$) を作製したところ、透明性を維持して室温で強磁性半導体として機能することを見出した(図5)^{8,9)}。アナターゼやルチルに Co を希薄ドーピングすると透明磁石として働くことは報告されているが¹⁸⁾、これらのナノシートは類似した透明磁石機能を持つナノブロックが実現したものといえる。

また、このような強磁性半導体は磁性と半導体性の機能を併せ持っており、両者の機能を融合させた磁気デバイスを実現できる。その1つが磁気光学効果であり、磁性(スピン)により光の偏波面を回転させたり、光で磁気記録する機能として利用される。図6(a)は $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ナノシート多層膜の磁気光学スペクトルである。このナノシートは磁性元素のスピン相互作用に起因した磁気光学効果が発現し、特に吸収端の300nm付近の紫外線波長で10,000/cm以上という巨大な応答を示す。さらに今回開発した強磁性ナノシートがユニークなのが、溶液での交互吸着法により様々に積み重ねることで積層数や隣接するブロックの種類を制御した多彩な材料デザインが可能な点である。図6(b)に一例として、 $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$ および $Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_2$ ナノシートにより作製した人工超格子の結果を示す⁸⁾。このヘテロ集積超格子では、磁気光学性能指数が数十倍に増大すると共に、単独の系では認められない短波長

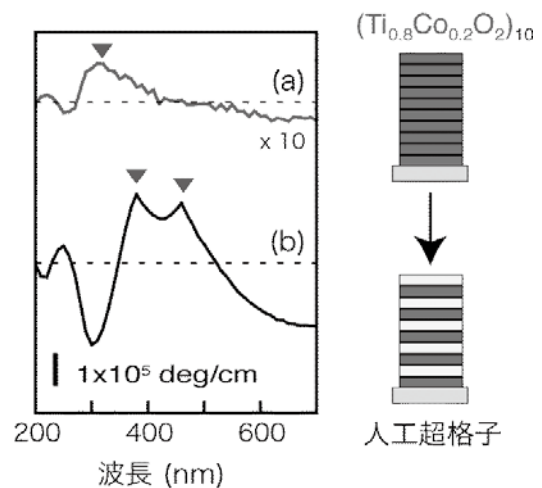


図6 磁性元素置換酸化チタンナノシートの多層膜 (a) と人工超格子 (b) の磁気光学特性 積層数はいずれも10。測定は各波長において±10kOeの磁場を印加して偏波面の回転角を検出しスペクトル化したものである

可視光領域(400~500nm)にも応答ピークが現れる。これは隣接して積層させた異種ナノシート間に Co—Fe の磁気的相互作用が存在していることを伺わせる結果であり、超格子アプローチにより特性を自在に制御できる可能を秘めているといえる。また、今回作製したヘテロ集積超格子で注目すべきが、波長500nmを切る短波長でガーネットや磁性半導体などの既存の磁気光学材料の凌ぐ大きな磁気光学効果を示すことである。将来の高速通信や高密度磁気記録には短波長レーザーの利用が不可欠とされているが、強磁性ナノシートは既存の材料の空白域であった紫外線や青色レーザーが使えるため、従来に比べて伝送容量が大きい光通信素子やデータ記録密度が高い光ディスクなど次世代の大容量光通信や光情報処理向けのデバイスに応用できるものと期待される。

5. おわりに

酸化物ナノシートは分子レベルの薄さとバルクオーダーの横サイズを持つ新しいタイプの2次元ナノ物質である。本講演では酸化チタンナノシートを中心に紹介したが、最近様々な層状遷移金属酸化物の剥離が達成され、ラインナップが充実してきている。また機能面でも新たな展開がみられており、誘電性、室温強磁性など新機能の開発によりナノシートの応用の可能性は広がりがつつある。さらにこれらのナノシートを液中での交互吸着法を利用することにより様々な組み合

わせ、周期を持つ超格子的なナノ高次構造を形成できる。このようなナノ構造の精密制御といえば、従来分子線ビームエピタキシー技術が常套手段であったが、本講演で示したように「ナノシート」+「ウェットプロセス」が1つの選択肢となり得るものといえる。実際、ナノシートをレイヤーバイレイヤー累積した人工超格子によって機能性を様々に制御することが可能になってきており、本手法の簡便性、低コスト、省エネルギーという利点と相まって、「ウェットプロセス・ナノテクノロジー」といった新技術に発展していくことが期待される。

謝辞

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST 研究「光機能自己組織化ナノ構造材料の創製」および平成18年度 NEDO 産業技術研究助成事業「強磁性半導体ナノ材料を用いた短波長光通信用磁気光学素子の開発」の一環で行われたものである。

参考文献

- 1) “無機ナノシートの科学と応用”, 黒田一幸, 佐々木高義監修, シーエムシー出版 (2005).
- 2) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa: *J. Am. Chem. Soc.* **118**, p.8329 (1996).
- 3) T. Sasaki, M. Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, p.4682 (1998).
- 4) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, M. Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, p.3568 (2003).
- 5) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe: *Solid State Ionics* **151**, 177 (2002).
- 6) T. Sasaki, M. Watanabe: *J. Phys. Chem. B* **101**, p.10159 (1997).
- 7) M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada, T. Sasaki: *Adv. Mater.* **18**, p.1023 (2006).
- 8) M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki: *Adv. Mater.* **18**, p.295 (2006).
- 9) M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki: *Phys. Rev. B* **73**, p.153301 (2006).
- 10) T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa: *J. Phys. Chem. B* **105**, p.6116 (2001).
- 11) K. Fukuda, I. Nakai, C. Oishi, M. Nomura, M. Harada, Y. Ebina, T. Sasaki: *J. Phys. Chem. B* **108**, p.13088 (2004).
- 12) T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, G. Decher: *Chem. Mater.* **13**, p.4661 (2001).
- 13) R. Z. Ma, Y. Bando, T. Sasaki: *Chem. Phys. Lett.*, **380**, p.577 (2003).
- 14) L. Z. Wang, T. Sasaki, Y. Ebina, K. Kurashima, M. Watanabe: *Chem. Mater.*, **14**, p.4827 (2002).
- 15) G. Decher: *Science* **277**, p.1232 (1997).
- 16) T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe: *Chem. Mater.* **14**, p.3524 (2002).
- 17) T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki: *Adv. Mater.* **16**, p.872 (2004).
- 18) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma: *Science* **291**, p.854 (2001).

Captions

- Fig. 1 Schematic illustration for exfoliation process of layered titanium oxide into unilamellar nanosheets
- Fig. 2 Atomic force microscope image of titania nanosheet
- Fig. 3 Fabrication procedure for multilayer assemblies of oxide nanosheets by using of the electrostatic self-assembly technique
- Fig. 4 Variation of the dielectric constant in multilayer titania nanosheets and various high-k materials as a function of the film thickness
- Fig. 5 Magnetization curve of multilayer assembly of $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ nanosheets. (Inset) Photograph of thin film $(\text{PDDA}/\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)_{10}$ deposited on quartz glass substrate
- Fig. 6 Magneto-optical properties of multilayer assembly $(\text{PDDA}/\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)_{10}$ and artificial superlattice $(\text{PDDA}/\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PDDA}/\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2)_5$. Magneto-optical measurements (200–700nm) at room temperature were carried out with Kerr configuration in a magnetic field ($H=10\text{kOe}$) parallel to the out-of-plane