

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13305

研究課題名(和文) 新奇積層デバイス創製のための液体界面を利用したその場積層法の開発

研究課題名(英文) Development of novel multilayering method using liquid interfaces for multilayer devices

研究代表者

下岡 弘和 (shimooka, hirokazu)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：50253555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：下層液上でフレキシブルな無機/有機または無機/無機自立積層膜を作製できる、その場積層法を開発した。例えば、チタン酸バリウム膜とポリ乳酸の二層膜の場合では、第一層目のチタン酸バリウムゲル膜と下層液との界面にポリ乳酸溶液を展開することで、膜厚50nm前後～数百nm、アスペクト比10,000～100,000程度の自立積層膜を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In-situ multilayering method, which can fabricate inorganic / organic or inorganic / inorganic flexible free-standing bilayer films over liquid subphases, were developed. In the case of barium titanate gel / poly lactic acid, bilayer films with a thickness of 50 - several hundred nanometers and aspect ratio of 10,000 - 100,000 were obtained.

研究分野：総合理工

キーワード：液相界面 積層 界面化学 ソル-ゲル法

## 1. 研究開始当初の背景

光電子工学技術の更なる高度化のために、積層セラミックコンデンサなどの積層デバイスを中心とした電子デバイスの多機能・高性能化技術の開発が切望されている。しかし、積層デバイスを構成する無機薄膜は薄層化することによって、その積層が困難になる。従来のテープキャスト法による積層セラミックコンデンサ (MLCC) の製造では、誘電体層を約 500 nm まで薄層化して 1000 層も積層する技術が実現されているが、誘電体層の薄層化は限界に近づいている。それを打開するために、気相析出法による積層膜作製方法や、無機ナノシートの薄片をラングミュアプロジェクト法 (LB 法) で積層する方法などが研究されている。しかし、気相からの析出法は、原料やエネルギーの無駄が多く量産に向いていない。また、無機ナノシートでは、その材質が層状化合物に限られるなどの制約がある。申請者は、気液界面で百数十ナノメートルのチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 系ゲルの自立膜を形成する方法を既に報告済みである。この膜厚は、MLCC など現行の積層デバイスの膜厚としてはかなり薄いものの、気液界面で作られる従来の単分子オーダーの膜に比べて十分な厚さを有しており、有機層により無機層が補強されたものでは、ピンセットでの曲げ伸ばしも可能な程度の機械的強度も備えており、自立膜としての取扱可能だった。この方法は、気液界面での界面張力を膜形成の駆動力とするため、材質の制約をあまり受けずに様々な積層膜の作製に応用できる可能性があり、汎用性の高い方法になり得ると期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究は、液相界面動力学を用いた高配向ナノ結晶薄膜の作製及びその場積層法による積層デバイスの革新的創製技術を開発することを目指すものである。現行の積層デバイス作製は一般に固体基板上での成膜技術を基本としており、液表面上で膜を形成するラングミュアプロジェクト法でも積層デバイス作製には固体基板上への転写を要する点では同じである。本研究では、既に確立したチタン酸バリウム膜の気液界面での自立膜作製法を発展させ、液面上で複数種類の膜を積層して様々な無機/有機系、無機/無機系のフレキシブルな自立積層膜を製造する方法の確立を目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 次世代大容量 MLCC の高誘電率材料として期待できる  $\text{BaTiO}_3$  をベースとして、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) やニオブをドー

プした  $\text{SrTiO}_3$  の異種無機化合物との積層、および圧電性を有する有機高分子であるポリ乳酸 (PLA) との積層膜について検討した。下層液としては流動パラフィン、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタンを用い、膜形成挙動を比較した。液体表面に形成された積層膜については、自立膜として洗浄と乾燥を行うか、ポリマーシートに転写した後に洗浄と乾燥を行った上で、膜の形態、強度や密着性、加熱による微構造変化について検討した。

(2) 次に、シード層との積層によるモデル物質ナノ結晶の配向制御の方法の確立のための前段階として、モデル系である  $\text{BaTiO}_3$  ゲル/PLA 積層膜における積層膜形成過程について、界面張力、表面張力を測定して検討した。まず、 $\text{BaTiO}_3$  ゼルによる第一層目の液膜形成過程における液膜表面や下層液との間で測定した表面張力と界面張力から、その分散力成分、極性成分を算出して評価した。同様に、第二層目となる PLA 含有溶液と下層液との界面についても評価した。

## 4. 研究成果

(1) 両下層液上で作製した  $\text{BaTiO}_3$  膜はいずれも組成ずれがなく、低温での熱処理で  $\text{BaTiO}_3$  結晶を生成した。表面張力が大きい 1, 1, 2, 2-テトラブロモエタンの場合は、得られる膜の膜厚は流動パラフィン上よりも薄く、大面積の膜を得ることが可能だった。流動パラフィン上では、膜厚 50nm 前後～数百 nm、アスペクト比  $10^4 \sim 10^5$  程度の膜が、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン上では、膜厚 10nm 程度、アスペクト比  $10^7$  ほどの大面積の膜が得られた。 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  では、走査電子顕微鏡の反射電子像から、 $\text{BaTiO}_3$  ゲル膜表面にチタン酸ストロンチウムとみられる数十 nm より薄い膜が積層している様子が観察された。その場積層によって形成した  $\text{BaTiO}_3$  ゲル/PLA 積層膜を PET シート上に複数回転写して得た  $\text{BaTiO}_3$  ゲル/PLA/ $\text{BaTiO}_3$ /PLA ゲルのサンドイッチ構造を透過電子顕微鏡で観察し、 $\text{BaTiO}_3$  ゲル間に数 nm の PLA の薄層を観察した。このポリ乳酸の膜厚は、予想される平衡膜厚と同じ膜厚領域であるため、膜形成メカニズム解明の手がかりとなると考えられる。一方、液面での第一層目の液膜形成においては、図 1(a) - (c) で示すように、滴下量によって、種々の厚さに容易に調整できた。この  $\text{BaTiO}_3$  ゲル/PLA 積層膜の焼結活性は高く、容易に緻密化して高密度  $\text{BaTiO}_3$  膜を得ることが出来た。

(2)  $\text{BaTiO}_3$  ゲル/PLA 積層膜における第一層目の  $\text{BaTiO}_3$  ゼルの液膜形成過程について、液膜と下層液間の界面の状態の変化を表面

張力と界面張力の測定およびその分散力成分、極性成分の評価から検討した。ここでは、BaTiO<sub>3</sub>ゾルに含まれる含水量をパラメータとして、これら进行评估した。含水量は、これまでの研究から明らかのようにゾル-ゲル反応による BaTiO<sub>3</sub> 結晶の生成挙動に大きな影響を及ぼすため、生成結晶の配向を制御する上でも重要なパラメータである。ゾル中の含水量が増すにつれて、ゾルの表面張力における分散力成分が減少して代わりに極性成分の寄与が増大した。この極性成分の増大により、液膜と非極性の下層液間の界面張力は増大し、ゾルの展開における拡張係数は減少した。含水量の増加で拡張係数は減少するものの、ゲル化直前の最も含水量が多い場合でも、拡張係数は正の値をまだ維持しており、このことから結晶化に有利な含水量の多いゾルを用いても液膜を形成できることがわかった。次に、下層液上に浮かぶ第一層目のゲル膜への PLA の積層について検討した。PLA 溶液を気相側から BaTiO<sub>3</sub> ゲル上に展開する場合は、拡張係数の符号が負になったが、ゲルと流動パラフィン界面に展開する場合は、正の値となり、下層液との界面への展開が積層膜形成に有利であることがわかった。

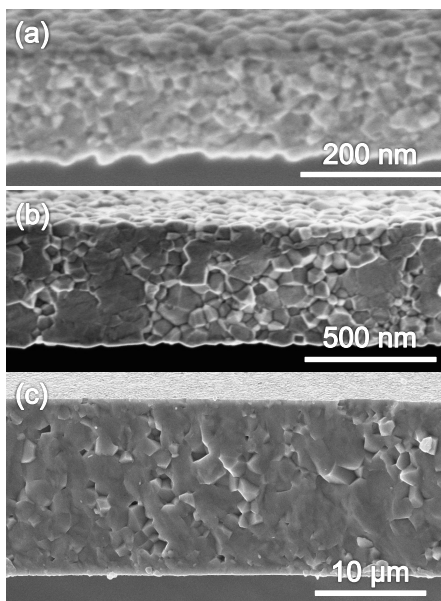


図 1. 本方法で作製した様々な膜厚を有する BaTiO<sub>3</sub> ゲル/PLA 積層膜を焼成して得られた高密度 BaTiO<sub>3</sub> 自立膜の断面の走査電子顕微鏡像。(a)と(b)は 950℃、10 分間、大気中で焼成、(c)は 1200℃、10 分間、大気中で焼成

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① 下岡弘和, 大面積の酸化物/有機物積層膜の作製, セラミックス, 査読無, 51 巻, 2016, 221-222

〔学会発表〕(計 3 件)

- ① 下岡弘和, 桑原誠, 液相表面での BaTiO<sub>3</sub> 系積層ナノ薄膜の形成過程と微構造, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学(広島県東広島市), 2016 年 9 月 7 日
- ② 下岡弘和, 古曳重美, 桑原誠, 液体表面でその場積層した BaTiO<sub>3</sub> 系多層ナノ薄膜の評価, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山大学(富山県富山市), 2015 年 9 月 16 日
- ③ 下岡弘和, 古曳重美, 桑原誠, 液相界面における無機酸化物-有機高分子ナノ薄膜のその場積層, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市), 2015 年 9 月 10 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 金属酸化物膜と高分子化合物膜の積層ナノ薄膜の製造方法および金属酸化物ナノ薄膜の製造方法

発明者: 下岡弘和

権利者: 九州工業大学

種類: 特許

番号: W02016/02758

出願年月日: 2015 年 8 月 20 日

国内外の別: 国外

○取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下岡 弘和 (SHIMOOKA HIROKAZU)  
九州工業大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：50253555

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：