

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月25日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651097

研究課題名（和文） 酸化ナノシート1枚の新規誘電特性の探索

研究課題名（英文） Exploration of dielectric property of oxide nanosheet monolayer

研究代表者

伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70404324

研究成果の概要（和文）：本研究では酸化ナノシート1枚の誘電率評価を試みた。その結果、ナノシート1枚の比誘電率は出発の層状体よりも高い可能性があるデータは得られた。しかしながら、酸化ナノシート1枚を誘電体層とする容量素子を再現性よく作製することや評価することが難しく、メカニズムを考察するために必要な十分なデータを究期間内で得ることができなかった。明らかになった課題としては、プローブ針と上部電極との高い接触抵抗を低減させる必要があることが示された。

研究成果の概要（英文）：In this study, we tried to measure dielectric properties of monolayer oxide nanosheets. The dielectric constants of titania nanosheet films were several times higher than those of bulk materials. However, we could not get reliable data because of poorly-reproducible measurement system. It was found that problem that needs to be solved is decrease in the high contact resistance between contact probe and upper electrode of nanosheet capacitor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：二次元ナノ結晶、誘電特性

1. 研究開始当初の背景

グラフェンに代表されるようなバルク層状物質（例えばグラファイト）を1枚の層に剥離することによって得られる二次元ナノシートは、厚さ0.2～1.5ナノメートル、四方の大きさは、大きいもので数十マイクロメートルの形状を持つ。層状体がナノシートに剥離されると、厚み方向は分子レベルになるため、そのバンド構造は変化（酸化物の場合はバンドギャップが大きくなる）し、また、その表面を安定化させようとして構造的にも構成原子の結合状態の変化が生じる。そのため、その物性や機能は、該当するバルク層状体のそれと比べて大きく異なったり、時には

バルク層状体では、発現しない物性や機能が観察されることがある。もっとも分かりやすい背景としては、2010年度のノーベル物理学賞はグラフェンの研究に関するものであり、層状体をナノシートにすることで発現するであろう新しい物性は、世界が注目・期待している。実際、我々も、ナノシート蛍光体におけるエネルギー移動発光の増大、異種ナノシート接合界面での効率的なエネルギー移動、水酸化ナノシートにおける速い酸化還元反応、超伝導を示す層状硫化ニオブのナノシート化など、二次元ナノシートの様々な物性・機能性について研究してきた。

このような背景の中、我々はナノシートの誘

電特性に注目して研究を進めている。薄膜高誘電体材料の開発は消費電力を極限まで抑え、効率的な電気デバイスの作製に不可欠であるが、従来の高誘電体材料は、薄膜化に伴ってサイズ効果やデッドレイヤー効果による比誘電率の減少を引き起こしてしまう。最近、層状化合物の剥離から得られる二次元ナノ結晶（ナノシート）を用いた積層膜は、このようなサイズ効果が発現せず、また単結晶であるために約 10nm の厚さでも高い比誘電率を保つことが報告されている。我々の研究でも 従来の常識では説明できないナノシートに関する新しい誘電特性が観察されている。例えば、酸化チタンナノシート 1 枚を 2 枚のグラファイトの単結晶で単純に挟んだ状態で、その静電容量を評価すると、その誘電率がバルクの酸化チタンよりも高くなる可能性を示す結果が得られている。しかしながら測定再現性等に課題があった。

2. 研究の目的

本研究では、ナノシート 1 枚の誘電率を再現性よく測定するシステムを構築し、誘電率増大効果が真実の現象であるかを確かめ、その増大メカニズムを提案することを目指した。

3. 研究の方法

ナノシートの出発物質として、層状チタン酸化物を固相法を用いて作製した。 $Cs_xTi_{2-x/4}O_4$ は Cs_2CO_3 と TiO_2 を 1 : 5.3 の化学両論比で混合し、白金るつぼで $800^\circ C$ 、24 時間焼成を 2 回行うことにより作製した。 $K_2Ti_4O_9$ は K_2CO_3 と TiO_2 を 1.0 : 3.5 の化学両論比で混合し、白金るつぼで $950^\circ C$ 、20 時間焼成を 2 回行うことにより作製した。次に層間のプロトンを交換するため、 1molL^{-1} 塩酸水溶液中、室温で 3 日間攪拌後、遠心分離・水洗・乾燥させ、プロトン体 $H_xTi_{2-x/4}O_4$ および $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ を得た。その後、テトラブチルアンモニウム水溶液中で層状構造を剥離し、ナノシートを得た。キャパシタ構造は以下のようにして作製した。最初に、下部電極（単結晶グラファイト：HOPG）表面上に、ナノシート 1 層膜（誘電体層）をラングミュアプロジェクト（LB）法（表面圧： 20mN/m ）を用いて作製した。次に、キセノンランプを 5 時間照射して HOPG とナノシートの界面に存在する有機化学種を分解した。最後に、上部電極として HOPG 片を積層した。HOPG ブロックを乳鉢で粉砕しテトラヒドロフラン溶媒中に入れ、10 分間超音波処理を 3 回行い、数日間攪拌する。その後、LB 装置に副相として純水を満たし、副相上に HOPG 片が入ったテトラヒドロフラン溶媒を垂らし、バリアーで界面に浮いた HOPG 片を圧縮し、サンプルを下からすくい上げて

気液界面の HOPG 片をナノシート上に付着させ、キャパシタ構造を完成させた。また、HOPG 片を上部電極に用いる利点の一つは、上部電極と下部電極が繋がることによる電極間のショートを防ぐことができる点である。スッパタ法等で電極を作製した場合、上部電極の下にナノシート同士の隙間があった場合には、上下の電極は簡単にショートしてしまうが、HOPG 片の場合は、隙間があった場合でも、ナノシート自身がスペーサーとなりショートは起こらない。その他の点としては、HOPG 表面には酸化物層ができないため、電極-誘電体層間の低誘電率層が生成されない、また炭素は仕事関数が低いために電極-誘電体層間の障壁が小さくなるため、使用する物質そのままの界面を評価することができる利点がある。ナノシートキャパシタの誘電特性を測定する装置は本研究室で開発した。具体的には AFM で上部電極を探して、導電性のカンチレバーをプローブとして、誘電特性を評価するシステムである。誘電特性の評価は、HOPG 電極に導電性カンチレバーを落としてキャパシタの誘電特性を評価した。

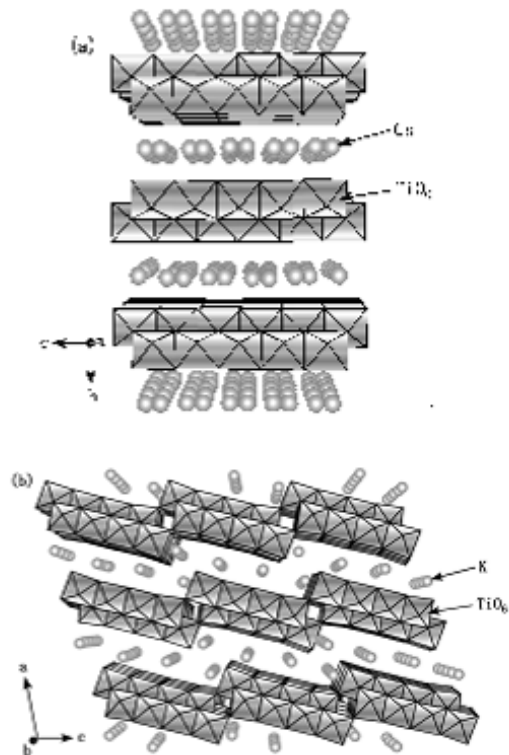


図 1. 層状酸化物の結晶構造：(a) $Cs_xTi_{2-x/4}O_4$, (b) $K_2Ti_4O_9$.

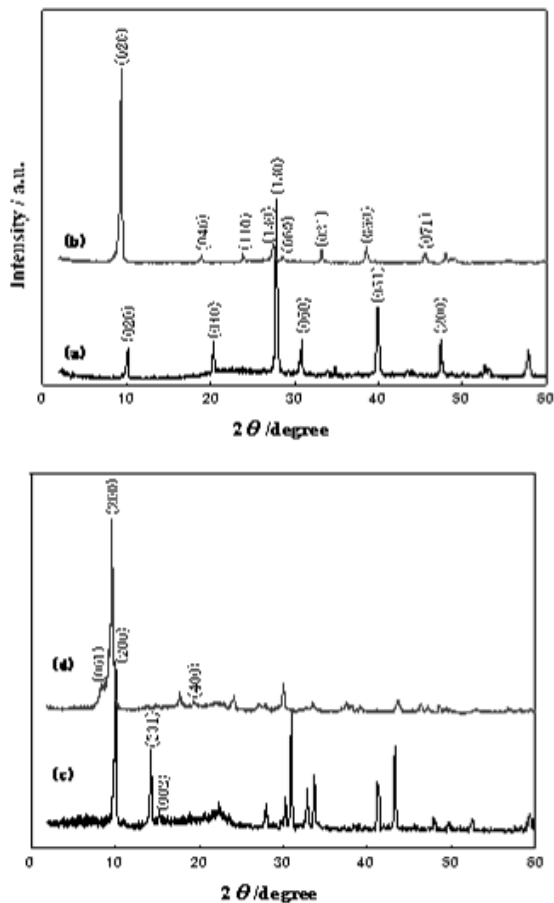


図 2. 層状酸化物の XRD パターン : (a) $\text{Cs}_{0.72}\text{Ti}_{1.82}\square_{0.18}\text{O}_4$, (b) $\text{H}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\square_{x/4}\text{O}_4$, (c) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, (d) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4. 研究成果

チタン酸化物は他の金属酸化物と比較して比誘電率が大きく、高容量キャパシタへの応用が期待される材料の一つであるが、漏れ電流の低減やチタン電極エッチングが困難であるといった問題点があり、製品化に至っていない。層状チタン酸化物は、 Ti^{4+} に O^{2-} が六配位した TiO_6 八面体が頂点共有または稜共有して連結したシート構造の酸化チタンからなるホスト層と層間カチオンとからなる構造をもつ。本研究で用いたレピドクロサイト型層状チタン酸化物 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\square_{x/4}\text{O}_4$ (\square : Ti^{4+} 欠陥) および、 TiO_6 八面体が稜共有により4つ結合したものがさらに頂点共有したジグザグ構造のホスト層を持つ層状4チタン酸化物 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ の結晶構造を図1に示す。

$\text{Cs}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\square_{x/4}\text{O}_4$ のCs/Ti比をICP-AESより求めたところ、 $X=0.72$ であった。そのため組成式は $\text{Cs}_{0.72}\text{Ti}_{1.82}\square_{0.18}\text{O}_4$ と決定した。図2に作製した層状酸化物およびそのプロトン体のXRDパターンを示す。層状酸化物は軸配向性を持ち、軸配向性由来するXRDピークを

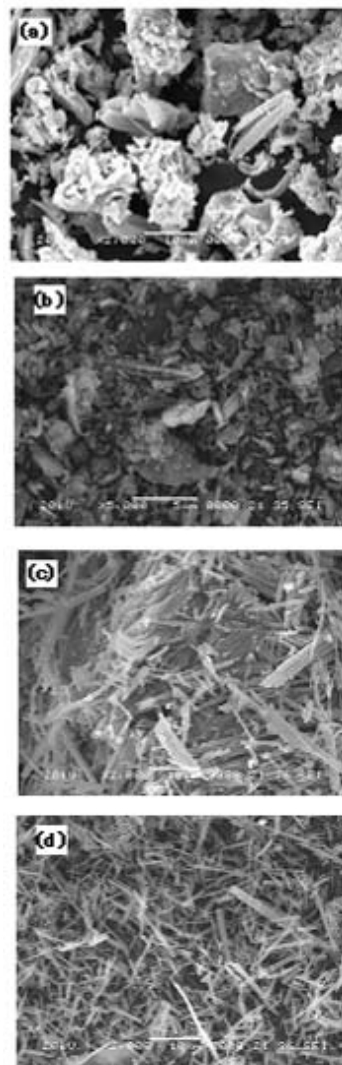


図 3. 層状酸化物の SEM 像 : (a) $\text{Cs}_{0.72}\text{Ti}_{1.82}\square_{0.18}\text{O}_4$, (b) $\text{H}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\square_{x/4}\text{O}_4$, (c) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, (d) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

観察できた。 $\text{Cs}_{0.72}\text{Ti}_{1.82}\square_{0.18}\text{O}_4$ はb軸配向による(0n0)回折ピーク、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ はa軸配向による(n00)回折ピークが低角度側に強く出現する。今回作製した層状物質においても、低角度側にこの回折ピークが見られ、目的の層状酸化物が主成分で得られたことを確認した。プロトン体のXRDにおいて、低角度側の回折ピークのシフトがそれぞれ見られた。これは、プロトン交換により層間カチオンであるカリウムイオンやセシウムイオンがプロトンに置換され層間水が存在するため層間距離が増大したためである。

図3に作製した層状酸化物およびそのプロトン体のSEM像を示す。各層状酸化物は特有の板状結晶形態を持ち、プロトン交換前後で結晶形態に変化は見られなかった。ホスト層は金属酸化物の酸素八面体が二次元に広がった構造をしており酸に対して強いが、層

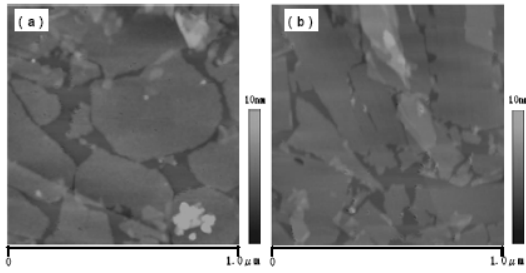


図 4. 作製したナノシートの AFM 像：(a) $\text{Cs}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\square_{x/4}\text{O}_4$ 由来のナノシート，(b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 由来のナノシート

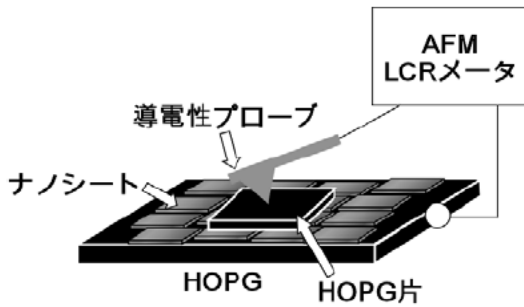


図 5. 開発したナノシート 1 枚の誘電率を測定するための装置概略図。

間カチオンはイオン交換反応性を有しているのでプロトンと置換する。以上 XRD パターンおよび SEM 像より、酸処理による溶解・再結晶のプロセスでプロトン体が形成されたのではなく、宿主層の構造が変化すること無しに層間カチオンのみがイオン交換してプロトン体が形成されたことがわかった。これらの層状体を剥離して図 4 に示すような酸化チタンナノシートを得た。

ナノシート 1 枚の誘電率を測定する装置として図 5 のようなシステムを開発した。市販の原子間力顕微鏡に LCR メータを接続したシステムであり、原子間力で測定した画像において測定したい箇所にプローブをアプローチすると、アプローチした箇所の誘電特性が評価できるシステムである。その結果、酸化チタンナノシート 1 枚の比誘電率を求めると、出発の層状物質の比誘電率よりも数倍大きくなる結果が得られた。例えば、ナノシート 1 層膜上に付着させた HOPG 片の AFM およびその HOPG 片を上部電極として用いた時の誘電特性を図 6 示す。AFM 微分像より、ナノシート膜は上部電極作製前後で構造を維持し、ナノシートを破壊することなく上部電極を作製できたことがわかる。この上

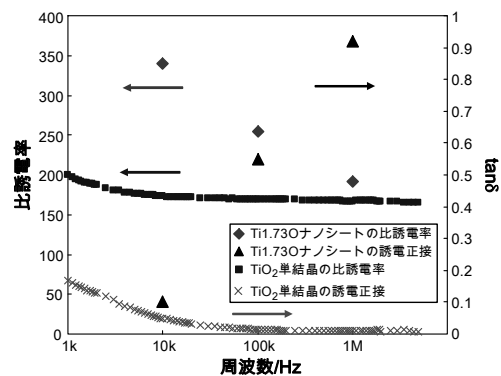
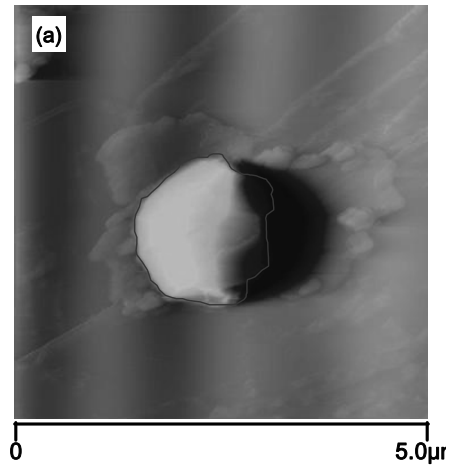


図 6. $\text{Cs}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\square_{x/4}\text{O}_4$ 由来のナノシート 1 層膜からなる要領素子の AFM 微分像及び、その誘電特性

部電極を用いて誘電特性を測定し、比誘電率を算出した。比誘電率の算出時の膜厚 d 値は宿主層 1 層の厚さ (0.44nm) とし、電極面積 A は上部電極の面積とした。比誘電率は、10kHz では約 340、100kHz では約 260、1MHz では約 200 となり、 TiO_2 単結晶の比誘電率約 170 よりも大きな値となった。通常、誘電体の誘電率は、膜厚が 10 ナノメートル以下になると減少するという報告があるため、これらの結果が正しいならば、この現象は誘電体に関する新しい正のナノサイズ効果となると考えられる。

このように、ナノシート 1 枚の比誘電率は出発の層状体よりも高い可能性があるデータは得られた。しかしながら、酸化チタンナノシート 1 枚を誘電体層とする容量素子を再現性よく作製することや評価することが装置の性能上難しく、メカニズムを考察するために必要な十分なデータを本研究期間内で得ることはできなかった。明らかになった課題としては、プローブ針と上部電極との高い接触抵抗を低減させる必要があることが示された。その他、ナノシートのリーク電流に関して、表面の吸着水によって表面抵抗が大きく変化することが明らかとなった。そのた

め、信頼性のあるデータを取得するためには、測定環境の湿度も精密に制御する必要があることが示された。

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)

[学会発表] (計2件)

1) 古賀将太、岡本陽平、伊田進太郎、萩原英久、石原達己 “数十 μm サイズのCa₂Nb₃O₁₀ナノシートの作製と伝導性評価 “公益社団法人日本セラミックス協会 2013 年年会, 東京工業大学 (大岡山キャンパス) 25 年3 月19 日

2) 岡本陽平・伊田進太郎・松本泰道・石原達己 “酸化物二次元ナノ結晶を用いた高誘電体材料の限界膜厚に関する研究 “ 第2 回CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学、24 年10 月17 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：70404324