

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686108

研究課題名(和文)高結晶・高配向ナノ粒子薄膜を用いた非結晶性基板への新規エピタキシャル成長法

研究課題名(英文)New Epitaxial route by using Well-Aligned Nanocrystalline films Self-Assembled on Amorphous Substrates.

研究代表者

北條 大介 (Hojo, Daisuke)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：30511919

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,700,000円、(間接経費) 5,910,000円

研究成果の概要(和文)：基板上に高配向・均一なCeO<sub>2</sub>ナノ粒子単層薄膜を自己集合法により形成させ、CeO<sub>2</sub>ナノ粒子一つ一つを、ヘテロエピタキシャル成長させるためのナノスケールの基板として用いた。作製したナノ粒子単層薄膜上にスパッタ法を用いてTiO<sub>2</sub>を堆積させ、その後アニール処理を行うことで、CeO<sub>2</sub>ナノ粒子上にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>が選択的に核形成しエピタキシャル成長したことを確認した。これにより急峻なナノスケール界面を持つTiO<sub>2</sub>{004}/CeO<sub>2</sub>{002}タンデムナノ粒子の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Well-aligned CeO<sub>2</sub> nanocrystalline monolayer was successfully fabricated through self-assembly of the nanocrystals for using individual nanocrystals as a nanoscale substrate for epitaxial growth. We confirmed that anatase-type TiO<sub>2</sub> was selectively nucleated and epitaxially grown on individual CeO<sub>2</sub> nanocrystals after sputtering and successive annealing. It results in fabricating of tandem nanocrystals with steep interfaces between TiO<sub>2</sub>{004} and CeO<sub>2</sub>{002} facets.

研究分野：化工物性・移動操作・単位操作

科研費の分科・細目：薄膜・微粒子形成操作

キーワード：ハイブリットナノ粒子 エピタキシャル成長

## 1. 研究開始当初の背景

高配向かつ均一な“単結晶”ナノ粒子薄膜上には、高結晶性薄膜を基板の結晶性とは関係なくエピタキシャル成長させられる可能性がある。基板の結晶性と関係なくエピタキシャル成長することができれば、例えば、ガラス基板の上であっても高結晶性薄膜を成長させることが可能になる。

### (1) ナノ粒子単層薄膜作製～基板からのアプローチ

エピタキシャル成長させるための大面積で均一な膜厚のナノ粒子薄膜を作製するには、均一にナノ粒子を基板上に吸着させる必要があるが、分散溶媒を蒸発させるだけでは大面積化は難しい。そこで、ナノ粒子単層薄膜を作製することが考えられる。ナノ粒子の単層薄膜を作製するには、ナノ粒子を多層吸着させた後、第1層目のナノ粒子を基板に固着させ、第2層目以降の物理吸着ナノ粒子を洗浄する方法がある。

ナノ粒子を基板に固着させる研究は、これまでも多数報告されているが、ナノ粒子を化学処理する方法が一般的であった。しかしながら、この方法では、ナノ粒子の分散性を損なうという問題があった。申請者は、合成した有機修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子ではなく基板上に化学処理を行うことで、分散性を損なうことなくナノ粒子を基板に固着させることに成功した。膜厚測定からも単層であることを確認した。

### (2) 溶媒アニール法を用いた再配列化によるナノ粒子高秩序吸着構造の形成

ナノ粒子薄膜の第2層以降に比べて第1層が配列化されていないという問題がある。ナノ粒子薄膜第2層では、ナノ粒子同士の相互作用により配列化が起こっているが、第1層では基板と固着しているためナノ粒子同士が配列できないからである。ナノ粒子単層膜及び多層膜のグレーディング入射角小角X線散乱(GISAXS)像からも、ナノ粒子単層薄膜に比べ、

多層薄膜では平均ナノ粒子間隔に相当する距離の散乱ピークが見られている。このことから、ナノ粒子薄膜の第1層は“アモルファス”構造であり、第2層以降は“多結晶”構造であることが示唆される。そこで、より配列性・配向性の高い高秩序な構造のナノ粒子薄膜を形成するために溶媒アニール法を用いた。溶媒中高温加圧アニール中、ナノ粒子が基板表面で吸着溶媒に分散し、ナノ粒子が互いに移動する。

Tetrahydrofuran (THF) アニール後、ナノ粒子多層薄膜では粒子の配列化・配向化が見られたが、単層薄膜では変化が見られなかった。単層薄膜への最適なアニール方法を探索する必要がある。GISAXS 像からも多層薄膜ではより鋭い散乱ピークが得られた。

## 2. 研究の目的

エピタキシャル成長可能な高配向かつ均一な“単結晶”  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子薄膜を超臨界  $\text{CO}_2$  プロセスで作製し、 $\text{TiO}_2$  薄膜をスパッタした後、真空アニールを行うことで固相エピタキシャル成長を行う。真空を用いたドライプロセス(固相エピタキシャル成長)と溶媒、超臨界流体を用いたウェットプロセス(ナノ粒子薄膜形成)を融合し、高結晶性薄膜を基板の結晶性とは関係なくエピタキシャル成長させる。これによって、高価な結晶基板を使用せずに、非晶質なガラス基板上であっても高結晶性の薄膜を成長させることが可能になる。これはナノ粒子薄膜を利用した新規エピタキシャル法である。

## 3. 研究の方法

### (1) 「高配向・均一なナノ粒子薄膜作製のための狭粒径分布 $\text{CeO}_2$ ナノ粒子合成」

高配向かつ配列化している“単結晶”ナノ粒子薄膜作製には、粒径分布がそろったナノ粒子が不可欠である。現在使用している  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子のサイズは  $6 \text{ nm} \pm 10\% (\text{SD})$  である。金属塩と表面修飾剤が均一に混合し、反応温度 ( $400^\circ\text{C}$ ) において、均一な核発生が起こるように  $150^\circ\text{C}$ 、10 分間の前処理を行っ

ている。本研究では、前処理条件の最適化及び混合がより均一になるようハステロイ製攪拌球の導入を行った。

## (2) 「超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥法を用いた新規ナノ粒子多層薄膜作製法の確立」

ナノ粒子分散溶媒を蒸発させる方法では大面積で均一な膜厚のナノ粒子多層薄膜を基板上に作製することは難しい。<sup>[1]</sup> 大面積化すれば、ナノ粒子多層薄膜にマルチドメインが形成され、クラックなどの欠陥が入ってしまう。また、ナノ粒子分散溶媒が蒸発していく過程でナノ粒子の濃度が変化するため、膜厚が不均一になってしまう。

本研究では、超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥法を用いて、ナノ粒子分散溶媒を蒸発させ、ナノ粒子多層薄膜を作製した。

## (3) 「溶媒添加超臨界 CO<sub>2</sub> アニール法を用いたナノ粒子単層薄膜の“単結晶化”」

ナノ粒子単層薄膜を形成すれば、大面積で均一な膜厚のナノ粒子薄膜を作製することができるが、配列化・配向化させる必要がある。ナノ粒子単層薄膜では、ナノ粒子が基板に固着しているため、溶媒アニール法では配列化・配向化に成功していない。配列化・配向化には、固着しているナノ粒子をアニール中に一時的に脱離させる必要がある。

本研究では、溶媒添加超臨界 CO<sub>2</sub> アニール法を用いて“単結晶”ナノ粒子単層薄膜を作製した。

## (4) 「高配向・均一ナノ粒子薄膜上の固相エピタキシャル成長」

結晶学的に CeO<sub>2</sub> 上には TiO<sub>2</sub> がヘテロエピタキシャルすることが知られている。そこで、上述の研究課題で得られた CeO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜上に TiO<sub>2</sub> 薄膜を RF スパッタを用いて堆積 (1~10 nm) させた。真空アニールを行い固相エピタキシャル成長するか検証した。堆積する TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚、成膜レート及び真空アニールなどの条件による成長膜の結晶性の違いを 5 軸 X 線回折 (XRD)、走査型透過電子

顕微鏡 (STEM) を用いて評価した。また、ナノ粒子薄膜の配向性を STEM、5 軸 XRD と GISAXS で評価し、ナノ粒子薄膜の配向性とエピタキシャル成長との相関を探った。成長薄膜の粒界が下地のナノ粒子に影響されるか着目した。薄膜の粒界が下地のナノ粒子と完全に一致していたため、成長後、ナノ粒子を基板から取り出せるか検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 「高配向・均一ナノ粒子薄膜作製のための狭粒径分布 CeO<sub>2</sub> ナノ粒子合成」

金属塩と表面修飾剤が均一に混合し、反応温度 (400°C) において、均一な核発生が起こるように 150°C、10 分間の前処理を行っている。本研究では、前処理条件のさらなる最適化を行った。その結果、150°C、20 分間の前処理が最適であることを見出した。また、前処理温度が 200°C では、処理時間が長くなるにつれて、粒径分布が広がることが分かった。200°C では、用いたプリカーサが一部分解され、それが核となって、その後の核成長において、不均一さをもたらしているものと考えられる。また、本研究では、混合がより均一になるようハステロイ製攪拌球の導入を行った。導入後、使用する表面修飾剤の量を 3 分の 1 にしても、同様の表面修飾率 (~4 /nm<sup>2</sup>) を達成した。しかしながら、得られた CeO<sub>2</sub> ナノ粒子のサイズ分布は 6 nm ± 10% (SD) のままであった。

### (2) 「超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥法を用いた新規ナノ粒子多層薄膜作製法の確立」

本研究では、超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥法を用いて、ナノ粒子分散溶媒の蒸発させることでナノ粒子多層薄膜を作製した。しかしながら、CO<sub>2</sub> の圧力、温度を変えることでは、超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥中での乾燥速度や構造物への浸透の制御およびシクロヘキサン等、ハイブリットナノ粒子に親和性が高い溶媒を添加しても均一な乾燥を行うことが難しいことが分かった。理由として、乾燥速度が速くナノ粒子の配列が起こる前に溶媒が蒸発してしまうことが挙げられる。

(3) 「溶媒添加超臨界CO<sub>2</sub>アニール法を用いたナノ粒子単層薄膜の“単結晶化”」

溶媒添加超臨界CO<sub>2</sub>アニール法を用いて単結晶ナノ粒子単層薄膜作製を試みたが、超臨界CO<sub>2</sub>によるアニールは効果的ではないことが分かった。

このため、「高配向・均一ナノ粒子薄膜上の固相エピタキシャル成長」の研究課題の達成のために、超臨界CO<sub>2</sub>を用いないで高配向なナノ粒子単層薄膜を作製することにした。ナノ粒子薄膜を溶媒蒸発によって作製する際、新たな治具を設計し、基板を下向きにすることで、(図1) ランダムなナノ粒子の堆積を抑えることに成功し、大面積で、高配向・均一なナノ粒子単層膜作製につながった。(図2) 「高配向・均一ナノ粒子薄膜上の固相エピタキシャル成長」の研究課題に使用するための基板とする。

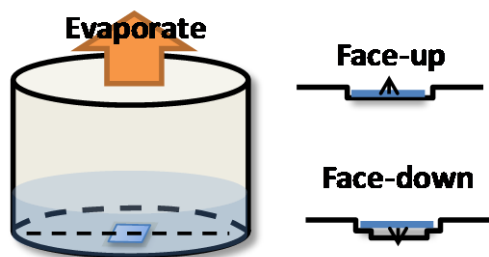


図1 蒸発法を用いた高配向ナノ粒子単層薄膜の堆積

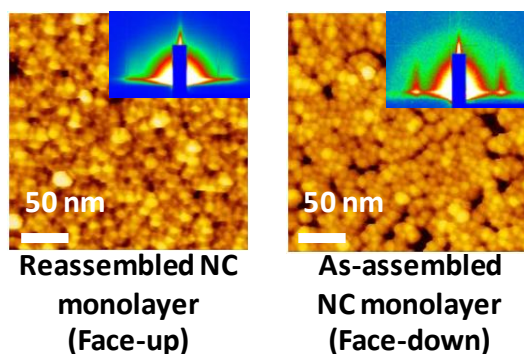


図2 (a) Face-up および(b)Face-down で得られたナノ粒子単層薄膜の AFM 像、GISAXS 像

(4) 「高配向・均一ナノ粒子薄膜上の固相エピタキシャル成長」

基板の上に単層吸着させた CeO<sub>2</sub> ナノ粒子上

に、一対一で TiO<sub>2</sub> がエピタキシャル成長していることが、STEM による評価で確認できた。

(図3) XRD による評価で成長した TiO<sub>2</sub> はアナターゼ型であることが分かった。成膜レートは 0.026 nm/s となり、シリコン基板の上に堆積させた場合 (0.025 nm/s) とほぼ同じ成膜レートが得られた。高分解能 STEM 評価から、CeO<sub>2</sub> (002) 面上にアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> (004) 面の方向に TiO<sub>2</sub> が成長しており、急峻なナノスケールヘテロ界面が得られていた。

エピタキシャル成長が確認でき、成長薄膜の粒界が下地の CeO<sub>2</sub> ナノ粒子と完全に相関することから、成長後、作製した TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> タンデムナノ粒子を基板から取り出せるか検討した。その結果、フッ化水素酸水溶液につけることで、タンデムナノ粒子を取り出すことには成功したが、単層であるため、基板 1 cm<sup>2</sup> あたり、約 10 マイクログラムしか回収できず、タンデムナノ粒子を直接 TEM で確認することはできなかった。今後、TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> ナノ界面の物性を評価していく。

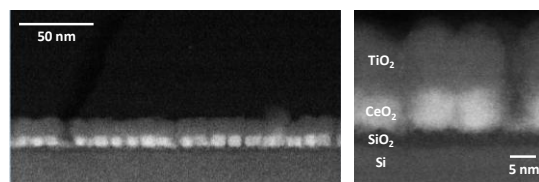


図3 TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> タンデムナノ粒子

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) D. Hojo, T. Togashi, and T. Adschiri, Self-Assembly and Reassembly Phenomena of Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystals in Highly Ordered Nanocrystalline Multi/Monolayer, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 2013, 110113-1-8, 10.7567/JJAP.52.110113. 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

- (1) Daisuke Hojo, Self-Assembly of Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystals in Highly Ordered Nanocrystalline Monolayer, E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014/5/29, Lille, France.
- (2) Daisuke Hojo, Rearrangement of

Organic-inorganic hybrid Cerium Oxide Nanocrystals during Tetrahydrofuran Annealing, ISHA2013, 2013/1/15, Austin, USA.

- (3) Daisuke Hojo, Arrangement and rearrangement of Cerium Oxide Nanocrystals on the surface to fabricate highly ordered Nanocrystalline films, ICEAN 2012, 2012/10/22, Brisbane Australia.
- (4) 北條大介、固相エピタキシャル法を利用した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子上へのアナターゼ TiO<sub>2</sub> の選択的結晶成長、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012/03/16、早稲田大学
- (5) D. Hojo, Fabrication of Nanocrystalline Films ~How do we utilize Nanocrystals?, BIT's 1<sup>st</sup> Annual World Congress of Nano-S&T, 2011/10/26, Dalian, China.
- (6) D. Hojo, Fabrication of highly-ordered Nanocrystalline films through rearrangement during Solvent Annealing, The 7<sup>th</sup> International Conference on Supercritical Fluids, 2011/08/28, Beijing, China.

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 北條大介、高見誠一、青木宣明、阿尻雅文、NTS、高分子ナノテクノロジーハンドブック、2014、1031 (540-546)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：ダイヤモンド基板及びその製造方法  
発明者：徳田規夫、猪熊孝夫、森本隆介、北條大介  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：2013-263859  
出願年月日：2013 年 12 月 20 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北條 大介 (HOJO Daisuke)  
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教  
研究者番号：30511919