

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02446

研究課題名（和文）次世代コンデンサ用誘電体ナノキューブ単層膜の高効率開発

研究課題名（英文）Effective development of dielectric nanocube monolayer films for next-generation capacitors

研究代表者

三村 憲一（Mimura, Ken-ichi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20709555

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：高い誘電特性が期待されるチタン酸バリウムナノキューブ単層膜の特性の解明とともに界面構造の設計において、計算科学を用いてアシストすることにより非連続な誘電特性を発現する新規デバイスの開発を行った。チタン酸バリウムナノキューブの界面形成により、強誘電性とともにひずみ勾配に比例して電気分極が発生するフレクソエレクトリック効果を有する可能性が計算により示された。また、グラフェンを電極に用いることにより、ナノキューブ単層膜の絶縁性を高めることができ、超小型高誘電率な次世代キャパシタの可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウェアラブルデバイスの次世代として、埋め込み型デバイス（インプラントデバイス）の開発が期待されており、それらを構成する素子の小型・大容量化・高信頼性が強く求められている。本研究成果は、計算科学を用いた強誘電体材料であるチタン酸バリウムナノキューブ単層膜の誘電特性の解明とともに、膜厚15 nmのナノキューブ単層膜において高誘電率を実現する次世代超薄膜コンデンサ用のナノ材料開発の設計指針が示され、今後のデバイスの回路設計に必要なコンデンサの超小型かつ大容量化の可能性が広がった。

研究成果の概要（英文）：We have developed novel nanomaterials for devices that exhibit discontinuous dielectric properties by using computational science to assist in the design of interface structures as well as the elucidation of the properties of barium titanate nanocube monolayers, which are expected to have high dielectric properties. Computational studies have shown that the interface formation of barium titanate nanocubes may have a flexoelectric effect, in which electric polarization occurs in proportion to the strain gradient, as well as ferroelectricity. The use of graphene as an electrode enhances the insulating property of the monolayer film of nanocubes. These results show the possibility of next-generation ultra-compact high-dielectric-constant capacitors.

研究分野：無機材料化学

キーワード：チタン酸バリウム ナノ材料 高誘電率材料 自己集積 薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、ウェアラブルデバイスの次世代として、スマートコンタクトレンズ、デジタルメディスン、ナノロボットなどの埋め込み型デバイス(インプラントデバイス)の開発が期待されており、構成する素子の小型・大容量化・高信頼性が強く求められている。デバイスの回路設計に欠かせないコンデンサにおいて、 $0.25\text{ mm} \times 0.125\text{ mm} \times 0.125\text{ mm}$ の非常に微細なサイズが実用化され始めており、誘電層の膜厚は 500 nm 以下の薄層化が進んでいる。次世代デバイスに求められるコンデンサの静電容量は、例えば、埋め込み型光刺激性デバイス(T. Tokuda et al., AIP Advances., 8, 045018 (2018))において、 $1.0\text{ }\mu\text{F}$ の電源用コンデンサで動作することが報告されている。チタン酸バリウムに代表される強誘電体材料は、自発分極の変化率が著しく大きいことを利用して高い比誘電率を得ることができ、MLCCの材料として用いられている。しかしながら、それらのナノ粒子においては、結晶性の低下等に伴う強誘電性の消滅が生じるため、比誘電率が激減してしまう問題がある。その臨界粒径は約 20 nm と言われており、セラミックコンデンサの超小型化に向けた深刻なボトルネックとなっている(T. Hoshina, J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 156-161 (2013).)。また、薄膜作製技術には、高品質なエピタキシャル単結晶薄膜などもあるが、単結晶基板に成長が限定されることや、基板との格子定数のミスマッチにより低誘電率層が形成されるため、 100 nm 以下の膜厚におけるチタン酸バリウム薄膜において、未だ十分な比誘電率が得られていない(K. Yoshiizumi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 54, 035501, (2015).)。それに対し、当グループが開発した正六面体形状をした誘電体チタン酸バリウムナノ結晶(チタン酸バリウムナノキューブ)は、粒子の結晶性が極めて高く、それらを集積化することにより 4000 を超える極めて高い比誘電率を発現させることを可能とした(F. Dang et al., Nanoscale 4, 1344, (2012), K. Mimura, K. Kato, Appl. Phys. Express, 7, 061501 (2014).)。その高誘電率の起源は、チタン酸バリウムナノキューブの高い結晶性と集積体内部に存在する歪みに起因することを計算科学的手法およびチップ増強ラマン測定などにより示した(H. Itasaka et al., Appl. Phys. Lett., 112, 212901 (2018), K. Yasui et al., Jpn. J. Appl. Phys., 57, 031501, (2018).)。このチタン酸バリウムナノキューブをサブミリメートルサイズに規則配列した膜厚 15 nm 単層膜の作製も可能としており、現状のコンデンサのサイズへの集積化が可能である(H. Itasaka et al., Nanomaterials, 8, 739 (2018).)。このナノキューブ技術はこれまでのナノ材料とは大きく異なり、コンデンサの非連続な小型化および大容量化が可能であると期待されるが、単層膜の誘電特性が明らかになっていないことや、単層膜の特性・信頼性向上のためのナノキューブ間の界面デザインが課題である。

2. 研究の目的

本提案では、チタン酸バリウムナノキューブ膜の特性の解明とともに界面構造の設計において、計算科学を用いてアシストすることにより非連続な誘電特性を発現する新規デバイスの開発を行う。特に、比誘電率や絶縁性を向上させるため、キューブ間界面デザインを理論計算と実験との両面から検討を行う高効率な開発を行い、膜厚 15 nm における超薄膜コンデンサの比誘電率 1000 以上を目指す。この比誘電率が得られれば、 $0.6\text{ mm} \times 0.3\text{ mm} \times 15\text{ nm}$ の体積において、静電容量値は $0.1\text{ }\mu\text{F}$ を達成でき、太陽電池や振動発電デバイスなどのエナジーハーベスタと組み合わせることにより、 1 msec .で約 1 mW の電力を使用することができるため、次世代無線通信などが可能になると考えられる。これらの目標に対し、グラフェンによる電極構造を用いることにより、誘電特性を検討し、小型・大容量化の指針を得る。本提案期間中に上述した実験を効率的に進めるべく、集積体の界面構造における歪みの導入効果などについて、理論計算を用いて予測し、デバイスデザインの検討を大幅に加速させ、超小型用途向けコンデンサとしての新たなデバイス設計指針を示すことを目的とした。

3. 研究の方法

チタン酸バリウムナノキューブを誘電層とするコンデンサ構造の電気的物性について、歪みを用いて数値シミュレーションの理論計算式を構築する。また、数値シミュレーションを用いたチタン酸バリウムナノキューブ膜の誘電特性予測から、より高い誘電特性を実現できる構造を提案することを検討した。また、グラフェンを用いた新たなコンデンサ作製プロセスの開発および非連続な特性発現を検証した。図1に示すようなグラフェン/金属複合上部電極を有するコンデンサ構造を提案する。実際には、自己組織集積法によって得られるナノキューブ単層膜には数 nm サイズの間隙が多数存在する。そのため、金属蒸着による上部電極作製プロセスでは、間隙に金属が入り込みリークパスを形成してしまうことが、誘電特性評価において課題となっていた。そこでチタン酸バリウムナノキューブ単層膜上にグラフェン電極を転写した後に金属電極を蒸着することにより、グラフェン電極が間隙への金属の侵入によるリークパス形成を防ぎ、間隙を多数含む単層膜でも誘電特性の評価可能となることが期待できる。同時に、ナノキューブのサイズ、形状、分散液濃度の精密制御を行い、キューブ間隙密度制御による絶縁性及び誘電特性の向上も検討する。チタン酸バリウムナノキューブ単層膜の強誘電特性等の電気的特性を評価する。加え

て、焼成によるナノキューブ間の接合界面形成等の微視構造の変化とそれに伴って生じる歪み場を、透過電子顕微鏡や顕微ラマン分光、チップ増強ラマン分光等を用いて評価し、誘電特性に与える影響に関する知見を得る。

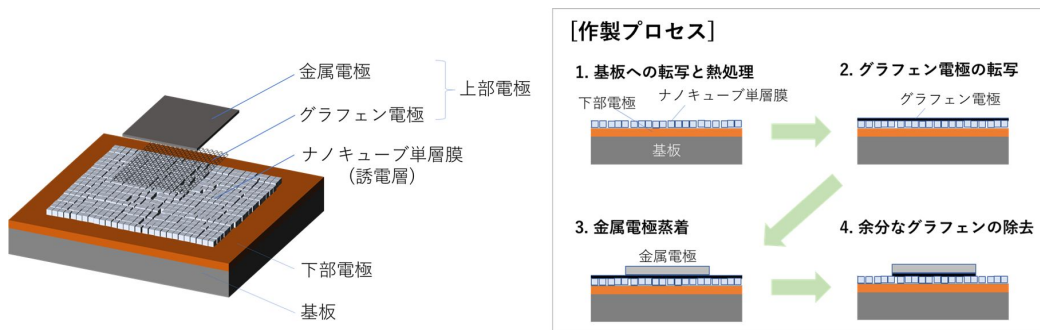


図1 グラフェン/金属複合上部電極を用いたチタン酸バリウムナノキューブ単層膜コンデンサ構造 (左図) とその作製プロセス (右図)

4. 研究成果

(1) 計算科学に基づくチタン酸バリウムナノキューブ集積膜の誘電特性解明

チタン酸バリウムナノキューブ集積膜の特性発現メカニズム解明のため、計算科学による検証を行った結果、界面の歪みから誘起されるフレクソエレクトリック効果と、チタン酸バリウムの強誘電効果が併存することを考慮すると、誘電率の周波数依存性が矛盾なく説明できることを明らかにした(図2)。フレクソエレクトリック効果と強誘電効果が併存する場合に、チタン酸バリウムナノキューブ集積体の誘電率の平滑な温度依存性を理論的に検討した。既往の実験によると (T.Tsurumi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 41, 6929 (2002))、強誘電体の誘電率の温度依存性は、交流電界の強度を増加させると平滑になることが報告されている。一方、以前におこなったフレクソエレクトリック効果による誘電率の計算 (K.Yasui et al., J. Phys.: Condens. Matter 32, 495301 (2020)) によれば、温度依存性はほぼフラットになることを見出しきており、これら2つの結果を考慮することにより、チタン酸バリウムナノキューブ集積体の誘電率の平滑な温度依存性が説明できることが示唆された (K.Yasui, Materials 16, 1612 (2023))。また、誘電体に歪み勾配を導入することで、フレクソエレクトリック効果を利用して誘電材料が作製できることが示唆された。

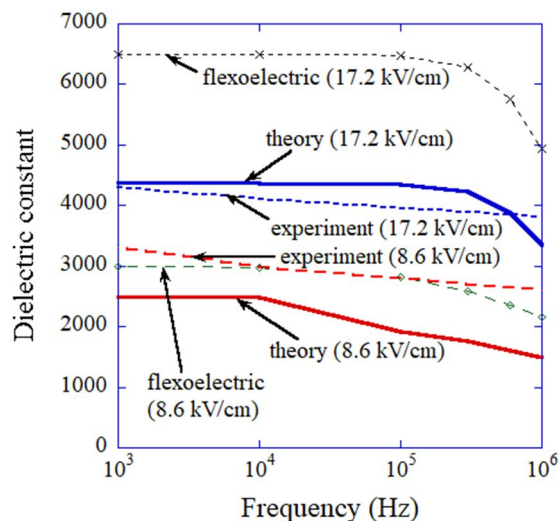


図2 チタン酸バリウムナノキューブ集積体の誘電率の周波数依存性に関する数値シミュレーションの結果

Reprinted with permission from K.Yasui et al., Nanomaterials 12, 188 (2022).

Copyright (2022), MDPI.

(2) チタン酸バリウムナノキューブ集積膜のグラフェン電極によるコンデンサ構造の作製と電気特性評価

キューブ間の隙間によるリークを防ぎ、単層膜の電気特性を評価するため、グラフェン/金属複合上部電極を形成し、特性評価可能な単層膜コンデンサ構造を得た。このコンデンサ構造について、断面の走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察を行ったところ、グラフェンの無い構造では、蒸着した金属電極の微粒子がチタン酸バリウムナノキューブ同士の隙間に存在していたことが確認されたのに対し、グラフェンを挿入した電極では、金属微粒子のナノキューブ層への侵入を抑制できていることが確認された。また、このような単層膜コンデンサ構造を形成するためには、ナノキューブ粒子の粒度分布及び分散液濃度を精密に制御する必要があるため、ナノキューブ分散濃度測定装置を導入し、分散濃度の評価を行った。緻密かつ大面積なナノキューブ単層膜を

得るためには、分散濃度が 10^{15} 個/ml オーダー以下でないと単層膜構造が得られないことを明らかにした。さらに、チタン酸バリウムナノキューブ単層膜における圧電応答を圧電応答顕微鏡 (PFM) により評価したところ、電界印加による分極反転挙動を示し、チタン酸バリウムナノキューブ単層膜の強誘電性を示唆する結果を得た (図 3)。また、プロセス最適化により数ミリ角の領域にグラフェンのみを上部電極としたコンデンサ構造を作製することを可能にし、大幅な大面積化を達成し、超薄膜コンデンサとしての可能性を見出した。

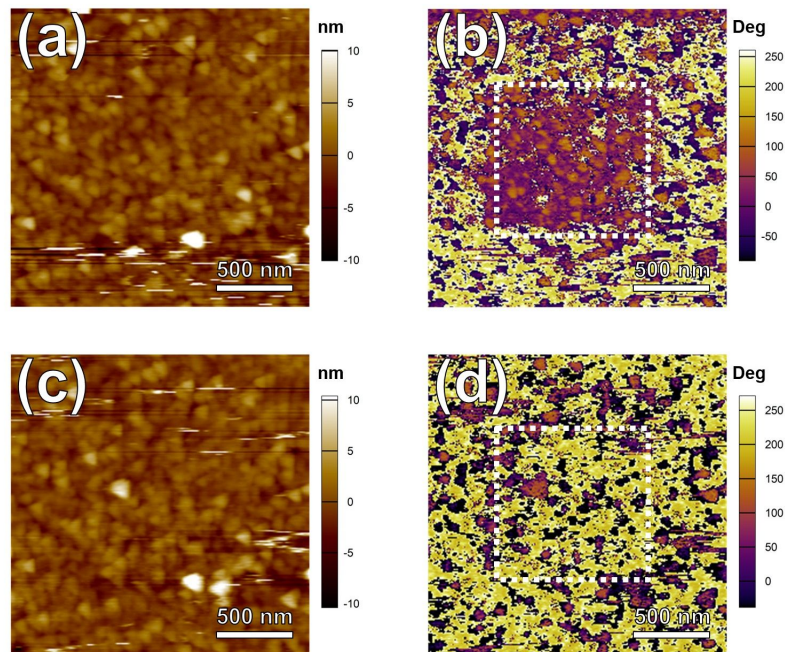


図 3 局所領域への電界印加後のチタン酸バリウムナノキューブ単層膜のトポグラフィー像及び PFM 位相像、+5 V 電界印加後の (a) トポグラフィー像、(b) PFM 位相像、-5 V 電界印加後の (c) トポグラフィー像、(d) PFM 位相像

Reprinted with permission from H. Itasaka et al., Appl. Phys. Exp. 15, 095002 (2022).
(Copyright (2022) IOP Publishing.)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Itasaka Hiroki, Mimura Ken-ichi, Yasui Kyuichi, Hamamoto Koichi, Kato Kazumi	4. 巻 15
2. 論文標題 Ferroelectric properties of BaTiO3 nanocube self-assembled monolayers: an investigation using piezoresponse force microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 095002 ~ 095002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/ac8969	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasui Kyuichi	4. 巻 16
2. 論文標題 Critical Roles of Impurities and Imperfections in Various Phases of Materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1612 ~ 1612
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma16041612	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kyuichi Yasui, Hiroki Itasaka, Ken-ichi Mimura, Kazumi Kato	4. 巻 12
2. 論文標題 Coexistence of Flexo- and Ferro-Electric Effects in an Ordered Assembly of BaTiO3 Nanocubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 nanomaterials	6. 最初と最後の頁 188
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano12020188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 安井久一、板坂浩樹、三村憲一、加藤一実
2. 発表標題 BaTiO3ナノキューブ集積体におけるフレクソエレクトリックと強誘電効果の併存
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 板坂浩樹
2. 発表標題 誘電体ナノキューブ単層膜の自己組織集積と超薄層キャパシタの開発
3. 学会等名 第73回コロナ及び界面化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板坂浩樹、劉崢、三村憲一、濱本孝一、加藤一実
2. 発表標題 グラフェンバリア層を用いたBaTiO ₃ ナノキューブ単層キャパシタ構造の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三村憲一
2. 発表標題 ナノクリスタルを用いた規則配列集積薄膜コーティング技術の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会・セラミックコーティング研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ken-ichi Mimura, Zheng Liu, Hiroki Itasaka, Kazumi Kato
2. 発表標題 Hydrothermal synthesis of BaTiO ₃ -based nanocubes for dielectric applications
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Itasaka, Zheng Liu, Ken-ichi Mimura, Kazumi Kato
2. 発表標題 Metal/graphene electrodes for parallel-plate capacitor structures containing BaTiO3 nanocube ordered assemblies
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 セラミックコンデンサ及びその製造方法	発明者 板坂 浩樹、三村 憲一、劉 崢、加藤 一実	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-115499	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	板坂 浩樹 (Itasaka Hiroki) (30816468)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員 (82626)	
研究分担者	安井 久一 (Yasui Kyuichi) (30277842)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	劉 崢 (Liu Zheng) (80333904)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員 (82626)	
研究分担者	高田 瑶子 (Takada Yoko) (00805640)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------