

同時発表：

筑波研究学園都市記者会（資料配布）

文部科学記者会（資料配布）

科学記者会（資料配布）



## 2次元物質の稠密配列単層膜を1分間で形成する技術を開発

～ナノシートを用いた各種デバイスの工業的製造に道～

配布日時：平成29年6月29日午後2時

解禁日時：平成29年7月1日午前3時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（理事長：橋本和仁）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の佐々木高義拠点長らの研究グループは、酸化物ナノシートやグラフェンなどの2次元物質を、1分程度の短時間で基板上に隙間なく単層で配列する新技術を開発しました。本技術により、煩雑な操作を必要とし製膜にかかる時間が長いなどの従来プロセスの問題点が一扫され、ナノシート<sup>1)</sup>を用いた各種デバイスの工業的製造を前進させると期待されます。

2. グラフェンや酸化物ナノシートなどに代表される2次元物質は、原子～分子レベルの薄さと究極の2次元形状を持ち、それに基づいて様々な優れた機能（高速電子伝導、高誘電性、高い触媒性など）を発現するため、エレクトロニクス、環境、エネルギー技術など広範な分野に技術革新をもたらす期待が高く、世界中で精力的な研究開発が進められています。2次元物質は多くが有限の横サイズ（マイクロメートルレンジ）を持ったシート状物質が溶液中に分散したコロイドとして得られるため、その優れた機能をフルに引き出してデバイス化するためには、これらを様々な基材の表面にちょうどトランプを並べるように秩序正しく配列させることが第一のステップとして求められます。すなわちナノシートを隙間や重なりを生じさせることなく、単層膜として配列させることが重要な要素技術となっています。この単層膜形成が達成されればこれを反復することにより、多層膜や超格子膜<sup>2)</sup>を構築することができ、多彩な機能開発が可能になると期待されます。このような稠密単層膜の形成には、現状では主にラングミュア・プロジェクト（LB）法<sup>3)</sup>が適用されていますが、熟練した操作、複雑な条件設定が必要であることに加えて、製膜に通常1時間程度を要するため、工業的製造を想定する上では現実的ではなく、大きなネックとなっています。そのため簡便かつ短時間で製膜できる工業化可能な技術の開発が強く求められています。

3. 本研究では、酸化物ナノシートやグラフェンの有機溶媒ゾルを基板上に少量滴下し、適切な回転数でスピコート<sup>4)</sup>するという簡便な手順により、約1分間という極めて短時間（LB法の数十分の一）でナノシートを稠密配列できることを見出しました。基板を回転させることによる遠心力とナノシート同士、ナノシートと基板表面の間に働く力のバランスにより、ナノシート間の重なり、隙間の発生が抑えられ、原子レベルで平滑な単層膜が形成できます。さらにこの操作を反復することにより、ナノシートの厚み単位で制御された多層膜のレイヤーバイレイヤー構築が可能であることも確認されました。本技術は様々な組成、構造の2次元物質に適用可能であり、かつ様々な形状、サイズ、材質の基材上に製膜できることが確認できており、普遍性の高い製膜技術といえます。

4. 今回の成果は全く新しいメカニズムで2次元ナノシートの稠密配列を達成したもので、学術的にも高い新規性を有していることに加えて、ナノシートの応用の鍵となる稠密配列単層膜～多層膜の構築を簡便な操作、短時間プロセスで可能とするため、ナノシートを用いた実用デバイスの工業的製造に道を拓く画期的な成果と位置付けられます。

5. この研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究（A）「2次元無機ナノシートのヘテロ累積による新奇機能開拓」の支援を受けて得られたものです。

6. 本研究成果は、現地時間6月30日午後2時（日本時間7月1日午前3時）に米国科学雑誌 Science Advances のオンライン版で発表されます。（DOI: 10.1126/sciadv.1700414）

## 研究の背景

グラフェンやカルコゲン化合物、酸化物など2次元ナノシートが、既存の材料では実現できない素晴らしい機能（高速電子伝導、高誘電性、高い触媒性など）を発揮することが次々と明らかにされ、材料科学分野の新フロンティアとして高い注目が集められています。それらの優れた機能を活かして、エレクトロニクス分野を中心として、革新的デバイスの開発研究が精力的に進められています。このようなデバイス開発においては、ナノシートを各種基材の表面に自在に制御して配置、配列させる技術が必要不可欠であり、その確立が強く求められています。特にデバイス開発に向けて有効とされているのが、ナノシートを基板上で隙間なく配列させて稠密単層膜を形成し、次にこれを単位としてレイヤーバイレイヤーで積み重ね、多層膜や超格子膜を構築するというアプローチです。この技術が実現すればナノシートを積み木細工のようにして自在に人工ナノ構造を構築することが可能となり、高度な機能の設計、制御が可能になると期待されています。

薄膜製造技術には様々なプロセスが開発されていますが、ナノシートの単層稠密配列を可能とする製膜方法は少なく、現状ではLB法が主に用いられています。この方法は有用な技術ではありますが、表面圧力をはじめとして多くの製膜条件を細かく設定する必要がある上に、操作が複雑で熟練を要するという問題があります。さらに標準的な製膜手順では稠密配列の単層膜を製膜するのに1時間程度が必要となり、工業化には程遠い技術と言わざるを得ません。そこで本研究ではこれらの問題を一掃して、高速、効率的でかつ簡便なナノシート製膜新技術の開発を目指しました。

## 研究内容と成果

本研究では多様な組成、構造、機能性を持つ2次元物質（酸化チタンナノシート、酸化ニオブナノシート、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン）を対象にして新規製膜法の開発を行いました。これらのナノシートは厚さが分子レベル（1ナノメートル前後）である一方、横方向にはその数百倍以上の拡がりを有する高い異方性を有しており、水溶液中に分散したコロイド溶液（ゾル）として得られます。この水系ゾルはスピコート法を適用するには粘度が低すぎるため、適切な粘性を持った有機溶媒にナノシートを分散させたサンプルを作製しました。具体的には水系ゾルを遠心分離してナノシートを遠心チューブの底に沈降させ、傾斜法（デカンテーション）<sup>5)</sup>で上澄みを有機溶媒の一つであるDMSO<sup>®</sup>と入れ替えました（図1）。このサンプルをシリコンやガラス基板上（代表的には30mmφの円形）に数十μl滴下し、1000-5000回転分の速度で回転させたところ、1分間前後で完全に乾燥しました（図2）。得られたサンプルを走査型電子顕微鏡により調べた結果（図3）、適切な条件の下で製膜した場合には、基板表面は均一に被覆されており、高倍率像ではナノシート1枚1枚が解像でき、隙間をほとんど作ることなく、堆積している様子が観察されました。原子間力顕微鏡を用いた詳細な観察からも、ナノシートはタイルが並ぶように単層で基板上に堆積していることが分かりました（図4）。そのデータの解析結果からは、単層被覆領域は95%以上で、表面粗さは0.5nm程度と非常に小さな値を持つことが明らかになりました。これはLB法で形成される稠密配列膜に匹敵する値であり、簡便な操作のスピコート法で非常に高品質のナノシート単層膜が形成可能であることを示しています。また稠密配列単層膜の形成は、ナノシートの種類や横サイズ、また基板の材質や形状、大きさにかかわらず達成でき、普遍性の高い方法であることを示しています。

このようなナノシートが稠密配列するメカニズムは図2のように理解できます。まず基板を高速で回転することにより、ナノシートが分散したDMSOゾルが基板表面で薄い液膜に変化します。ナノシート自身は負電荷を帯びているため、基板表面と弱く相互作用しつつ、強い遠心力により基板表面を端部に運ばれます。基板端部では液溜まりができ、それがストッパーの働きをするため、そこからトランプが順番にパッキングするようにして基板端部から中央に向けてナノシートが配列していくと考えられます。

このナノシート単層稠密配列膜はその製膜操作を基本的に反復するだけで、多層化することができます。酸化チタンナノシートや酸化グラフェンのDMSOゾルを用いて、スピコートを10回繰り返したところ、規則正しく多層累積することを裏付けるデータが得られました（図5）。すなわち本技術によりナノシートの厚み単位（1ナノメートル前後）で制御されたナノシート多層膜の形成が可能であることを明らかになりました。



図1 ナノシートが分散したDMSOゾル。i~vは酸化チタンナノシート（サイズ大）、酸化チタンナノシート（サイズ小）、酸化ニオブナノシート、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン

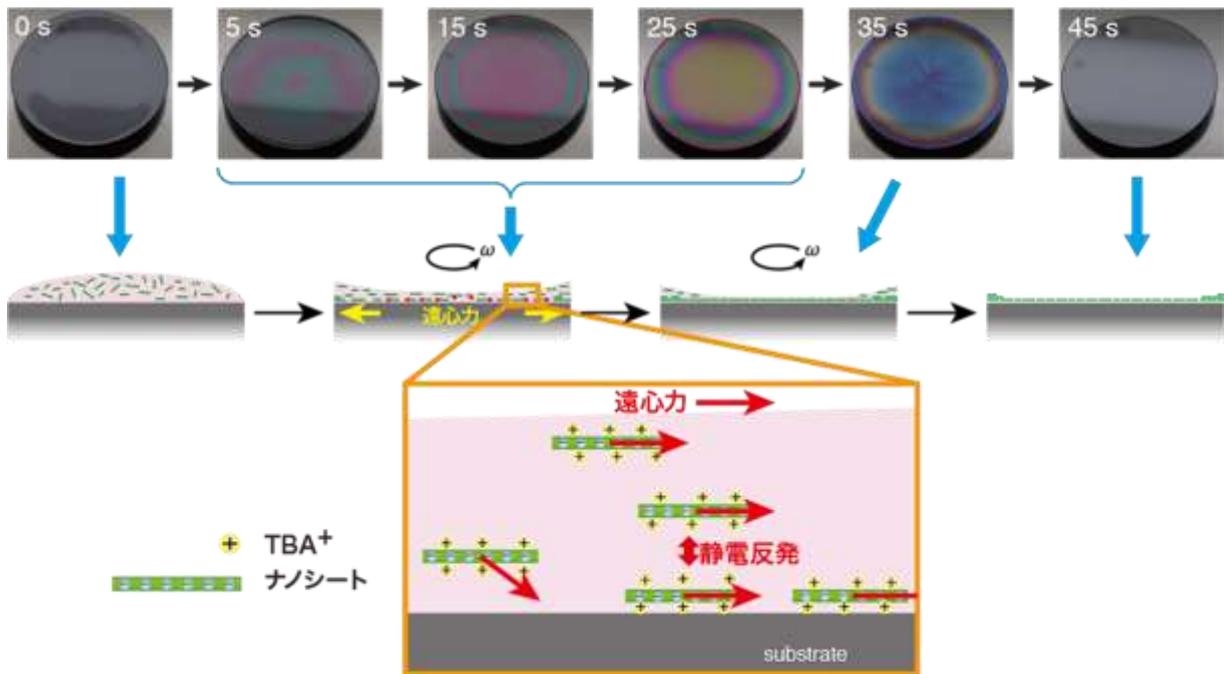


図2 酸化チタンナノシートゾルをシリコン基板上でスピコートした様子。基板上でゾルの薄い層ができ、その厚みが徐々に薄くなることによって、干渉色に変化していき、最終的に乾燥する。下段はナノシートの稠密配列のメカニズムを示す模式図。

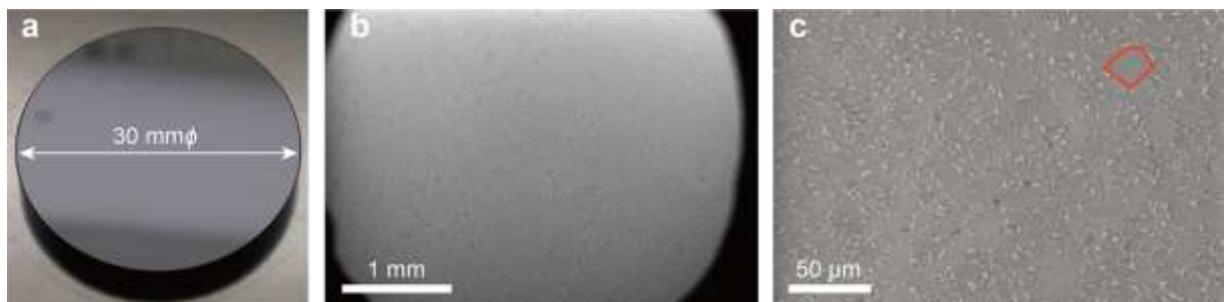


図3 酸化チタンナノシート（横サイズ 大）ゾルをスピコートしたサンプル。基板はシリコン円盤 (a)。b,cは走査型電子顕微鏡画像。c中の赤線は1枚のナノシートを示す。

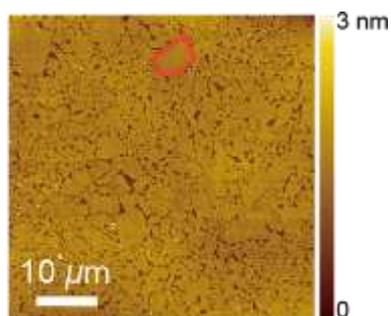


図4 酸化グラフェン膜の原子間力顕微鏡像。赤線は1枚のナノシートを示す。

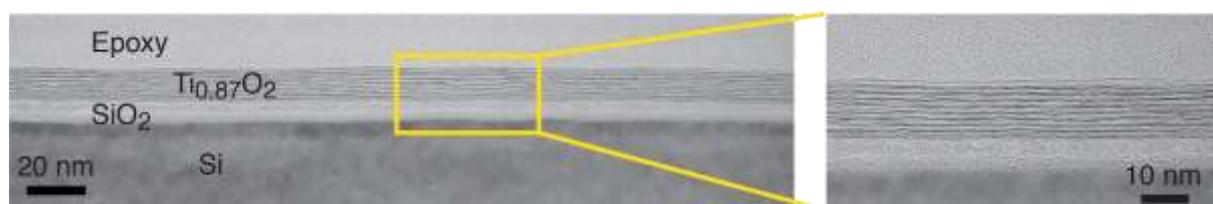


図5 シリコン基板上に酸化チタンナノシートを10層積層したサンプルの断面透過型電子顕微鏡像。右側の高倍率像では積層されたナノシートが1層ずつ明瞭に観察できる。

## 今後の展開

今回開発したスピコート法による2次元ナノシートの稠密配列技術は、従来技術の問題点を解決し、簡便な操作で短時間の製膜を可能するため、ナノシートを用いたデバイス開発（低電圧・高速動作トランジスター、超小型コンデンサーなど）に役立つと期待されます。

## 掲載論文

題目：Neat Monolayer Tiling of Molecularly Thin Two-dimensional Materials in One Minute

著者：Kazuaki Matsuba, Chengxiang Wang, Kazuko Saruwatari, Yusuke Uesasaki, Kosho Akatsuka, Minoru Osada, Yasuo Ebina, Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki

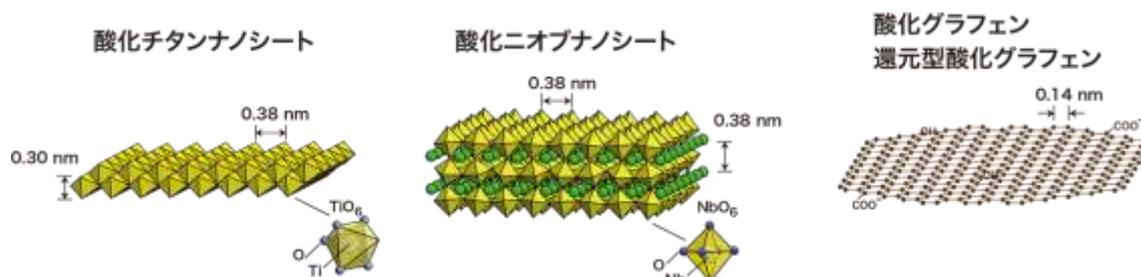
雑誌：Science Advances

掲載日時：2017年6月30日午後2時（現地時間）

DOI: 10.1126/sciadv.1700414

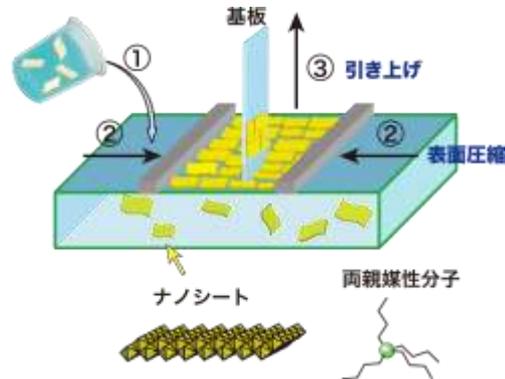
## 用語解説

(1) ナノシート：厚さは分子レベル（～1 nm）、横方向にはその数百倍以上の広がりを持ち、すべて表面原子からできているとも表現されるユニークな物質。その多くは層状化合物を化学的な処理により層1枚にまでバラバラに剥離することにより合成されます。本研究に用いた2次元ナノシートを下図に示します。

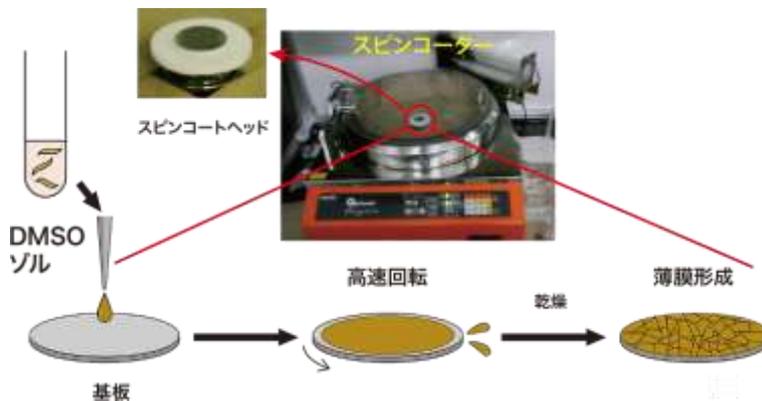


(2) 超格子膜：異種の物質（ナノシート）が、nm レンジで積層した構造を持つ膜。

(3) ラングミュア・プロジェクト法：トラフと呼ばれる浅い水槽にナノシートの水系ゾルを入れ、その表面に両親媒性分子を展開することで、ナノシートと相互作用させて水面に浮遊（吸着）させます。次に、水面に接触させたテフロン性のバー（バリア）を水面の面積を縮める方向に移動させることにより、水面に浮遊するナノシートを集合させて密にパッキングさせます。ここであらかじめトラフ内に沈めておいた基板をゆっくりと引き上げると、水面上のナノシートが基板表面に転写され、目的の稠密配列膜が得られます。



(4) スピンコート法：スピコートヘッドに基板を設置し、その上に液体状のコーティング原料をロードして、高速回転することにより薄層化して乾燥させ、薄膜を形成する技術であり、半導体プロセスなどに広く用いられています。本研究ではこの一般的な製膜法をナノシートの稠密配列技術として活用しました。



(5) 傾斜法（デカンテーション）：沈殿などの固形物を液体と分離するために、沈殿を含む液体を放置して固形物を沈殿させたのち、容器を静かに傾けて上澄みだけを流し去る操作。

(6) DMSO: ジメチルスルホキシド。Dimethyl sulfoxide。適度な粘性と蒸気圧を有するため、本研究でナノシートを分散させる溶媒として選択しました。

## 問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

拠点長 佐々木高義（ささき たかよし）

TEL : 029-860-4313

E-mail : SASAKI.Takayoshi@nims.go.jp

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点  
准主任研究者 馬仁志 (ま るんじ)  
TEL : 029-860-4124  
E-mail : Ma.renzhi@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1  
TEL : 029-859-2026 FAX : 029-859-2017  
E-mail : pressrelease@ml.nims.go.jp