

## 2次元物質を用いた簡便薄膜作製法を開発 溶液1滴、30秒で機能性酸化物のナノコーティングを実現

名古屋大学未来材料・システム研究所の長田<sup>おさだ</sup>実<sup>みのる</sup>教授、施<sup>し</sup>越<sup>えつ</sup>大学院生、物質・材料研究機構の佐々木 高義 フェローらの研究グループは、酸化物ナノシートなどの2次元物質<sup>1)</sup>を、30秒程度の短時間で基板の上に隙間なく単層で配列して、薄膜を作製する新技術を開発しました。

グラフェンや酸化物ナノシート<sup>2)</sup>などに代表される2次元物質（ナノシート）は、高速電子伝導、高誘電性、高い触媒性などの様々な優れた機能を発現し、エレクトロニクス、環境、エネルギー技術など広範な分野での応用が進められています。ナノシートの多くは、水溶液中に分散したコロイドとして得られるため、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、ナノシートを様々な基板表面に秩序正しく配列させ、薄膜を作製することが重要となります。

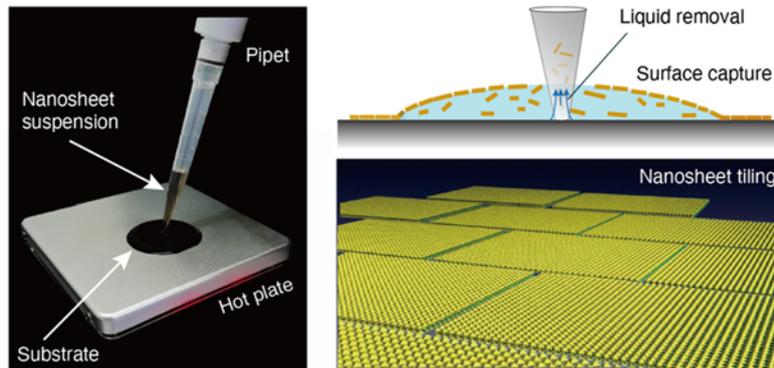
本研究では、マイクロピペットを使って、酸化物ナノシートのコロイド水溶液を基板に1滴滴下した後、それを吸引するという簡便な操作により、約30秒という極めて短時間でナノシートを稠密配列できることを見出しました。さらにこの操作を反復することにより、ナノシートを1層ずつ精密に制御して積み重ね、多層膜や超格子膜を構築できることも確認しました。

今回の成果は、ナノシートの応用の鍵となる薄膜製造を簡便な操作、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製造や機能性酸化物のナノコーティングの重要な技術に発展するものと期待されます。

この研究成果は、2020年10月29日付 米国化学会誌 ACS Nano オンライン版に掲載されました。

## 【ポイント】

- ・ 酸化物ナノシートなどの2次元物質を、30秒程度の短時間で基板上に隙間なく単層で配列して、薄膜を作製する新技术を開発。
- ・ 単層膜作製の操作を反復することで、ナノシートを1層ずつ精密に制御して積み重ね、機能性酸化物の多層膜や超格子膜を構築。
- ・ ナノシートを用いた各種デバイスの工業的製造を前進。



## 【研究背景と内容】

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（ナノシート）は、原子レベルの薄さと2次元ナノ構造に起因した様々な優れた機能（高速電子伝導、高誘電性、高い触媒性など）を発現し、エレクトロニクス、環境、エネルギー技術など広範な分野での応用が進められています。ナノシートの多くは、水溶液中に分散したコロイドとして得られるため、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、ナノシートを様々な基板表面に秩序正しく配列させ、稠密単層膜をつくることが重要となります。この稠密単層膜を形成できれば、これを反復することにより、多層膜や超格子膜を構築することができ、多彩な機能開発が可能となります。従来、ナノシートの薄膜作製には、ラングミュア・ブロッジェット（LB）法<sup>3)</sup>が適用されていますが、複雑な操作や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、これらがナノシート膜の工業的製造の大きなネックとなっています。そのため工業化展開可能な、簡便かつ短時間で製膜できる新プロセスの開発が強く求められています。

本研究では、多様な組成、構造、機能性を持つ酸化物ナノシート（酸化チタンナノシート、酸化ニオブナノシート、酸化ルテニウムナノシート、酸化タングステンナノシート、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（1ナノメートル前後）であるのに対し、横方向にはその千倍以上の拡がりを有する高い2次元異方性を有しており、水溶液中に分散したコロイド溶液として得られます。このコロイド溶液を純水で100倍に希釈し、エタノールを少量加え、コーティング溶液を作製しました（図1）。まず、基板を100℃に加熱したホットプレート上に設置します。次いで、マイクロピペットを使って、コロイド水溶液を基板に1滴滴下した後、それを吸引するという操作により、30秒程度で完全に乾燥した表面が得られ、製膜が完了します（図2）。

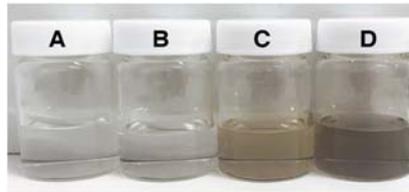


図 1. 酸化物ナノシートのコロイド水溶液  
 (A) 酸化チタンナノシート、(B) 酸化ニオブナノシート、  
 (C) 酸化ルテニウムナノシート、(D) 酸化グラフェン

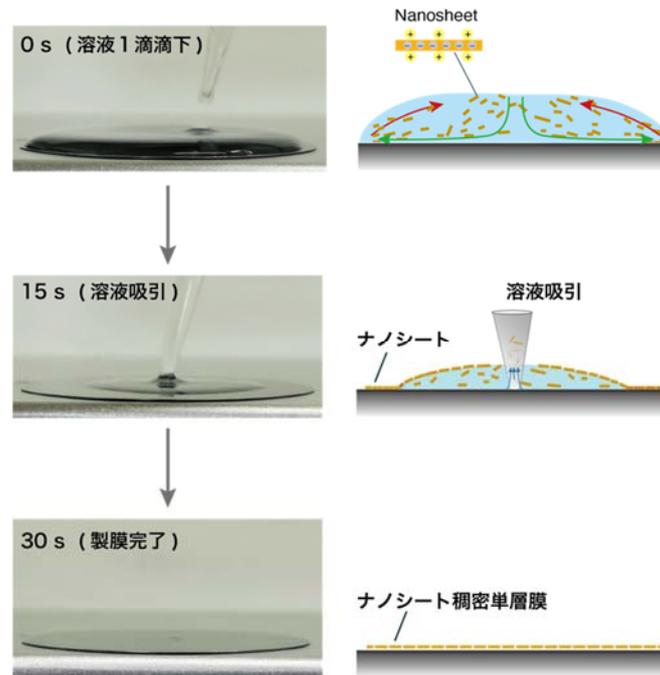


図 2. 酸化物ナノシートの製膜プロセス

得られたサンプルを原子間力顕微鏡 (AFM) により観察したところ、ナノシート同士が隙間なく稠密に配列したナノシート単層膜であることを確認しました。被覆率を算出したところ 93~97%であり、ナノシートが稠密に配列していることが明らかになりました (図 3)。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 (右側のイメージ図) のように理解できます。コロイド溶液は加熱により対流が起こります。この時、ナノシートは電荷を帯びているため、基板表面と弱く相互作用しつつ、対流により基板端部に運ばれます。基板端部ではコロイド溶液の蒸発スピードが速いため、端部でナノシートが固定されます。このナノシートがストッパーの役目をして、そこから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。本手法は、様々な組成、構造のナノシートに適用可能であり、かつ様々な形状、サイズ、材質の基材上に製膜できることも確認できており、汎用性の高い製膜技術といえます。

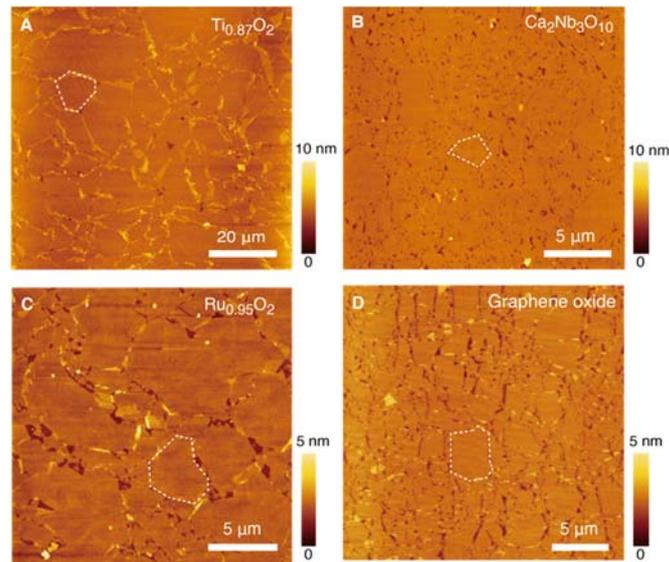


図3. 酸化物ナノシート単層膜のAFM像  
 (A) 酸化チタンナノシート、(B) 酸化ニオブナノシート、  
 (C) 酸化ルテニウムナノシート、(D) 酸化グラフェン

このナノシート稠密配列単層膜は、その製膜操作を基本的に反復するだけで、単層膜を1層ずつ精密に制御して積み重ね、多層膜や超格子膜を構築することができます。一例として、酸化チタンナノシートを用いて、単層膜製膜を10回繰り返して、多層膜を作製しました。多層膜の断面を高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)により観察したところ、基板上にナノシートが原子レベルで平行に累積した積層構造が確認されており、単層ナノシートの緻密性、平滑性を維持してレイヤーバイレイヤーで積層した高品位多層膜が実現していることを確認しました(図4)。さらに、単層膜、多層膜製膜をガラス、フレキシブル基板で行い、絶縁膜、磁性膜、伝導膜、容量膜、半導体膜、フォトクロミック膜など、多彩な機能性酸化物の薄膜作製やナノコーティングが可能となることを確認しています(図5)。

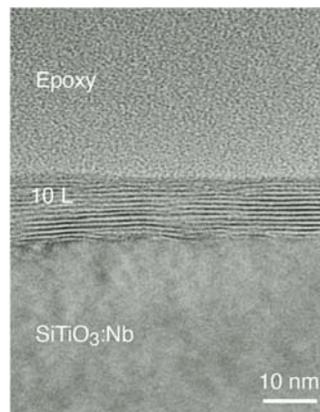


図4. 酸化チタンナノシート多層膜の断面HRTEM像



図5. 酸化物ナノシートの機能性薄膜への応用例

### 【成果の意義】

今回開発した手法は、ナノシート単層膜からなる薄膜を、簡便、短時間、少量の溶液で、大面積でかつ高品質に製造できるため、薄膜製造にかかるコストを大幅に削減でき、工業的な薄膜作製法、ナノコーティング法として有効です。また、本手法によって得られた薄膜は、酸化物ナノシートの有する優れた電子・イオン伝導性、半導体性、絶縁性、高誘電性、強誘電性、強磁性、蛍光特性、光触媒性等の特性を具備した薄膜の提供が可能となり、各種機能材料、デバイスの重要部材としての応用が期待されます。

### 【用語説明】

1) 2次元物質：原子1層、数層からなる物質。代表する物質としては、グラフェン、六方晶系BN、遷移金属カルコゲナイト (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> など)、酸化物ナノシート、水酸化物ナノシートなどがある。

2) 酸化物ナノシート：層状酸化物をソフト化学的な処理により結晶構造の基本最小単位である層1枚にまで剥離することにより得られるナノ物質。

3) ラングミュア・プロジェクト (LB) 法：ナノシート分散液をトラフ（浅い水槽）に展開後、気液界面に拡がったナノシートをバリアーで圧縮後、固体基板に転写することでナノシートがタイルのように基板表面に隙間なく被覆した単層膜を得ることができる。

### 【論文情報】

雑誌名：ACS Nano

論文タイトル：Single Droplet Assembly for 2D Nanosheet Tiling

著者：施 越（本学大学院生）、長田 実\*（責任著者、本学教授）、

海老名 保男（物質・材料研究機構）、佐々木 高義（物質・材料研究機構）

DOI：10.1021/acsnano.0c05434