

無機 2 次元ナノシートが拓く原子層技術

長 田 実*

1. はじめに

近年のナノテクノロジーの進歩は、物質創製に新たな流れを持ち込み、サイズ、形態、次元を制御したナノ物質が研究の表舞台に登場した。中でも、原子数個の厚みを有する 2 次元物質(ナノシート)は重要なターゲットであり、層状化合物の剥離ナノシート化が新物質創製の新しいアプローチと位置付けられ、現在、精力的な研究が世界中で行われている⁽¹⁾。本分野発展の一つの原動力となったのが、炭素の単原子シート「グラフェン」の開発にある。その後、有機、無機、金属に至る広範な物質系において、ナノシートの創成、機能開発が報告され、2 次元物質については今や材料科学の一大分野へと発展している⁽²⁾。

本稿で紹介する無機ナノシートは究極の 2 次元性と共に、グラフェンにはない組成、構造、機能の多様性を具備しており、グラフェンでは実現できない機能発現を目指す「ポストグラフェン研究」の新しい舞台として注目されている。無機ナノシートの歴史は古く、2004年のグラフェンの報告から遡ること 8 年、1996年に端を発する。NIMS の佐々木らは 4 級アンモニウムイオンの作用により層状チタン酸化物の単層剥離に成功し、得られた 2 次元酸化物結晶をナノシートと名付けて報告した⁽³⁾。その後、この化学的剥離手法は、イオン交換性を有する様々な層状化合物に適用され、酸化チタン、ペロブスカイトなど多くの機能性ナノシートが開発されている⁽⁴⁾。ナノシートは、層状化合物を構成する最小基本単位である層 1 枚に相当し、厚みは 0.5~3 nm と分子レベルであるに対して、横サイズは μm オーダーの広がりを持った異方性の高い 2 次元単結晶である。このような構造的特徴により、ナノシートでは、高い電子・イオン移動度、柔軟性、透明性、高耐熱など、従来のバルク材料・薄膜とは異なる機能の発現し、エレクトロニクス、環境・エネルギーなど多様な産業分野の未来を先導するシーズ技術として多く

の注目を集めている。本稿では、筆者らの研究例を中心に、無機ナノシートの研究動向、応用、将来展望について紹介したい。

2. ナノシートの合成

無機ナノシートの多くは、層状化合物の単層剥離により合成されており、酸化物、水酸化物、窒化ホウ素、遷移金属カルコゲナイド、炭化チタン系、遷移金属カーバイドなどの報告がある⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。剥離手法としては、機械的剥離手法、化学的剥離手法の 2 種類に大別される。機械的剥離手法は、スコッチテープ等の粘着テープで層剥離を繰り返す簡便な手法であり、グラフェンの単層剥離の報告以降、様々な層状化合物の剥離ナノシート化に利用されている。特に、層間がファンデル・ワールズ的に弱く結合した層状結晶の剥離には好適であり、雲母、六方晶系窒化ホウ素(h-BN)、遷移金属カルコゲナイト(MoS_2 , WS_2 等)、黒リン、 MoO_3 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ などに適用されている。しかしながら、この手法で得られるナノシートの横サイズは数百 nm~1 μm 程度と小さく、また大量合成や実用化に不適であるため、物性研究、微細デバイス作製など基礎研究に留まっている。

他方、化学的剥離手法は、高品位の単層ナノシートをコロイド分散液として大量合成できるため、多くの無機ナノシートの合成に適用されている(図 1)。酸化物などのイオン交換性化合物では、4 級アンモニウムイオンなどの嵩高いゲスト(サイズ: 1.2 nm 程度)のインターカレーション反応を利用した剥離ナノシート化が可能である。これまでに酸化チタン、酸化マンガン、ペロブスカイト、酸化ルテニウム、水酸化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ (M: 遷移金属)などの剥離ナノシート化が報告され、導電性、半導体性、誘電性、磁性など、多彩な機能性ナノシートが得られている(図 2)⁽⁴⁾。こうしたナノシートの多くは、出発層状化合物の組成、構造により機能も限定されていたが、最近では第一原理計算を採用した機能設計によ

* 国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学未来材料・システム研究所; 教授(〒454-8601 名古屋市千種区不老町) Atomic Layer Technology Based on 2D Inorganic Nanosheets; Minoru Osada*(Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya)
Keywords: two-dimensional materials, oxide nanosheets, thin-film technology
2021年6月8日受理[doi:10.2320/materia.60.628]

り新物質を開発するテーラメード合成が進展している。例えば、酸化チタン、ペロブスカイトでは、出発層状化合物の組成、構造の精密制御により、磁気特性、誘電特性、絶縁特性（バンドギャップ）の自在な制御が可能となることが示されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

上記の剥離手法に加え、近年、ボトムアップ合成法の進展が目覚ましい⁽⁹⁾。従来の剥離手法は、層状化合物の利用が前提にあり、多彩な機能を有し、応用上重要である非層状構造の合成には適用できず、得られる材料、機能のライブラリーは限定されていた。これに対して、ボトムアップ法では、組成、構造の自在な設計が可能であり、非層状の酸化物や金属ナノシートの合成も可能となる。これまでに報告されている合成法としては、化学気相成長法、気液界面合成法、界面活性剤やグラファイトの層間をテンプレートとする方法、オストワルト熟成によりナノ粒子の異方的成長を促進する方法、パルスレーザー蒸着により作製したエピタキシャル膜を転写する方法などがある⁽¹⁰⁾。図3に我々の研究例を示す。気相成長法、気液界面合成法の利用により、結晶の対称性、晶癖に由来した形状を付与することができ、サイズ、形状を精密に制御した ZnO, CeO₂, MoS₂, Pt などの合成に成功している⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。こうしたボトムアップ合成については、報告例も限られており、様々な物質系への適用による今後の研究展開が期待される。

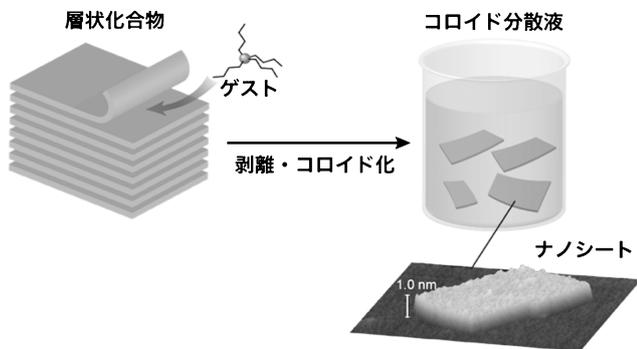


図1 (上)層状化合物の剥離ナノシート化。(下)酸化チタンナノシートの原子間力顕微鏡像。

以上の無機ナノシートは、主に結晶性材料が中心であったが、ここ数年、アモルファスナノシートが注目を集めている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。これまでに、窒化ホウ素、シリカ、遷移金属カルコゲナイドなど、様々なアモルファスナノシートが合成されている。これらのアモルファスナノシートは、多くの欠陥を内包した2次元原子配列をとり、その原子層単層あるいは原子層がランダムにスタックしたユニークな層状構造を有する。こうした構造的特徴により、アモルファスナノシートは複雑な電子状態をとるが、その一方で、非結晶構造、大面積の均一性などの特徴により、優れたキャリア輸送特性を示すことが報告されている。さらに、アモルファスナノシートは、特異な2次元構造とアモルファス構造の融合により、結晶性ナノシートとは異なる特異な電気特性、機械特性を示し、電子材料、光学材料、エネルギー貯蔵、電極触媒など、様々な分野への応用が期待されている。

3. ナノシートの臨界物性の開拓

無機ナノシートの示す多彩な物性は、ポストグラフェンあるいは新しい電子材料として興味深いものであり、ナノシート単体、複合体として多岐に渡る応用が検討されている。ナノシートでは、3次元から孤立2次元となることで同じ組成でありながら電気特性も変貌を遂げる。例えば、元々の層状化合物が金属的であっても、剥離ナノシートでは電界が容易に透過し、電子密度の変調が可能になるなど、従来の電気的特性の概念が変わる。こうした2次元物性における1つの興味は、2次元極限といえるナノシートで超伝導特性、強誘電特性などの特異物性が実現できるかという点にある。

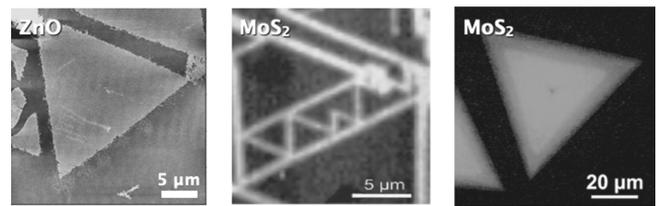


図3 ボトムアップ法によるナノシートの合成例(ZnO, MoS₂)。

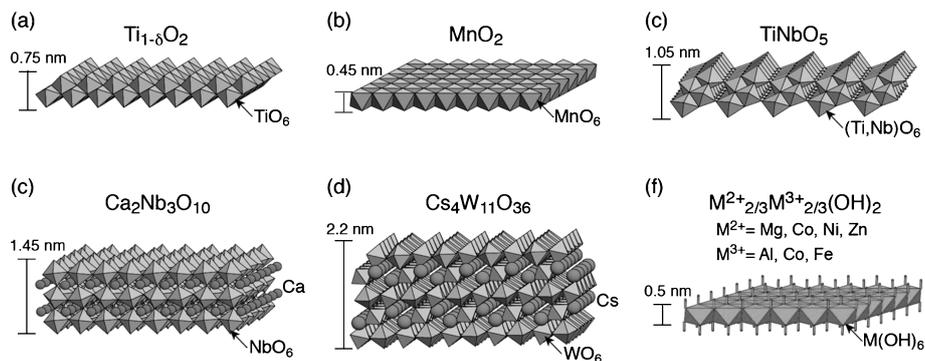


図2 代表的な無機ナノシートの結晶構造。(a) $Ti_{1-\delta}O_2$, (b) MnO_2 , (c) $TiNbO_5$, (d) $Ca_2Nb_3O_{10}$, (e) $Cs_4W_{11}O_{36}$, (f) $M^{2+}_{2/3}M^{3+}_{2/3}(OH)_2$ ($M^{2+} = Mg, Co, Ni, Zn$; $M^{3+} = Al, Co, Fe$)。

超伝導特性に関しては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ のナノシート合成と特性評価がなされており、クリーンな表面・界面を実現することにより、4格子でも超伝導特性が維持されることが報告されている⁽¹⁵⁾。他方、強誘電特性については、酸化物も含め2次元系のトピックスとなっている。強誘電体の多くは、薄膜化に伴い誘電特性が著しく低下する「サイズ効果」を示すことが広く知られており、ナノシートは薄膜化限界、臨界物性を検証するモデルケースとなる。筆者らは、ペロブスカイト1格子単位(～0.4 nm)で厚みを精密に制御したナノシートを合成し、膜厚1.5～3 nmでの強誘電物性の検証を行ったところ、従来の材料で臨界膜厚とされる～2 nmでも強誘電特性が維持されることを確認している(図4)⁽¹⁶⁾。

また、超伝導特性の新しい舞台として、ナノシートのモアレ超格子が注目されている(図5)⁽¹⁷⁾。例えば、ねじれ2層グラフェンでは、原子構造の非整合性(長周期のモアレ模様)と電子状態変調が発現し、特に、魔法角と呼ばれる角度でグラフェンを重ねた場合、バンド分散が消滅し、それに起因し

て超伝導が発現することが報告されている。2018年MITのJ-H. Pablo教授グループによる超伝導の発見以降、こうした「モアレ超格子」は、電子相制御、新材料開発の新しい手法として注目され、2次元物質の一大トピックスとして展開している⁽¹⁸⁾。以降、世界中の多くのグループが、検証実験とともに他物質系への拡張実験に取り組み、超伝導だけでなく、モアレ系における励起子・ソリトンの制御、高次トポロジカル絶縁体状態、強誘電特性など、多くの電子相制御を実現している。また、遷移金属カルコゲナイドをベースとしたモアレ超格子では、偏光・磁気秩序を電流制御、磁気相-超伝導相の転移、励起子物性の電場制御など、バレー自由度に起因した特異な物性を示すことも報告されている。以上のように、モアレ超格子は、超伝導、量子スピン液体など、凝縮系物理学、量子デバイスの新しいプラットフォームとして、今後の発展が期待されている。

4. ナノシートの精密集積による機能材料の創製

ナノシート単体は特異機能を示す新材料として興味深いところであるが、ナノシートを構築単位として自在に集積化・複合化し、2次元～3次元へとナノ構造体のボトムアップ集積が可能となれば、現行の材料技術では到達困難な微小デバイスの開発や高次機能の設計・発現の道が開かれる⁽¹⁹⁾。その延長線上には革新的な実用材料、デバイスの実現につながる可能性を秘めている。こうした目的のために、異種ナノシートのレイヤーバイレイヤー集積が注目されており、レゴブロックのようにナノシートを精密に積み上げていくことにより、新しい材料の構築と機能開発が検討されている。

無機ナノシートは、液媒体中に分散したコロイドとして大量合成が可能であり、様々な水溶液プロセスを用いることで多彩なナノ構造体を作り出すことができるというメリットを有する。例えば、ピーカーの中でナノシートを積み木細工のように集積したり、異種物質と複合化することにより、ナノレベルで組成・構造を精密に制御したナノ薄膜やナノ複合体、微粒子、ナノチューブ、ナノカプセルなど多彩な材料を合成できる(図6)⁽⁴⁾⁽²⁰⁾。

これらの中でも応用の観点から重要なのが、ラングミュア・プロジェクト(LB)法⁽²¹⁾、スピコート法⁽²²⁾、ドロップキャスト法⁽²³⁾などの液相プロセスを利用した薄膜作製技術である。これらの集積法では、溶媒、表面圧の最適化により、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の作製が可能であり、この操作を繰り返すことで1 nm単位で膜構造を精密に制御した多層膜、人工超格子を作製することができる。図7はLB法により作製したペロブスカイトナノシート多層膜、超格子の例⁽⁷⁾⁽²⁴⁾である。断面透過型電子顕微鏡像から、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、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、超格子が実現している。こうしたナノシート膜の大きな特徴が、厚み方向に対しては1 nm単位の分子レベ

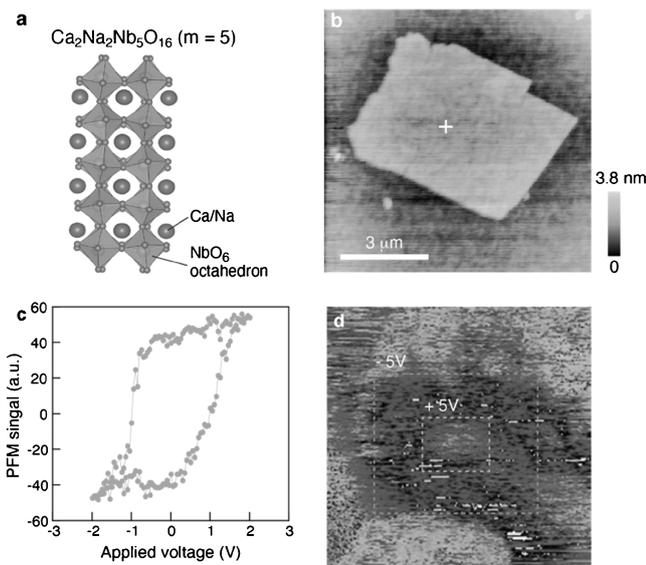


図4 圧電応答顕微鏡によるペロブスカイトナノシート($\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$)の強誘電特性。(a)結晶構造図、(b)形状像、(c)強誘電ヒステリシス特性、(d)分極反転特性。(文献16より転載)。

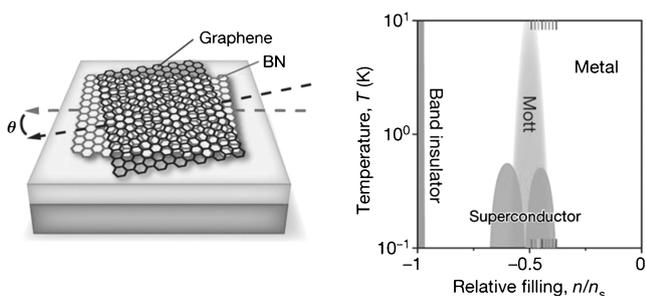


図5 グラフェン/h-BNのモアレ超格子の模式図(左)とグラフェン・モアレ超格子の電子相図(右)。横軸は電子密度。(文献17, 18より転載)。

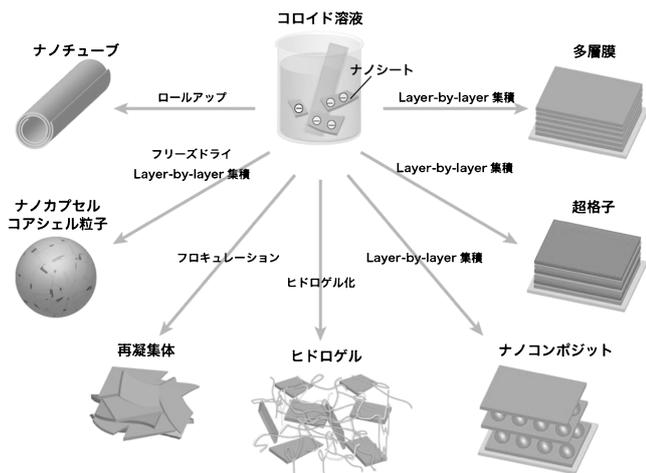


図6 ナノシートの自己組織化反応によるナノ構造体、ナノ薄膜の作製。

ルの制御ができるのに対して、横サイズは通常 μm オーダーの広がりを持っており、数インチサイズの薄膜作製ができる点にある。最近では、大型ナノシートの合成や大面積製膜の報告もあり、実デバイススケールのモノづくりができる点は、ナノとマイクロの2面性を有するナノシートならではの特徴と言える。

こうした精密集積によりナノシートの機能開発、デバイス応用が進められており、原子層 FET デバイス、励起子発光制御素子、誘電体キャパシタ、人工強誘電体、マルチフェロイック材料、巨大磁気光学材料、高効率太陽電池など多彩な機能デザインや応用が示されている(図8)⁽⁷⁾⁽²⁵⁾。ナノシートの超格子アプローチが興味深い点は、ナノからメソスケールで膜構造、階層、空間を設計・制御した高次構造体や従来のプロセスでは実現できない非平衡構造の構築が可能となることにある。これにより、異種ナノシートの単純な機能の足し合わせでなく、積層数や隣接するナノシートの種類に応じて、ナノシート間の相互作用を自在に制御でき、新しい融合機能をデザインすることが可能となる。例えば、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

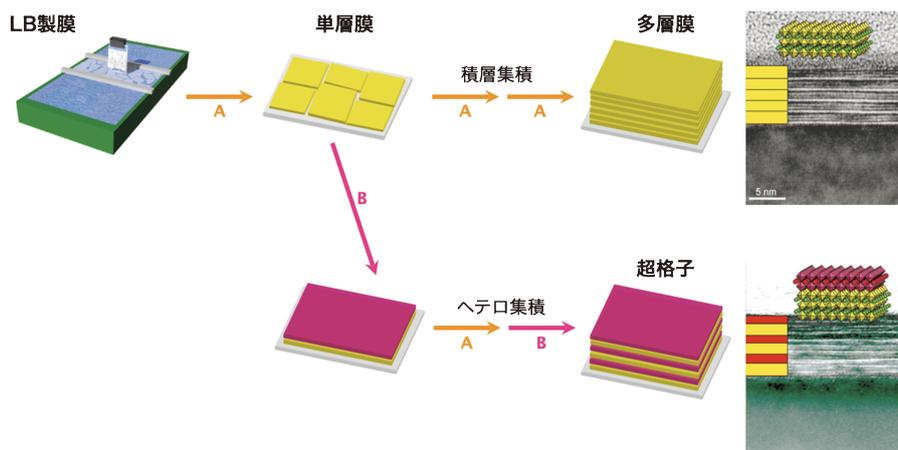


図7 LB法によるペロプスカイトナノシート積層膜および人工超格子の作製。(上) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 多層膜, (下) $(\text{LaNb}_2\text{O}_7/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10})$ 超格子。(オンラインカラー)

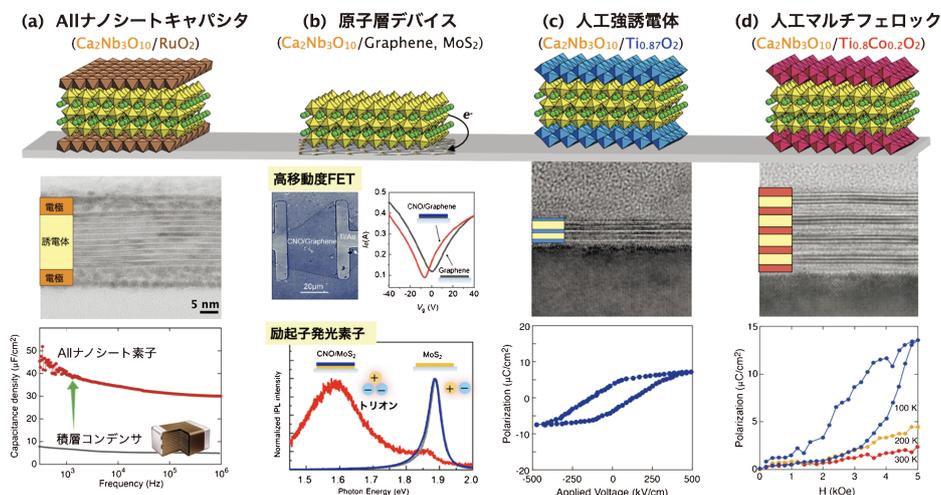


図8 ナノシートの精密集積による高次機能材料・デバイスの創製。(オンラインカラー)

ナノシートは極薄ながら優れた誘電特性を有し、導電性 RuO₂ ナノシートとの交互積層により作製したナノキャパシタでは、誘電体層、電極層のナノサイズの薄膜化が実現し、トータルの厚みが30 nm 弱と世界最小ながら非常に高い静電容量(>30 μF/cm²)を示す(図 8(a))⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. また高誘電性ナノシート(Ca₂Nb₃O₁₀)と半導体性ナノシート、グラフェンを組み合わせた超格子は、誘電層がゲート絶縁層、半導体性ナノシート、グラフェンがチャンネル層として機能し、オールナノシートの電界効果トランジスタが実現する(図 8(b))⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾. 例えば、Ca₂Nb₃O₁₀ と MoS₂ のヘテロ構造では、MoS₂ 層への自在な電荷制御が可能であり、励起子発光特性の制御が実現する. さらに高度な機能制御も可能であり、2 種類の誘電性ナノシート(Ca₂Nb₃O₁₀, LaNb₂O₇, Ti_{0.87}O₂)から作製した交代層構造では界面で巨大な分極が発現し、強誘電体として機能する(図 8(c))⁽²⁴⁾⁽³⁰⁾. また、強磁性ナノシート(Ti_{1-x}Co_xO₂, Ti_{1-y}Fe_yO₂), 誘電性ナノシート(Ca₂Nb₃O₁₀)を組み合わせた超格子では、積層数や隣接するナノシートの種類に応じて、電荷移動や層間に働く磁気相互作用の制御が可能であり、磁化率、磁気光学特性、マルチフェロイック特性の自在な制御が可能となることが示されている(図 8(d))⁽³¹⁾⁽³²⁾.

以上はナノシート同士の 2 次元+2 次元の組み合わせであるが、0, 1 次元物質などと組み合わせた高次機能材料の創製が進んでいる⁽³³⁾. こうした異なる次元の組み合わせでは、単純な機能の足し合わせや整数次元で説明できない「超次元」とも呼べる機能が発現することが明らかになっている. 例えば、酸化物ナノシートでは、異種原子のドーピング、欠陥導入、ナノ粒子の担持により、伝導性、磁性の付与や、触媒能向上も発現する. 他にも、酸化物ナノシートの曲率操作や歪み導入により、2+α次元というような特異な結合環境(特殊構造)が実現し、分極特性を利用した強誘電特性、触媒機能が発現する. 近年では、無機ナノチューブの曲率制御、グラフェンのヘテロ構造において、電子-格子相互作用の増大から超伝導が発現するなど、単純な組み合わせやバルク材料にはない機能発現が報告されている. こうした低次元ナノ材料のドーピング、欠陥導入、構造変調、積層・接合などは、これまで個別に研究が行われてきたが、これらを体系的にとらえることで、「超次元」機能とも呼べる新しい可能性が広がっている.

5. おわりに

本稿では、筆者らの研究例を中心に、無機ナノシートの研究動向、応用、将来展望について紹介した. 無機ナノシートの母物質となる層状化合物はイオン交換性セラミックスとして古くから知られているものも多いが、ナノシート化とボトムアップ集積により新しい機能材料へと変貌を遂げている. セラミックスの研究は、古くは粉体、焼結体を扱うバルクから始まり、現在のナノ薄膜の研究へと大きく進展している. 特に、近年の薄膜技術やナノテクの発展は目覚ましく、原子

層を自在に操り、新しい機能材料・デバイスを開発しようという取り組みが精力的に行われている. 我々はナノシートを使って、ピーカーの中で様々な機能のナノ物質を作ったり、並べたりすることで、夢の新材料開発へ向けたモノ作りを進めている. こうした研究の先に、Beyond グラフェンともいえる逸材が潜んでいるものと筆者らは信じている.

本稿で紹介した研究例の多くは NIMS との共同研究の成果である. 佐々木高義フェローをはじめとし、NIMS ソフト化学グループのメンバーに深く感謝します.

文 献

- (1) 黒田一幸, 佐々木高義(監修): 無機ナノシートの科学と応用, シーエムシー出版(2005).
- (2) 2次元物質の科学, 日本化学会編, 化学同人(2017).
- (3) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(1996), 8329-8335.
- (4) R. Ma and T. Sasaki: *Adv. Mater.*, **22**(2010), 5082-5104.
- (5) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim: *PNAS*, **102**(2005), 10451-10453.
- (6) J. N. Coleman, et al.: *Science*, **331**(2011), 568-571.
- (7) M. Osada and T. Sasaki: *Adv. Mater.*, **24**(2012), 210-228.
- (8) M. Osada, S. Yoguchi, M. Ito, B.-W. Li, Y. Ebina, K. Fukuda, Y. Kotani, K. Ono, S. Ueda and T. Sasaki: *Nanoscale*, **6**(2014), 14227-14236.
- (9) C. Tan and H. Zhang: *Nat. Commun.*, **6**(2015), 7873.
- (10) F. Wang, J.-H. Seo, G. Luo, M. B. Starr, Z. Li, D. Geng, X. Yin, S. Wang, D. G. Fraser, D. Morgan, Z. Ma and X. Wang: *Nat. Commun.*, **7**(2016), 10444.
- (11) S. Li, et al.: *Nat. Mater.*, **17**(2018), 535-542.
- (12) S. Li, Y.-C. Lin, X.-Y. Liu, Z. Hu, J. Wu, H. Nakajima, S. Liu, T. Okazaki, W. Chen, T. Minari, Y. Sakuma, K. Tsukagoshi, K. Suenaga, T. Taniguchi and M. Osada: *Nanoscale*, **11**(2019), 16122-16129.
- (13) G. Wu, X. Zheng, P. Cui, H. Jiang, X. Wang, Y. Qu, W. Chen, Y. Lin, H. Li, X. Han, Y. Hu, P. Liu, Q. Zhang, J. Ge, Y. Yao, R. Sun, Y. Wu, L. Gu, X. Hong and Y. Li: *Nat. Commun.*, **10**(2019), 4855.
- (14) R. Sun, J. Gao, G. Wu, P. Liu, W. Guo, H. Zhou, J. Ge, Y. Hu, Z. Xue, H. Li, P. Cui, X. Zheng, Y. Wu, G. Zhang and X. Hong: *Cell Rep. Phys. Sci.*, **1**(2020), 100118.
- (15) M. Liao, Y. Zhu, J. Zhang, R. Zhong, J. Schneeloch, G. Gu, K. Jiang, D. Zhang, X. Ma and Q.-K. Xue: *Nano Lett.*, **18**(2018), 5660-5665.
- (16) B. W. Li, M. Osada, Y. H. Kim, Y. Ebina, K. Akatsuka and T. Sasaki: *J. Am. Chem. Soc.*, **139**(2017), 10868-10874.
- (17) B. Hunt, J. D. Sanchez-Yamagishi, A. F. Young, M. Yankowitz, B. J. LeRoy, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero and R. C. Ashoori: *Science*, **340**(2013), 1427.
- (18) Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras and P. Jarillo-Herrero: *Nature*, **556**(2018), 43-50.
- (19) K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho and A. H. Castro Neto: *Science*, **353**(2016), aac9439.
- (20) M. Osada and T. Sasaki: *Polym. J.*, **47**(2015), 89-98.
- (21) K. Akatsuka, M. Haga, Y. Ebina, M. Osada, K. Fukuda and T. Sasaki: *ACS Nano*, **3**(2009), 1097-1106.
- (22) K. Matsuba, C. Wang, K. Saruwatari, Y. Uesasaki, K. Akatsuka, M. Osada, Y. Ebina, R. Ma and T. Sasaki: *Sci. Adv.*, **3**(2017), e1700414.
- (23) Y. Shi, M. Osada, Y. Ebina and T. Sasaki: *ACS Nano*, **14**(2020), 15216-15226.
- (24) B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, Y. Ebina, K. Akatsuka, R.

