

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13608

研究課題名(和文) 表面パズル化反応を用いる炭素ナノベルトの創成

研究課題名(英文) Wide graphene nanobelts produced by on-surface interchain dehydrogenation reactions

研究代表者

坂口 浩司 (Sakaguchi, Hiroshi)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：30211931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、我々が開発した2ゾーン化学気相成長法を用い、ボトムアップ法で合成した前駆体高分子を表面に規則正しく自己組織化させ、昇温に基づく前駆体高分子間の脱水素縮環反応を行う新しい原理に基づく1～10nm幅を持つ幅広グラフェンナノリボンの表面合成法に成功した。ジプロモターフェニル前駆体分子を用いて、最大で8高分子鎖が平行に脱水素縮環した幅広グラフェンナノリボンの表面合成に成功した。合成した幅広グラフェンナノリボンは優れたオンオフ値を示すトランジスタ特性を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Wide graphene nanoribbons (GNRs) were fabricated via two-zone chemical vapor deposition using 4,4'-dibromo-p-terphenyl as the precursor. Densely packed arrays of poly(p-phenylene) produced on Au(111) using this method could be converted into wide GNRs via interchain fusion by thermal annealing. The field-effect transistor prepared from these GNRs exhibited an excellent on/off current ratio.

研究分野：表面化学

キーワード：表面合成

1. 研究開始当初の背景

“有限幅を持つグラフェン”グラフェンナノリボンは、優れた半導体的性質を持つことが理論的に予測されている。従来報告された前駆体分子を重合して作るグラフェンナノリボンのボトムアップ作製法では、前駆体の昇華温度の制限から小分子しか用いることができず 1nm 以下の短い幅を持つグラフェンナノリボンしか得られていない。一方、グラフェンを微細加工するトップダウン法では電子ビーム解像度から 10nm 以上の広い幅を持つグラフェンナノリボンしか得られず、1~10nm 幅の“炭素ベルト”は合成できていない。本研究では、ボトムアップ法で合成した短幅グラフェンナノリボン、又は前駆体高分子を表面に規則正しく自己組織化させ、ナノリボンや前駆体高分子間の脱水素縮環反応を行う“表面パズル化反応”を提案し、新しい原理に基づく 1~10nm 幅を持つ幅広グラフェンナノリボン；“炭素ベルト”表面合成法の実現を目指す。

2. 研究の目的

本研究で提案する新しい表面合成法を用いることにより、従来ボトムアップ法やトップダウン法では、困難であった 1~10nm の幅を持つ“炭素ベルト”の大量合成が可能となり、1次元、2次元系の間当たる新材料の物性に興味を持たれ、大きなインパクトが期待される。グラフェンナノリボンは、炭素原子で構成された一次元ナノ炭素材料であり、高いキャリア移動度や強い機械強度などの優れた機能を有すると理論的に予測され、ポストシリコンとして期待されている。しかしグラフェンナノリボンは不溶・不融であり、フラスコ中での合成化学の適用が困難であるため、従来の形成手法は、二つに限られている。グラフェンの気相エッチング(切削)による“トップダウン法”は、電子ビームの解像度で決まる数~数十ナノメートル幅のグラフェンナノリボンが得られるが、それ以下の幅を持つグラフェンナノリボンの合成が困難である。またエッジ構造が規定できず、且つ低収率である欠点を持つ。一方、分子部品の組み立て反応により作成するボトムアップ法は、分子設計した低分子を原料とするためエッジ構造を正確に規定したグラフェンナノリボンの作製が可能である利点を持つが、1 nm 以下の幅を持つグラフェンナノリボンしか得られていない。このように従来行われてきたトップダウン法やボトムアップ法を用いるグラフェンナノリボン合成の問題点を解決し、従来法では困難な幅 1~10nm を持つ幅広グラフェンナノリボン；“炭素ベルト”を合成する新しい原理に基づく合成法の開発にチャレンジする。具体的には、ボトムアップ法で合成した短幅グラフェンナノリボンや前駆体高分子を金属表面上に規則正しく自己組織化させ、ナノリボンや前駆体高分子間の脱水素縮環反応を行う“表面

パズル化反応”を提案し、新しい原理に基づく 1~10nm 幅を持つ幅広グラフェンナノリボン；“炭素ベルト”表面合成法の実現を目指す。本研究では、これまでの我々の成果やポテンシャル(前駆体からの表面重合技術)を活用して命題に挑戦する。従来法では、合成が非常に困難である新物質、“炭素ナノベルト”を基板上に大量合成することが可能になればナノ炭素材料の画期的合成技術として大きな脚光を浴びることは間違いない。また、これまで未知であるこの物質の物性研究が可能となると期待される。

3. 研究の方法

本提案では、ボトムアップ法により表面上に作製したグラフェンナノリボンや前駆体高分子を自己組織化させて並べ、分子間縮環反応を誘起させ、幅 1-10nm の炭素ナノベルトを合成する新手法について研究する。前駆体分子を用いて、我々が開発した 2ゾーン型化学気相成長法を用いて、低真空中、不活性ガス気流下で前駆体分子を昇華させ、250 に加熱した金属基板上で重合反応を行わせる。生成した前駆体高分子を更に 500 で加熱し、分子内脱水素縮環反応を誘起し、幅広グラフェンナノリボンを金属表面上に合成する。成長温度や前駆体分子供給量を最適化し、グラフェンナノリボンや前駆体高分子の成長に必要な最適条件を見出す。また、形成したグラフェンナノリボンや前駆体高分子の STM 表面観察を行い、想定通りに表面上に自己組織化しているかどうかを探索する。表面上に合成し、自己組織化させたグラフェンナノリボンや前駆体高分子を 500 以上で真空加熱して、分子間で脱水素縮環反応が進行し、幅広グラフェンナノリボン；炭素ナノベルトが生成するかどうかを走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察する。

4. 研究成果

本研究では、我々が開発した 2ゾーン化学気相成長法を用いて、前駆体分子としてジプロモターフェニルを用い、これを気化させ 250 に加熱した Au(111)基板上に噴霧し金属表面上での重合反応によりポリパラフェニレン高分子を成長させた。その後、温度を 500 に上昇させ、Au(111)基板上に配列した高分子間での脱水素縮環反応を進行させ、幅が 7nm の幅広 GNR の合成に成功した。表面酸化シリコン基板上に転写した GNR は優れた ON/OFF 値を持つトランジスタ性能を示すことを明らかにした。具体的な表面合成法については以下に詳細に説明する。我々が開発した 2ゾーン化学気相成長法を用い、前駆体高分子を作成した。ジプロモターフェニルを前駆体分子として用い、250 で蒸発させ 350 に加熱したゾーン 1 を通過させ脱ハロゲン化を起こさせピラジカルを生成させた後、ゾーン 2 に置いた Au(111)基板上に噴霧した。これにより気化したターフェニルの

ピラジカル分子が Au(111)上で重合し前駆体高分子(ポリパラフェニレン)を生成させた。走査型トンネル顕微鏡 (STM) で測定した高分子は Au(111)上で高度に並列に配向した自己組織化構造を取り、その高分子間隔は 0.1nm と非常に狭く密に配列していることが明らかとなった。ゾーン 2 の温度を 250 から 400 に昇温させ、前駆体高分子間での脱水素縮環反応を試みた。この基板の STM 像を見ると、ポリパラフェニレン高分子鎖同士が脱水素縮環を始め、分子幅の広いグラフェンナノリボンが部分的に成長していることが明らかになった。得られたグラフェンナノリボンの分子幅はポリパラフェニレン高分子が 2 分子縮環したものがほとんどであった。ゾーン 2 の温度を更に上げ、500 にすると更に分子幅が広がり、最大でポリパラフェニレン高分子が 8 分子縮環したグラフェンナノリボンが形成していることを明らかにした。従来の超高真空蒸着法で得られているポリパラフェニレン高分子間隔は、本手法で得られた分子間隔 0.1nm よりも広く、昇温しても 4 分子程度であり、我々の系で得られている 8 分子が縮環した幅広いグラフェンナノリボンは得られていない。これは 2 ゾーン化学気相成長法を用いることにより、ピラジカルの生成プロセス (ゾーン 1) 及び重合プロセス (ゾーン 2) を独立に高効率で行うことにより、ターフェニルラジカルを高密度に生成させ基板上に噴霧することで分子間が非常に密に詰まったポリパラフェニレン高分子を成長させることに成功したと考えられる。この密に詰まった高分子同士が脱水素縮環反応を促進させ、非常に幅の広いグラフェンナノリボンの形成に成功したと考えられる。以上から、本研究で開発した 2 ゾーン化学気相成長法を用いる幅広グラフェンナノリボンを形成する手法は、従来の方法では得られない 1 ~ 10 nm 幅のグラフェンナノリボンを得る有用な方法論に成り得ると期待される。

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 14 件)

1. “On-surface synthesis of graphene clusters from a Z-bar-linkage precursor with quaterphenylbranches”, Z. Xu, T. Kojima, W. Wang, K. Kaushik, A. Saliniemi, T. Nakae, H. Sakaguchi, *Materials Chemistry Frontiers*, 2(4), pp.775-779, (2018), 査読有, (DOI: 10.1039/c7qm00577f)
2. “Chiral Discrimination and Manipulation of Individual Heptahelicene Molecules on Cu(001) by Noncontact Atomic Force Microscopy”, A. Shiotari, K. Tanaka, T. Nakae, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(9), pp.4997-5003, (2018), 査読有, (DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00487)
3. “金属表面を巧みに利用したグラフェンナノリボンの合成-ボトムアップ法による精密合成”, 小島 崇寛, 坂口 浩司, *化学*, 73(2), pp.68-69, (2018), 査読無,
4. “Effect of Silver Nanoparticle on Singlet Exciton Fission in Rubrene Films”, H. Yonemura, Y. Futaoka, T. Taniguchi, H. Sakaguchi, S. Yamada, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 654(1), pp.209-213, (2017), 査読有, (DOI:10.1080/15421406.2017.1358046)
5. “Effect of Gold Nanoparticle on Photon Upconversion based on Sensitized Triplet-Triplet annihilation in Polymer Films”, H. Yonemura, Y. Naka, M. Nishino, H. Sakaguchi, S. Yamada, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 654(1), pp.196-200, (2017), 査読有, (DOI:10.1080/15421406.2017.1358044)
6. “機能性有機分子創成のための分子ひずみを駆使した表面合成法”, 塩足 亮隼, 中江 隆博, 宇野 英満, 坂口 浩司, 杉本 宜昭, *機能材料*, 37(12), pp.60-67, (2017), 査読無,
7. “Orientation and Electronic Structures of Multilayered Graphene Nanoribbons Produced by Two-Zone Chemical Vapor Deposition”, T. Kojima, Y. Bao, C. Zhang, S. Liu, H. Xu, T. Nakae, K. P. Loh, H. Sakaguchi, *Langmuir*, 33(40), pp.10439-10445, (2017), 査読有, (DOI:10.1021/acs.langmuir.7b01862)
8. “Interchain-linked Graphene Nanoribbons from Dibenzo[g,p]chrysene via Two-zone Chemical Vapor Deposition”, S. Song, G. Huang, T. Kojima, T. Nakae, H. Uno, H. Sakaguchi, *Chemistry Letters*, 46(10), pp.1525-1527, (2017), 査読有, (DOI: 10.1246/cl.170614)
9. “Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface”, A. Shiotari, T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, *Nature Communications*, 8, (2017), 査読有, (DOI: 10.1038/ncomms16089)
10. “Wide graphene nanoribbons produced by interchain fusion of poly(p-phenylene) via two-zone chemical vapor deposition”, S. Song, T. Kojima, T. Nakae, H. Sakaguchi,

- Chemical Communications, 53, pp.7034-7036, (2017), 査読有, (DOI: 10.1039/c7cc02849k)
11. "Formation of Dibenzopentalane-linking Polymers under the Two-Zone CVD and Wet Conditions", M. Saito, Y. Suda, S. Furukawa, T. Nakae, T. Kojima, H. Sakaguchi, Chemistry Letters, 46(8), pp.1099-1101, (2017), 査読有, (DOI: 10.1246/cl.170396)
 12. "Homochiral polymerization-driven selective growth of graphene nanoribbons", H. Sakaguchi, S. Song, T. Kojima, T. Nakae, Nature Chemistry, 9(1), pp.57-63, (2017), 査読有, (DOI: 10.1038/nchem.2614)
 13. "Aggregation-Induced Orange-to-Red Fluorescence of 2,5-Bis(diarylamino)terephthalic Acid Dithioesters", M. Shimizu, H. Fukui, M. Nakatani, H. Sakaguchi, European Journal of Organic Chemistry, 36, pp.5950-5956, (2016), 査読有, (DOI: 10.1002/ejoc.201601067)
 14. "Switch of the magnetic field effect on photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation", H. Yonemura, Y. Naka, M. Nishino, H. Sakaguchi, S. Yamada, Photochemical & Photobiological Sciences, 15(12), pp.1462-1467, (2016), 査読有, (DOI: 10.1039/c6pp00264a)
- [学会発表](計 16 件)
1. T. Nakae, H. Sakaguchi, "Synthesis of functional nanocarbon molecules by surface-induced conformation-controlled mechanism", International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, (2018), (invited)
 2. H. Sakaguchi, "Biomimetic on-surface synthesis of graphene nanoribbons", Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2017), (2017), (invited)
 3. 坂口 浩司, "生物模倣触媒によるグラフェンナノリボンの表面合成", 第 53 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, (2017), (招待講演)
 4. T. Kojima, T. Nakae, H. Sakaguchi, "Conformation-assisted synthesis of acene-type graphene nanoribbons on Au(111)", International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC)2017, (2017), (invited)
 5. 坂口 浩司, "生物模倣触媒を用いる機能性ナノ炭素細線の合成", 応用物理学会関西支部平成 29 年度第 1 回 講演会「マテリアルデザインとグリーンデバイスの最前線～関西発、イノベーションと若手研究者からの発信～」, (2017), (招待講演)
 6. 小島 崇寛, 宋 少堂, 中江 隆博, 坂口 浩司, "生物模倣型金属触媒作用を用いた幅制御したグラフェンナノリボンの合成", 日本化学会第 97 春季年会, (2017)
 7. 小島 崇寛, 宋 少堂, 中江 隆博, 坂口 浩司, "生物模倣型金属触媒作用を用いた幅制御したグラフェンナノリボンの合成", 日本化学会第 97 春季年会 (ATP ポスター), (2017)
 8. S. Song, T. Kojima, T. Nakae, H. Sakaguchi, "Fabrication of Acene-Type Graphene Nanoribbons on Au(111)", Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-, (2017)
 9. A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, "Observation of azulene-to-fulvalene rearrangement by AFM", 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), (2016)
 10. T. Nakae, H. Sakaguchi, "Surface Synthesis of graphene nanoribbons by conformation-controlled mechanism", International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC2016), (2016), (invited)
 11. A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, "AFM/STM observation of azulene-to-fulvalene rearrangement in a small molecule", 19th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, (2016)
 12. H. Sakaguchi, "Conformation-controlled Selective Growth of Carbon Nanoribbons", The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2), (2016), (invited)
 13. T. Nakae, S. Song, T. Kojima, H. Sakaguchi, "CVD Synthesis of Acene-Type Graphene Nanoribbons by Surface-Conformation-Driven Mechanism", The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2), (2016)
 14. G. Huang, T. Nakae, T. Kojima, H. Sakaguchi, "Bottom-up Synthesis of Graphene Nanoribbon with Precise Chiral Edge", The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2),

- (2016)
15. S. Song, G. Huang, T. Nakae, T. Kojima, H. Sakaguchi, “Novel Nanographene Material Synthesized via Chemical Vapor Deposition”, The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2), (2016)
 16. S. Song, T. Nakae, T. Kojima, H. Sakaguchi, “Bottom-up Growth Mechanism of Graphene Nanoribbon on Au(111) Surface”, The 2nd International Symposium on π -System Figuration, (2016)

〔図書〕(計1件)

1. T. Nakae, H. Sakaguchi, Springer, Molecular Architectonics: The Third Stage of Single Molecule Electronics, pp.467-486, (2017)

6. 研究組織

研究代表者

坂口 浩司 (SAKAGUCHI, Hiroshi)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：30211931