

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18885

研究課題名(和文) 重い14族元素を含んだ炭素ナノ構造体のボトムアップ表面合成の実現

研究課題名(英文) Development of on-surface synthesis for carbon nanomaterial with 14 group elements

研究代表者

川井 茂樹(KAWAI, Shigeki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー

研究者番号：30716395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、金属表面上で有機化合物を前駆体とした低次元炭素薄膜のボトムアップ合成や、走査型プローブ顕微鏡を用いた構造や電子状態の解析に関する研究が急速に進展している。本研究では、構造の多様化を目指して、ケイ素環式化合物とそれを含んだナノ構造膜の生成を行った。ケイ素を含んだ化合物は一般的に反応性が高く、前駆体に適しない。そこで、加熱蒸着でケイ素を金基板上に蒸着し、その場でハロゲン原子を導入した前駆体分子と反応させる化学反応を開発した。これにより、シリコンを含んだ六員環C4Si2をリソカーとした共有結合性有機構造体(COF)やグラフェンナノリボンの生成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属表面上で有機化合物を前駆体とした1次元・2次元炭素薄膜のボトムアップ合成が大きく発展し、バンドギャップを制御できるグラフェンナノリボンなどが合成された。これらの構造を用いたナノデバイスの実現も考えられる。しかし、グラフェンの創出に触発され実現されたシリセンやゲルマネンなどの2次元薄膜のように、14族原子を導入した炭素ナノ薄膜のボトムアップ合成は報告されていなかった。本研究の成果により、表面化学合成における重い14族元素の採用が可能となり、新奇有機ケイ素ナノ材料の創出とその機能開拓が可能となった。

研究成果の概要(英文)：In the past years, studies on bottom-up synthesis of low-dimensional carbon materials with precursor molecules on surface and analysis of structural and electronic properties with scanning probe microscopy have been developed rapidly. In order to increase the variety of the structure, we synthesized organosilicon compound and its one- and two-dimensional extensions. In general, the organosilicon compounds cannot be used as a precursor molecules for the on-surface synthesis due to its high reactivity. Thus, we developed novel on-surface chemical reaction, in which silicon atoms thermally deposited on Au(111) directly react to the halogenated hydrocarbons. In this way, we obtained the covalent organic frameworks with hexagonal C4Si2 rings as well as graphene nanoribbons.

研究分野：表面化学

キーワード：表面化学 走査型トンネル顕微鏡 ケイ素化学 表面合成 ボトムアップ合成 共有結合性有機構造体
グラフェンナノリボン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、金属表面上で有機化合物を前駆体とした 1 次元・2 次元炭素薄膜のボトムアップ合成や、最先端の走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた構造や電子状態の解析に関する研究が急速に進展してきていた。バンドギャップを制御できるグラフェンナノリボン(GNR)などは、本技術を用いて合成した代表的な成功例であり (Cai *et al.*, Nature, 2010, 466, 470)、任意の構造を有する炭素ナノ薄膜を用いたナノデバイスの実現もそう遠くない日に訪れるものと考えられていた (Chen *et al.*, Adv. Mater. 2020, 2001893.)。

その表面合成において、小分子内の脱ハロゲンを伴うウルマン反応が一般的に用いられ(Grill *et al.*, Nature Nanotechnol., 2007, 2, 687.)、その反応に適した小分子の骨格を検討することで、さまざまな構造の炭素ナノ材料が合成されてきた。また、電子状態をより大きく変化させる目的で、酸素・窒素・ホウ素などのヘテロ元素を含んだ前駆体も用いられていた(図 1, Kawai *et al.*, Nature Commun. 2015, 6, 8098, Science Advances 2018, 4, eaar7181)。しかし、グラフェンの創出に続いて実現されたシリセンやゲルマネンなどの 2 次元薄膜のように、重い 14 族原子を導入した炭素ナノ薄膜のボトムアップ合成は報告されていなかった。その原因として、ケイ素やゲルマニウムなどの重い 14 族原子を有する分子がもつ高い反応性が挙げられる。実際に、有機合成で保護基として用いられる TMS 基を含んだ化合物以外は用いられていなかった(Kawai *et al.*, ACS Nano 2018, 12, 8791)。

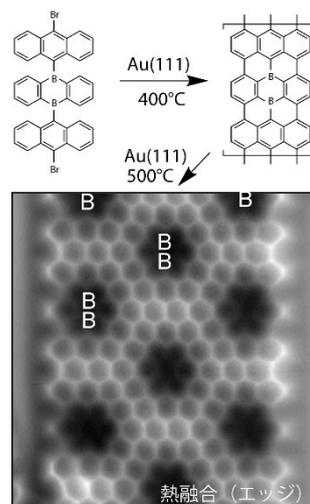


図 1. 表面化学反応によるホウ素を導入したグラフェンナノリボンの合成。

2. 研究の目的

本研究では、表面化学合成における 14 族元素の採用、すなわち Si 原子を炭素ナノ薄膜に導入する反応を開発し、新奇有機ケイ素ナノ材料の創出とその機能開拓に挑戦することを目的として研究を遂行した。長い結合による構造の柔軟性や高配位状態による化学種の多様性を利用したナノ構造体の創生を目指した。

13	14	15	16
5 B 硼(ホウ)素 Boron 10.814	6 C 炭素 Carbon 12.0106	7 N 窒素 Nitrogen 14.0069	8 O 酸素 Oxygen 15.9994
	14 Si 珪(ケイ)素 Silicon 28.085	15 P 燐(リン) Phosphorus 30.9738	16 S 硫黄 Sulfur 32.066
	32 Ge ゲルマニウム Germanium 72.630		

missing ↓ (pointing to Si and Ge)
↑ demonstrated (pointing to P and S)

図 2. 表面化学反応で用いられていた元素

3. 研究の方法

本研究では、二年の限られた研究機関で遂行するために、市販の化合物もしくは合成法を探索する必要のない既報の化合物に限定して行った。その有機合成と超高真空下で昇華させるために必須な再結晶化は、連携研究者である松本道生 博士(物質・材料研究機構)の協力を得た。表面化学反応の開発とその生成物の評価は、当研究室で稼働中の極低温超高真空 SPM システムを用いて評価した。得られた実験結果の詳細な解釈に必要な理論計算は、金沢大学・フィンランド Aalto 大学の Adam Foster 教授の協力を得た。

4. 研究成果

ケイ素を含む新しい有機構造体膜の合成

有機化合物中の炭素をケイ素に置き換えることは、その材料の電気特性などを変化させる有効な手段として長らく注目されてきた。ケイ素を導入したグラフェン関連材料は特異な性質を示すこと知られているが、原子レベルの精度でケイ素を導入した化合物を接合させることは非常に困難であった。

本研究では、表面合成を駆使することで、1、4-ジシラベンゼン (C4Si2) をリンカーとした 1 次元と 2 次元の有機構造体膜 (COF 膜) の合成に成功した。まず、表面科学(Surface Science)の技術である電子線加熱蒸着でケイ素原子を金(111)表面上に蒸着させ、加熱することで AuSix 膜を生成させた。その後、臭素を導入したトリフェニレン分子(triphenylene)とピレン分子(pyrene)などの多環芳香族炭化水素を AuSix 表面上に吸着させ、更に加熱することで、ジシラベンゼンを介した分子構造膜を合成することに成功した。各反応ステップでの構造や化学状態は、一酸化炭素で探針先端を末端させた超高分解能トンネル顕微鏡、放射光設備の光電子分光、更に、密度汎関数理論を用いて計測・計算、そして、解析した。トリフェニレン分子を用いた合成では、ケイ素原子を含む六員環 (C4Si2) をリンカーとした 2 次元薄膜が合成されたことが分かった(図 3)。また、その中にあるケイ素原子と臭素原子が結合していることが分かった。一方、ピレン分子を用いた合成では、同様に C4Si2 をリンカーとした、1 次元の構造体であるグラフェンナノリ

ボンの合成が確認された。さらに、高温で加熱すると、C₄Si₂ の六員環が、C₄Si 五員環であるシロールに変化することも分かった。

本研究成果に関して、物質・材料研究機構および分子科学研究所からプレスリリース（ケイ素を含む新しい有機構造体膜の合成に成功～表面合成による炭素ナノ薄膜の多様化に道～）が行われた。

本研究成果で開発した化学反応の一般性を示す目的で、他の構造の分子を用いて同様の反応を行ったところ、8 員環の合成にも成功した（未発表）。また、臭素基だけでなくキノンに対してもケイ素が結合することも見出した（投稿済み）。

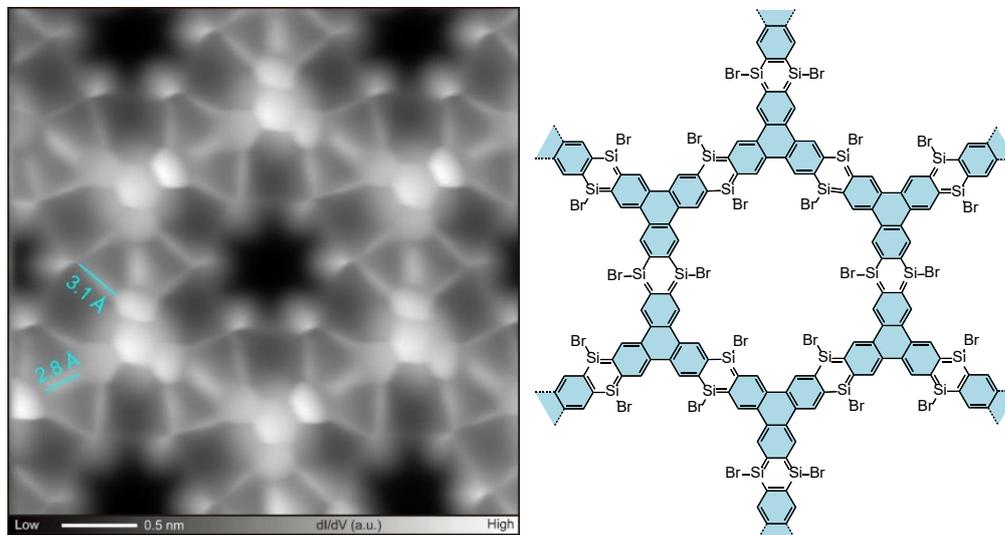


図 3. ケイ素を含む有機構造体膜の高分解能像（左）と化学構造（右）

<参考文献>

K. Sun, O. J. Silveira, Y. Ma, Y. Hasegawa, M. Matsumoto, S. Kera, O. Krejčí, A. S. Foster, S. Kawai
On-Surface Synthesis of Disilabenzene-Bridged Covalent Organic Frameworks.
Nature Chemistry 2023, 15, 136-142.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 KAWAI Shigeki, ISHIKAWA Atsushi, ISHIDA Shin ichiro, YAMAKADO Takuya, MA Yujing, SUN Kewei, TATEYAMA Yoshitaka, PAWLAK Remy, MEYER Ernst, SAITO Shohei, OSUKA Atsuhiko	4. 巻 61
2. 論文標題 On Surface Synthesis of Porphyrin Complex Multi Block Co Oligomers by Defluorinative Coupling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e02114697_1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202114697	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 該当する
1. 著者名 KAWAI Shigeki, KHER-ELDEN Mohammad A., SADEGHI Ali, ABD El-Fattah Zakaria M., SUN Kewei, IZUMI Saika, MINAKATA Satoshi, TAKEDA Youhei, LOBO-CHECA Jorge	4. 巻 21
2. 論文標題 Near Fermi Superatom State Stabilized by Surface State Resonances in a Multiporous Molecular Network	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 6456 ~ 6462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c01200	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 該当する
1. 著者名 SUN Kewei, SAGISAKA Keisuke, PENG Lifen, WATANABE Hikaru, XU Feng, PAWLAK Remy, MEYER Ernst, OKUDA Yasuhiro, ORITA Akihiro, KAWAI Shigeki	4. 巻 60
2. 論文標題 Head to Tail Oligomerization by Silylene Tethered Sonogashira Coupling on Ag(111)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 19598 ~ 19603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202102882	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 該当する
1. 著者名 川井茂樹	4. 巻 36
2. 論文標題 高分解能原子間力顕微鏡を用いた清浄表面上のナノトライボロジー	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 月刊トライボロジー	6. 最初と最後の頁 40 ~ 43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 SUN Kewei, SILVEIRA Orlando J., SAITO Shohei, SAGISAKA Keisuke, YAMAGUCHI Shigehiro, Foster Adam S., KAWAI Shigeki	4. 巻 16
2. 論文標題 Manipulation of Spin Polarization in Boron-Substituted Graphene Nanoribbons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11244 ~ 11250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c04563	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 該当する

1. 著者名 KAWAI Shigeki, SUGAWARA Kazuma, MA Yujing, SUN Kewei, CUSTANCE Oscar, ISHIGAKI Yusuke, SUZUKI Takanori	4. 巻 24
2. 論文標題 Multiple molecular interactions between alkyl groups and dissociated bromine atoms on Ag(111)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22191 ~ 22197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp03198a	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 SUN Kewei, SILVEIRA Orlando J., MA Yujing, HASEGAWA Yuri, MATSUMOTO Michio, KERA Satoshi, KREJCI Ondrej, FOSTER Adam S., KAWAI Shigeki	4. 巻 15
2. 論文標題 On-surface synthesis of disilabenzene-bridged covalent organic frameworks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 136 ~ 142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-022-01071-3	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 該当する

1. 著者名 MA Yujing, SUGAWARA Kazuma, ISHIGAKI Yusuke, SUN Kewei, SUZUKI Takanori, KAWAI Shigeki	4. 巻 29
2. 論文標題 Strain Sensitive On Surface Ladderization by Non Dehydrogenative Heterocyclization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202203622_1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202203622	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 XU Xiushang, SUN Kewei, ISHIKAWA Atsushi, NARITA Akimitsu, KAWAI Shigeki	4. 巻 62
2. 論文標題 Magnetism in Nonplanar Zigzag Edge Termini of Graphene Nanoribbons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202302534_1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202302534	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17件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 S. KAWAI, A. ISHIKAWA, S. ISHIDA, T. YAMAKADO, Y. MA, K. SUN, Y. TATEYAMA, R. PAWLAK, E. MEYER, S. SAITO, A. OSUKA
2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Multi-Block Co-Oligomers by Defluorinative Coupling of CF ₃ -Substituted Aromatic Systems
3. 学会等名 The 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. SUN, K. SAGISAKA, L. PENG, H. WATANABE, F. XU, R. PAWLAK, E. MEYER, Y. OKUDA, A. ORITA, S. KAWAI
2. 発表標題 Silylene-Tethered Sonogashira Cross-Coupling on Ag(111)
3. 学会等名 The 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigeki KAWAI
2. 発表標題 On-surface syntheses of nanocarbon structures studied with high-resolution scanning probe microscopy
3. 学会等名 The 5th international symposium "Elucidation of Property of Next Generation Functional Materials and Surface/Interface" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川井茂樹
2. 発表標題 顕微鏡でバイナノだ
3. 学会等名 第11回 C S J化学フェスタ2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigeki KAWAI
2. 発表標題 Syntheses of Heteroatom-Substituted and Three-Dimensional Nanocarbon Materials on Surfaces
3. 学会等名 NANOTECHNOLOGIA 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shigeki KAWAI
2. 発表標題 On-surface synthesis of heteroatom substituted and three-dimensional nanographene structures
3. 学会等名 The 63rd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shigeki KAWAI
2. 発表標題 On-Surface Syntheses of Heteroatom-Substituted and Three-Dimensional Nanocarbon Materials
3. 学会等名 The 92nd IUVSTA workshop & APSSS-4 OIST (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shigeki KAWAI
2. 発表標題 On-Surface Syntheses of Heteroatom-Substituted and Three-Dimensional Nanocarbon Materials
3. 学会等名 On-Surface Syntesis (OSS22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川井茂樹
2. 発表標題 第5回日本表面真空学会若手部会研究会
3. 学会等名 On-surface chemistry with bond-resolved atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川井茂樹
2. 発表標題 超高分解能プローブ顕微鏡を用いた表面化学の研究
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川井茂樹
2. 発表標題 ナノカーレース2 優勝
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)市民公開講座：かがくの挑戦 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shigeki KAWAI
2. 発表標題 Heteroatom-substituted and three-dimensional nanocarbon materials studied with low temperature STM and qPlus AFM
3. 学会等名 DPG Spring Meetings 2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Zhangyu YUAN, Takeshi MURATA, Kewei SUN, Yasushi MORITA, Shigeki KAWAI
2. 発表標題 Spin Polarization of Trioxotriangulene Neutral Radicals on a AuSix/Au(111) Surface
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kewei SUN, Keisuke SAGISAKA, Lifeng PENG, Hikaru WATANABE, Feng XU, Remy PAWLAK, Ernst MEYER, Yasuhiro OKUDA, Akihiro ORITA, Shigeki KAWAI
2. 発表標題 Silylene-Tethered Sonogashira Cross-Coupling on Ag(111).
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kewei SUN, Kazuma SUGAWARA, Andrey LYALIN, Yusuke ISHIGAKI, Kohei UOSAKI, Tetsuya TAKETSUGU, Takanori SUZUKI, Shigeki KAWAI
2. 発表標題 Heterocyclic Ring-Opening of Nanographene on Au(111)
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zhangyu YUAN, Takeshi MURATA, Kewei SUN, Yasushi MORITA, Shigeki KAWAI
2. 発表標題 Spin Polarization of Trioxotriangulene Neutral Radicals on a AuSix/Au(111) Surface
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川井 茂樹, Zhangyu YUAN, Lauri KURKI, Tomohiko NISHIUCHI, Takuya KODAMA, Kewei SUN, Oscar CUSTANCE, Takashi KUBO, Adam. S. FOSTER
2. 発表標題 探針による三次元分子の構造異性化
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
連携研究者	松本 道生 (MATSUMOTO Michio) (90843110)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国立研究開発法人物質・材料研究機構・独立研究者 (82108)	
連携研究者	フォスター アダム (FOSTER Adam S.) (40817079)	金沢大学・ナノ生命科学研究所・リサーチ・プロフェッサー (13301)	

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			
スイス	University of Basel			
フィンランド	Aalto Univeristy			
スペイン	Universidad de Zaragoza			