

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02559

研究課題名(和文) アンジップ単層グラフェンナノリボンの生成メカニズム解明と革新的機能創成

研究課題名(英文) Elucidation of the Unzip Mechanism to Form Single-layer Graphene Nanoribbons and the Creation of Innovative Functions

研究代表者

田中 啓文 (Tanaka, Hirofumi)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：90373191

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：LSIなど半導体回路の配線は多くが金属を用いており微細化により、抵抗が上がるなどの問題に直面している。GNRは厚み0.3nmであるが良導体であり、ナノ配線に使えるようになれば半導体産業へ与えるインパクトが大きい。本課題では、ラジカル開始剤を用いたアンジップにより得られたGNRの多機能化、誘電泳動法によるグラフェンナノリボンの架橋構造の作製、GNRとSWNTの混合懸濁液の誘電泳動によりGNRのみを架橋する条件を理論的考察、探針増強ラマン法によりアンジップにより得られたGNRのエッジ構造評価などを行い、この分野の発展に寄与する大きな成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LSIなど半導体回路の配線は多くが金属を用いておりミニチュア化により、抵抗が上がるなどの問題に直面している。本研究課題では良導体であるGNRをその代替材料と考え以下のことを行った。GNRの水溶化により郊外を引き越す溶媒を使わずにGNRを扱えるようになった。かつ架橋構造の作製法を確立したことにより将来の産業化にとって大きなメリットが得られた。また、エッジ構造の評価など物性に直結する重要な結果を得た。

以上より社会に与えるインパクトは大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：Many of the wiring in semiconductor circuits such as LSIs are made of metal and are facing problems such as increase of resistance due to miniaturization, etc. Since GNR is a good conductor with a thickness of 0.3 nm, if it can be used for nano wiring, it will have a great impact on the semiconductor industry. In this project, we performed (1) developing multifunctional GNRs obtained by unzipping using a radical initiator, (2) develop a new method of bridging GNR by dielectrophoresis. (3) Theoretical consideration of conditions for bridging only GNRs by dielectrophoresis from a mixed suspension of GNRs and SWNTs. and (4) Evaluation of the edge structure of GNRs obtained by unzipping using the probe-enhanced Raman method, and other significant results contributing to the development of this field were obtained.

研究分野：ナノ科学

キーワード：カーボンナノチューブアンジップ 水溶化 誘電泳動 架橋構造 エッジ構造評価 探針増強ラマン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは電子の移動度が既存の半導体材料に比べ格段に高く、多くの研究者は半導体代替デバイスとして利用することに挑戦している。しかしながら、そのバンドギャップがゼロの半導体であり、半導体の代替材料とす

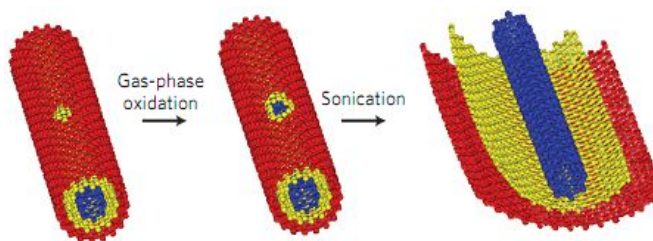


図1: CNT をアンジップしグラフェンナノリボンを得る方法。この図は3層の多層ナノチューブを開く様子[1]。

るには苦戦している。一方、その伝導性は単原子層であっても良好で配線として有望であり、現在の高度集積回路の配線厚み約30nmを100分の1にできる可能性がある。その為には、グラフェンナノリボン (GNR) の電気特性研究が必要で、またエッジ構造と物性の関係解明が不可欠である。我々は上述のとおり、これまでGNRの合成手法である「アンジップ法」(図1)を確立し、世界でも類を見ない上質の「単層」GNRを得ることに成功した(図2)[1]。また、最近ではアンジップ剤として従来報告されたアンジップ剤PmPV(図3(a))が高価であることから、他のアンジップ剤の利用も試みる。[1] **H. Tanaka, Sci. Rep. 5, 12341 (2015).**

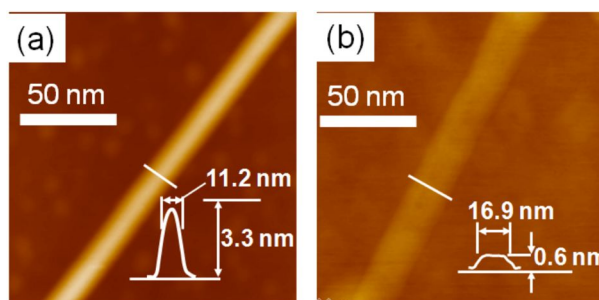


図2: AFM 像(a)DWNT (b)アンジップにより得られた単層 GNR。挿絵は直線部分のプロファイルを示す。

本課題ではアンジップのメカニズムがどうか、どのアンジップ剤が最も大量合成に適し

ているのか、得られた GNR のエッジには何かついているのか、を GNR を配線材料に利用する際に知る必要がある。我々は最近、アンジップ剤である PmPV の部分骨格であるトランススチルベン、1,4-メトキシフェノール、1,4-ジメトキシベンゼン、1,4-ジオクチルオキシベンゼン(各々図3(b)-(e))を用いてもアンジップが進むことを明らかにした[2]。これらから、アンジップ剤はラジカル発生するものが有効であること、アンジップがラジカル配位による C-C 結合の不可逆化により進行するというメカニズムであることなどが示唆されており解明が待たれる。特に、分子修飾による GNR の多様な物性変化の多くは何一つ解明されておらず、アンジップ剤を変えながら、エッジ構造など総合的に調べるのが、配線材料として用いるために急務である[3] [2] **H. Tanaka et al, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 03ED01 (2018).** [3] L. Jiao et al., **Nat. Nanotechnol.**, 5, 321 (2010).

2. 研究の目的

本研究の目的はカーボンナノチューブを アンジップ法に用いる材料分子を親油性もしくは親水性のラジカル開始剤、重合禁止剤などに変更し、GNR の合成効率を調べかつエッジ修飾分子を特定することにより、ラジカルが C-C 結合開裂を不可逆にしアンジップが進行するという合成メカニズムを確定させる、得られた GNR の電気特性と配位子の関係を調べ電気特性制御の知見を得る。そもそも単層 GNR を大量合成する技術はまだ広く浸透しておらず、大量合成法を確立した

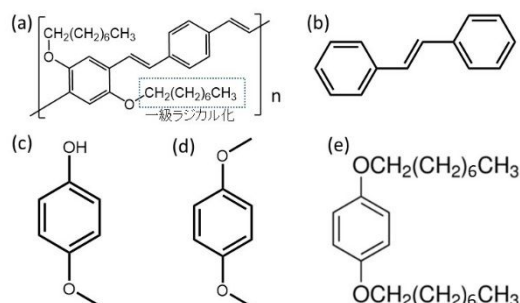


図3: これまでに CNT アンジップに用いた分子(a)ポリメタフェニレンビニレン-co-2,5-フェニレンビニレン(PmPV)(b)トランススチルベン(c)1,4-メトキシフェノール (d)1,4-ジメトキシベンゼン (e) 1,4-ジオクチルオキシベンゼン

我々のグループが世界をリードしている。その高品質の試料を用いる事により、世界でも類を見ない成果が得られる。また研究内容も、エッジ構造と電気特性の関係などについて調べる。配線特性を調べるために、架橋構造を作製する。以上よりグラフェン配線に到達する為の基礎研究内容を網羅しており、将来の GNR のナノ配線利用に近づく。

3. 研究の方法

(1) GNR の安定的な大量合成への条件検討 (田中啓文が GNR 作製・分担田中大輔が分子提供・分担雲林院が TERS を担当)

a. アンジップ法に用いる分子を変化させ条件を確定 申請者のグループでは上述の通りアンジップ法メカニズムの解明に大きな貢献をした(業績3)。これまでCNTの分散剤であると信じられてきたPmPV(図3(a))の点線で囲んだ部分が1級ラジカル化し、カーボンナノチューブの開裂部に共有結合することにより、不可逆的にアンジップが進むという結果が示唆された。つまりアンジップにはヒドロキシル基(OH基)やエーテル構造が有効である可能性が高い。本研究課題では、図4に示す4種のラジカル開始剤を用い、アンジップを進める。得られた試料には出発原料のSWNTやGNRが混在しているので、AFMを用いることでGNRの存在比を調べ、最も安定的にアンジップに寄与するファクターを確定し、GNRの大量生産に向け条件検討する。

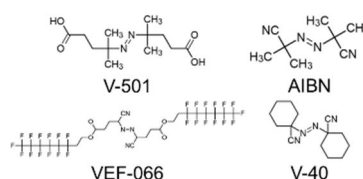


図4 アンジップに用いたラジカル開始剤の構造

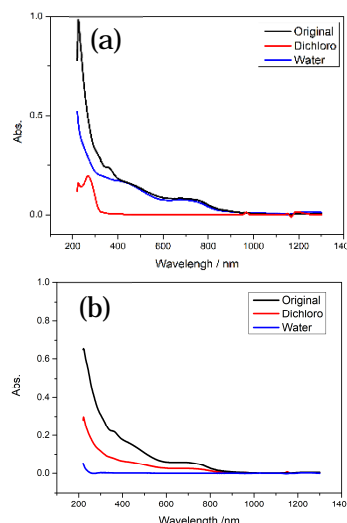


図5 (a) V-501(b) VEF-066 を用いてアンジップした後の油層と水層の吸光度

(2) GNR エッジ部分の構造を調べつつ物性との関係を探る。(分担田中大輔が分子提供、田中啓文が電磁気測定、雲林院が探針増強ラマン測定を担当)

アンジップ-GNR のエッジには一体何が配位しているのか?

この命題はアンジップ法メカニズムとともにアンジップ法が報告されて以来謎のままである。上述の通り、これまでの我々の研究結果より溶液中の何らかのラジカルが SWNT の C-C 開裂部に配位しアンジップが進行することが示唆されている。よって、エッジに実際に何が配位しているのかを探針増強ラマン散乱(TERS)顕微鏡法により調べる。金基板上に GNR を配置し、分担者の雲林院開発の銀ナノワイヤー-AFM カンチレバーを用いる [4-5]、銀ナノワイヤー先端と金基板間のナノ領域に励起される局在プラズモン場を利用し、ナノメートル領域からの TERS 信号を用い、エッジ部分の配位分子を同定する。上述のように一般にエッジ部は化学反応性が高いため、容易に分子などと共有結合を作製させることができる。親水性および親油性ラジカル開始剤を用いてアンジップすることにより、物性の変化を導入することができる。[4] H. Ujii et al. *Nanoscale* 10, 7556 (2018).[5] 田中啓文、ナノ学会会報 15 巻 No.2、55-59 (2017).

4. 研究成果

(1) ラジカル開始剤を用いたアンジップにより得られた GNR の多機能化を試みた

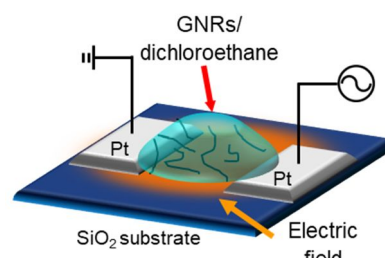


図6 DEPのセットアップ

熱処理した DWNT5 mg をジクロロエタン 10 mL 中に分散させた後 UZ 検討材料 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric Acid) (V-501), 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN), 1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) (V-40), 4,4'-Azobis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl 4-cyanopentanoate) (VEF-066) を UZ 剤として用い 5 時間超音波攪拌処理を行った。得られた懸濁液をマイカ基板の上にキャストし、観察用試料を得た。GNR 分散液に水を加え攪拌した後、分離したそれぞれの層の吸光スペクトルを測定し、UZ 後の GNR がジクロロエタンと水のどちらの層に分散するか調べた。AFM 像から得られる高さスペクトルをもとに GNR の含有率を調べた。V-501 では 88.6%、AIBN では 70.0%、V-40 では 90.3% が単層 GNR であった。したがって、ラジカル開始剤を用いると高い効率で UZ できることがわかる。また、分離したそれぞれの層の吸光スペクトルを計測したところ、疎水性の UZ 剤の場合ジクロロエタンから、親水性の UZ 剤の場合水から GNR 由来のスペクトルが観測された (各々、図 5(a)と(b))。このことから、ラジカル開始剤が GNR に官能基として付加したと考えられる。

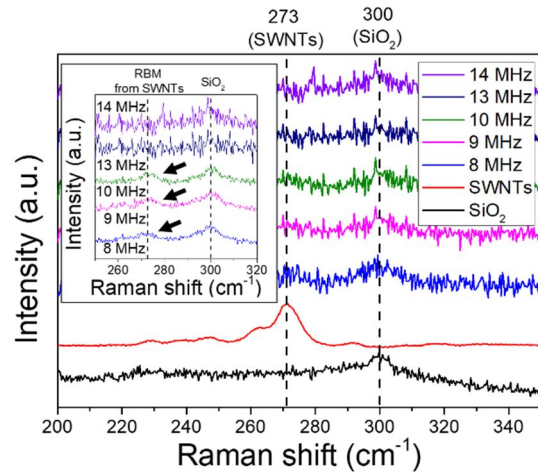


図7 各々の周波数で DEP 架橋された物質の RBM 領域ラマンスペクトル。13MHz 以上で 273 cm⁻¹ における SWNT の RBM ピークが消滅 (挿入図)

(2) 誘電泳動法による GNR の架橋構造の作製に成功した。アンジッププロセスによりサブ 10nm 幅の GNR を得ることができ、大量生産に適しているが、電気デバイスを作るための GNR の組み立てが困難なため、アンジップにより得られる GNR の応用はまだ限定的である。ここでは、図 6 に示すような誘電泳動 (DEP) 法を用いて、周波数 100 kHz から 15 MHz、電圧 5 から 10 Vpp の範囲で、アンジッパー型 GNR のトラップと整列を試みた。ジクロロエタン溶媒中でポリ [(m-フェニレンビニレン)-co-(2,5-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレン)] (PmPV) を用いて HiPco 法で作製した SWNTs をアンジップして GNR を得た。この溶液を電極にキャストし、DEP 処理を行った。AFM とラマン分光測定の結果を組み合わせると、振幅 5Vpp の交流電圧下の DEP 法により周波数 12MHz 以下では GNR は残渣 SWNT と共に捕捉され、周波数 13MHz を超えると GNR のみ架橋できることが分かった。(図 7)

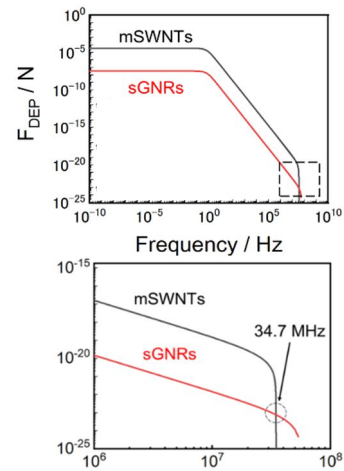


図8 (上) SWNT と GNR の DEP 引力周波数依存性 (下) 上のグラフの点線部の拡大図

(3) GNR と SWNT の混合懸濁液の誘電泳動により GNR のみ架橋する条件を理論的に導いた。DEP 法によって電界から試料が受ける力は以下の式(1)に示す比例関係が成り立つ。

$$F \propto \frac{(2\pi f)^2(\epsilon_m \epsilon_p - \epsilon_p^2) + (\sigma_m \sigma_p - \sigma_m^2)}{\epsilon_m^2 (2\pi f)^2 + \sigma_m^2} \quad (1)$$

σ_p , σ_m はそれぞれ溶質と溶媒の導電率、 ϵ_p , ϵ_m はそれぞれ溶質と溶媒の誘電率を示す。これらの値は物質によって決まる定数であるしたがって、上記の式は周波数 f によって決まる関数になる。我々は、この式を用いて計算を行いサンプル中の各物質が電界によって受ける力を調べた。

図 8 に金属性 SWNT と半導体性 GNR の電極間から受ける引力の周波数依存性を示す。半導体性 GNR にかかる引力は 34.7 MHz 以上で金属製 SWNT よりも強くなることが明らかになった。この結果は、半導体 GNR の DEP による電極からの反発力が金属 SWNT よりも弱いいため、この周波数領域で半導体 GNR を分離することができるかと予測される。この結果は項目 (2) で示した実験値 (13 MHz) と同程度であることが示され、実験と理論計算に大きな差がないことが実証された。以上の結果は GNR を DEP 法によって選択的に分離することが可能であることを示し、配線材料として応用するプロセスに大きく貢献すると考えられる。

(4) 探針増強ラマン(TERS)法により、アンジップ後 GNR の欠陥量・エッジ構造について一本レベルで調べ、アンジップ反応機構に関する考察を行った。(田中大輔が試料提供、雲林院が測定)

(欠陥量解析)アンジップ反応に伴う DWNT 内側と外側での平均欠陥量の差異の比較のため、開きかけ GNR(y 字型 GNR)を対象とした一本レベル欠陥量解析を行った(図 9)。なお、アンジップ GNR の TERS 測定は未報告であり、測定は世界初である。欠陥由来のラマンパラメータ(D/G 比)を DWNT 内外側由来 GNR で比較し、内側由来ではほぼ無欠陥の状態が保持されていたのに対し、外側由来からは GNR 全体に多数の欠陥が分布していた(図 9)。完全開裂した GNR からは、酸化グラフェンレベルのものから、ほぼ無欠陥のものまで、さまざま確認された。このバラツキは、開きかけ y-GNR で見出された内外側の欠陥量の差異に由来している。これら TERS 一本レベル解析により、アンジップ GNR の欠陥状態の詳細を初解明した。

(エッジ構造解析)GNR ごとのエッジ構造の違いを考察するため、一本ごとの TERS スペクトルを取得・統計解析した。エッジ構造の異なる GNR ラマンスペクトルは未理解で、本試みは、測定新規性のみならず、学術未踏分野である。G バンド位置の統計プロットからは(図 10 上)、通常のグラフェン材料では説明できない、顕著な G ピークシフトが観測された。また実スペクトルでは(図 10 下)、G バンドが複数ピークに分裂し、GNR ベーサル面とエッジ部の両者からの寄与が推定された。また、ピークシフトに相関するフォノンモード由来の微小ラマンバンドの検出や、既報の理論計算との整合性の観点から、低波数ピーク成分はアームチェアエッジ構造、高波数成分はジグザグエッジ構造に起因している可能性が高いと判断した。図 10 上のプロットからは、極めて多様な G バンド位置が計測されていることから、アンジップ反応により生成した GNR は、アームチェアからジグザグまで、極めて多様なエッジ構造を有する可能性が高いと結論づけた。なお、アンジップ反応時の CNT カイラリティ依存性(開裂方向にカイラリティ選択性があるか否か)に関しても、ランダムに生じていることを示唆する TERS 結果も得られており、現在、原子分解能 TEM 観察による追加検証に挑戦中である。

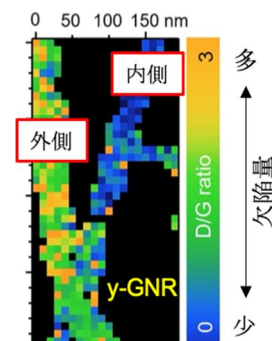


図 9 開きかけ GNR (y-GNR) の欠陥分布像 (D/G 比像)

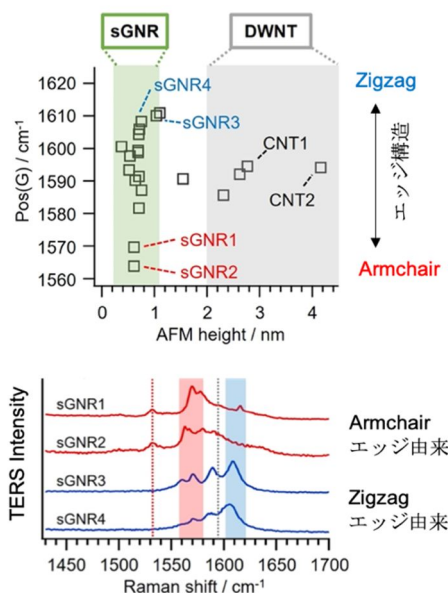


図 10 (上) G バンド位置の統計プロット (下) Armchair エッジと Zigzag エッジ GNR の TERS スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryota Negishi, Katsuma Yamamoto, Hirofumi Tanaka, Seyed Ali Mojtahedzadeh, Nobuya Mori, Yoshihiro Kobayashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Crossover point of the field effect transistor and interconnect applications in turbostratic multilayer graphene nanoribbon channel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10206
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-89709-z	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 Aji Wahyu Waskito, Usami Yuki, Hadiyawarman, Oyabu Rikuto, Tanaka Hirofumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Frequency dependence dielectrophoresis technique for bridging graphene nanoribbons	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 101004 - 101004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/abb68d	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 Long Le Ngoc, Thi Pham Tan, Trung Kien Pham, Trung Pham Thanh, Ohtani Masataka, Kumabe Yoshitaka, Tanaka Hirofumi, Ueda Shigenori, Lee Hyoyoung, Thang Phan Bach, Khai Tran Van	4. 巻 504
2. 論文標題 Controllable synthesis of MoS ₂ /graphene low-dimensional nanocomposites and their electrical properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 144193 - 144193
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2019.144193	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

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 大藪 陸人、Wahyu Waskito Aji、宇佐美 雄生、田中 啓文
2. 発表標題 誘電泳動法を用いたグラフェンナノリボンの選択的分離
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wahyu Waskito Aji, Hirofumi Tanaka
2. 発表標題 Study of Trapping Condition on Dielectrophoresis to Fabricate GNRs Devices
3. 学会等名 ISAS2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinnosuke Hara, Tomoko Inose, Shuichi Toyouchi, Hiroshi Uji-i Hirofumi Tanaka
2. 発表標題 Characterization of Graphene Nanoribbons by Using Tip-Enhanced Raman Scattering
3. 学会等名 ISAS2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinnosuke Hara, Tomoko Inose, Shuichi Toyouchi, Hiroshi Uji-i Hirofumi Tanaka
2. 発表標題 Characterization of Graphene Nanoribbons by Using Tip-Enhanced Raman Scattering
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference(MNC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原慎之助、雲林院宏、豊内秀一、猪瀬朋子、田中啓文
2. 発表標題 探針増強ラマン分光法によるグラフェンナノリボンの構造評価
3. 学会等名 第10回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wahyu Waskito Aji, Hirofumi Tanaka
2. 発表標題 Study of Trapping Condition on Dielectrophoresis to Fabricate GNRs Devices
3. 学会等名 第10回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大藪陸人、宇佐美雄生、田中啓文
2. 発表標題 二層カーボンナノチューブのアンジップ法に適するラジカル材料の探求
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rikuto Oyabu, Yuki Usami, Hirofumi Tanaka
2. 発表標題 Study the influence of radical materials on the progress of unzipping carbon nanotube
3. 学会等名 MNC 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Tanaka
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of Unzipped Graphene Nanoribbons
3. 学会等名 ICSM2020, Turkey (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rikuto Oyabu, Yuki Usami, Hirofumi Tanaka
2. 発表標題 Comparison of amount and multi-functionalization of GNR by radical initiator using unzip method
3. 学会等名 International Symposium on Neuromorphic AI Hardware (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大藪 陸人、宇佐美 雄生、田中 啓文
2. 発表標題 アンジップ法に用いたラジカル開始剤によるGNRの機能制御
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rikuto Oyabu, Yuki Usami, Hirofumi Tanaka
2. 発表標題 Comparison of amount and multi-functionalization of GNR by radical initiator using unzip method
3. 学会等名 NANO2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>田中研ホームページ http://www.brain.kyutech.ac.jp/~tanaka/ 九州工業大学ニューロモルフィックAIハードウェア研究センター https://www.brain.kyutech.ac.jp/~neuro/</p>
--

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
研究分担者	雲林院 宏 (Uji-i Hiroshi) (40519352)	北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101)	
研究分担者	田中 大輔 (Tanaka Daisuke) (60589399)	関西学院大学・理学部・教授 (34504)	

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			
ベトナム	ホーチミン工科大学			
ベルギー	ルーベンカトリック大			