

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17843

研究課題名(和文) 化学吸着法を利用した基板上でのグラフェンナノリボン合成

研究課題名(英文) On-surface Synthesis of Graphene Nanoribbon with Self-Assembled Monolayer Method

研究代表者

林 宏暢 (Hayashi, Hironobu)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任助教

研究者番号：00736936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規グラフェンナノリボン(GNR)合成法の確立のため、1)金基板への吸着部位を導入したGNR前駆体分子の単分子膜形成および脱水素環化反応の検討、2)バンドギャップ制御を目指した幅広いGNR合成に必要な高次アセン前駆体およびエッジ修飾GNR前駆体の合成を行った。(1)に関しては、合成したGNR前駆体分子の単分子膜形成基板を真空条件下で加熱したところ、脱水素環化反応の進行を示唆する結果を得た。(2)に関しては、ヘプタセン・ノナセン前駆体やエッジにフッ素を導入したGNR前駆体分子の合成に成功した。さらに、エッジ修飾GNRの形成メカニズムに関する知見を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Graphene nanoribbons (GNRs) have drawn much attention as promising materials for next generation nanoelectronic devices. Here, we report the synthesis of the simplest model compounds toward developing a bottom-up synthesis of GNRs with a self-assembled monolayer (SAM) method. The binding units for the SAM method were introduced at two termini of the central aromatic core of the model compounds, which was not only for preparing a monolayer of model compounds but also for binding a gold surface ideally. Cyclic voltammograms of gold electrodes modified with the model compounds implied that annealing the substrates at 300 degree led to cyclodehydrogenation. In addition, we have successfully synthesized precursor molecules for edge-functionalized GNR and low band gap GNR. Furthermore, theoretical analysis revealed the key intermediate states during cyclodehydrogenation for synthesizing edge-functionalized GNRs.

研究分野：材料化学

キーワード：グラフェンナノリボン 化学吸着 エッジ修飾 前駆体法 ナノファイバー

### 1. 研究開始当初の背景

シリコン半導体による大規模集積回路の微細化技術の向上により、エレクトロニクス材料は小型化・低消費電力化・高性能化を遂げてきた。しかしながら、ムーアの法則に従い達成されてきた微細化に基づく発展は、今後10年以内に終焉を迎えると言われている。したがって、より優れたエレクトロニクス材料を生み出すには、シリコン材料が示す物性の限界を打ち破る革新的な材料の開発が望まれている。

このような中、シリコンの1000倍もの電子移動度を示すグラフェンを細長いリボン状に切り出したグラフェンナノリボン(GNR)は、形状(幅・長さ)やエッジ部分の構造の制御によって電子物性やバンドギャップ幅等をチューニングできる材料であり、次世代エレクトロニクスを担う材料として期待されている。GNR作製法としては、リソグラフィ等によるトップダウン法と、有機合成や化学気相成長法等のボトムアップ法に大別できる。中でも、Caiらによって提唱された、ジプロモアントラセンダイマーを基板上に昇華・加熱しラジカル反応で連結・縮環するボトムアップ的手法(*Nature*, 2010, 466, 470.)は、アントラセンナノリボンを確実に合成する手法として評価が高い。しかしながら、アントラセンナノリボンのバンドギャップは4 eV近くあり、絶縁的挙動を示すため応用が限定される。したがって、デバイスへの応用には、幅の広い(バンドギャップが狭い)GNRを作製する必要があるが、この際Caiらの手法は適応困難である。これは、1)幅の広いGNR合成ユニットである高次アセンの溶解性・安定性に問題がある、2)幅広のGNR前駆体は分子量が大きく昇華しない、ことが原因である。さらに重要なことは、GNR固有の物性を最大限に活かすためには、凝集性の高いGNRを単分子膜として電極基板上に固定化する必要がある。このため、例えば作製に成功しても、電極基板上への単分子膜形成にさらなる努力と時間が必要となれば、得られたGNRの基本的な物性評価さえも迅速・正確に行うことができない。したがって、材料としてのGNRの可能性を一気に開拓するためには、溶解性・安定性の問題を克服し、さらに物性評価・デバイス化への適応が容易な分子設計・合成手法の確立が望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究で我々は、「単分子膜を形成できる化学吸着法」と「難溶な分子を可溶な前駆体から熱や光を用いて変換できる前駆体法」に着目し、電極上でのナノリボンの「合成」と単分子膜としての「固定化」を一気に行う手法の開発を目的に研究を行った。化学吸着法は、基板と強く相互作用する官能基(吸着部位)を利用して、有機分子を単分子膜として基板上に固定化できる優れた手法である。本

研究では特に、化学吸着法に用いる吸着部位のリンカー長さや吸着条件が、単分子膜形成に与える影響を評価することを目的とした。また、幅広のGNR合成に必要な高次アセン前駆体合成や、幅を変えることなくバンドギャップの調整が期待できる、エッジ部位修飾GNRの合成を目指し、研究を行った。これらの要素技術を組み合わせることで、GNRの構造制御の自由度を広げる可能性を開拓することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、化学吸着法および前駆体法を利用し、GNRの構造制御を目指すため、下記に示す分子に関する合成・評価を展開した。  
(1)金基板への吸着部位となるチオール部位を導入したGNR前駆体分子の合成と単分子膜形成評価、および、基板上での脱水素環化反応の検討

(2)バンドギャップチューニングを目指した幅広のGNR合成に必要な高次アセン前駆体およびエッジ修飾GNR前駆体の合成

### 4. 研究成果

(1)金基板への吸着部位となるチオール部位を導入したGNR前駆体分子の合成と単分子膜形成評価、および、基板上での脱水素環化反応の検討

本研究では、グラフェンナノリボンの母骨格として、多くの報告例があるアントラセンナノリボンの最も単純なモデル分子であるアントラセンダイマーに着目し、吸着部位のリンカー長さの違いが分子の基板への吸着状態に与える影響を検討した。具体的には、アントラセン母骨格と吸着部位であるチオール基を結ぶリンカー長さの異なる2種類の化合物(1および2)と、参照化合物としてすでに環化反応が進行している化合物(3)の合成を行った(図1)。ここで、アントラセン母骨格と金表面の距離が近すぎるとGNR前駆体分子が基板に対して「寝た」状態で吸着することができない。一方、距離が遠すぎる場合、金属表面でも触媒作用が十分に機能しないことが予想される。

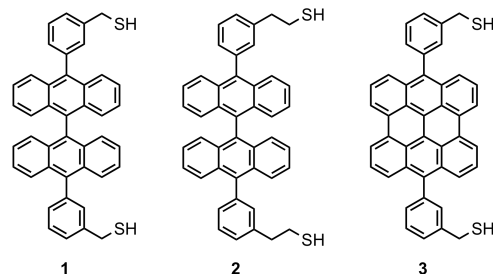


図1 モデル分子の構造

次に、マイカ上に作製したAu蒸着膜(mica/Au)をアニール処理した後、化合物のジクロロメタン溶液に浸漬させることで、化

化合物 1 および 2 で被覆された Au 基板 (mica/Au/1 および mica/Au/2) を得た。サイクリックボルタンメトリーにより、吸着状態を評価した結果、化合物の第一酸化波におけるピーク電流値が、掃引速度に対して比例していることが明らかになり、単分子膜吸着していることがわかった。さらに、ピーク電流値と掃引速度の相関から見積もられた金基板の単位面積当たりの被覆率 (24 時間浸漬後) は、金表面を完全には被覆していないことがわかった。また、リンカー長さが長いほど、吸着速度が遅いことが示唆された。

最後に、mica/Au/1 を用いて、真空条件下で脱水素環化反応を検討した。300°C で 10 秒間加熱後、mica/Au/1 基板をサイクリックボルタンメトリーを用いて評価した。その結果、加熱処理を行うことで、参照化合物 3 とほぼ同じ位置に酸化波のピークが観測され、脱水素環化反応進行が示唆された。今後、吸着状態のより詳細な解析を行い、論文として報告予定である。

(2) バンドギャップチューニングを目指した幅広い GNR 合成に必要な高次アセン前駆体およびエッジ修飾 GNR 前駆体の合成

アントラセンよりも幅広くバンドギャップが狭いヘプタセンナノリボンおよびノナセンナノリボンの作製を目指し研究を推進した。ここで、ヘプタセンやノナセンなどの高次アセンは不安定で難溶性であるため、通常的手法では合成困難である。したがって、本研究では、光照射により目的分子を最終段階で所望の分子に変換できる光前駆体法を導入した、光変換型ヘプタセン・ノナセン前駆体の合成に成功した (図 2)。

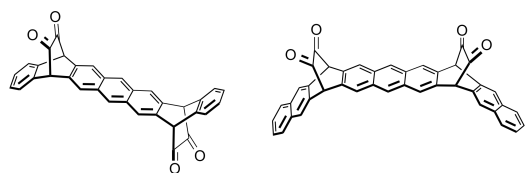


図 2 光変換型ヘプタセン・ノナセン前駆体

得られた光変換型前駆体の吸収スペクトルから、 $\alpha$ -ジケトン骨格の  $n-\pi^*$  遷移に相当する可視光を照射することでヘプタセンおよびノナセンへの光変換が期待できる結果となった。ここで、光変換型ノナセン前駆体は Bettinger らによってすでに報告されているが (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4125.)、光前駆体法は高度なテクニックと技術の蓄積が必要であることを特筆しておきたい。さらに本研究は、EMPA@スイスとの国際共同研究へと発展している。

一方、グラフェンナノリボン (GNR) のエッジ部位に置換基を導入したエッジ修飾 GNR は、GNR の幅を変えることなくバンド

ギャップの変調が可能となることや、GNR に新たな機能を付与することができるため注目されている。そこで本研究では、エッジにフッ素が導入された GNR 合成に関する基礎的知見を得るために、フッ素を導入したアントラセンを通常のアントラセンで挟み込んだ GNR 前駆体分子 (HFH-DBTA) を合成し、これを用いて Au(111) 基板上で GNR 形成を行った (図 3)。走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定および X 線光電子分光 (XPS) 測定を用いて、Au(111) 基板上での HFH-DBTA の反応を追跡したところ、ポリアントラセンから GNR に変換される脱水素環化反応の過程において、フッ素が脱離していることが明らかになった。そこで、第一原理計算を用いて Au(111) 基板上でのフッ素脱離を伴う GNR 形成反応のメカニズムを考察した。その結果、脱水素環化過程において、局所的な H-C-F 構造が形成されることで、通常は強固な C-F 結合が弱まり、最終的に Au(111) の触媒作用によりフッ素が脱離する可能性が示唆された。これらの結果は、エッジ修飾 GNR を合成するために有用な知見となった。また、合成した分子に吸着部位を導入することで、化学吸着法を用いた GNR 合成の検討も可能である。本成果は国際誌に論文として報告している。

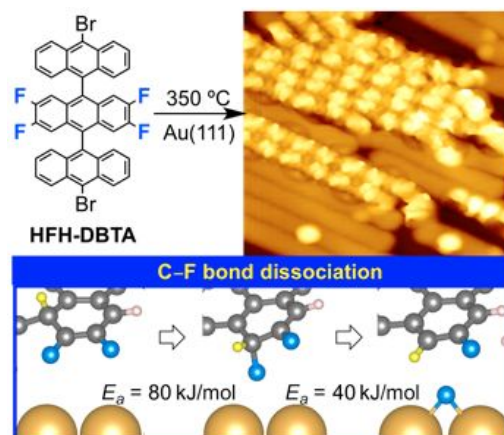


図 3 HFH-DBTA を用いた GNR 合成

上記のように、フッ素終端 GNR の合成の達成には、基板上での反応メカニズムと「分子構造に関する実験的・理論的考察を深める必要がある。そこで、フッ素終端 GNR のモデル分子を合成し、単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、導入したフッ素の立体反発により、ねじれた構造を有することが明らかになった。この結果は、通常の水素終端 GNR は平面構造であるのに対し、フッ素終端 GNR はねじれた構造を有することを意味しており、過去の理論研究と一致する (Wagner, P. et al. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 26790.)。すなわち、基板上でのフッ素終端 GNR 形成反応も、水素終端の GNR の形成反応と比べて複雑になることが予想できる。

一方、合成したモデル分子は、アントラセ

ンが2つ縮環したビスアンテン骨格であり通常は不安定である。しかしながら、メソ位にトリイソプロピルシリルアセチレン基を導入した分子は、室内光下・酸素雰囲気下で全く分解しないことが明らかになった。また、657 nm に赤色の強い蛍光を発することが明らかになった。さらに、トルエン溶液にメタノールをゆっくり加えることで自己組織化し、ホール輸送特性を示すナノファイバーを構築することがわかった(図4)。本成果は、国際誌に論文として報告しており、HOT Paper に選出された。

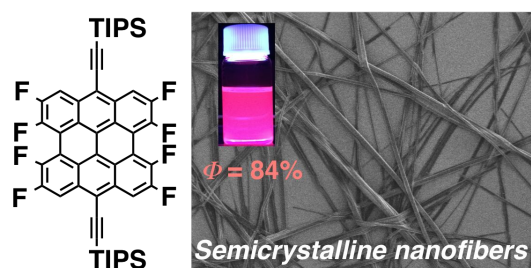


図4 合成した分子とナノファイバー構造

以上のように、化学吸着法や前駆体法を導入することで、GNRの新しい合成法の開拓やエッジ修飾GNRの礎となる結果が得られた。また研究の一部は、国際共同研究に発展する結果となった。

#### 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 6件)

(1) Hayashi, H.; Yamaguchi, J.; Jippo, H.; Hayashi, R.; Aratani, N.; Ohfuchi, M.; Sato, S.; Yamada, H. Experimental and Theoretical Investigations of Surface-Assisted Graphene Nanoribbon Synthesis Featuring Carbon-Fluorine Bond Cleavage, *ACS Nano* **2017**, in press, 査読有.

DOI: 10.1021/acsnano.7b02316

(2) Hayashi, H.; Aratani, N.; Yamada, H. Semiconducting Self-Assembled Nanofibers Prepared from Photostable Octafluorinated Bisanthene Derivative. *Chem.–Eur. J.* **2017**, *23*, 7000–7008, 査読有.

DOI: 10.1002/chem.201700080

(3) Matsumoto, A.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Kuzuhara, D.; Yuasa, J.; Kawai, T.; Aratani, N.; Yamada, H. Studies on Pyrene and Perylene Derivatives upon Oxidation and Application to a Higher Analogue. *Bull. Chem. Soc. Japan* **2017**, in press, 査読有.

DOI: 10.1246/bcsj.20160337

(4) Tamura, Y.; Kuzuhara, D.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Aratani, N.; Yamada, H. *J. Mater. Chem., A* Fullerene-Linked Tetrabenzoporphyrins for Solution-Processed Organic Photovoltaics:

Flexible vs. Rigid Linkers. **2016**, *4*, 15333-15342, 査読有.

DOI:10.1039/C6TA06599F

(5) Yamashita, M.; Hayashi, H.; Suzuki, M.; Kuzuhara, D.; Yuasa, J.; Kawai, T.; Aratani, N.; Yamada, H. Bisanthra-Thianthrene: Synthesis, Structure and Oxidation Properties. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 70700-70703, 査読有.

DOI:10.1039/C6RA13036D

(6) Matsumoto, A.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Kuzuhara, D.; Yuasa, J.; Kawai, T.; Aratani, N.; Yamada, H. Aromaticity Relocation in Perylene Derivatives upon Two-Electron Oxidation to Form Anthracene and Phenanthrene. *Chem.–Eur. J.* **2016**, *22*, 14462-14466, 査読有.

DOI: 10.1002/chem.201602188

〔学会発表〕(計 12件)

(1) Hayashi, H.; Yamaguchi, J.; Jippo, H.; Sato, S.; Yamada, H. Graphene Nanoribbon Synthesis Associated with a Dissociation of Carbon-Fluorine Bonds, 日本化学会第 97 春季年会, 2017/3/16-19, 慶応義塾大学理工学部(神奈川県横浜市), 口頭発表.

(2) 坂倉光洋, 林宏暢, 山田容子, 自己組織化単分子膜の鎖長がアントラセン二量体の金表面への吸着に与える影響, 日本化学会第 97 春季年会, 2017/3/16-19, 慶応義塾大学理工学部(神奈川県横浜市), ポスター発表.

(3) 稗田奈央, 林宏暢, 山田容子, 光変換型ヘプタセン前駆体の合成, 日本化学会第 97 春季年会, 2017/3/16-19, 慶応義塾大学理工学部(神奈川県横浜市), ポスター発表.

(4) 川野倅暉, 林宏暢, 山田容子, 多量体化を目指した TIPS ペンタセン誘導体の合成と物性評価, 日本化学会第 97 春季年会, 2017/3/16-19, 慶応義塾大学理工学部(神奈川県横浜市), ポスター発表.

(5) Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, Synthesis of Model Compounds Toward Graphene Nanoribbon Synthesis Through a Bottom-up Approach, The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers, 2016/6/2-4, 東大寺総合文化センター(奈良県奈良市), ポスター発表.

(6) Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, Synthesis and Physical Properties of Model Compounds of Graphene Nanoribbon, 8th International Conference on Molecular Electronics, 2016/8/22-26, Paris (France), ポスター発表.

(7) Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, Self-Assembled Nanofibers of Fluorinated Bisanthene Derivatives, The 51th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2016/9/7-9, 北海道立道民活動センターかでの 2・7 (北海道札幌市), ポスター発表.

(8) Hironobu Hayashi, On-surface reaction of Fluorinated Precursor Molecule for Graphene Nanoribbon, Mini-Symposium on Functional

$\pi$ -Molecules 2017/3/15, 奈良先端科学技術大学院大学(奈良県生駒市), 招待講演.

(9) Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, Synthesis of Acene for Graphene Nanoribbon with Different Bandgap, NT15, 2015/6/29-7/3, 名古屋大学(愛知県名古屋市), ポスター発表.

(10) Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, Synthesis of Acene for Bandgap Modulated Graphene Nanoribbon, ISNA16, 2015/7/5-10, Madrid (Spain), ポスター発表.

(11) Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada, Synthesis and Electronic Properties of Fluorine-Functionalized Condensed Acene Derivatives, 第26回基礎有機化学討論会, 2015/9/24-26, 愛媛大学・松山大学(愛媛県松山市), ポスター発表.

(12) 林竜之輔, 林宏暢, 山田容子, ボトムアップ式グラフェンナノリボン作製を目指した前駆体分子の合成, 日本化学会第96春季年会, 2016/3/24-27, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), ポスター発表.

〔図書〕(計1件)

拡張 $\pi$ 共役有機材料の機能開拓と溶液塗布によるデバイス作製プロセスの開拓, 林宏暢, 鈴木充朗, 葛原大軌, 荒谷直樹, 山田容子 有機合成化学協会誌, **2015**, 73, 1232-1244.  
公益財団法人 有機合成化学協会

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 高次アセン誘導体及び高次アセン誘導体の製造方法

発明者: 山下正貴, 林宏暢, 山田容子

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-231276

出願年月日: 2016年11月29日

国内外の別: 国内

名称: グラフェンナノリボン前駆体製造方法

発明者: 林宏暢, 山田容子

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-185711

出願年月日: 2015年9月18日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://mswebs.naist.jp/LABs/env\\_photo\\_greenmat/](http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 宏暢 (HAYASHI, Hironobu)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任助教

研究者番号: 00736936