

整理番号	H26-J-157	報告者氏名	林 宏暢
------	-----------	-------	------

研究課題名

迅速な物性評価を目指したグラフェンナノリボン開発

<代表研究者> 機関名：奈良先端科学技術大学院大学 職名：特任助教 氏名：林 宏暢

<共同研究者> 機関名：奈良先端科学技術大学院大学 職名：教授 氏名：山田 容子

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

エレクトロニクス製品の中核の担うシリコン半導体からなる集積回路作製技術の発展は、製品の小型化・高性能化・低消費電力化を牽引してきた。しかし、ムーアの法則に従い達成されてきた大規模集積回路の微細化が今後 10 年以内に終焉を迎えるにあたり、シリコン半導体だけに頼っているのでは、従来デバイスの組み合わせ以上の性能は得られない。したがって、既存のシリコン材料が示す物性の壁を打ち破る、革新的な新材料・新原理を用いたデバイスの開発が必要である。このような中、シリコン半導体を上回る優れた物性を示すグラフェンナノリボン (GNR) は半導体に革新をもたらす材料の一つであると認知されている。例えば、GNR は形状 (幅・長さ) やエッジ部分の構造によって固有の電子的性質を示し、物性のチューニングが可能である。一方、構造の制御が容易であるボトムアップ式 GNR 作製法としては昇華法が知られているが、汎用性に優れているとは言えない。これらを踏まえ本研究では、有機合成を用いて、単にナノリボンの構造や置換基を制御するだけでなく、物性評価やデバイス化を念頭に置いたユーザーフレンドリーなナノリボンの設計・合成を展開する。これを達成するため、「単分子膜を形成できる化学吸着法」と「難溶な分子を可溶性前駆体から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ことを狙う。

本研究では、1) 基板上での縮環反応検討のためのモデル分子合成および金基板上への吸着実験、2) バンドギャップチューニングを目指した GNR 前駆体合成、を実施した。

1) アントラセン GNR のモデル化合物として、アントラセンダイマーとその縮環体を合成した。分子の両末端には、金基板上への吸着に必要な部位として、長さおよび種類の異なるチオール基の導入を行った。さらにこれらの分子を用いて、金基板上への単分子膜形成を行った。

2) バンドギャップチューニングを目指し、電子吸引力であるフッ素、および、電子供与性基であるメトキシ基をエッジ部位に導入した GNR 前駆体を合成した。フッ素をエッジ部位に導入した系では、特許出願および論文投稿を行った。

これらの成果に関して、国内学会においてポスター発表 (2 件)、および、国際学会・シンポジウムにおいてポスター発表 (3 件)・口頭発表 (1 件) を行った。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- 1) 学会名：The 3rd Tokyo Tech-Rutgers ICC Meetings
発表題目：Synthesis of Precursor Molecules Toward Graphene Nanoribbons Synthesis Through a Bottom-up Approach
研究者：林 宏暢、林 竜之輔、山田 容子
発表年月日：2016年1月13日
開催地：NAIST（奈良）

ポスター発表

- 1) 学会名：8th International Conference on Molecular Electronics (ElecMol'16)
発表題目：Synthesis and Physical Properties of Model Compounds of Graphene Nanoribbon
研究者：林 宏暢、山田 容子
発表年月日：2015年8月25日
開催地：パリ（フランス）
ポスター賞受賞
- 2) 学会名：NT15 The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes
発表題目：Synthesis of Acene for Graphene Nanoribbon with Different Bandgap
研究者：林 宏暢、山田 容子
発表年月日：2015年6月29日
開催地：名古屋大学
- 3) 学会名：ISNA 2015
発表題目：Synthesis of Acene for Bandgap Modulated Graphene Nanoribbon
研究者：林 宏暢、山田 容子
発表年月日：2015年7月29日
開催地：マドリード（スペイン）

その他 2件

原著論文

- 1) タイトル：Semiconductive Crystalline-like Self-Assembled Nanofibers Prepared by an Octafluorinated Bisanthene Derivative with Excellent Photostability
著者：Hironobu Hayashi, Naoki Aratani, Hiroko Yamada
Submitted to *Chem. Commun.* (リバイス中)

特許出願

- 1) 発明の名称：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
出願人：奈良先端科学技術大学院大学
出願番号：特願 2015-185711
出願日：2015年9月18日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

エレクトロニクス製品の小型化・高機能化は進み、現在では個人が携帯電話やパソコンを持つまでに至る。これは、エレクトロニクス製品の中核を担うシリコン半導体からなる集積回路作製技術の発展の賜物である。今後は通信機能など異分野との融合を見据え、1つのパッケージにこれまで以上に多数の機能を付与する多機能性が重要な役割を占めると考えられる。したがって、次世代デバイスには、従来とは桁違いの処理能力を要求され、既存のシリコン材料が示す物性の壁を打ち破る、革新的な新材料・新原理を用いたデバイスの創発が必要である。このような中、シリコン半導体を上回る優れた物性を示すグラフェンナノリボン（GNR）は半導体に革新をもたらす材料の一つであると認知されている。例えば、GNRは、形状（幅・長さ）やエッジ部分の構造によって固有の電子的性質を示す。したがって、構造を制御できるボトムアップ式GNR作製技術の確立によるGNR構造と物性との相関解明は、次世代デバイスに求められる高い要求を満たすGNR開発の指針となる。一方、これまで、GNRの作製法は2010年にCaiらによって報告された昇華法を用いる手法（*Nature* **2010**, *466*, 470.）が多く用いられている。しかしながら、この昇華法によるGNR作製の成否は、GNR前駆体の分子量や昇華による堆積技術に大きく影響され、一筋縄ではいかない。したがって、より簡便で汎用性のあるボトムアップ式GNR作製法を開発できれば、材料としてのGNRの可能性をいち早く開拓できる。

これらを踏まえ、本研究では、化学吸着法を用いた新しいボトムアップ式GNR作製手法の開発を目的とする。すなわち、分子の両末端に基板と相互作用する吸着部位を有したGNR前駆体分子を合成する。続いて、化学吸着法により基板上に前駆体分子を吸着させ、さらに加熱による脱水素環化反応を行うことにより、基板上でGNRに変換する。また、難溶な化合物を可溶かつ安定な前駆体から合成できる前駆体法を併用することで、高次アセン合成を可能とし、より幅広のGNR作製ができる。この手法は、吸着部位を変更するだけで様々な基板に対応したGNRを作製でき、デバイスに対応した吸着部位を選択することで、迅速に物性評価が行える。

研究経過

本研究では、上記の目的を達成するため、1) 基板上での縮環反応検討のためのモデル分子合成および金基板上への吸着実験、2) バンドギャップチューニングを目指したGNR前駆体合成、を実施した。具体的な経過を研究結果とあわせて下記に示す。

研究結果と考察

1) 基板上での縮環反応検討のためのモデル分子合成

まず、本研究での重要な要素技術となる「単分子膜法」の開発を優先して行った。化学吸着法は、酸化物半導体や金属酸化物と強い結合を示す官能基を、基板への吸着部位として利用することで、単分子膜を作製できる手法としてよく知られている（Ulman, *A. Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1553.）。本研究では、分子の両末端に基板と相互作用する吸着部位を有したGNR前駆体分子の合成に取り組んだ。GNR前駆体分子としては、現在最も多く報告されているアントラセンナノリボン（A-GNR）に着目し、基板上A-GNR合成を目指した最も単純なモデル分子として化合物1とその参照化合物2の合成を行い、単分子膜化を検討した（Figure 1）。

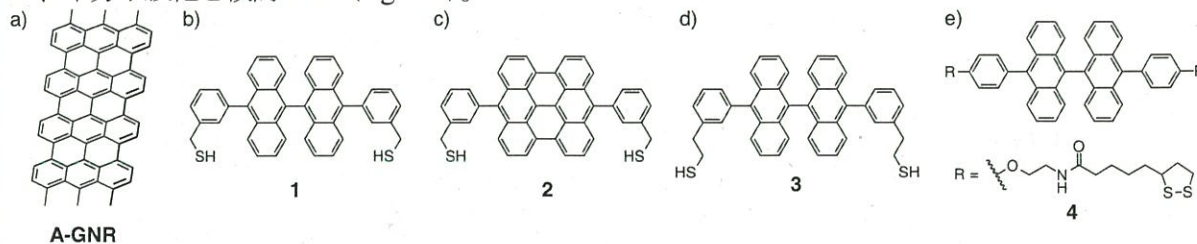
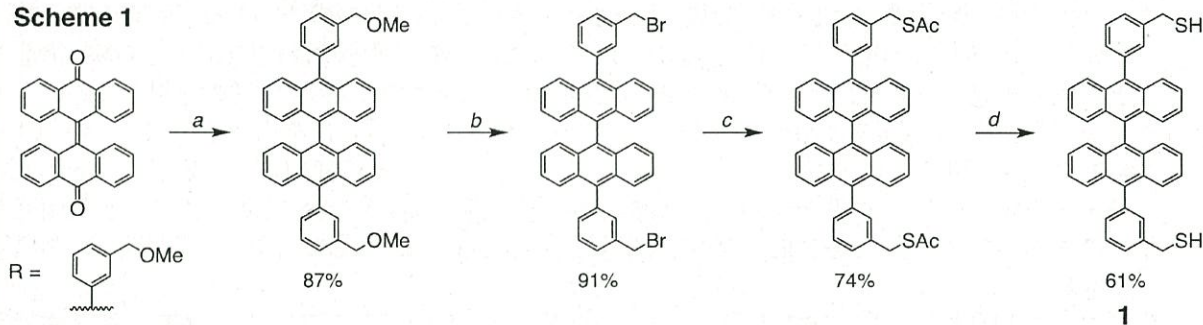


Figure 1. Structures of anthracene graphene nanoribbon (A-GNR) and model compounds used in this study.

さらに、基板と GNR 前駆体分子の距離の影響を評価するため、1 および 2 と比べてアセン骨格と吸着部位を結ぶリンカー長さが異なる化合物 3 および 4 の合成も行った。これらの分子には、基板上での自己組織化単分子膜作製および基板に対して分子が「寝た」状態で配向することを狙い、金基板と強く相互作用するチオール部位およびジチオラン部位を分子の両末端に導入している。

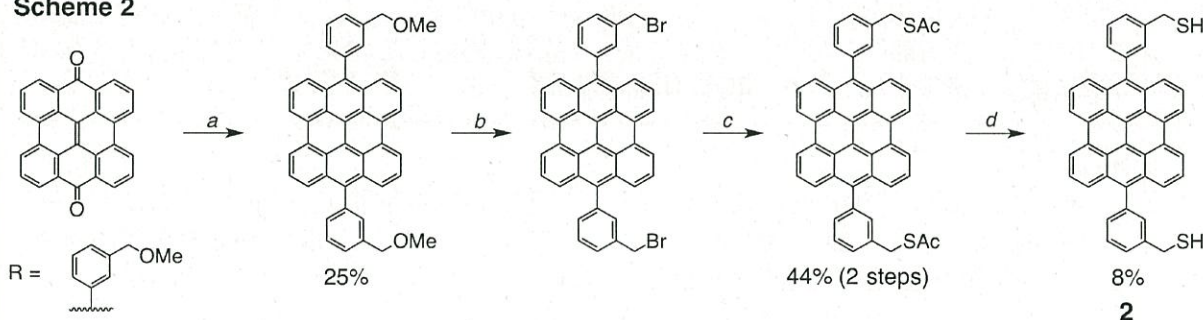
化合物 1 ~ 3 は、既知の出発原料であるビアントロンおよびビアントロンの縮環体であるビスアントロンからそれぞれ 4 ステップで合成に成功した (Scheme 1-3)。特に、参照化合物 2 は反応性が高いことから合成・精製に苦労したが、反応条件を適正に制御することで、各ステップを大量合成可能な収率まで向上させることができた。

Scheme 1



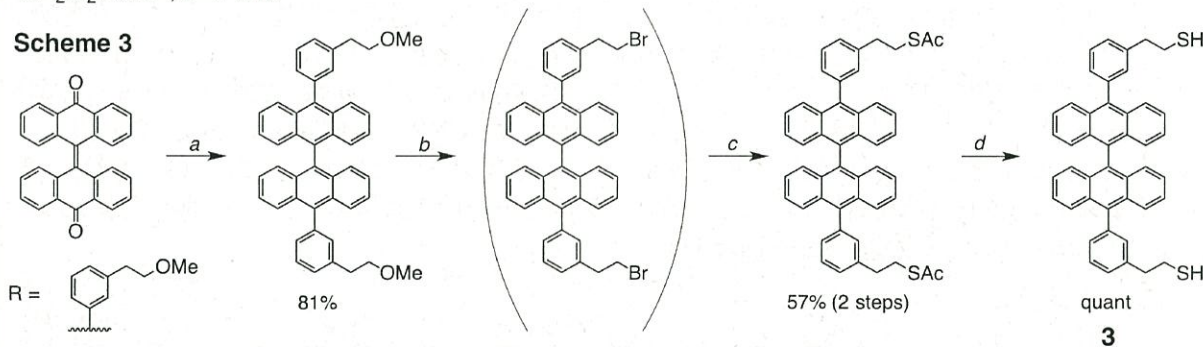
a) 1. R-MgBr, THF, rt; 2. NaI, NaH₂PO₂·H₂O, AcOH, reflux; b) BBr₃, CH₂Cl₂, 0 °C to rt; c) AcSK, DMF, rt; e) AcCl, CH₂Cl₂/MeOH, 0 °C to rt.

Scheme 2



a) 1. R-Li, THF, rt; 2. NaI, NaH₂PO₂·H₂O, AcOH, reflux; b) BBr₃, CH₂Cl₂, 0 °C to rt; c) AcSK, DMF, rt; e) AcCl, CH₂Cl₂/MeOH, 0 °C to rt.

Scheme 3

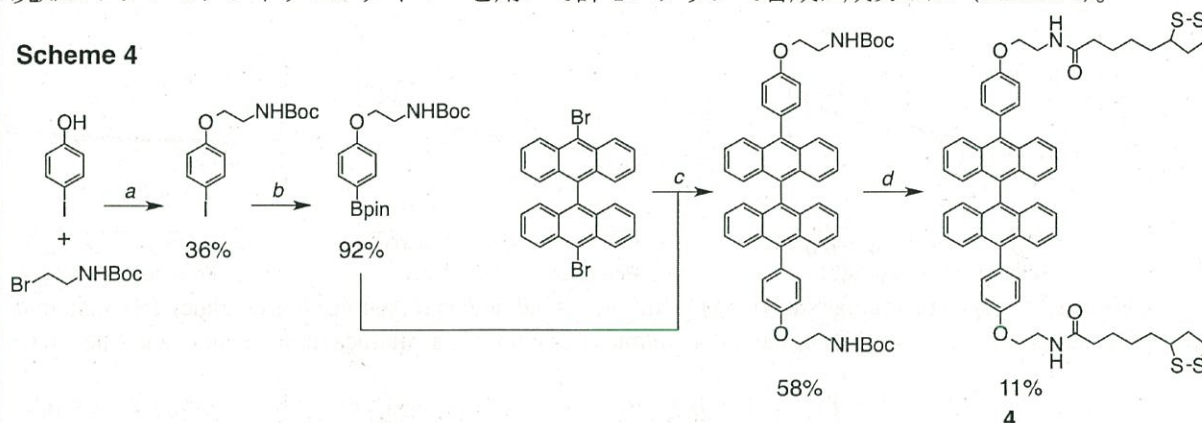


a) 1. R-MgBr, THF, rt; 2. NaI, NaH₂PO₂·H₂O, AcOH, reflux; b) BBr₃, CH₂Cl₂, 0 °C to rt; c) AcSK, DMF, rt; e) AcCl, CH₂Cl₂/MeOH, 0 °C to rt.

また、アセン骨格と吸着部位を結ぶリンカーの長さが大きく異なる化合物 4 の合成も行った。基板上での A-GNR 合成の際、鍵となる反応は金属基板の触媒作用を利用した脱水素環化反応である。この

環化反応においては、基板と GNR 前駆体分子との距離が重要な役割を示す。すなわち、距離が遠すぎる場合、触媒効果が十分に作用せず、環化反応が進行しない。一方、距離を近づけるためにリンカーを短くすると、分子の立体的な嵩高さのため、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。このため、リンカーには適切な長さを有することが求められる。化合物 4 は、既知のジブromoアントラセンダイマーを用いて計 4 ステップで合成に成功した (Scheme 4)。

Scheme 4



a) K_2CO_3 , DMF, 40 °C; b) $(Bpin)_2$, $CsCO_3$, CuI, $Pd(OAc)_2$, PPh_3 , CH_3CN , rt; c) CsF , $Pd(PPh_3)_4$, toluene, 80 °C; d) 1. TFA, CH_2Cl_2 , rt; 2. lipoic acid, HATU, TEA, DMF, rt.

次に、合成した化合物 1 および参照化合物 2 の吸収・蛍光スペクトル測定をジクロロメタン中で行った (Figure 2)。化合物 1 では、360、380、402 nm に吸収ピーク、443 nm に発光が観測された。一方、化合物 2 では、625、683 nm に吸収ピーク、701 nm に発光が観測された。このように、縮環した化合物 2 の吸収・蛍光スペクトルは、縮環前の化合物 1 と比較して大きく長波長シフトしていることが明らかになった。この結果から、縮環反応前後での吸収・蛍光スペクトル測定を行うことで、基板上的での GNR 形成反応 (脱水素化反応) 進行を容易にモニターできることが予想できる。

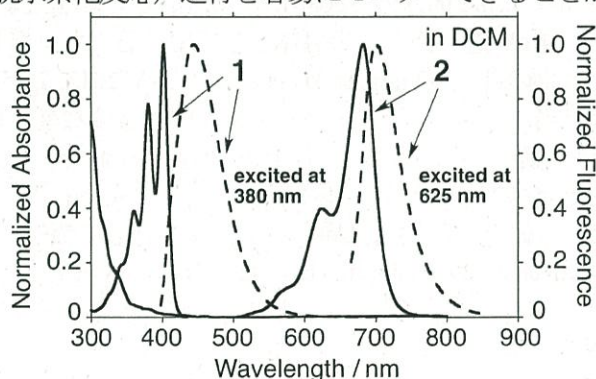


Figure 2. Absorption and fluorescence spectra of 1 and 2 in dichloromethane.

続いて、化合物 1、3 および 4 を用いて、単分子膜作製を行い、リンカー長さが単分子膜形成に与える影響に関して評価した。マイカに金を蒸着し、アニールすることで金基板 (Au/mica) を作製した。この金基板を、化合物 (1、3、4) のジクロロメタン溶液 (0.1 mM) 中に室温で 24 時間浸漬させた。次に、ジクロロメタンで金基板を洗浄することで、化合物が吸着した金基板 (1/Au/mica, 3/Au/mica, 4/Au/mica) を得た。溶媒に純水、電解質として 1.0 mM $K_4[Fe(CN)_6]/0.1$ M KCl、参照電極に Ag/AgCl、対極に白金電極を用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (Figure 3)。まず、Au/mica の CV から、 $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ の酸化還元波が確認され、金基板を介して $K_4[Fe(CN)_6]$ の酸化還元反応が進行していることがわかる。一方、1/Au/mica および 3/Au/mica の CV では、酸化還元反応に由来するピークが大きく減少した (Figure 5A, B)。さらに、4/Au/mica の CV では、酸化還元反応がほとんど観測されなかった (Figure 5C)。これらの結果から、化合物が金基板上

へ吸着したことにより、 $K_4[Fe(CN)_6]$ の酸化還元反応がブロックされていることがわかった。さらに重要なことは、4/Au/micaの系では1/Au/micaおよび3/Au/micaの系と比べて、化合物が金基板上に、より密に吸着していることが示唆された。すなわち、リンカーの長さが単分子膜形成において大きな影響を与えていることが明らかになった。

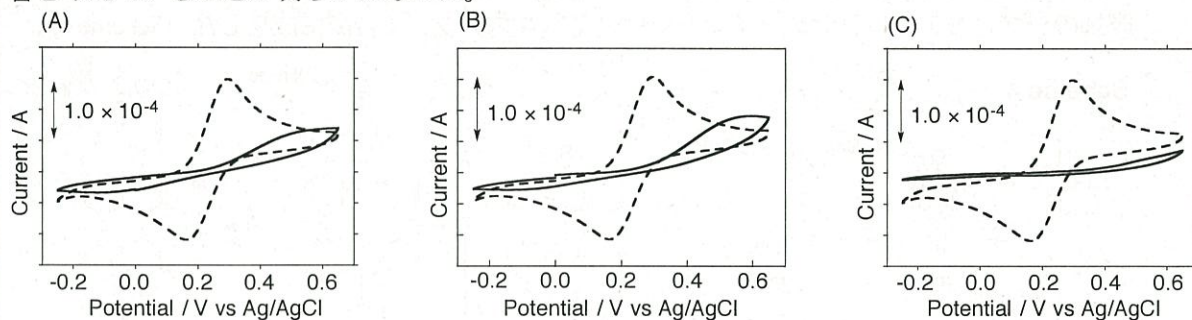


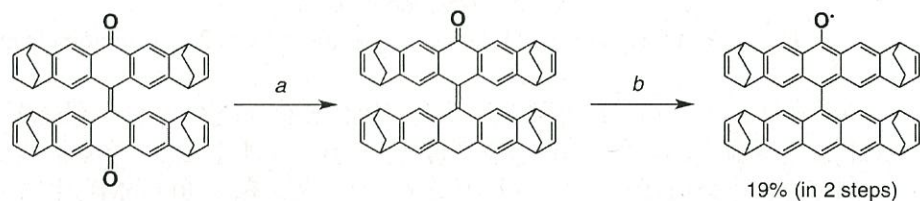
Figure 3. Cyclic voltammograms of (A) 1/Au/mica (solid line) and Au/mica (dashed line), (B) 3/Au/mica (solid line) and Au/mica (dashed line), and (C) 4/Au/mica (solid line) and Au/mica (dashed line). Scan rate = 0.05 V/s.

今後の取り組みとしては、まず、吸着部位とアントラセン骨格を結ぶリンカーの長さが単分子膜形成に与える影響に関してより詳細に検討し、うまく金基板上に吸着する条件を最適化する。加えて、脱水素環化反応が起こる適切なリンカー構造を最適化していく。実際、本研究結果では、単分子膜吸着に必要なリンカーの長さが、DFT 計算によりあらかじめ見積もった値（化合物1および3のリンカー長さ）よりも長くする必要があることが示唆された。より詳細な解析を行うことで、一連の実験によって得られた知見を幅広い GNR 合成やエッジ修飾 GNR に応用していきたい。

2) バンドギャップチューニングを目指した GNR 前駆体合成

GNR のバンドギャップは、GNR の幅を制御することでチューニングできることが知られている (Yang, L.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 186801.)。現在、主に研究されているアントラセン幅の GNR ではバンドギャップが 4 eV 近くあり、半導体として用いることは難しい。そこで本研究では、所属研究室において鍵化合物の合成 (Yamada, H.; et al. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15310.) が完成しているペンタセンナノリボンに焦点を当て、ペンタセンナノリボン合成に必要な前駆体オリゴマーの合成に着手を試みた。しかしながら、実際にペンタセンオリゴマーの合成を試した際、ビスアンスロン体から副生成物として得られる安定ビスアセンラジカルの影響により (Scheme 5)、大量合成が難しいことが示唆された。この結果は、本研究の目的とは異なるが、論文として報告している (Aotake, T.; Suzuki, M.; Aratani, N.; Yuasa, J.; Kuzuhara, D.; Hayashi, H.; Nakano, H.; Kawai, T.; Wu, J.; Yamada, H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6734.)。

Scheme 5



a) Lithium aluminium hydride (LAH), THF, then 6 N HCl, reflux; b) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, pyridine-*N*-oxide, pyridine, piperidine, 100 °C.

一方、GNRのエッジを修飾することで、GNRの幅を変えることなくバンドギャップを制御できることが理論的に予測されている (Wagner, P. et al. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26790.)。そこで、電子吸引性であるフッ素、および、電子供与性基であるメトキシ基をエッジ部位に導入した GNR 前駆体を合成した (Figure 4)。

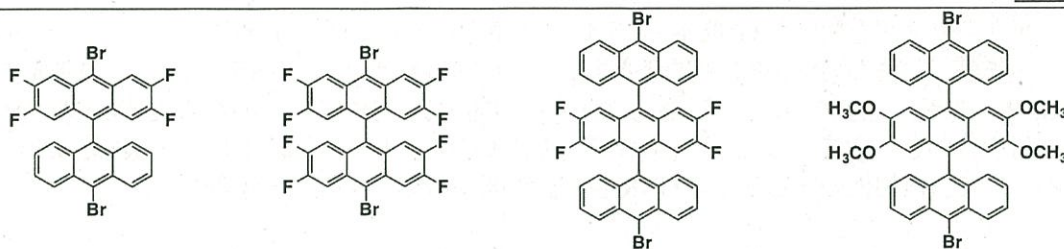


Figure 4. Fluorine and methoxy group substituted anthracene derivatives.

メトキシ基を導入した化合物は、既報 (Miao, Q. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284.) のテトラメトキシアントラキノンから2ステップで合成するスキームを確立した。一方、フッ素を導入した化合物は、市販の4,5-ジフルオロフタル酸無水物および1,2-ジフルオロベンゼンから4ステップを経て合成するスキームを確立した。フッ素をエッジ部位に導入した系では、特許出願を行った。エッジが通常の水素で末端されているA-GNRと比べて、フッ素末端GNRはN型、メトキシ末端GNRはP型に対応し、バンドギャップの大きな変調が期待できる。今後は、1)で合成した吸着部位を分子の両末端に導入することで、エッジが修飾されたGNR合成に関するモデル系を構築するとともに、基板上への吸着実験および縮環反応を検討する。さらに、カップリング反応を用いてオリゴマー化を行い、より実際のGNR構造に近いGNRモデル系の構築に挑戦する。

一方、エッジに置換基を導入したエッジ修飾GNRは、前述のように計算では興味深い特性が予測されているものの、昇華法を用いて実際に合成された例はない。これは、エッジに導入した置換基の立体反発により、平坦な構造を取ることが難しく、基板上でのGNR化反応が通常の水素末端のGNR合成メカニズムと大きく異なることが原因の一つである。したがって、有機合成を用いてエッジ修飾GNRのモデル分子を合成しその構造や特性を評価することは、エッジ修飾GNR作製や合成メカニズムの理解の助けとなる。そこで、フッ素末端GNRのモデル化合物として、アントラセン2つが縮環したビスアンテンの周囲をフッ素化した化合物5および6を合成した (Figure 5)。

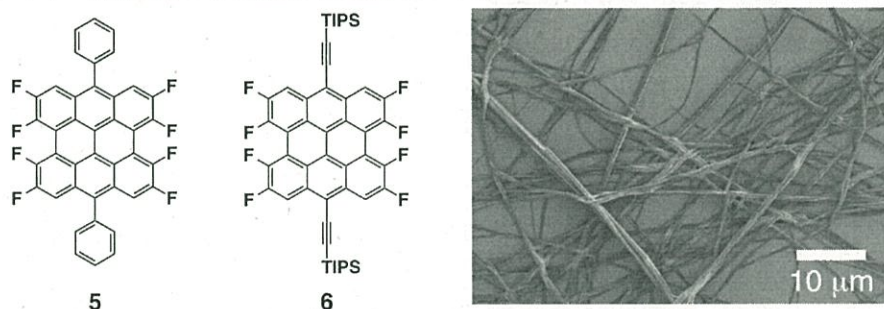


Figure 5. Fluorine substituted bisanthene derivatives and a typical SEM image of nanofibers.

フェニル基をビスアンテンのメソ位に導入した5の単結晶構造解析を行った結果、フッ素同士の立体反発によりねじれた構造をとることが分かった。これは、理論計算で予測されているフッ素末端GNRの構造と一致する。したがって、フッ素末端GNRは通常の水素末端GNRと比較して、基板上での脱水素環化反応のメカニズムが大きく異なると予想されるが、1)で合成した吸着部位を導入することで、単純な分子を用いたモデル実験を行うことが可能である。また、通常のビスアンテンは反応性が高く、有機エレクトロニクス材料として用いるためには、これを改善する必要がある。しかしながら、イソプロピルシリルアセチレン基をメソ位に導入した6では、室内光下・酸素雰囲気下で全く分解せず、657 nmに強い赤色蛍光 ($\Phi_f = 84\%$) を発することが明らかになった。加えて、6のトルエン溶液にメタノールをゆっくり加えて放置したところ、幅100-500 nm、長さ50 μm 以上の結晶性のナノファイバー形成が確認された (Figure 5)。このナノファイバーの電荷輸送特性をFET測定により評価したところ、ホール移動度 $3.4 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示すことが明らかになった。本研究は、論文として投稿済みである (Hayashi, H.; Aratani, N.; Yamada, H. submitted to *Chem. Commun.* リバイス中)。

現在の昇華法を用いた GNR 合成では、未だ解明されていない GNR 合成メカニズムが多く、デバイス作製どころか GNR を自由に合成することも容易ではない。以上のように、本研究で合成された GNR のモデル化合物を用いて、さらに研究を展開することで、実際の GNR 合成へのフィードバックを行いたいと考えている。また、単分子膜法およびモデル分子合成により得られた成果を組み合わせることで、汎用性のある新しい GNR 合成法を開拓していきたいと考えている。

本研究の一部は公益財団法人泉科学技術振興財団の支援を受けて行いました。深く感謝いたします。また、懇切なるご指導をいただきました山田容子教授、荒谷直樹准教授に深く感謝いたします。