

# 基板上でのボトムアップ式グラフェンナノリボン合成と物性評価

## Development of a bottom-up synthesis of graphene nanoribbons on a surface and the evaluation of the physical properties

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 林 宏暢  
Graduate School of Materials Science,  
Nara Institute of Science and Technology, **Hironobu Hayashi**

### 要旨

グラフェンをリボン状に切り取ったグラフェンナノリボン (GNR) は、構造 (幅・長さ・エッジ部位の置換基) によって電気物性をチューニングできる優れた材料である。しかし、凝集性が高いため、通常の方法では合成・物性評価の両面において取り扱いが困難である。これを踏まえ本研究では、単に GNR 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 GNR の設計・合成を展開する。具体的には、GNR の物性を最大限に引き出せる単分子膜状態を形成できる「化学吸着法」を利用する。本研究ではまず、多くの作製例があるアントラセンナノリボンに着目し、基板上アントラセンナノリボン合成を目指した最も単純なモデル分子とその参照分子の合成を行い、基板上への吸着実験を行った。さらに、「難溶な分子を可溶性前駆体分子から変換できる前駆体法」を用い、バンドギャップの狭い GNR 合成に必要な前駆体分子の合成を行った。

### 1. はじめに

シリコン半導体による大規模集積回路の微細化技術向上により、我々の生活水準は飛躍的に向上した。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高性能化は、その物理的限界から、今後 10 年以内で終焉を迎えると言われている。したがって、我々の生活をこれまで以上に豊かにしていくためには、既存のシリコン材料が示す限界を打ち破る、革新的な新材料の創発が必要である。これにより、デバイスのさらなる高性能化が可能となり、通信機能など異分野との融合による高機能・多機能化にもつなげることができる。

一方、近年発見されたグラフェンは、原子レベルで一層の薄い材料であり、シリコンの 100 倍以上のキャリア移動度や銅の 1000 倍以上の電流密度など、既存の材料を圧倒的に上回る物性を示すことから注目を集めている [1]。しかし、バンドギャップを有さないため半導体材料として根本的な問題があり、そのままでは市場

投入は難しい。これに対しグラフェンをリボン状に切り取った GNR は、グラフェンの優れた物性・特徴を色濃く残しつつ、構造制御によって物性をチューニングできる材料である。例えば、GNR のエッジ部位の構造は、GNR の金属・半導体性の起源になり、エッジ部位の修飾や官能基の導入は、バンドギャップ制御や GNR への機能付与を可能とする [2]。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。

GNR のボトムアップ的作製法としては、Cai らによって提唱された、ジブプロモアントラセンダイマーを真空中で昇華・加熱により連結・縮環し、アントラセンナノリボンを合成する手法が良く知られている [3]。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、半導体としての応用に

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、幅の広いGNR合成ユニットである高次アセンの溶解性・反応性に問題があるため、Caiらの手法をそのまま適用することはできない。また、現在の昇華法を用いたGNR作製は、分子量の大きい前駆体分子に適用することが困難である。

一方、化学吸着法（Figure 1A）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 [4]。さらに、現所属研究室では、「難溶かつ不安定な有機材料を溶媒に可溶性前駆体から光照射または加熱により合成できる前駆体法」を用いた、GNR前駆体ユニットの開発に取り組んでいる（Figure 1B）。前駆体法の利用により、通常は不安定なGNR前駆体である高次アセンを安定に取り扱うことができる [5]。以上を踏まえ我々は、「化学吸着法」と「前駆体法」に着目し、電極上への単分子膜としての固定化とGNR合成とを一気に行うことを狙う。

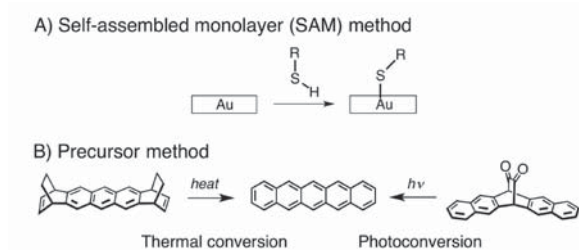


Figure 1. SAM and precursor methods.

## 2. 実験方法および結果

### 2-1. モデル化合物の合成

化学吸着法を用いた新しいボトムアップ式GNR作製手法を簡単に示す。分子の両末端に基板と相互作用する官能基（吸着部位）を有したGNR前駆体分子を合成する。次に、化学吸着法によって金属基板上に前駆体分子を単分子膜吸着させ、前駆体単分子膜を形成する。その後、GNR前駆体分子を吸着させた金属基板の触媒作用を用いて基板上で脱水素環化反応を行うことにより、GNRに変換する。本研究ではまず、多くの報告例があるアントラセンナノリ

ボンに着目し、基板上アントラセンナノリボン合成を目指した最も単純なモデル化合物として、化合物**1**とその参照化合物**2**の合成を行った（Figure 2）。また、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が長い化合物**3**の合成も行った。これらの分子には、金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ことが知られてい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た。

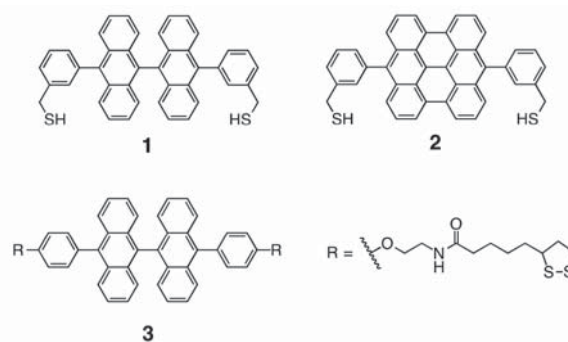
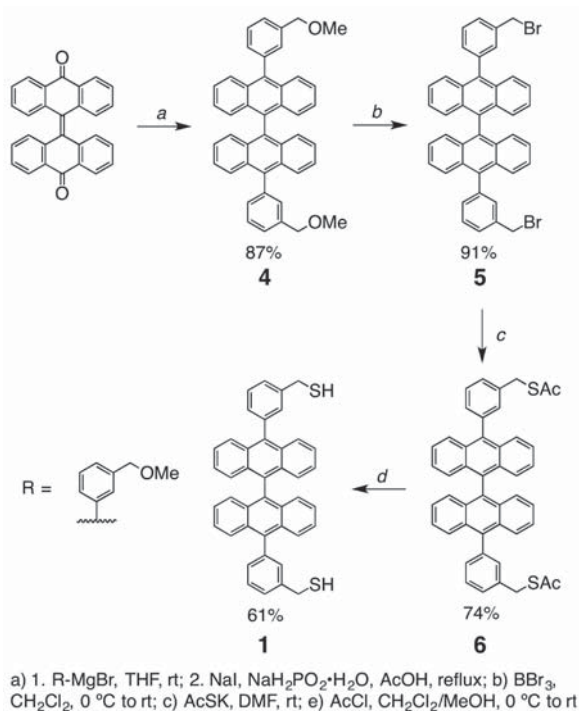
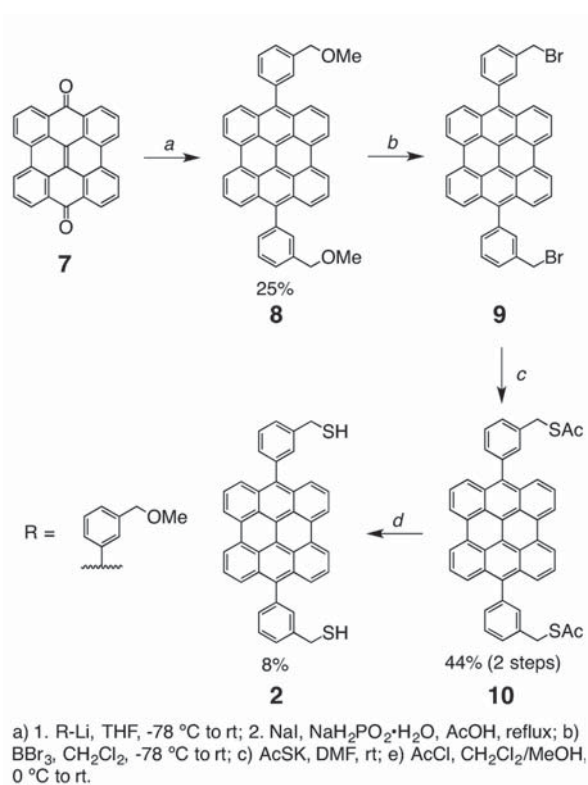


Figure 2. Target compounds.

化合物**1**は、既知の出発原料であるピアントロンから5ステップで合成に成功した（Scheme 1）。まず、グリニャール反応を用いたカップリング、および、それに引き続くヨウ化ナトリウムとホスフィン酸ナトリウムを用いた還元的芳香族化により、化合物**4**を合成した（87%）。次に三臭化ホウ素を用いて、脱メチル化を行った。この時、三臭化ホウ素が脱メチル化剤としてだけでなく、臭素供給源として働いたため、反応が一気に進行し、通常得られるジオール体を単離することなく化合物**5**を得た（91%）。次に、チオ酢酸カリウムを用いて、エタンチオエート基を導入し、化合物**6**を合成した（74%）。最後に、アセチルクロライドを用いた脱保護反応により目的化合物**1**の合成に成功した（83%）。また、参照化合物**2**は、ピアントロンの光縮環反応を用いて鍵物質である**7**を合成した後、化合物**1**とほぼ同様のルートで合成に成功した（Scheme 2）。



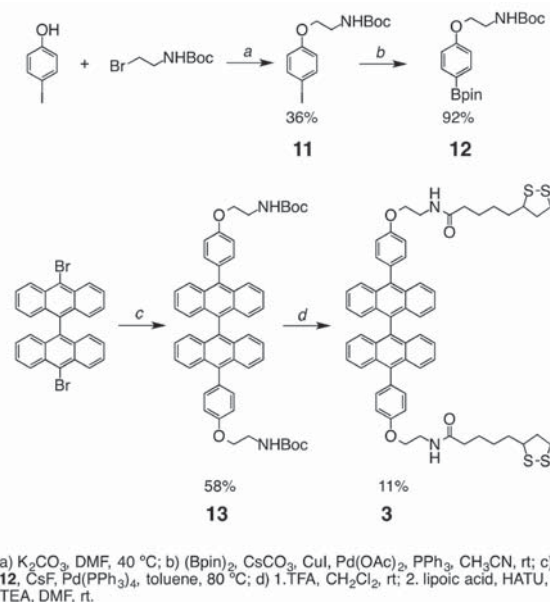
**Scheme 1.** Synthesis of compound 1.



**Scheme 2.** Synthesis of compound 2.

基板と GNR 前駆体分子との距離は、金属表面の触媒効果を利用する上で重要なファクターである。すなわち、距離が遠すぎる場合、金属表面の触媒効果が十分に機能しない可能性が高

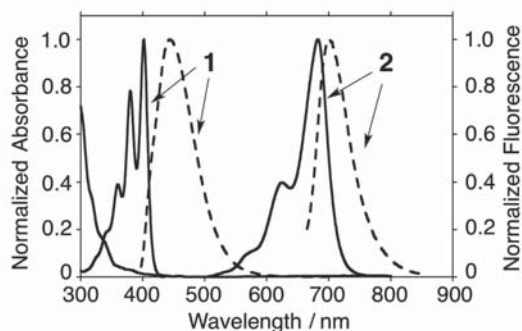
い。一方、距離を近づけるために、アセン骨格と吸着部位を結ぶリンカーを短くすると、GNR 前駆体分子が基板に対して「寝た」状態（触媒効果を得る理想的な吸着状態）で吸着することができない。そこで、リンカーの長さが大きく異なる化合物 **3** の合成を行った (Scheme 3)。まず、4-ヨードフェノールを出発原料にウィリアムソン合成により化合物 **11** を合成した後 (36%)、ホウ素体 **12** を合成した (92%)。次にジブromoアントラセンダイマーと **12** のカップリング反応によって化合物 **13** を合成し (58%)、脱保護・脱水縮合を行うことで目的化合物 **3** の合成に成功した (11%)。



**Scheme 3.** Synthesis of compound 3.

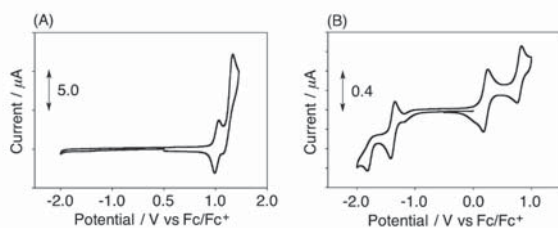
## 2-2. 化合物の基礎物性

化合物 1 および 2 の塩化メチレン中の吸収・蛍光スペクトル測定の結果を Figure 3 に示す。その結果、化合物 1 は 360, 380, 402 nm に吸収極大ピークを示し、443 nm に発光を示すことがわかった。一方、化合物 2 は、625, 683 nm に吸収極大ピークを示し、702 nm に発光を示した。すなわち、吸収・蛍光スペクトルは縮環するにしたがって、大きく長波長シフトしていることがわかる。



**Figure 3.** Normalized absorption (solid line) and fluorescence (dashed line) spectra of **1** and **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

続いて、溶媒として塩化メチレン、電解質として  $0.1 \text{ M TBAPF}_6$ 、参照電極に  $1.0 \text{ M Ag/AgNO}_3$ 、対極に白金電極、作用極にカーボン電極を用いて、化合物 **1** および **2** のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (Figure 4)。その結果、化合物 **1** では2つの1電子酸化波が観測され、それぞれ  $1.01 \text{ V (vs Fc/Fc}^+)$ 、 $1.22 \text{ V (vs Fc/Fc}^+)$  であった。一方、化合物 **2** においても2つの1電子酸化波が観測され、酸化電位はそれぞれ  $0.21 \text{ V (vs Fc/Fc}^+)$ 、 $0.80 \text{ V (vs Fc/Fc}^+)$  であり、縮環後の化合物の酸化電位は、縮環前の化合物と比べて大きくシフトしていることが分かった。また、**2** においては還元電位も CV より見積もることができ、それぞれ  $-1.40 \text{ V (vs Fc/Fc}^+)$ 、 $-1.80 \text{ V (vs Fc/Fc}^+)$  であった。



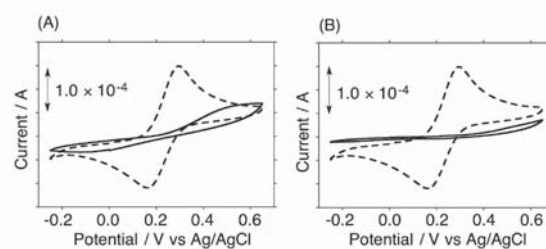
**Figure 4.** CVs of (A) **1** and (B) **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Scan rate =  $0.05 \text{ V/s}$ .

これらの結果を合わせて考えると、縮環前後での化合物の基礎物性は大きく異なり、基板上に吸着した化合物の環化反応前後での吸収・蛍光スペクトル測定、CV 測定を行うことで、基板上での GNR 形成反応 (脱水素環化反応) 進

行を容易にモニターできると予想できる。

### 2-3. 単分子膜の作製と評価

マイカに金を蒸着し、アニールすることで金基板 ( $\text{Au/mica}$ ) を作製した。この金基板を、化合物 (**1** もしくは **3**) の  $0.1 \text{ mM}$  塩化メチレン溶液中に室温で24時間浸漬させた。その後、塩化メチレンで基板を洗浄し、物理吸着している化合物を取り除くことで、化合物が吸着した金基板 (**1/Au/mica**, **3/Au/mica**) を作製した。溶媒に純水、電解質として  $1.0 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $0.1 \text{ M KCl}$ 、参照電極に  $\text{Ag/AgCl}$ 、対極に白金電極を用いて CV 測定を行った。まず、化合物 **1** の結果を Figure 5A に示す。 $\text{Au/mica}$  の CV からは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の酸化還元波が確認され、金基板を介して  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  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** の CV では、酸化還元波がほとんど観測されなかった。これは、 $\text{Au}$  基板上に吸着した化合物 **1** により  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の酸化還元反応がブロックされていることを意味しており、単分子膜形成を示唆している。



**Figure 5.** CVs of (A) **1/Au/mica** (solid line) and  $\text{Au/mica}$  (dashed line), and (B) **3/Au/mica** (solid line) and  $\text{Au/mica}$  (dashed line). Scan rate =  $0.05 \text{ V/s}$ .

次に、**3/Au/mica** を用いて同様に CV 測定を行った (Figure 5B)。その結果、**1/Au/mica** の場合と同じく、化合物 **3** の金表面への吸着により、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の酸化還元反応がブロックされていることが分かった。さらに興味深いことに、**3/Au/mica** の系では、**1/Au/mica** の系よりも  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の酸化還元反応がブロッ

クされており、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。すわなち、リンカーの長さが基板への吸着状態に大きく影響していることが分かった。

#### 2-4. バンドギャップの狭い GNR 前駆体合成

所属研究室では、熱前駆体法を用いて、アントラセンナノリボンよりも幅広でバンドギャップが狭いペンタセンナノリボン前駆体の合成にも成功している [6]。そこで、さらにバンドギャップが狭くなると予想されているヘプタセン GNR 作製 (Figure 6) に必要な前駆体分子の合成を行った。ヘプタセン GNR 前駆体合成には、 $\alpha$ -ジケトン部位を分子に導入した光前駆体法 (Figure 1) を利用した。

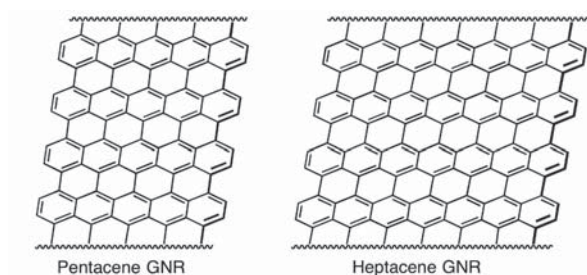


Figure 6. Low bandgap GNRs.

### 3. まとめ

基板上での新規ボトムアップ式 GNR 合成の開発に必要な種々の化合物を合成した。また、アントラセンナノリボンのモデル分子を用いた単分子膜形成実験により、分子に導入した吸着部位とアセン骨格とを結ぶリンカーの長さが単分子膜形成に大きな影響を与えることが示唆された。今後、モデル分子を用いた基板上での縮環反応の検討や、バンドギャップの狭い GNR 前駆体を用いた単分子膜形成実験を行うことで、汎用性ある GNR 合成法確立の礎となることが期待できる。

### 謝辞

本研究は、奈良先端科学技術大学院大学物質

創成科学研究科で行われたものです。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、鈴木充朗助教、葛原大軌助教（現・岩手大学）をはじめとし、共同研究者の林竜之輔氏のたゆみない努力により行うことができました。深く感謝致します。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝致します。

### 参考文献

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- [2] (a) Kan, E.; Li, Z.; Yang, J.; Hou, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4224. (b) Wagner, P.; P. Ewels, C. P.; Adjizian, J.-J.; Magaud, L.; Pochet, P.; Roche, S.; Lopez-Bezanilla, A.; Ivanovskaya, V. V.; Yaya, A.; Rayson, M.; Briddon, P.; Humbert, B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26790.
- [3] Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, Thomas.; Blankenburg, S.; Mouth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470.
- [4] Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1553.
- [5] Suzuki, M.; Aotake, T.; Yamaguchi, Y.; Hoguchi, N.; Nakano, H.; Nakayama, K.; Yamada, H. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **2014**, *18*, 50.
- [6] Tanaka, K.; Aratani, N.; Kuzuhara, D.; Sakamoto, S.; Okujima, T.; Ono, N.; Uno, H.; Yamada, H. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15310.

### 研究成果発表

- 1) 林 竜之輔、林 宏暢、山田 容子 日本化学会第 96 春季年会、3PC-236、平成 28 年 3 月 26 日