

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「二次元機能性原子・分子薄膜の創製と  
利用に資する基盤技術の創出」  
研究課題「革新的デバイス創製のためのグラフ  
ェンナノリボンのテイラーメイド合成」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月

研究代表者：佐藤 信太郎  
(富士通(株)プラットフォーム開発本部  
本部長付)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

グラフェンは、代表的な二次元機能性原子薄膜であり、その優れた電氣的、機械的、熱的特性から、様々な応用が試みられている。室温で  $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  にも達する高い移動度がその魅力の一つであるが、その一方バンドギャップが存在しないため、バンドギャップを形成するための試みが行われてきた。その1つが、グラフェンを細くする、すなわちリボン化によるバンドギャップの形成である。図1にアームチェアエッジを持つグラフェンナノリボン(GNR)のバンドギャップの幅依存性を示す。本プロジェクトでは、このようなGNRのボトムアップによる合成と、その応用の道筋を示すことが主な目標であった。特に、本研究課題開始時点で実現できていなかった、トランジスタ応用に適した、 $1\text{eV}$  程度あるいはそれ以下のGNRの合成が大きな目標であった。また、GNRのカーボンナノチューブ(CNT)と違った大きな特徴は、そのエッジの自由度である。図1で示したバンドギャップは、アームチェアエッジが水素で終端された場合のものであるが、同じ幅でもエッジが他の原子、分子で修飾されたものは、電子状態が異なってくる。エッジの形態が異なるものも、同様である。本研究課題では、そのような様々な特性を持つGNRを形成し、新たな応用を切り開くことを目標としていた。

本プロジェクトでは、上記のようなGNRの合成のため、前駆体分子を原料としたボトムアップ的手法を用いてきた。この手法では、前駆体分子の適切な設計と合成が鍵であり、有機化学合成に関する優れた知見と技術が必要となる。本研究では、その前駆体分子の合成を奈良先端大が担当し、GNRの合成、評価とデバイス化を、ナノカーボン材料の応用に知見と技術を持つ富士通が担当した。また、GNRの設計においては、富士通のシミュレーション技術を活用して事前に特性を予測すると共に、その合成メカニズムもシミュレーションにより考察した。それぞれの強みを活かしながら、共通の目標に向け、このプロジェクト期間取り組み、以下に示すような多くの成果を上げた。

まず代表的な成果として挙げられるのは、大きな目標であった比較的小さなバンドギャップを持つアームチェアエッジを持つGNR、17-AGNRの合成、評価に世界で初めて成功したことである(図2、*Commun Mater* 1, 36 (2020))。実際、バンドギャップは約  $0.6 \text{ eV}$  でゲルマニウム程度、有効質量は  $0.06m_0$  ( $m_0$  は電子の質量)とGaAsより小さく、高速デバイスの実現が期待できる。17-AGNRを使ったデバイスの開発はまだ途上であるが、期待されていた、小さなバンドギャップから予想される低いコンタクト抵抗の実証にまず成功した。

エッジが水素以外の原子、分子で修飾されたGNRの合成にもプロジェクト当初から取り組んだ。修飾原子の合成過程での離脱など様々な困難はあったが、フッ素をエッジに持つGNRや、ヒドロキシ基をエッジに持つようなGNRの合成を確認した。さらにフッ素修飾GNRにおいては、液相プロセスでの合成にも取り組んだ。合成できた長さはまだ  $3.5\text{nm}$  程度と短いものの、今後の大量生産へ向けての礎ができたと考えている。

さらに当初の目標にはなかったが、通常トポロジー(トポロジカル不変量  $Z_2=0$ )を持つ部分、異なるトポロジー( $Z_2=1$ )を持つ部分の組み合わせからなるトポロジカルGNRについて、理論的、実験的に取り組んだ。その結果、トポロジカルGNRの設計指針を得ることができ、そのようなGNRの合成も現在進めている。

さて、本研究課題では上記に示す以外の様々なGNRの合成にも取り組み、その過程で前駆体の設計指針など、多くの知見を得た。今後、応用に応じたGNRの設計、合成を進める上で、大変役立つと考えている。また、GNRの応用についても、トランジスタ、ダイオードなどについて、シミュレーションにより優れた特性を予想してきた。実験的にも、現在その様なデバイスの試作に取り組んでいる。GNRの長さが比較的小さいため、デバイス作製は容易ではないが、GNRの長尺化などにも取り組んでおり、課題を1つ1つ解決し、画期的なデバイスの実現を目指していきたい。

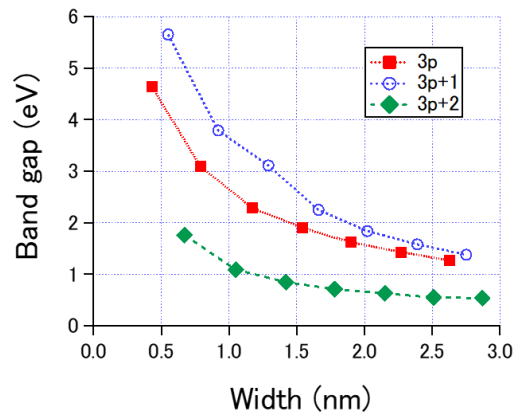


図1 アームチェアエッジグラフェンナリボンの幅とバンドギャップの関係。3系列存在する

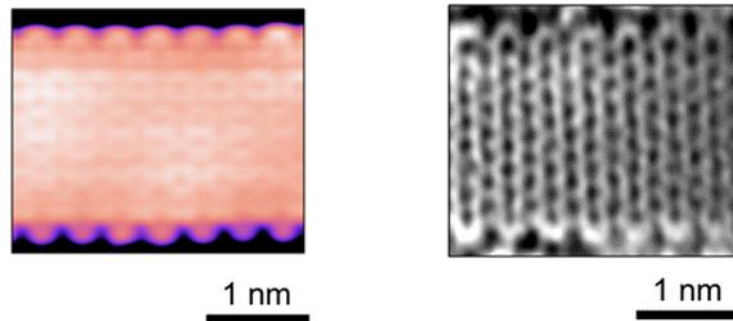


図2 17-AGNR の走査型トンネル顕微鏡像(左)と非接触原子間力顕微鏡像(右)

## (2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

### 1. バンドギャップ 0.6eV の 17-AGNR の合成に成功

概要：ボトムアップ合成の GNR において、バンドギャップが 0.6eV 程度の 17-AGNR の合成に世界で初めて成功した。バンドギャップは、走査トンネル分光の結果とシミュレーションを合わせて確認した。また、有効質量が  $0.06m_0$  と小さいことも分かった。これまではバンドギャップが 2eV 程度以上と比較的大きい GNR しか世界的に得られておらず、高速トランジスタなどのデバイス応用を考えると、まさに画期的な成果である。

### 2. 前駆体合成におけるフッ素離脱メカニズム解明

概要：エッジ修飾 GNR の合成のため、フッ素をエッジに持つ前駆体を用いて合成を行ったところ、ポリマー鎖ができた時点ではフッ素が残っているものの、さらに温度を上げてリボン化を行うと、エッジにフッ素が残存しないことが分かった。この過程を詳細にシミュレーションした結果、リボン化で縮環する際、余った水素が、フッ素が結合している炭素原子に移動し、その結果フッ素が離脱することが明らかとなった。エッジ修飾という意味では望んだ結果ではなかったが、予想しなかった新たな知見が得られ、その後の前駆体設計に大きく役立った。

### 3. 高次アセンの金基板上合成に成功

概要：光変換前駆体法により、ジグザググラフェンナリボンの部分構造とみなされる、ヘプタセン、ノナセンなどの高次アセンの金基板上合成に成功し、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や

非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)観察により、高次アセンの基底状態での電子構造が、開殻ピラジカル構造であることを実証した。さらに、その反応性を利用して金基板上ナノ構造ネットワークや金原子を取り込んだナノ構造体の構築に成功し、ナノカーボン材料の構造制御の指針を示した。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

#### 1. GNR の長尺化に関する検討

概要： GNR をトランジスタなどのデバイスに応用するためには、GNR の長尺化が必須である。前駆体の結合点に臭素の代わりにヨウ素を使うことにより長尺化することは、9-AGNR については示されていたが、より太い GNR については、前駆体の設計も含め、未知数であった。本研究で、13-AGNR 用にヨウ素化された前駆体を設計・合成することにより、13-AGNR の長尺化に成功した。これは、GNR の応用に道を開くものであり、他の GNR についても前駆体の設計・合成を進めている。

#### 2. GNR ヘテロ接合ダイオードの高周波検出器の検討

概要： 本研究課題で取り組んでいるエッジ修飾グラフェンナリボンについては、それを利用したデバイスに関し富士通で日米特許を取得しており、様々な応用が期待されている。本研究で、エッジ修飾基が異なるナリボンのヘテロ接合を利用するとダイオードが実現できること、またそれを逆バイアスで動作させるバックワードダイオードは、テラヘルツ帯などの高周波領域において、検波器として極めて高い応答感度を持つことを、シミュレーションにより世界で初めて示した。

#### 3. GNR 大量合成に関する検討

概要： 水素末端の GNR(p 型)に対して n 型に相当するフッ素修飾 GNR の合成を行った。カップリング反応を主体とした有機合成的手法により、GNR の前駆体ポリマーの合成に成功した。ポリマーの長さは最大で約 3.5 nm の長さを有することが質量分析により示唆された。そのポリマーに対して酸化反応を行ったところ GNR 化が進行し、ブロードではあるが、ラマン分光測定により GNR に由来すると思われる RBLM ピークと G バンド・D バンドが確認された。この結果は、GNR の大量合成に道を開くものである。

< 代表的な論文 >

1. Junichi Yamaguchi, Hironobu Hayashi, Hideyuki Jippo, Akitoshi Shiotari, Manabu Ohtomo, Mitsuhiro Sakakura, Nao Hieda, Naoki Aratani, Mari Ohfuchi, Yoshiaki Sugimoto, Hiroko Yamada, and Shintaro Sato, "Small bandgap in atomically precise 17-atom-wide armchair-edged graphene nanoribbons", *Communications Materials* **1**, 36 (2020)

概要： 新たな前駆体を設計・合成することにより、17-AGNR、13-AGNR の合成に成功した。構造は走査トンネル顕微鏡、非接触原子間力顕微鏡で確認した。また電子状態、とくにバンドギャップを、走査トンネル分光とシミュレーションにより見積もった結果、基板の影響を取り除くと約 0.6 eV であった。これまでボトムアップ手法で得られた GNR のバンドギャップは少なくとも 2eV 程度あり、このような小さなバンドギャップを持つ GNR の合成は世界初である。

2. Hironobu Hayashi, Junichi Yamaguchi, Hideyuki Jippo, Ryunosuke Hayashi, Naoki Aratani, Mari Ohfuchi, Shintaro Sato, and Hiroko Yamada, Experimental and Theoretical Investigation for a Dissociation of Carbon-Fluorine Bonds at the Edge Position of Polyanthrylenes During a Cyclodehydrogenation, *ACS Nano*, **11**, 6204-6219 (2017)

概要： 一部のエッジがフッ素で修飾された前駆体を用い、フッ素でエッジが修飾された GNR の合成を試みた。合成過程で、ポリマー鎖ができた時点ではフッ素が残っているものの、さらに温度を上げてリボン化を行うと、エッジにフッ素が残存していないことが分かった。この過程を詳細にシミュレーションした結果、リボン化で縮環する際、余った水素が、フッ素が結合してい

る炭素原子に移動し、その結果フッ素が離脱することがわかった。

3. José I. Urgel, Shantanu Mishra, Hironobu Hayashi, Jan Wilhelm, Carlo A. Pignedoli, Marco Di Giovannantonio, Roland Widmer, Masataka Yamashita, Nao Hieda, Pascal Ruffieux, Hiroko Yamada, Roman Fasel, On-surface light-induced generation of higher acenes and elucidation of their open-shell character, *Nature Communications*, 10, 861 (2019)

概要： 光変換前駆体法により、大気下では合成が困難なヘプタセン、ノナセンの超高真空下金基板上合成に成功した。走査型トンネル顕微鏡(STM)や非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)測定によりその電子構造を観測し、ノナセンとヘプタセンのバンドギャップはそれぞれ、1.25 eV および 1.5 eV であることを明らかにした。特に、理論的に予測されていたように、ノナセンが基底状態で開殻ピラジカル構造であることを実証した。

## § 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「富士通」グループ

研究代表者: 佐藤 信太郎(富士通(株)プラットフォーム開発本部 本部長付)

研究項目

- ・グラフェンナノリボン(GNR)の合成・評価とシミュレーション
- [1] GNR 前駆体合成技術の開発
- [2] GNR 前駆体堆積・GNR 形成技術の開発
- [3] デバイス化関連材料合成技術の開発
- [4] GNR の電子状態・デバイス特性・合成メカニズムシミュレーション
- [5] GNR の特性評価・デバイス化

② 「奈良先端大」グループ

主たる共同研究者: 山田 容子(奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 教授)

研究項目

- ・GNR 前駆体合成技術の開発
- [1] H 以外の末端部位を有する AGNR 前駆体合成
- [2] ZGNR の前駆体合成
- [3] 高次アセン前駆体合成
- [4] ペリレンビスイミドを母骨格に含む GNR 用前駆体合成
- [5] GNR 前駆体大量合成
- [6] ポルフィリンナノリボン前駆体の合成

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

奈良先端大グループは、スイス Empa, Roman Fasel 教授および Ignacio José Urgel 博士(現 IMEDA@ スペイン) との共同研究により3報の論文(*J. Am. Chem. Soc.* **139**, 11658 (2017); *Nat. Commun.* **10**, 861 (2019); *ChemPhysChem*, **10**, 2360 (2019) )を執筆し、現在も共同研究を遂行中である。また、共同研究を契機に、2018 年 work shop ”on-surface synthesis”で林が招待講演を行い、山田は 2020 年 work shop ”on-surface synthesis”の Scientific board メンバーとなった。