

## 顕微鏡下で一つの分子の特定の部位に化学反応

～グラフェンの超精密な改変が可能に、新規エレクトロニクス素子開発に期待～

配布日時：2020年2月27日14時

解禁日時：2020年2月29日4時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

### 概要

1. NIMS と大阪大学を中心とする国際研究チームは、走査型プローブ顕微鏡の探針を用いて、一つの分子内の特定の位置に対して、臭素原子やフラーレン分子を直接的に付加反応させることに成功しました。本成果は、従来の溶液中の化学合成では得られない機能的な炭素ナノ構造体の合成を可能にし、その優れた電気的特性を生かしたナノエレクトロニクス素子への応用が期待されます。

2. 走査型プローブ顕微鏡の撮像技術が大幅に向上し、物質の表面上に吸着させた単分子一つの構造を直接的に観察できるようになりました。さらに、その探針を使って分子から特定の原子を取り除く構造変化も可能となり、一つの分子を操作して望みの物質を合成するボトムアップ型の化合物合成が世界的に試みられています。特に、優れた電気伝導性や強靭さを持つグラフェンなどの炭素ナノ構造体は将来のエレクトロニクスを支える材料として期待され、炭素以外の原子を導入する試みが行われていますが、特定の部位に、別の原子や分子を直接くっつける付加反応はこれまで困難でした。

3. 今回研究チームは、ユニークな構造の3次元グラフェンナノリボンを合成し、飛び出ている臭素原子の特定部位をフラーレン分子に置き換える反応に成功しました(図1)。まずは前駆体分子を加熱し重合反応によって3次元グラフェンナノリボンを合成しました。飛び出ている臭素原子を取り除くと、通常溶液中では不安定になってすぐに他の分子と反応してしまいます。そこで、極低温超高真空という極限環境で臭素原子が取り除かれた状態を維持し、さらに探針の先につけた臭素原子やフラーレン分子を、その反応性の高い部位に直接的に取り付けることで、特定部位へ行う付加反応に初めて成功しました。

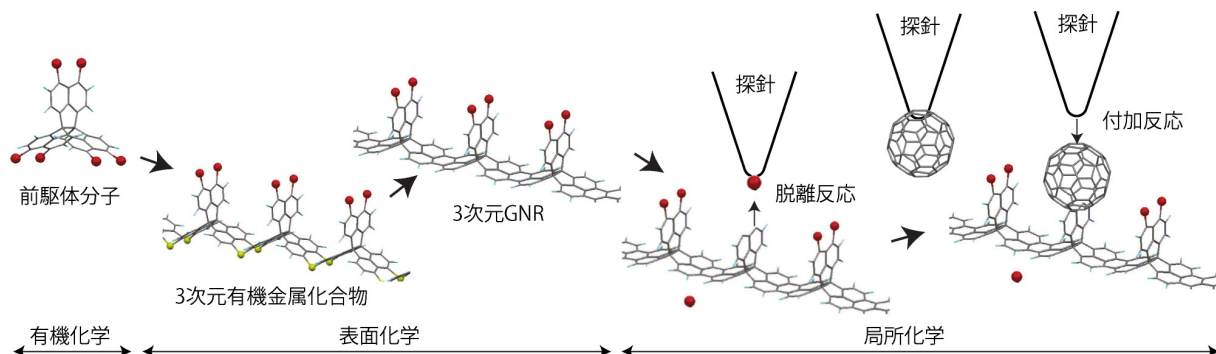


図1. グラフェンナノリボンの合成と探針を用いた局所反応の概略図。

4. 本手法により、ナノグラフェンの構造を超精密に変化させることが可能になることで、エレクトロニクス素子としての新機能開発に繋がると期待されます。

5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点(WPI-MANA) ナノ機能集積グループ 川井 茂樹 主幹研究員と、国立大学法人大阪大学数理工学系 久保 孝史 教授、フィンランド Aalto 大学 Adam Foster 教授、スイス Basel 大学 Ernst Meyer 教授らの国際共同研究チームによって行われました。また、本研究は、文部科学省科学研究費補助金事業 (19H00856, 18K19004) および NIMS 連携拠点推進制度による支援の下で行われました。本研究成果は、Science Advances 誌にて米国東部時間 2020 年 2 月 28 日 14 時 (日本時間 29 日 4 時) にオンライン公開されます。

## 研究の背景

走査型プローブ顕微鏡の一種である原子間力顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡は、表面の形状や状態を原子レベルの分解能で計測できるため、ナノテクノロジーの研究に欠かすことのできないツールです。さらに、近年の撮像技術の向上により分子の内部骨格を直接的に観察できるようになり、表面上に吸着させた一つの分子を研究する『単分子化学』においても必須な計測手法になりました。例えば、水素結合力やファンデルワール力などの実測や、分子内の特定の原子を脱離させることによる構造変化など、新しい化学を生み出す基礎研究が始まりました。

一方で、分子の骨格を直接的に同定できるこの計測技術は、炭素原子一層からなるグラフェンをリボン状に形成したグラフェンナノリボンの研究にも用いられています。このグラフェンナノリボンはバンドギャップをもちナノエレクトロニクス素子として用いることができるため、世界中で盛んに研究が行われています。しかし、これまでの研究では平坦なグラフェンナノリボンのみの合成であり、三次元構造のグラフェンナノリボンの合成は未開拓でした。

本研究は、走査型プローブ顕微鏡を用いた付加反応の実現とそれを可能にする三次元構造のグラフェンナノリボンの合成を目的に行いました。言い換えますと、単分子化学の挑戦とそれを可能にする炭素ナノ構造体の実現です。

## 研究内容と成果

本研究では、大阪大学久保らの研究チームにおいて合成した前駆体分子を用いて、NIMSの川井とスイスBasel大学のMeyerらの研究チームにおいて極低温超高真空原子間力顕微鏡・走査型トンネル顕微鏡システムを用いて表面化学合成と単分子化学操作を行いました。また、フィンランドAalto大学のFosterらの研究チームが理論計算を行い、そのメカニズムを解明しました。

六つの臭素原子で水素原子を置換したプロペラ型の分子を前駆体として用いて、それを加熱による表面化学反応で重合しました。180度程度 of 加熱温度では分子の間を金属で架橋した三次元構造の有機金属化合物に、更に高い温度では共有結合で架橋された三次元のグラフェンナノリボンの合成に成功しました(図1)。このような三次元で規則的な炭素ナノ構造体の表面化学合成は、世界初です。

炭素ナノ構造体のユニットごとに二つずつある表面化学反応に関わらなかった臭素原子は、基板表面から飛び出しています。この状態は、探針・臭素-炭素と、一直線上の構造になり、単分子化学を行うには理想的なシステムです。その臭素原子から垂直方向に数100ピコメートル離れた位置に探針先端を移動させた後に、試料に2.5V程度の電圧を掛けることで、高い再現性で取り除くことができました。この脱離反応により、臭素原子と結合していた炭素は不対電子を持つため、反応性が高く不安定な状況になります。これまで平坦な分子を用いて行われていた類似研究では、このラジカルが基板の金属と反応してするのを防ぐために、原子数層の絶縁体膜を敷く必要がありました。しかし、本研究のように三次元構造では、不対電子をもつ炭素元素は基板に直接触れないため、ラジカル状態を維持できます。

さらに、本研究ではこの不対電子を持つ炭素に再度臭素原子を導入し、安定化させることに成功しました。まず、他の部分から脱離反応で取り除いた臭素原子を探針先端に取付けます。次に、あらかじめラジカルにした部分に探針で操作した臭素原子を機械的に押し付けることで、三次元の炭素ナノ構造体へ戻すことができました。この臭素原子を用いた修復だけでなく、フラーレン分子も結合することに成功しました。フラーレン分子は臭素原子よりも大きいため、まず、基板から飛び出ている臭素を二つとも取り除き、ジラジカル状態にします。次に、あらかじめ基板表面上に吸着させていたフラーレン分子を探針で拾い上げ、脱離反応で得た反応性の高い部位に押し付けたところ、フラーレン分子と三次元の炭素ナノ構造を結合させることができました。これは、付加反応によるフラーレン・グラフェンナノリボン複合体の世界初めての合成例であり、探針を用いた単分子化学で実現したボトムアップによるナノアーキテクニクスと言えます(図2)。

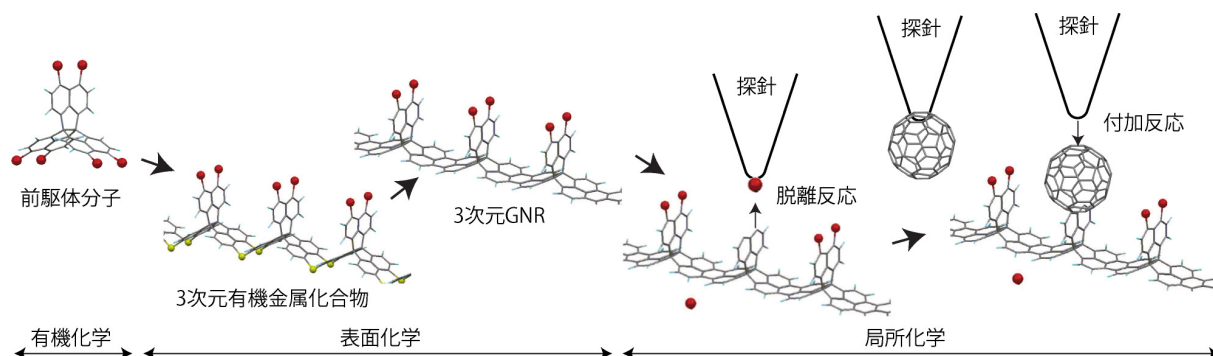


図1：三次元グラフェンナノリボンの表面化学合成。

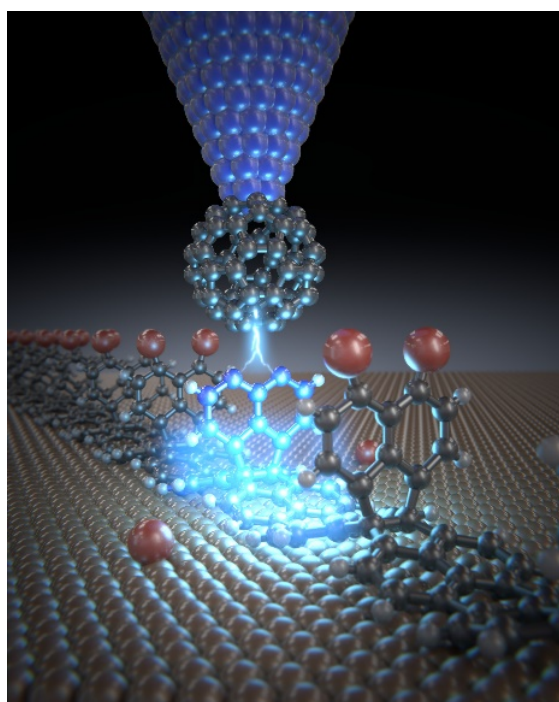


図2：探針を用いた付加反応の概略図。表面上で合成した三次元の炭素ナノ構造体の臭素原子（赤丸）を探針で脱離させ、その部位に対しフラーレン分子を取り付けている様子。

### 今後の展開

探針で直接的に分子の構造を操る有機化学は、従来の溶液中の化学では得られなかった単分子レベルの反応を行うことができます。特に、グラフェンナノリボンの合成に用いる表面化学反応と本技術を組み合わせることにより、より多彩かつ高機能な炭素ナノ構造体の実現に繋がります。これらグラフェンナノリボンはバンドギャップを持つため、ナノエレクトロニクスの素子としての応用が期待されます。一方で、本手法でおこなう単分子化学は究極の合成とも云え、基礎学理としての発展も望まれます。

### 掲載論文

題目：Three-dimensional Graphene Nanoribbons as a Framework for Molecular Assembly and Local Probe Chemistry

著者：Shigeki Kawai, Ondřej Krejčí, Tomohiko Nishiuchi, Keisuke Sahara, Takuya Kodama, Rémy Pawlak, Ernst Meyer, Takashi Kubo, and Adam S. Foster

雑誌：Science Advances

掲載日時：米国東部時間2020年2月28日14時（日本時間29日4時）

## 用語解説

### (1) 走査型プローブ顕微鏡

走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡などのように、先端が原子レベルで尖った探針を用いて、試料表面の形状や状態を観察することができる顕微鏡の総称。

### (2) ボトムアップ手法

原子や分子を最小単位として、それらを一つずつ組み合わせていく手法。その反対はトップダウン手法であり、光リソグラフィーなどで一括して構造をつくる。

### (3) グラフェンナノリボン

厚さが炭素原子一つの膜であるグラフェンを短冊状に形成した炭素ナノ構造体。グラフェンをトップダウン手法で切り出して合成できるが、原子レベルで決まった幅やエッジ構造にするには、ボトムアップ手法が必要である。

### (4) ラジカル

不対電子をもつ原子や分子で、化学結合の解離により発生し、室温では極めて反応性が高く、不安定な化学種。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点ナノ機能集積グループ 主幹研究員 川井茂樹 (かわいしげき)

E-mail: KAWAI.Shigeki@nims.go.jp

TEL: 029-859-2751

URL: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/kawai\\_shigeki](https://samurai.nims.go.jp/profiles/kawai_shigeki)

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)