

超極細ナノ炭素細線の画期的高効率合成法を開発 -高効率太陽電池への応用に期待-

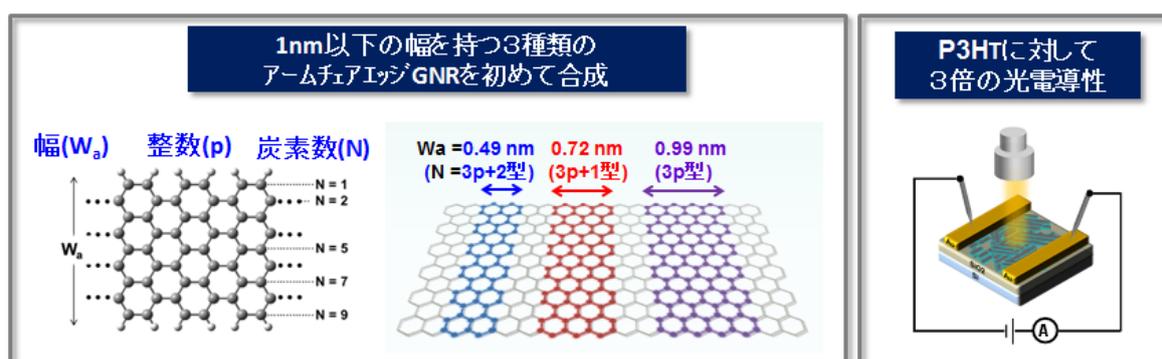
■概要

京都大学エネルギー理工学研究所の坂口浩司 教授、中江隆博 助教らの研究グループは、炭素と水素から成る次世代半導体として期待される、1ナノメートル以下の幅を持つ極細ナノ炭素細線（グラフェンナノリボン（注1）、以下 GNR と呼ぶ）を従来に比べ飛躍的な高効率で合成する手法を開発しました。この方法により、理論的に予測されていた 3 種類（ $3p$ 、 $3p+1$ 、 $3p+2$ ； p は整数）の極細幅のアームチェアエッジ型 GNR を全て合成することに成功し、従来材料と比べ大きな光電導性（注2）を持つことを明らかにしました。高効率太陽電池としての応用が期待されます。

従来の GNR 合成法では、超高真空 (10^{-10} Torr) 環境が必要であり、且つ反応中間体であるラジカルを低密度でしか発生できないため合成収率が非常に低く、また幅を制御した細線を作るのが困難であることが問題でした。

今回開発した「ラジカル重合（注3）型—化学気相成長法（注4）」は、2ゾーン独立加熱を用いることで、原料分子から非常に高密度にラジカル中間体を発生させて金属基板に吹きかけることにより、低真空（1 Torr）にも係わらず、従来法の 10 倍の高効率で様々な線幅を持つ極細 GNR の合成に成功しました。この極細 GNR のフィルムは、従来の有機太陽電池用いられる共役系高分子（ポリ 3-ヘキシルチオフェン）の3 倍の光電導性を示し、高効率太陽電池材料としての応用が期待されます。

本成果はドイツの出版社（Wiley-VCH）が発行する先端材料科学の専門誌『Advanced Materials』のオンライン版に日本時間 4 月 8 日（火）午後 7 時に掲載される予定です。



■背景

GNR とは、炭素原子の二次元シートであるグラフェン（注5）をリボン状に切り出した細線状のナノ物質です。2次元シート状のグラフェンは金属的性質を示すため応用が限定されますが、GNR は細線幅、炭素の六角形格子の構造を制御することにより望みの特性を持つ半導体となることが理論的に分かっており、現在主流のシリコンに代わる次世代半導体材料として太陽電池や電子素子への応用が期待されています。

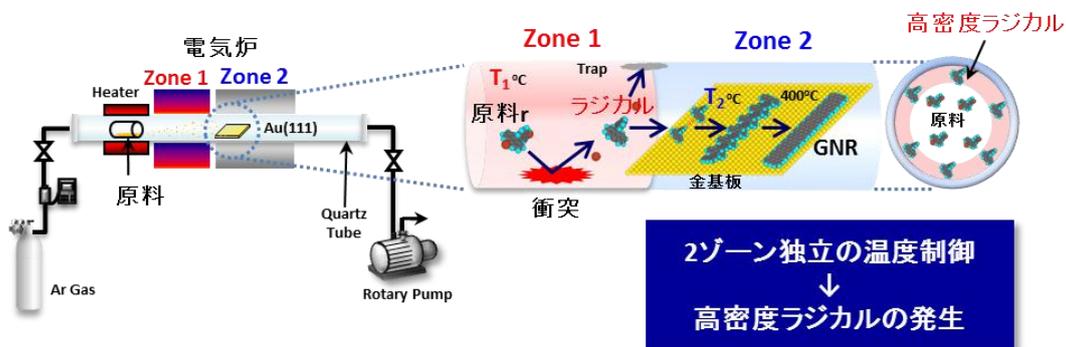
GNR を合成する方法は、マクロな物質を削って微細な構造を作るリソグラフィ技術を用いたトップダウン法（注6）と設計した原料分子を組み立てて作るボトムアップ法（注7）に大別できます。従来に報告されて

きた方法では、GNR の細線幅や炭素格子の構造を精密に制御することや大量に合成することに課題がありました。このため細線幅を自在に制御した GNR を大量に合成する手法が強く望まれていました。

■ 研究手法・成果

上記課題を解決するため、新しい GNR 合成法として「ラジカル重合型化学気相成長法」を開発しました。この方法は、設計した原料分子を組み立て作るボトムアップ法に分類されます。ボトムアップ法は原料分子を設計して、望みの線幅を原理的に得ることが可能ですが、従来のボトムアップ法では、超高真空環境(10^{-10} Torr)で原料分子を熱分解することで反応性が高い不安定なラジカル中間体を発生させ、これを金属基板上に吹きかけて繋ぎ(ラジカル重合させ)、GNR を合成する必要がありました。しかし、この方法では、超高真空環境を作り出すために非常に高額で大掛かりな装置を必要とし、且つ、失活しやすいラジカル中間体の密度が著しく低いために、自在に線幅を制御した GNR を大量に作り出すことができませんでした。

今回の研究では、二ゾーン加熱法を提案し、原料分子からラジカル中間体を発生させるゾーン1とラジカル中間体を基板に供給して GNR を合成するゾーン2を独立に温度制御することで、従来低密度にしなかつたラジカル中間体を高密度に発生させることが可能になり、従来法に比べて飛躍的な高効率合成(10倍)を達成し、従来法ではできなかった3種類の幅の異なる GNR を初めて合成することに成功しました。この方法により、得られた0.72ナノメートル幅のGNRのフィルムでデバイスを試作し、光電導性を調べたところ、従来の有機太陽電池に使われる共役系高分子(ポリ3-ヘキシルチオフェン)の3倍の光電導性を示し、太陽電池材料として非常に有望な材料であることが分かりました。



■ 波及効果

今回の成果は、非常に安価な装置を用いて GNR 合成の課題であった収率と種類を飛躍的に向上させる革新的な技術であり、これまで知られていなかった極細炭素細線の基礎物性の理解・応用研究への展開が飛躍的に加速するものと期待されます。また、軽く強靱かつ省エネルギー素子として期待される有機デバイスの基幹素材として炭素原子の配列制御による GNR による導線・半導体回路を組み上げたオール炭素デバイスの実現につながると考えられます。元素資源として豊富に存在する炭素材料は希少元素に依存しない持続可能型エネルギー社会の実現にも貢献するものと期待できます。

■ 今後の予定

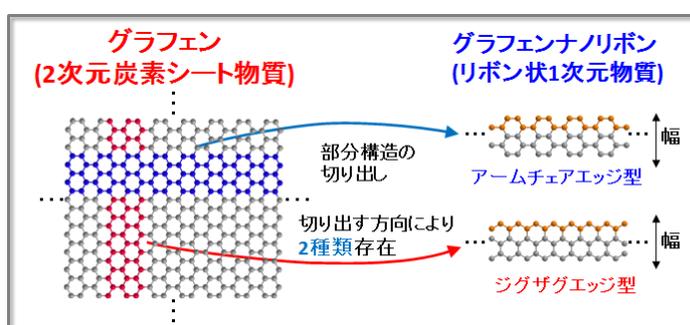
今後は、今回開発した「ラジカル重合型化学気相成長法」を発展させ、未踏ナノ炭素材料の高効率合成と機能評価に取り組みたいと考えています。また、太陽電池等のデバイス応用に向け、GNR のデバイス

性能の評価を進めていく予定です。ありふれた元素である炭素を用いて厳密な構造制御を達成することにより、従来では成し得なかった機能を創発することは、基礎的な科学的の観点からも大変興味深く、有用な新規素材開発に有用な科学的知見の発見につながっていくものと考えています。

■＜用語解説＞

注1) グラフェンナノリボン

炭素六員環 2次元シート構造であるグラフェン切り出してリボン(短冊)状に 1次元化した物質。グラフェンシートが金属的性質を示すのに対し、グラフェンナノリビンは半導体として振る舞う。グラフェンナノリボンの切り出し方向によって、金属にも半導体にもなるという特異な性質を持つ。幅とエッジ(端)構造を制御すれば、望みの特性を持つ半導体を作り出すことができる。エッジ(端)の構造によりジグザグ型とアームチェアエッジ型に分類される。



注2) 光電導性

太陽電池の特性評価の指標となる、材料に光を当てて流れる電流の大きさ。

注3) ラジカル重合

ラジカルとは、不対電子をもつ原子や分子のことを指し、反応性が高いために、望みの物質を合成するための中間体として使われる。ラジカル重合とは、高分子化学における重合反応の形式の一種であり、発生させたラジカルが繋って高分子鎖が伸張していく反応である。

注4) 化学気相成長法

気相中で原料を気化して、加熱した基板上へ送り化学反応を起こさせ望みの材料を合成する方法。

注5) グラフェン

炭素原子 1層の厚みから構成される六員環 2次元シート状物質。金属的性質を示す。

注6) トップダウン法

大きなバルク(塊)材料に絞った光や電子線を当てて削り、望みの微小構造を作成する方法の総称(上から下へ)。リソグラフィーとも呼ばれる。光や電子線の絞れるサイズで作成できる微小構造の大きさが決まる。数ナノメートルが限界である。

注7) ボトムアップ法

小さな原料（原子や分子）を組み立てて、望みの物質や構造を作成する方法の総称（下から上へ）。原料分子を設計することにより、自在に望みの物を作ることができる。一般的に、トップダウン法ではできない数ナノメートル以下の物質や構造を作ることが可能である。

■論文情報

掲載誌：**Advanced Materials**

論文タイトル：**Width-Controlled Sub-Nanometer Graphene Nanoribbon Films Synthesized by Radical-Polymerized Chemical Vapor Deposition**

(ラジカル重合型化学気相成長法により合成された、1ナノメートル以下の幅を制御したグラフェンナノリボンのフィルム)

著者：**Hiroshi Sakaguchi, Yoshiyasu Kawagoe, Yoshitaka Hirano, Taku Iruka, Maki Yano and Takahiro Nakae**

掲載予定日：2014年4月8日午後7時(日本時間)にオンライン版 (Early View) に掲載。