



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월31일
 (11) 등록번호 10-1653076
 (24) 등록일자 2016년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) **C08G 61/10** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7015131
 (22) 출원일자(국제) 2012년11월13일
 심사청구일자 2014년06월03일
 (85) 번역문제출일자 2014년06월03일
 (65) 공개번호 10-2014-0107234
 (43) 공개일자 2014년09월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/072445
 (87) 국제공개번호 WO 2013/072292
 국제공개일자 2013년05월23일
 (30) 우선권주장
 11188978.8 2011년11월14일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 61/559,161 2011년11월14일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 J. Cai et al. Nature. 2010, Vol. 466, pp.
 470-473 (2010.06.22.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
엠파 머티리얼스 사이언스 앤드 테크놀로지
 스위스 체하-8600 뒤벤도르프 위버란트스트라제 129
 (72) 발명자
파셀, 로만
 스위스 체하-8057 취리히 슈이처스트라제 160
루피우, 파스칼
 스위스 체하-1737 플라셀브 비흐베크 14
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 18 항

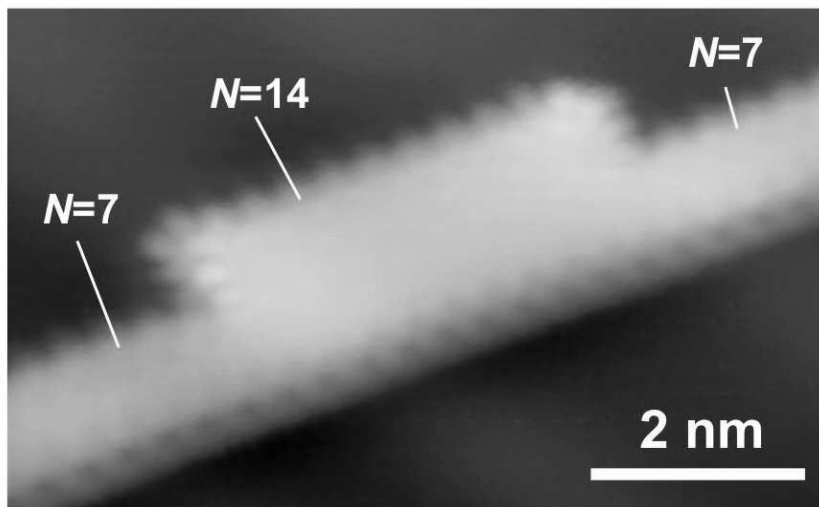
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **분절화된 그래핀 나노리본**

(57) 요약

본 발명은 서로에 대해 공유 결합된 둘 이상의 상이한 그래핀 분절을 포함하고, 각각의 그래핀 분절이 단분산 분절 폭을 가지며, 상기 그래핀 분절 중 적어도 하나의 분절 폭이 4 nm 이하인 분절화된 그래핀 나노리본 및 1종 이상의 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및/또는 1종 이상의 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 중합시켜 1종 이상의 중합체를 형성하고 1종 이상의 중합체를 적어도 부분적으로 탈수소고리화시키는 상기 분절화된 그래핀 나노리본의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

필렌, 클라우스

독일 50939 쾰른 가이스베르크스트라쎄 139

블랑켄부르크, 슈테판

독일 70180 슈투트가르트 콜브스트라쎄 10

카이, 진밍

스위스 체하-8050 취리히 샤프하우저스트라쎄 360

뎡, 신리양

독일 55122 마인츠 토마스-만-스트라쎄 11

피그네돌리, 카를로

스위스 체하-8052 취리히 비르히스트라쎄 424

파스론, 다니엘레

스위스 체하-8052 취리히 소넨라인 14

명세서

청구범위

청구항 1

서로에 대해 공유 결합된 둘 이상의 상이한 그래핀 분절을 포함하고, 각각의 그래핀 분절이 단분산 분절 폭을 가지며, 상기 그래핀 분절 중 적어도 하나의 분절 폭이 4 nm 이하인 분절화된 그래핀 나노리본으로서,
 각각의 그래핀 분절이 1종 이상의 치환 또는 비치환된 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및 1종 이상의 치환 또는 비치환된 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물 중 하나 이상으로부터 유도된 반복 단위를 갖고,
 상이한 그래핀 분절의 반복 단위가 탈수소고리화(cyclodehydrogenation) 정도에서 차이가 나거나, 또는 그래핀 분절 중 적어도 하나가 분절 폭에 걸쳐 N1개의 이량체 라인으로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 가지고, 그래핀 분절 중 적어도 하나가 분절 폭에 걸쳐 N2개의 이량체 라인으로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 가지며, 여기서 $N1 = 5$ 내지 13 이고, $N2 = k \times N1$ 이고, 여기서 $k = 2, 3$ 또는 4 인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 2

제1항에 있어서, 분절화된 그래핀 나노리본의 각각의 그래핀 분절이 4 nm 이하의 단분산 분절 폭을 갖는 것인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 분절화된 그래핀 나노리본의 각각의 분절이 0.25 내지 250 nm의 길이를 갖거나, 분절화된 그래핀 나노리본의 총 길이가 4 nm 이상이거나, 또는 분절화된 그래핀 나노리본의 각각의 분절이 0.25 내지 250 nm의 길이를 가지며 분절화된 그래핀 나노리본의 총 길이가 4 nm 이상인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 분절화된 그래핀 나노리본의 분절이 선형 배열이거나, 분절화된 그래핀 나노리본의 하나 이상의 분절이 셋 이상의 이웃한 분절에 공유 결합된 것인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 둘 이상의 상이한 그래핀 분절이 치환 또는 비치환된 안트라센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 것인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 둘 이상의 상이한 그래핀 분절이 치환 또는 비치환된 펜타센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 것인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 둘 이상의 상이한 그래핀 분절이 치환 또는 비치환된 안트라센 및 펜타센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 것인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 둘 이상의 상이한 그래핀 분질이 치환된 나프탈렌 단량체 화합물 및 비치환된 나프탈렌 단량체 화합물 중 하나 이상으로부터 유도된 반복 단위를 갖는 것인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 분절 중 적어도 하나가 $N1 = 5$ 로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 가지며, 분절 중 적어도 하나가 $N2 = 10$ 또는 15로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 가지며, 여기서 $N1$ 및 $N2$ 는 분절 폭에 걸친 이량체 라인의 수인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 분절 중 적어도 하나가 $N1 = 7$ 로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 가지며, 분절 중 적어도 하나가 $N2 = 14$ 또는 21로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 가지며, 여기서 $N1$ 및 $N2$ 는 분절 폭에 걸친 이량체 라인의 수인 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 헤테로접합을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본.

청구항 15

- (a) 고체 기판 상에 1종 이상의 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물 중 하나 이상을 침착시키는 단계,
- (b) 폴리시클릭 방향족 및 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물 중 하나 이상을 중합시켜 고체 기판의 표면 상에 1종 이상의 중합체를 형성하는 단계, 및
- (c) 단계 (b)의 1종 이상의 중합체를 적어도 부분적으로 탈수소고리화시키는 단계를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 분절화된 그래핀 나노리본의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 (b)에서의 중합을 열 활성화에 의해 유도하는 것인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 단계 (b)의 중합체를 부분적 탈수소고리화시키는 것인 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 단계 (b)의 2종 이상의 중합체를 완전 탈수소고리화시켜 제1 및 제2 전구체 그래핀 나노리본을 형성하고, 이후 제1 전구체 그래핀 나노리본의 하나 이상의 반복 단위를 제2 전구체 그래핀 나노리본의 하나 이상의 반복 단위에 고리형성하여 분절화된 그래핀 나노리본을 형성하는 것인 방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 단계 (a)에서 2종 이상의 상이한 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 고체 기판 상에 침착시키고, 이후 단계 (b)에서 중합시켜 공중합체를 형성하고, 단계 (c)에서 공중합체를 적어도 부분적으로 탈수소고리화시키는 것인 방법.

청구항 20

- 제15항에 있어서,
- 단계 (a)에서 제1 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 고체 기판 상에 침착시키고, 이후 단계 (b)에서 중합에 의해 고체 기판 상에 제1 중합체를 형성하고,
 - 제1 단량체 화합물과 상이한 제2 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합

물을 사용하여 단계 (a) 및 (b)를 반복하여 고체 기판 상에 제1 중합체를 갖는 블록 공중합체를 형성하고,

- 임의로는, 단계 (a) 및 (b)를 적어도 한번 반복하여 다중 블록 공중합체를 제공하고,
- 후속적으로, 단계 (c)에서 블록 공중합체를 적어도 부분적으로 탈수소고리화시키는 것인 방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 부분적 또는 완전 탈수소고리화를 공간적으로 조절되는 외부 자극에 의해 유도하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분절화된 그래핀 나노리본 및 이러한 그래핀 나노리본의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 흑연으로부터의 원자 박층인 그래핀은 물리학, 재료 과학 및 화학에서 상당한 관심을 받아왔는데, 이는 그의 매력적인 전자 특성을 최근에 발견하였기 때문이다. 이는 우수한 전하 캐리어 이동성 및 양자 홀 효과를 포함한다. 또한, 그의 화학적 강건성 및 물질 강도는 그래핀을 투명 전도성 전극에서부터 충전 및 에너지 저장을 위한 장치까지의 범위의 적용분야를 위한 이상적인 후보로 만든다.

[0003] 그래핀 나노리본 (GNR)은 모 그래핀 격자로부터 유도된 선형 구조물이다. 그의 특징적인 특징은 폭에 대한 길이의 증가된 비로 인한 높은 형상-비등방성이다. 현재, 매우 더 작은 플래터 및 더 빠른 탄소-기초 장치 및 집적 회로에서의 그의 사용이 재료 과학에서 광범위하게 논의되고 있다. 그래핀과 달리, 암체어-유형 GNR은 그의 폭에 강력하게 좌우되는 전자 밴드 갭을 나타낸다. 동시에, GNR의 가장자리 구조가 전자 특성에 크게 영향을 미친다. 더 작은 나노그래핀에 대한 컴퓨터 시뮬레이션 및 실험 결과는 지그재그 가장자리에서 비결합 π -전자 상태를 나타내는 GNR이 스핀트로닉 장치에서 능동 소자로서 사용될 수 있음을 암시한다.

[0004] 그래핀 나노리본 (GNR)은 신규한 그래핀 기초 전자 장치를 위한 유망한 빌딩 블록이다. 전기 전도성 지그재그 가장자리 (ZGNR)와 주로 반도체성 암체어 가장자리 리본 (AGNR) 사이의 가장 중요한 차이 이외에, GNR의 기하구조의 더 일반적인 변형에는 1차원적 (1D) 양자 제한에 걸쳐 간극 튜닝을 가능하게 한다. 일반적으로, 리본 폭을 증가시키는 것은 암체어 GNR (AGNR)에 대해 최대화되는 중첩된 진동 특징과 함께 밴드 간극의 전반적인 감소를 초래한다.

[0005] 이와 관련하여, GNR내 헤테로구조는 (광)전자 장치의 구현에 있어서 완전히 새로운 구상을 제공할 수 있다. 사실상, 반도체 결정질 박막보다 빌딩 블록으로서 GNR을 사용하면 구성물의 독특한 양자 특성이 완전히 소모될 수 있고, 상이한 GNR 사이의 계면이 결함없이 잠재적으로 구현될 수 있다. 이어서, 헤테로접합의 상이한 소자 사이의 밴드 간극 튜닝은 그의 화학적 조성보다는 소자의 폭을 변화시킴으로써 간단히 달성할 수 있으며, 이는 "올카본" 장치 소자를 잠재적으로 허용한다. GNR 헤테로접합을 제조할 수 있는 집적 회로 및 다른 장치를 위한 다양한 전자 소자는 예를 들어 특허 출원 US2009/0174435에 기재되어 있다.

[0006] 그러나, 예를 들어 탄소 나노튜브를 언지핑하는 리소그래피를 사용하는 그래핀 시트의 절단과 같은 표준 하향식 제조 기법 (예를 들어, US2010/0047154 및 US2011/0097258에 기재되어 있음), 또는 주형으로서 나노와이어를 사용하는 그래핀 시트의 절단과 같은 표준 하향식 제조 기법 (예를 들어, KR2011/005436에 기재되어 있음)은 가장자리 구성이 정확히 조절되지 않고 이들이 단분산 폭 분포를 갖는 리본을 수득하지 않기 때문에 5-10 nm보다 좁은 리본에 적합하지 않다. 높은 효율의 전자 장치를 위해, 이상적인 가장자리 형상으로부터의 심지어 매우 작은 편차가 전자 특성을 심각하게 저하시킬 수 있기 때문에 리본은 10 nm 폭보다 매우 작을 필요가 있고, 그의 폭은 정확히 조절될 필요가 있고, 중요하게는 그의 가장자리가 평활할 필요가 있다.

[0007] 헤테로접합 및 헤테로구조 (다중 헤테로접합의 조합)에서의 강한 관심은 이들이 최신 고속 전자장치 및 광전자 장치의 기본 빌딩 블록이라는 점으로부터 유래된다. 반도체 헤테로구조는 상이한 전자 밴드 간극을 나타내는 결정질 물질을 적층함으로써 통상적으로 제조되며, 이는 2D 계면을 정확히 조절하기 위해 분자 빔 에피택시 또는 화학 증착 기법의 사용을 필요로 한다. 측면의 헤테로접합은 매우 더 어려운 도전을 나타낸다. 다결정질 그래핀은 1D 계면으로서 작용하는 (본질적으로 측면의) 결정립계의 이용을 가능하게 하고, 제한 도메인 경계의 배향은 전자 및 수송 특성에 관한 것일 수 있다. 1D 계면으로부터 조절된 구조를 갖는 원자의 한정된 세트

이루어진 "0D" 헤테로접합으로 가는 것은 따라서 매우 매력적인 다음 단계가 될 것으로 보인다.

- [0008] 그러나, 리소그래피 방법 및 그래핀 나노구조를 제조하기 위한 다른 공지된 접근의 고유한 제한때문에, 필요한 높은 정확성을 갖는 GNR 헤테로접합의 실험적 구현은 여전히 달성하기 힘들다. 용액 중의 탈수소고리화(cyclodehydrogenation) 반응을 기초로 하는 상향식 접근 (예를 들어, 문헌 [Doessel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Muellen, K. Angew. Chem. Int. Ed. 50, 2540-2543 (2011)]) 또는 고체 기판을 기초로 하는 상향식 접근 (예를 들어, 문헌 [Cai, J.; et al. Nature 466, 470-473 (2010)])은 최근에 정확히 조절된 가장자리 구조를 갖는 나노리본 및 나노그래핀의 합성에 있어서 유망한 경로로서 나타나고 있다.
- [0009] 올리고페닐렌 전구체를 사용하는 용액-기초 접근에 있어서, 중합체는 솔(Scholl)-유형 산화적 탈수소고리화에 의해 흑연 구조로 후속적으로 전환되는 제1 단계에서 전형적으로 제조된다. 그러나, 모 단량체의 디자인은 화학-보조 흑연화시 최종 GNR 구조로 방향족 단위를 적합하게 배열하기 위해 신중하게 조정되어야 한다.
- [0010] 문헌 [J. Wu, L. Gherghel, D. Watson, J. Li, Z. Wang, C.D. Simpson, U. Kolb, and K. Muellen, Macromolecules 2003, 36, 7082 - 7089]은 1,4-비스(2,4,5-트리페닐시클로펜타디엔-3-일)벤젠 및 디에티닐테라페닐의 반복적인 디엘스-알더(Diels-Alder) 고리화첨가반응에 의해 제조된 가용성 분지형 폴리-페닐렌의 분자내 산화적 탈수소고리화에 의해 수득된 흑연 나노리본의 합성을 보고한다. 수득된 그래핀 리본은 폴리페닐렌 전구체의 구조적 디자인때문에 선형이기보다는 통계적으로 분포된 "킥크"를 함유한다.
- [0011] 문헌 [Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H.J. Raeder, and K. Muellen, Macromolecules 2009, 42, 6878 - 6884]은 마이크로파-보조 디엘스-알더 반응에 의해 반복 단위로 경질의 디벤조피렌 코어를 갖는 상동성의 일련의 5개의 단분산 리본-유형 폴리페닐렌의 합성을 보고한다. 수득된 폴리페닐렌 리본의 크기는 최대 6개의 디벤조피렌 단위를 혼입하는 방향족 주쇄에서 132 내지 372개의 탄소 원자 범위이다. 주쇄의 가요성 및 도데실 사슬로의 외변 치환때문에, 폴리페닐렌 리본은 유기 용매에서 가용성이다. 추가의 반응 단계에서, 리본형 폴리시클릭 방향족 탄화수소 (PAH)는 탈수소고리화에 의해 제조된다.
- [0012] 모든 이들 용액 기초 방법은 비분절화된 그래핀 나노리본을 초래하고 분절화된 리본을 수득할 수 있는 방식으로 탈수소고리화 단계가 조절되지 하지 않는다. 또한, 모든 이들 방법은 용액에서 역전불가능하게 응집되는 매우 불용성의 GNR 생성물을 수득하고 개개의 그래핀 리본으로서 처리될 수 없고 흑연 탄소로서 처리된다.
- [0013] 조절된 그래핀 나노리본을 위한 표면-제한 상향식 접근은 문헌 [J. Cai et al., Nature 466, pp. 470-473 (2010)]에 기재되어 있다. 그러나, 분절화된 GNR 구조는 수득되지 않았다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명의 목적은 헤테로접합을 발생시키는데 유용할 수 있는 정확히 조절된 가장자리 구성 및 잘 규정된 폭의 그래핀 나노리본 (GNR), 및 이러한 그래핀 나노리본의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 제1 측면에 따라, 본 발명은 서로에 대해 공유 결합된 둘 이상의 상이한 그래핀 분절을 포함하고, 각각의 그래핀 분절이 단분산 분절 폭을 가지며, 상기 그래핀 분절 중 적어도 하나의 분절 폭이 4 nm 이하인 분절화된 그래핀 나노리본을 제공한다.
- [0016] 분절 폭은 주사 터널링 현미경 (STM)으로 측정된다. 길보기 폭은 문헌 [J. Cai et al., Nature 466, pp. 470-473 (2010)]에 설명된 바와 같이 STM 시뮬레이션에 의해 유한 팁 반경에 대해 보정된다. STM 이미지는 길보기 리본 폭에 대한 팁 형향을 포함하기 위해 추가의 회전 볼 알고리즘을 사용하여 터소프-하만(Tersoff-Hamann) 접근에 따라 시뮬레이션된다. 페르미(Fermi) 에너지와 페르미 에너지 더하기 소정의 샘플 바이어스 사이의 상태의 집적 밀도는 소정의 기하구조를 위한 가우시안(Gaussian) 및 평면파 접근으로부터 추출된다.
- [0017] 하기 추가로 상세히 기재될 본 발명에서 사용되는 상향식 합성 접근의 경우에, 분절의 폭은 분절 반복 단위의 구조 (즉, 단량체 화합물(들)의 구조 (이로부터 반복 단위가 유도됨)) 및 주사 터널링 현미경을 사용하여 측정될 수 있는 탈수소고리화 정도에 의해 특히 조정될 수 있다. 원칙적으로, 이어서 분절 폭은 이러한 정보를 기초로 직접 계산될 수 있다.
- [0018] 통상의 중합체와 유사하게, 분절화된 그래핀 나노리본의 각각의 분절은 그의 특정한 반복 단위를 갖는다. 용어 "반복 단위"는 반복되어 분절을 따라 연속적으로 함께 반복 단위를 연결함으로써 완전한 분절 (말단 제외)을 생

성할 것인 분절의 일부에 관한 것이다. 상이한 이웃한 분절은 상이한 반복 단위를 갖는다.

- [0019] 용어 "단분산 분절 폭"은 STM에 의해 측정되는 경우 0.30 nm 미만, 보다 바람직하게는 0.15 nm 미만, 또는 심지어 0.10 nm 미만의 표준 편차로 그의 길이에 걸쳐 일정한 폭을 갖는 분절을 의미한다.
- [0020] 바람직하게는, 분절화된 그래핀 나노리본의 각각의 그래핀 분절은 4 nm 이하, 보다 바람직하게는 3 nm 이하, 보다 바람직하게는 2 nm 이하의 단분산 분절 폭을 갖는다.
- [0021] 하기 추가로 상세히 논의될 것인 바와 같이, 상이한 이웃한 그래핀 분절은 바람직하게는 그의 단분산 분절 폭에서 차이가 난다. 그러나, 본 발명에서, 둘 이상의 이웃한 그래핀 분절이 동일한 단분산 분절 폭을 가지며, 하나 이상의 다른 특성에서 차이가 나는 것이 또한 가능하다.
- [0022] 바람직하게는, 각각의 그래핀 분절은 1종 이상의 치환 또는 비치환된 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물, 보다 바람직하게는 1종 이상의 치환 또는 비치환된 폴리시클릭 방향족 탄화수소 단량체 화합물, 및/또는 1종 이상의 치환 또는 비치환된 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는다.
- [0023] 하기 추가로 상세히 논의될 바와 같이, 각각의 그래핀 분절은 1종 이상의 치환 또는 비치환된 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및/또는 1종 이상의 치환 또는 비치환된 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 중합시킴으로써 수득된다. 이로부터 분절의 반복 단위가 유도될 수 있는 치환 또는 비치환된 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물은 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 펜타센, 헥사센, 헵타센, 옥타센, 노나센, 페난트렌, 비산텐, 트리산텐, 크리센, 피렌, 트리페닐렌, 벤조[에이]피렌, 페릴렌, 코로넨을 포함하며, 이들 모두는 치환되거나 비치환될 수 있다. 이로부터 분절의 반복 단위가 유도될 수 있는 치환 또는 비치환된 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물은 예를 들어 비페닐, 트리페닐, 테트라페닐, 펜타페닐, 헥사페닐, 헵타페닐, 옥타페닐을 포함하며, 이들 모두는 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0024] 그래핀 분절의 분절 폭은 또한 분절 폭에 걸쳐 그래핀 분절 반복 단위의 고리형성된(annelated) 방향족 고리의 개수에 의해 나타내질 수 있다. 바람직하게는, 그래핀 분절의 반복 단위는 분절 폭에 걸쳐 17개 이하, 보다 바람직하게는 8개 이하의 고리형성된 방향족 고리를 갖는다. 바람직한 하한으로서, 그래핀 분절의 반복 단위는 분절 폭에 걸쳐 바람직하게는 2개 이상 또는 3개 이상의 고리형성된 방향족 고리를 갖는다.
- [0025] 그래핀 분절은 또한 분절 폭에 걸쳐 고리형성된 방향족 고리를 함유하지 않는 적어도 하나의 올리고페닐렌-유도 분절에 연결될 수 있다.
- [0026] 별법으로, 통상의 관념에 따라, 암체어 그래핀 분절의 분절 폭은 분절 폭에 걸친 이량체 라인의 수 N 또는 탄소 원자 쌍에 의해 또한 나타내질 수 있다 (문헌 [K. Wakabayashi et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 11 (2010) 054504]). 단지 예로서, 펜타센-기초 반복 단위를 갖는 완전히 고리형성된 (즉, 완전히 탈수소고리화된) 비분절화된 그래핀 나노리본은 분절 폭에 걸쳐 N = 11의 이량체 라인 수를 가질 것이다.
- [0027] 상이한 그래핀 분절의 반복 단위는 분절 폭에 걸쳐 3 내지 38, 보다 바람직하게는 3 내지 21, 또는 5 내지 20의 이량체 라인 수 N을 가질 수 있다.
- [0028] 상기 약속된 바와 같이, 분절화된 그래핀 나노리본은 둘 이상의 상이한 그래핀 분절을 포함하며, 이는 둘 이상의 그래핀 분절이 그의 반복 단위에서 차이가 남을 의미한다.
- [0029] 바람직하게는, 상이한 그래핀 분절의 반복 단위는 분절 폭, 반복 단위에 부착된 치환기, 방향족 고리의 고리형성 정도 또는 탈수소고리화 정도, 및/또는 고리형성된 방향족 고리의 개수로부터 선택된 특성 중 적어도 하나 이상에 있어서 차이가 난다.
- [0030] 고리형성 정도는 이웃한 폴리시클릭 방향족 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 기가 탈수소고리화에 의해 함께 융합되는 정도를 나타낸다. 하기 추가로 상세히 논의될 것인 바와 같이, 그래핀 나노리본의 특정한 영역에서 완전 탈수소고리화가 발생하는 경우, 이러한 영역이 최대의 고리형성 정도를 갖는 분절을 나타낼 것이나, 이웃한 분절은 바람직하게는 이러한 영역에서 부분적 탈수소고리화때문에 낮은 고리형성 정도를 갖는다.
- [0031] 본 발명에서, 상이한 그래핀 분절의 반복 단위가 동일한 치환 또는 비치환된 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물로부터 유도되나, 방향족 고리의 고리형성 정도 (즉, 탈수소고리화 정도)에 있어서 차이가 난다. 상이한 그래핀 분절에서의 상이한 탈수소고리화 정도때문에, 이어서 이들 분절의 폭은 바람직하게 또한 상이하다.
- [0032] 본 발명에서, 상이한 반복 단위 및 따라서 상이한 분절이 동일한 고리형성 정도 (예를 들어, 이들 분절에서 완

전 탈수소고리화)를 가지나, 분절 폭에 있어서 차이가 나는 것이 또한 가능하다. 이는 하기 추가로 상세히 설명될 것인 바와 같이, 상이한 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 사용하거나, 이어서 최종 분절화된 그래핀 나노리본에서 더 높은 폭의 분절을 나타내는 편재화된 영역에 걸쳐 두 전구체 그래핀 나노리본과 함께 융합시킴으로써 (예를 들어, 서로에 대해 적어도 부분적으로 병렬 배향인 이웃한 그래핀 나노리본의 외변 방향족 고리의 고리형성을 통해) 달성될 수 있다.

[0033] 본 발명에서, 상이한 분절의 반복 단위가 이에 부착된 치환기에 있어서 차이가 나는 것이 또한 가능한 반면, 탈수소고리화 정도가 동일하거나 상이할 수 있다. 이는 방향족 고리(들)에 부착된 상이한 치환기를 갖는 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 사용함으로써 달성될 수 있다.

[0034] 바람직하게는, 분절화된 그래핀 나노리본의 각각의 분절이 0.25 내지 250 nm, 보다 바람직하게는 1 내지 50 nm의 길이를 갖고/갖거나 분절화된 그래핀 나노리본의 총 길이가 바람직하게는 4 nm 이상, 보다 바람직하게는 20 nm 이상이고, 최대 1000 nm, 보다 바람직하게는 최대 300 nm일 수 있다. 분절 길이 및 그래핀 나노리본의 길이는 주사 터널링 현미경 (STM)으로 측정된다.

[0035] 바람직한 실시양태에서, 분절화된 그래핀 나노리본의 모든 분절은 선형 배열이다.

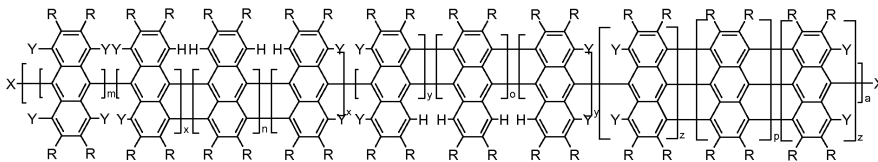
[0036] 이러한 선형 배열을 제공하기 위해, 분절화된 그래핀 나노리본의 각각의 분절은 둘 이상의 이웃한 분절에 공유 결합될 수 있다.

[0037] 본 발명 내에서, 분절화된 그래핀 나노리본의 하나 이상의 분절이 셋 이상의 이웃한 분절에 공유 결합되는 것이 또한 가능하다. 예시적 실시양태는 하기 추가로 상세히 기재된다 (예를 들어 하기 화학식 XI에 나타난 구조 참조).

[0038] 바람직한 실시양태에서, 둘 이상의 상이한 분절은 치환 또는 비치환된 안트라센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는다.

[0039] 바람직하게는, 안트라센-기초 반복 단위를 갖는 둘 이상의 그래핀 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 Ia를 갖는다.

[0040] <화학식 Ia>



[0041]

[0042] 상기 식에서,

[0043] m은 0 내지 1000이고,

[0044] x는 0 또는 1이고,

[0045] x가 0인 경우, n은 0이고,

[0046] x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,

[0047] y는 0 또는 1이고,

[0048] y가 0인 경우, o는 0이고,

[0049] y가 1인 경우, o는 0 내지 1000이고,

[0050] z는 0 또는 1이고,

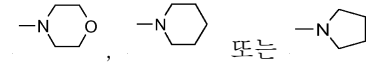
[0051] z가 0인 경우, p는 0이고,

[0052] z가 1인 경우, p는 0 내지 1000이고,

[0053] a는 1 내지 50이고,

- [0054] 단, m, x, n, y, o, z 및 p 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,
- [0055] $m + x + n + y + o + z + p$ 는 ≥ 10 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n + y + o + z + p \geq 50$ 이고,
- [0056] X는 서로 독립적으로 H, 할로젠, SH, SR₃, OH, OR₃, OSO₂R₃, (SO)₂R₃, (SO₂)₂R₃, NR₁R₂, NO₂, POR₃R₃, PO(OR₃)₃, PO(OR₃)₂, B(R₃)₂, B(OR₃)₂, (CO)₂R₃, (CO)OR₃이고, 바람직하게는 H 또는 할로젠이고, 보다 바람직하게는 H이고,
- [0057] Y는 서로 독립적으로 H이거나 2개의 Y가 함께 이웃한 반복 단위 사이에서 직접 결합을 형성하고,
- [0058] R은 서로 독립적으로 수소; 비치환되거나 하나 이상의 OH, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 CN에 의해 치환된 선형 또는 분지형 또는 시클릭 C₁-C₁₂알킬; 하나 이상의 비연속적 0가 개재된 C₂-C₁₂알킬; 할로젠; OH; OR₃; SR₃; CN; NO₂; NR₁R₂; (CO)₂R₃; (CO)OR₃; O(CO)OR₃; O(CO)NR₁R₂; O(CO)R₃; C₁-C₁₂알콕시; C₁-C₁₂알킬티오; (C₁-C₆알킬)-NR₇R₈; 또는 -O-(C₁-C₆알킬)NR₁R₂; 아릴 또는 헤테로아릴 (여기서, 아릴은 바람직하게는 페닐, 비페닐, 나프틸 또는 안트릴이며, 이들 모두는 비치환되거나 하나 이상의 C₁-C₄-알킬, CN, OR₃, SR₃, CH₂OR₃, (CO)OR₃, (CO)NR₁R₂ 또는 할로젠에 의해 치환됨)이거나,

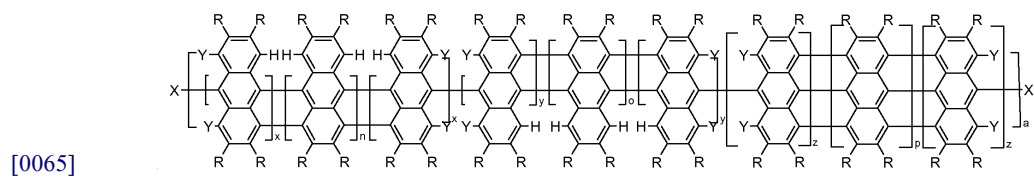
- [0059] 2개의 R이 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5-8원 사이클 또는 헤테로사이클을 형성하고,
- [0060] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁-C₆알킬 또는 페닐이거나, R₁ 및 R₂는 이들이 결합되어 있

는 질소 원자와 함께  로부터 선택된 기를 형성하고,

- [0061] R₃은 H, C₁-C₁₂알킬, 비치환되거나 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 페닐, 할로젠, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬티오에 의해 치환된 페닐임.
- [0062] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a₁, a₂, ..., a_l을 포함한다.

[0063] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 안트라센-기초 반복 단위를 갖는 둘 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 Ib를 갖는다:

[0064] <화학식 Ib>



- [0065] 상기 식에서,
- [0066] x는 0 또는 1이고,
- [0067] x가 0인 경우, n은 0이고,
- [0068] x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,
- [0070] y는 0 또는 1이고,
- [0071] y가 0인 경우, o는 0이고,
- [0072] y가 1인 경우, o는 0 내지 1000이고,
- [0073] z는 0 또는 1이고,
- [0074] z가 0인 경우, p는 0이고,
- [0075] z가 1인 경우, p는 0 내지 1000이고,

[0076] a는 1 내지 50이고,

[0077] 단, x, n, y, o, z 및 p 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

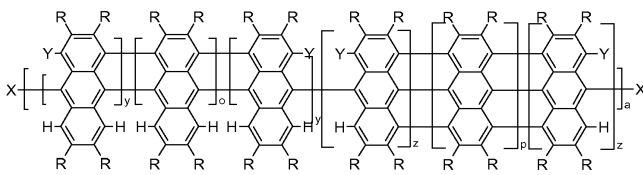
[0078] $x + n + y + o + z + p \geq 10$ 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq x + n + y + o + z + p \geq 50$ 이고,

[0079] X, Y 및 R은 화학식 Ia에 대해 상기 정의된 바와 동일함.

[0080] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0081] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 안트라센-기초 반복 단위를 갖는 둘 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 Ic를 갖는다:

[0082] <화학식 Ic>



[0083] 상기 식에서,

[0084] y는 0 또는 1이고,

[0085] y가 0인 경우, o는 0이고,

[0086] y가 1인 경우, o는 0 내지 1000이고,

[0087] z는 0 또는 1이고,

[0088] z가 0인 경우, p는 0이고,

[0089] z가 1인 경우, p는 0 내지 1000이고,

[0090] a는 1 내지 50이고,

[0091] 단, y, o, z 및 p 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

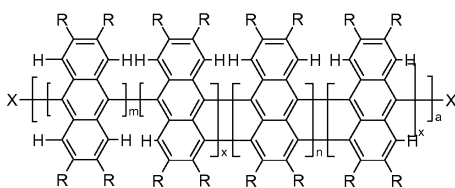
[0092] $y + o + z + p \geq 10$, 보다 바람직하게는 $2500 \geq y + o + z + p \geq 50$ 이고,

[0093] X, Y 및 R은 화학식 Ia에 대해 상기 정의된 바와 동일함.

[0094] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0095] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 안트라센-기초 반복 단위를 갖는 둘 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 Id를 갖는다:

[0096] <화학식 Id>



[0098] 상기 식에서,

[0099] m은 0 내지 1000이고,

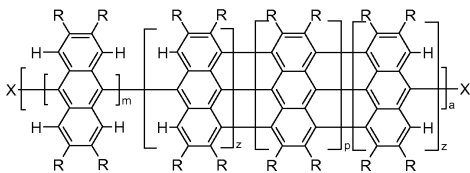
[0100] n은 0 내지 1000이고,

- [0101] x는 0 또는 1이고,
- [0102] x가 0인 경우, n은 0이고,
- [0103] x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,
- [0104] a는 1 내지 50이고,
- [0105] 단, m, x 및 n 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,
- [0106] $m + x + n \geq 10$, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n \geq 50$ 이고,
- [0107] X 및 R은 화학식 Ia에 대해 상기 정의된 바와 동일함.

[0108] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0109] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 안트라센-기초 반복 단위를 갖는 둘 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 Ie를 갖는다:

[0110] <화학식 Ie>

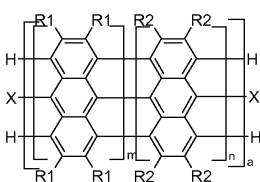


- [0111]
- [0112] 상기 식에서,
- [0113] m은 0 내지 1000이고,
- [0114] z는 0 또는 1이고,
- [0115] z가 0인 경우, p는 0이고,
- [0116] z가 1인 경우, p는 0 내지 1000이고,
- [0117] a는 1 내지 50이고,
- [0118] 단, m, z, 및 p 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,
- [0119] $m + z + p \geq 10$, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + z + p \geq 50$ 이고,
- [0120] X 및 R은 화학식 Ia에 대해 상기 정의된 바와 동일함.

[0121] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0122] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 안트라센-기초 반복 단위를 갖는 둘 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 Ih를 갖는다:

[0123] <화학식 Ih>



- [0124]
- [0125] 상기 식에서,

[0126]

m 및 n은 1 내지 1000이고,

[0127]

a는 1 내지 50이고,

[0128]

m + n은 ≥ 10 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n \geq 50$ 이고,

[0129]

R1 및 R2는 상기 정의된 R과 동일하고, 단 R1은 R2와 상이하고,

[0130]

X는 상기 정의된 바와 동일함.

[0131]

상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0132]

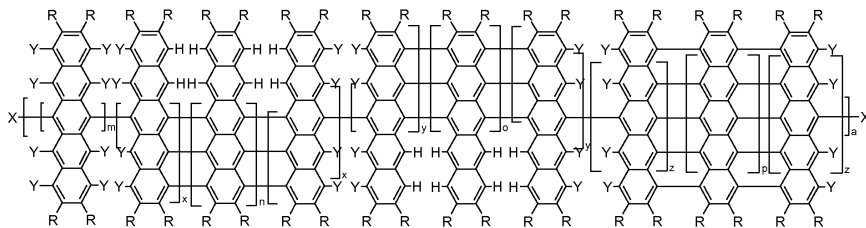
둘 이상의 상이한 그래핀 분절은 치환 또는 비치환된 펜타센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 또한 가질 수 있다.

[0133]

바람직한 실시양태에서, 펜타센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 II를 갖는다:

[0134]

<화학식 II>



[0135]

상기 식에서,

[0136]

m은 0 내지 1000이고,

[0137]

x는 0 또는 1이고,

[0138]

x가 0인 경우, n은 0이고,

[0139]

x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,

[0140]

y는 0 또는 1이고,

[0141]

y가 0인 경우, o는 0이고,

[0142]

y가 1인 경우, o는 0 내지 1000이고,

[0143]

z는 0 또는 1이고,

[0144]

z가 0인 경우, p는 0이고,

[0145]

z가 1인 경우, p는 0 내지 1000이고,

[0146]

a는 1 내지 50이고,

[0147]

단, m, x, n, y, o, z 및 p 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

[0148]

$m + x + n + y + o + z + p$ 는 ≥ 10 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n + y + o + z + p \geq 50$ 이고,

[0149]

X, Y 및 R은 화학식 Ia에 대해 상기 정의된 바와 동일한 의미를 가짐.

[0150]

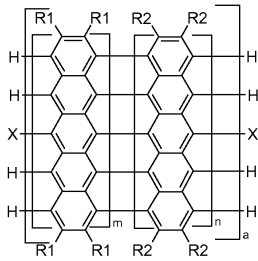
상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0151]

또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 펜타센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분

절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 III을 갖는다:

[0153] <화학식 III>



[0154]

[0155] 상기 식에서,

[0156] m 및 n은 1 내지 1000이고,

[0157] a는 1 내지 50이고,

[0158] m + n은 ≥ 10 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n \geq 50$ 이고,

[0159] R1 및 R2는 상기 정의된 R과 동일하고, 단 R1은 R2와 상이하고,

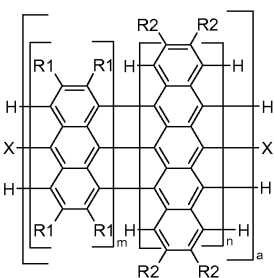
[0160] X는 상기 정의된 바와 동일함.

[0161] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0162] 본 발명에서, 둘 이상의 상이한 그래핀 분절이 치환 또는 비치환된 안트라센 및 치환 또는 비치환된 펜타센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 것이 또한 가능하다.

[0163] 바람직한 실시양태에 따라, 안트라센 및 펜타센 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 IV를 갖는다:

[0164] <화학식 IV>



[0165]

[0166] 상기 식에서,

[0167] m 및 n은 1 내지 1000이고,

[0168] a는 1 내지 50이고,

[0169] m + n은 ≥ 10 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n \geq 50$ 이고,

[0170] R1 및 R2는 상기 정의된 R과 동일하고, 단 R1은 R2와 상이하고,

[0171] X는 상기 정의된 바와 동일함.

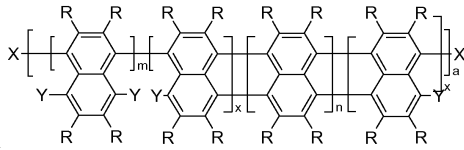
[0172] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0173] 둘 이상의 상이한 그래핀 분절은 치환 및/또는 비치환된 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 또

한 가질 수 있다.

[0174] 바람직한 실시양태에서, 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 V를 갖는다:

[0175] <화학식 V>



[0176]

[0177] 상기 식에서,

[0178] m은 0 내지 1000이고,

[0179] x는 0 또는 1이고,

[0180] x가 0인 경우, n은 0이고,

[0181] x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,

[0182] a는 1 내지 50이고,

[0183] 단, m, x 및 n 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

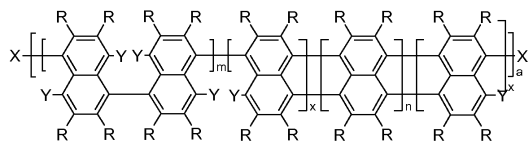
[0184] $m + x + n \geq 10$ 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n \geq 50$ 이고,

[0185] X, Y 및 R은 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0186] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0187] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 VI을 갖는다:

[0188] <화학식 VI>



[0189]

[0190] 상기 식에서,

[0191] m은 0 내지 1000이고,

[0192] x는 0 또는 1이고,

[0193] x가 0인 경우, n은 0이고,

[0194] x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,

[0195] a는 1 내지 50이고,

[0196] 단, m, x 및 n 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

[0197] $m + x + n \geq 10$ 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n \geq 35$ 이고,

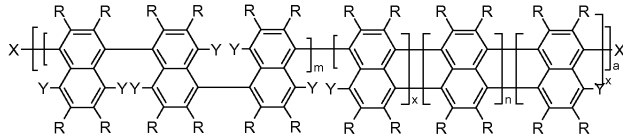
[0198] X, Y 및 R은 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0199] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10,

보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_l 을 포함한다.

[0200] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 VII을 갖는다:

[0201] <화학식 VII>



[0202]

[0203] 상기 식에서,

[0204] m은 0 내지 650이고,

[0205] x는 0 또는 1이고,

[0206] x가 0인 경우, n은 0이고,

[0207] x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,

[0208] a는 1 내지 50이고,

[0209] 단, m, x 및 n 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

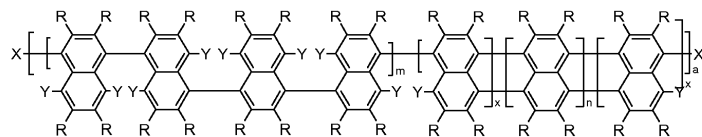
[0210] $m + x + n \geq 10$ 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n \geq 30$ 이고,

[0211] X, Y 및 R은 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0212] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_l 을 포함한다.

[0213] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 VIII을 갖는다:

[0214] <화학식 VIII>



[0215]

[0216] 상기 식에서,

[0217] m은 0 내지 500이고,

[0218] x는 0 또는 1이고,

[0219] x가 0인 경우, n은 0이고,

[0220] x가 1인 경우, n은 0 내지 1000이고,

[0221] a는 1 내지 50이고,

[0222] 단, m, x 및 n 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

[0223] $m + x + n \geq 10$ 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n \geq 25$ 이고,

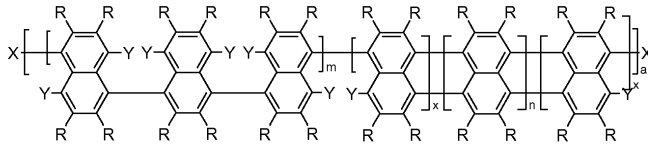
[0224] X, Y 및 R은 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0225] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10,

보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_l 을 포함한다.

[0226] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 IX를 갖는다:

[0227] <화학식 IX>



[0228]

[0229] 상기 식에서,

[0230] m 은 0 내지 650이고,

[0231] x 는 0 또는 1이고,

[0232] x 가 0인 경우, n 은 0이고,

[0233] x 가 1인 경우, n 은 0 내지 1000이고,

[0234] a 는 1 내지 50이고,

[0235] 단, m, x 및 n 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

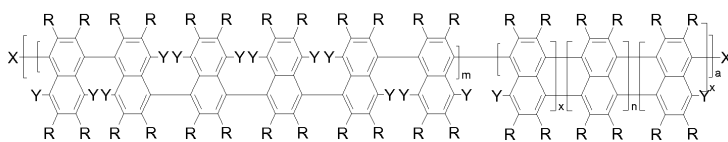
[0236] $m + x + n$ 은 ≥ 10 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n \geq 30$ 이고,

[0237] X, Y 및 R 은 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0238] 상기 나타낸 바와 같이, a 는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a 는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_l 을 포함한다.

[0239] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 X을 갖는다:

[0240] <화학식 X>



[0241]

[0242] 상기 식에서,

[0243] m 은 0 내지 350이고,

[0244] x 는 0 또는 1이고,

[0245] x 가 0인 경우, n 은 0이고,

[0246] x 가 1인 경우, n 은 0 내지 1000이고,

[0247] a 는 1 내지 50이고,

[0248] 단, m, x 및 n 중 적어도 2개는 ≥ 1 이고,

[0249] $m + x + n$ 은 ≥ 10 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + x + n \geq 20$ 이고,

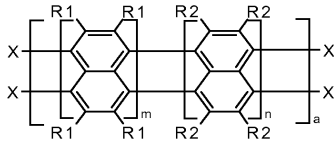
[0250] X, Y 및 R 은 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0251] 상기 나타낸 바와 같이, a 는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a 는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10,

보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_l 을 포함한다.

[0252] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 나프탈렌 단량체 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 둘 이상의 상이한 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 화학식 XIII을 갖는다:

[0253] <화학식 XIII>



[0254]

[0255] 상기 식에서,

[0256] m 및 n은 1 내지 1000이고,

[0257] a는 1 내지 50이고,

[0258] $m + n \geq 10$ 이고, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n \geq 50$ 이고,

[0259] R1 및 R2는 상기 정의된 R과 동일하고, 단 R1은 R2와 상이하고,

[0260] X는 상기 정의된 바와 동일함.

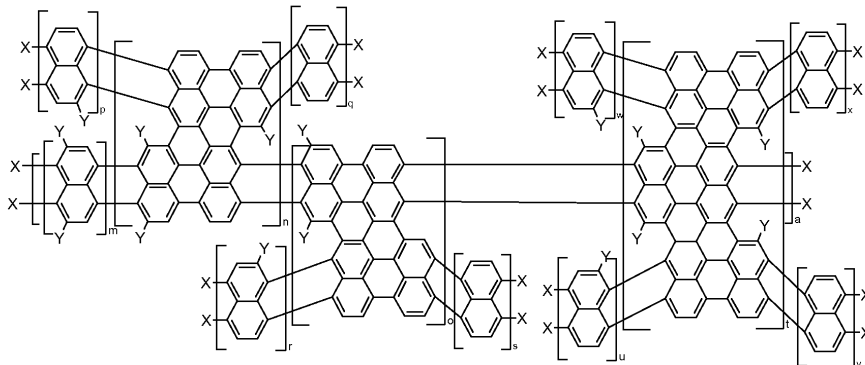
[0261] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_l 을 포함한다.

[0262] 본 발명 내에서, 그래핀 분절 중 적어도 하나가 분절 폭에 걸쳐 N1개의 이량체 라인을 갖는 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖고, 그래핀 분절 중 적어도 하나가 분절 폭에 걸쳐 N2개의 이량체 라인을 갖는 반복 단위를 갖는 것이 가능하며, 여기서 $N1 = 5$ 내지 13 (보다 바람직하게는 $N1 = 5, 7$ 또는 11)이고, $N2 = k \times N1$ (여기서, $k = 2, 3$ 또는 4 (보다 바람직하게는 2 또는 3))이다.

[0263] 바람직한 실시양태에서, 분절화된 그래핀 나노리본은 $N1 = 5$ 로 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절 및 $N2 = 10, 15$ 또는 20로 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절을 포함한다 (여기서, $N1$ 및 $N2$ 는 분절 폭에 걸쳐 계수한 이량체 라인의 수임).

[0264] 바람직하게는, $N1 = 5$ 로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절 및 $N2 = 10$ 및/또는 $N2 = 15$ 로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 나타낸 바와 같은 화학식 XI을 갖는다:

[0265] <화학식 XI>



[0266]

[0267] 상기 식에서,

[0268] m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w 및 x는 0 내지 1000이고,

[0269] a는 1 내지 50이고,

[0270] 단, m, p, q, r, s, u, v, w 및 x 중 적어도 1개, 또는 적어도 2개, 또는 적어도 3개가 ≥ 1 이고, n, o 및 t 중 적어도 1개는 ≥ 1 이고,

[0271] $m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x \geq 10$ 이고,

[0272] 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x \geq 25$ 이고,

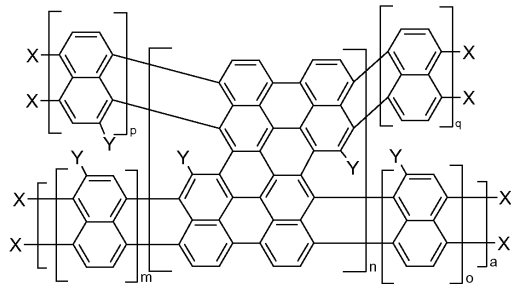
[0273] X 및 Y는 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0274] 바람직하게는, n, o 및 t 중 적어도 1개가 ≥ 1 이고, m, p, q, r, s, u, v, w 및 x 중 적어도 2개가 ≥ 1 이고, 즉 그래핀 분절 중 적어도 하나가 둘 이상의 이웃한 분절에 공유 결합된다.

[0275] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0276] 또 다른 바람직한 실시양태에서, $N1 = 5$ 로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절 및 $N2 = 10$ 으로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 나타낸 바와 같은 화학식 XII를 갖는다:

[0277] <화학식 XII>



[0278]

[0279] 상기 식에서,

[0280] m, o, p 및 q는 0 내지 1000이고,

[0281] n은 1 내지 1000이고,

[0282] a는 1 내지 50이고,

[0283] 단, p, m, q 및 o 중 적어도 1개, 또는 적어도 2개, 또는 적어도 3개 또는 심지어 모두가 ≥ 1 이고,

[0284] $m + n + o + p + q \geq 10$, 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n + o + p + q \geq 25$ 이고,

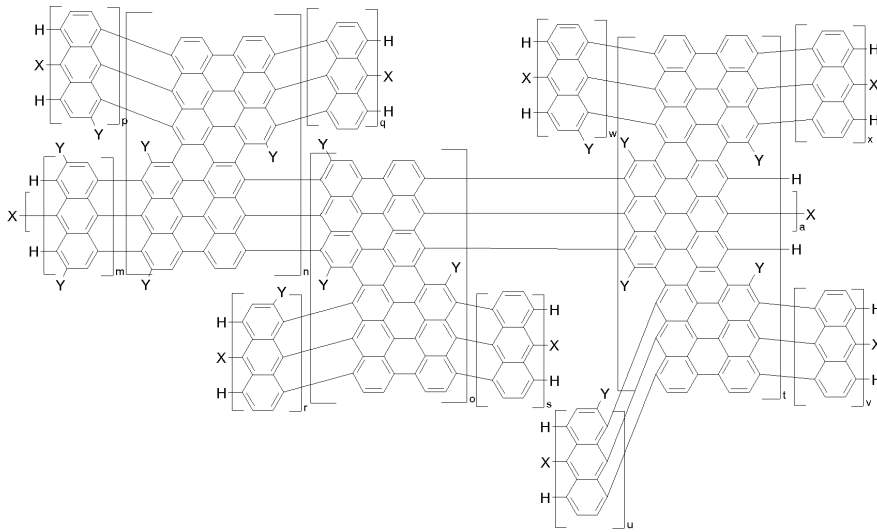
[0285] X 및 Y는 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0286] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0287] 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 분절화된 그래핀 나노리본은 $N1 = 7$ 로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절 및 $N2 = 14$ 및/또는 21로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절을 포함한다.

[0288] 바람직한 실시양태에서, $N1 = 7$ 로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절 및 $N2 = 14$ 및/또는 21로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 나타낸 바와 같은 화학식 If를 갖는다.

[0289] <화학식 If>



[0290]

[0291] 상기 식에서,

[0292] m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w 및 x는 0 내지 1000이고,

[0293] a는 1 내지 50이고,

[0294] 단, m, p, q, w, x, r, s, u 및 v 중 적어도 1개, 또는 적어도 2개 또는 적어도 3개가 ≥ 1 이고, n, o 및 t 중 적어도 1개는 ≥ 1 이고,

[0295] $m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x \geq 10$ 이고,

[0296] 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x \geq 25$ 이고,

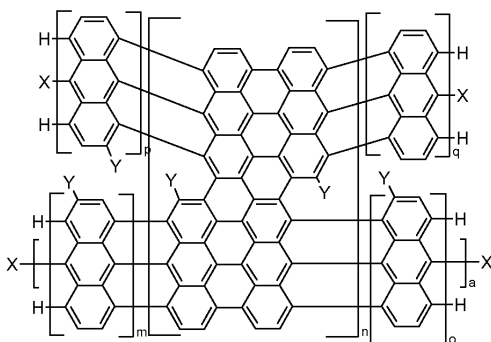
[0297] X 및 Y는 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.

[0298] 바람직하게는, n, o 및 t 중 적어도 1개가 ≥ 1 이고, m, p, q, r, s, u, v, w 및 x 중 적어도 2개가 ≥ 1 이고, 즉 그래핀 분절 중 적어도 하나가 둘 이상의 이웃한 그래핀 분절에 공유 결합된다.

[0299] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.

[0300] 바람직한 실시양태에서, N1 = 7로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절 및 N2 = 14로 치환 또는 비치환된 반복 단위를 갖는 하나 이상의 분절을 포함하는 분절화된 그래핀 나노리본은 하기 나타낸 바와 같은 화학식 Ig를 갖는다.

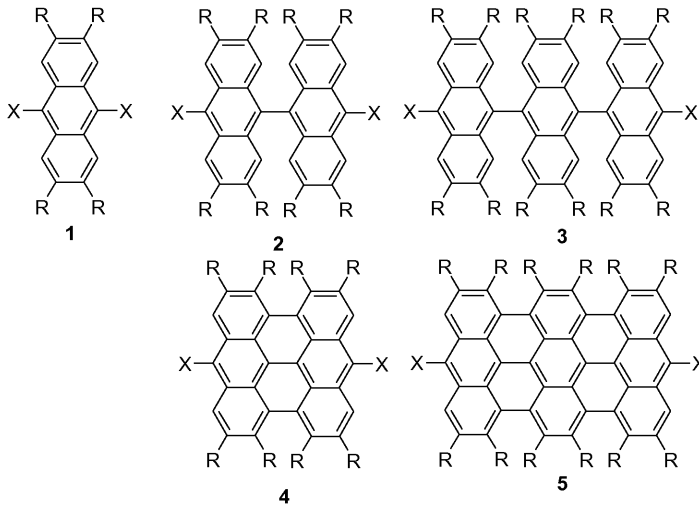
[0301] <화학식 Ig>



[0302]

[0303] 상기 식에서,

- [0304] m, o, p 및 q는 0 내지 1000이고,
- [0305] n은 1 내지 1000이고,
- [0306] a는 1 내지 50이고,
- [0307] 단, m, p, q 및 o 중 적어도 1개, 또는 적어도 2개 또는 적어도 3개 또는 심지어 모두가 ≥ 1 이고,
- [0308] $m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x \geq 10$ 이고,
- [0309] 보다 바람직하게는 $2500 \geq m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x \geq 25$ 이고,
- [0310] X 및 Y는 상기 나타낸 바와 동일한 의미를 가짐.
- [0311] 상기 나타낸 바와 같이, a는 바람직하게는 1 내지 50이다. 보다 바람직하게는, a는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. $2 \leq a \leq 1$ (여기서, 상기 나타낸 바와 같이, 1은 바람직하게는 50, 보다 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5임)인 경우, 분절화된 그래핀 나노리본은 1 구조적 부분 a_1, a_2, \dots, a_1 을 포함한다.
- [0312] 바람직하게는, 분절화된 그래핀 나노리본은 하나 이상의 헤테로접합을 포함한다.
- [0313] 헤테로접합은 그의 전자 특성에 있어서 차이가 나는 (예를 들어, 상이한 밴드 간극) 두 공유 결합된 그래핀 분절의 계면에서 발생한다.
- [0314] 또 다른 측면에 따라, 본 발명은
- [0315] (a) 고체 기판 상에 1종 이상의 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 침착시키는 단계,
- [0316] (b) 폴리시클릭 방향족 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 중합시켜 고체 기판의 표면에 바람직하게는 선형인 1종 이상의 중합체를 형성하는 단계,
- [0317] (c) 단계 (b)의 1종 이상의 중합체를 적어도 부분적으로 탈수소고리화시키는 단계
- [0318] 를 포함하는 상기 정의된 바와 같은 분절화된 그래핀 나노리본의 제조 방법을 제공한다.
- [0319] 단계 (a)의 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물, 바람직하게는 폴리시클릭 방향족 탄화수소 단량체 화합물, 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물은 적절한 반응 조건 하에 중합체 (바람직하게는 선형 중합체)를 위해 중합을 겪는 임의의 화합물일 수 있다. 중합체로 반응될 수 있는 이러한 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있다.
- [0320] 바람직하게는, 폴리시클릭 방향족 단량체 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물은 후속 중합 반응을 위한 반응성 부위를 제공하는 2개 이상의 이탈기로 치환되고, 보다 바람직하게는 2개 이상의 할로겐 치환기, 바람직하게는 Br 및/또는 I를 갖는다.
- [0321] 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물은 예를 들어, 하기 나타낸 화학식 1-3의 화합물과 같은 안트라센 기초 화합물, 하기 나타낸 화학식 4의 화합물과 같은 비산텐 기초 화합물, 또는 하기 나타낸 화학식 5의 화합물과 같은 트리산텐 기초 화합물일 수 있다. 이러한 다양한 화합물은 상업적으로 입수가능하거나 당업자에 의해 문헌 절차에 따라 제조될 수 있다. 이로부터 그래핀 분절 반복 단위가 유도되는 화합물을 논의하는 경우 상기 이미 언급된 폴리시클릭 방향족 단량체 화합물을 또한 참조할 수 있다.



[0322]

화학식 1 내지 5에서,

[0323]

X가 서로 독립적으로 이탈기, 바람직하게는 Br 또는 I이고,

[0324]

R이 서로 독립적으로 수소; 비치환되거나 하나 이상의 OH, C₁-C₄알콕시, 페닐 또는 CN에 의해 치환된 선형 또는 분지형 또는 시클릭 C₁-C₁₂알킬; 하나 이상의 비연속적 O가 개재된 C₂-C₁₂알킬; 할로젠; OH; OR₃; SR₃; CN; NO₂; NR₁R₂; (CO)R₃; (CO)OR₃; O(CO)OR₃; O(CO)NR₁R₂; O(CO)R₃; C₁-C₁₂알콕시; C₁-C₁₂알킬티오; (C₁-C₆알킬)-NR₇R₈; 또는 -O-(C₁-C₆알킬)NR₁R₂; 아릴 또는 헤테로아릴 (여기서, 아릴은 바람직하게는 페닐, 비페닐, 나프틸 또는 안트릴이며, 이들 모두는 비치환되거나 하나 이상의 C₁-C₄-알킬, CN, OR₃, SR₃, CH₂OR₃, (CO)OR₃, (CO)NR₁R₂ 또는 할로젠에 의해 치환됨)이거나,

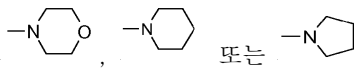
[0325]

2개의 R이 이들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께 5-8원 사이클 또는 헤테로사이클을 형성하고,

[0326]

R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁-C₆알킬 또는 페닐이거나, R₁ 및 R₂가 이들이 결합되어 있

[0327]

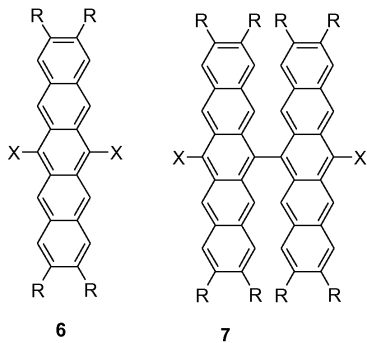
는 질소 원자와 함께  로부터 선택된 기를 형성하고,

[0328]

R₃이 H, C₁-C₁₂알킬, 비치환되거나 하나 이상의 C₁-C₄알킬, 페닐, 할로젠, C₁-C₄알콕시 또는 C₁-C₄알킬티오에 의해 치환된 페닐인 것이 바람직하다.

[0329]

단량체 화합물은 또한 화학식 6 및 7의 화합물과 같은 펜타센 기초 화합물일 수 있다. 이러한 유형의 화합물은 당업자에 의해 문헌 절차에 따라 제조될 수 있다.



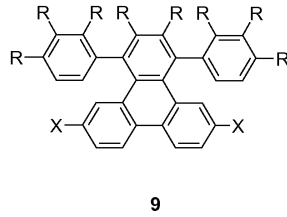
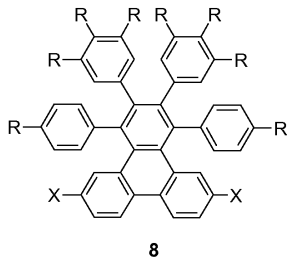
[0330]

X 및 R은 화학식 1 내지 5에 대해 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0331]

단량체 화합물은 또한 화학식 8 및 9의 화합물과 같은 페난트렌 기초 화합물일 수 있다. 이러한 유형의 단량체는 예를 들어 US 7,968,872에 기재되어 있다.

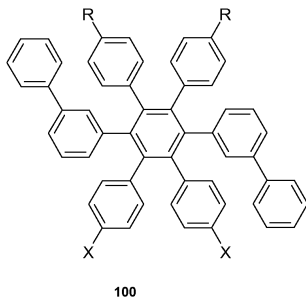
[0332]



[0333]

[0334] X 및 R은 화학식 1 내지 5에 대해 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

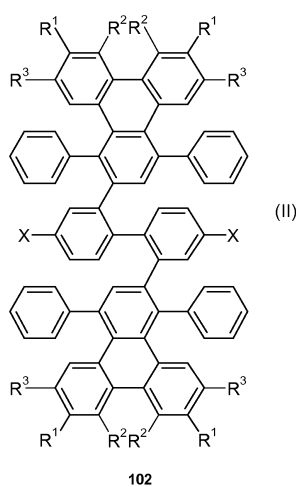
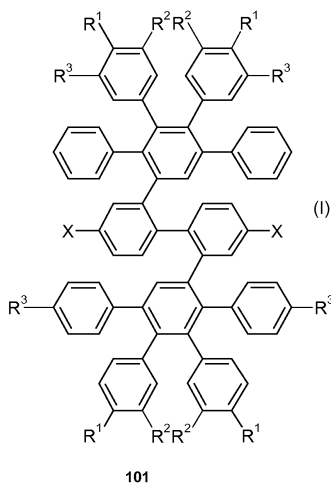
[0335] 단량체 화합물은 또한 하기 나타낸 화합물 100 내지 104와 같은 예를 들어 특허 출원 EP 11 186 716.4 및 EP 11 186 659.6에 기재된 바와 같은 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 화합물일 수 있다.



[0336]

[0337] 상기 식에서,

[0338] X 및 R은 화학식 1 내지 5에 대해 상기 정의된 바와 동일한 의미를 가짐.

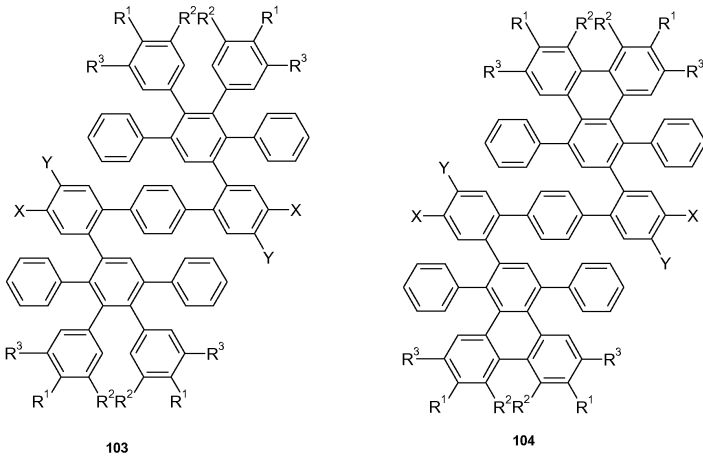


[0339]

[0340] 상기 식에서,

[0341] 동일하거나 상이할 수 있는 R1, R2, 및 R3은 H, 할로젠, -OH, -NH₂, -CN, -NO₂, 할로젠 (F, Cl, Br, I), -OH, -NH₂, -CN 및/또는 -NO₂로 1배 내지 5배 치환될 수 있는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₄₀ 탄화수소 잔기이고, 하나 이상의 CH₂-기는 -O-, -S-, -C(O)O-, -O-C(O)-, -C(O)-, -NH- 또는 -NR-로 교체될 수 있고, 여기서 R은 임의로 치환된 C₁-C₄₀ 탄화수소 잔기이거나, 임의로 치환된 아릴, 알킬아릴 또는 알콕시아릴 잔기이고,

[0342] X는 할로겐임.



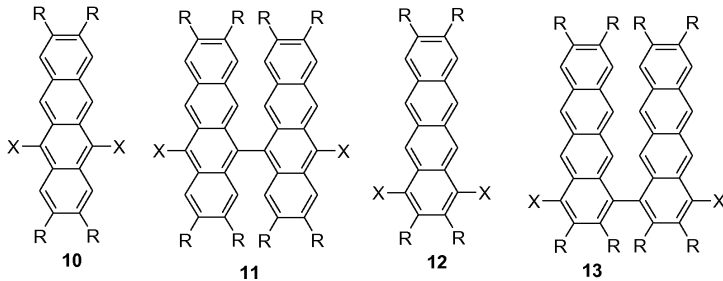
[0343]

[0344] 상기 식에서,

[0345] 동일하거나 상이할 수 있는 R1, R2, 및 R3은 H, 할로겐, -OH, -NH₂, -CN, -NO₂, 할로겐 (F, Cl, Br, I), -OH, -NH₂, -CN 및/또는 -NO₂로 1배 내지 5배 치환될 수 있는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₄₀ 탄화수소 잔기이고, 하나 이상의 CH₂-기는 -O-, -S-, -C(O)O-, -O-C(O)-, -C(O)-, -NH- 또는 -NR-로 교체될 수 있고, 여기서 R은 임의로 치환된 C₁-C₄₀ 탄화수소 잔기이거나, 임의로 치환된 아릴, 알킬아릴 또는 알콕시아릴 잔기이고,

[0346] X는 할로겐이고 Y는 H이거나, X가 H이고 Y가 할로겐임.

[0347] 단량체 화합물은 또한 화학식 10 내지 13의 화합물과 같은 테트라센 기초 화합물일 수 있다. 이러한 유형의 화합물은 당업자에 의해 문헌 절차에 따라 제조될 수 있다.

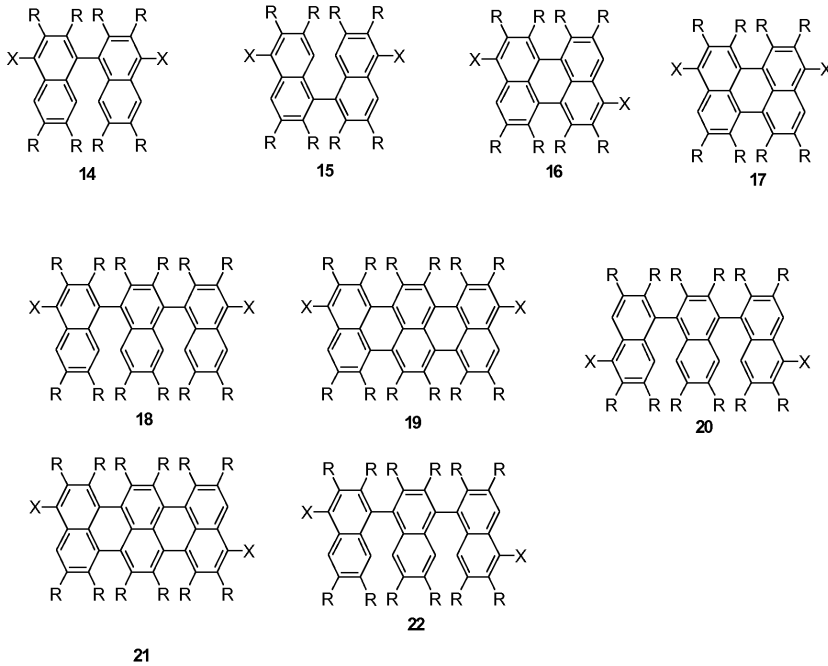


[0348]

[0349] 상기 식에서,

[0350] X 및 R은 화학식 1 내지 5에 대해 상기 정의된 바와 동일한 의미를 가짐.

[0351] 단량체 화합물은 또한 화학식 14 내지 22의 화합물과 같은 나프탈렌 기초 화합물일 수 있다. 이러한 유형의 화합물은 당업자에 의해 문헌 절차에 따라 제조될 수 있다.



[0352]

[0353]

[0354]

[0355]

[0356]

[0357]

[0358]

[0359]

[0360]

[0361]

[0362]

[0363]

[0364]

[0365]

상기 식에서,

X 및 R은 화학식 1 내지 5에 대해 상기 정의된 바와 동일한 의미를 가짐.

상기 나타난 바와 같이, 단계 (a)는 고체 기판 상에 1종 이상의 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물을 침착시키는 것을 포함한다.

폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물의 침착 및 그의 표면 상에 선형 중합체를 위한 후속 중합을 가능하게 하는 임의의 고체 기판이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 고체 기판은 편평한 표면을 갖는다.

표면 상에 단량체 화합물이 침착되는 편평한 표면은 Au, Ag, Cu, Al, W, Ni, Pt, 또는 Pd 표면과 같은 금속 표면 (계구성되거나 인접할 수 있음)일 수 있거나, 표면은 이들 금속의 합금일 수 있다. 표면은 완전히 편평하거나 패터닝되거나 계단형상일 수 있다. 이러한 패터닝된 표면 또는 계단형상의 표면 및 그의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 패터닝된 표면 상에서, 그래핀 나노리본의 성장은 표면 패터닝에 의해 방향지어질 수 있다.

표면은 또한 산화규소, 산질화규소, 규산하프늄, 질화 규산하프늄 (HfSiON), 규산지르코늄, 이산화하프늄 및 이산화지르코늄, 또는 산화알루미늄, 산화구리, 산화철과 같은 금속 산화물 표면일 수 있다.

표면은 또한 규소, 게르마늄, 갈륨 비소, 탄화규소, 및 이황화몰리브덴과 같은 반도체 물질로 제조될 수 있다.

표면은 또한 질화붕소, 염화나트륨, 또는 칼사이트와 같은 물질일 수 있다.

표면은 전기 전도성, 반도체성, 또는 절연성일 수 있다.

표면 상의 침착은 표면 상에 유기 화합물의 침착에 적합한 임의의 공정에 의해 수행될 수 있다. 공정은 예를 들어 진공 침착 (승화) 공정, 용액 기초 공정, 예컨대 스핀 코팅, 분사 코팅, 침지 코팅, 인쇄, 또는 레이저 유도 탈착 공정일 수 있다.

바람직하게는, 침착은 진공 침착 공정에 의해 수행된다. 바람직하게는, 이는 진공 승화 공정이다. 진공은 10^{-3} 내지 10^{-11} mbar의 범위일 수 있다.

상기 나타난 바와 같이, 본 발명의 방법의 단계 (b)는 폴리시클릭 방향족 단량체 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물의 중합을 포함하여 고체 기판의 표면 상에 바람직하게는 선형인 1종 이상의 중합체를 형성한다.

폴리시클릭 방향족 단량체 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물의 효과적인 중합에 적절한 조

건은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있다.

- [0366] 바람직하게는, 단계 (b)의 중합은 열 활성화에 의해 유도된다. 그러나, 폴리시클릭 방향족 단량체 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물의 중합을 유도하는 임의의 다른 에너지 투입, 예컨대 복사선이 또한 사용될 수 있다.
- [0367] 활성화 온도는 사용된 표면 및 단량체에 좌우되고, 0 내지 500°C 범위일 수 있다.
- [0368] 임의로는, 단계 (a) 및/또는 단계 (b)는 단계 (c)에서 부분적 또는 완전 탈수소고리화를 수행하기 전에 적어도 한번 반복될 수 있다. 단계 (a) 및 (b)를 반복하는 경우, 동일한 단량체 화합물 또는 상이한 폴리시클릭 방향족 단량체 및/또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물이 사용될 수 있다.
- [0369] 상기 나타낸 바와 같이, 본 발명의 방법의 단계 (c)는 단계 (b)의 1종 이상의 중합체를 적어도 부분적으로 탈수소고리화시키는 것을 포함한다.
- [0370] 일반적으로, 탈수소고리화에 적절한 반응 조건은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0371] 바람직한 실시양태에서, 단계 (b)의 중합체는 부분적 탈수소고리화가 수행된다.
- [0372] 이러한 바람직한 실시양태에 따라, 완전 탈수소고리화가 회피되도록 반응 조건을 선택한다. 완전 탈수소고리화된 경우, 각각의 폴리시클릭 방향족 반복 단위는 그의 이웃한 단위에 완전히 고리형성될 것이다. 그러나, 단계 (b)의 중합체의 부분적 탈수소고리화는 이웃한 단위 사이의 고리형성 정도에 있어서 차이가 나는 최종 그래핀 나노리본 내의 분절을 초래한다. 분절화된 그래핀 나노리본 내의 각각의 분절은 이웃한 폴리시클릭 방향족 반복 단위 사이에서 그의 특정한 고리형성 정도를 갖는다. 따라서, 부분적 탈수소고리화 단계를 사용함으로써, 단계 (a)에서 단지 1종의 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물이 고체 기판 상에 침착되었다 할지라도 분절화된 그래핀 나노리본이 수득될 수 있다.
- [0373] 바람직하게는, 부분적 탈수소고리화 반응은 열 활성화에 의해 유도된다. 활성화 온도는 바람직하게는 중합을 유도하기 위한 제1 활성화 단계에서의 온도보다 높다. 부분적 탈수소고리화를 위한 활성화 온도는 사용된 표면 및 중합체 전구체에 좌우되고, 50-600°C 범위일 수 있다.
- [0374] 분절화된 그래핀 나노리본의 제조를 가능하게 하기 위해, 활성화 온도 및 활성화 시간은 바람직하게는 비분절화된 그래핀 나노리본을 초래하는 탈수소고리화 반응의 완료가 회피되도록 선택된다.
- [0375] 예로서, 금 표면 상에서 화합물 2 유형의 디브로모-비산트릴 유형 단량체로부터 유도된 전구체 중합체를 위해, 대략 327°C (600 K)의 온도를 대략 5 분 동안 유지함으로써 부분적 탈수소고리화가 달성될 수 있다. 금 상에서 동일한 탈수소고리화가 예를 들어 397°C (670 K)에서 10 분 동안 수행되는 경우, 완전 탈수소고리화가 달성된다.
- [0376] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (b)의 적어도 2종의 중합체에 완전 탈수소고리화가 수행되어 제1 및 제2 전구체 그래핀 나노리본을 형성하고, 이후 제1 전구체 그래핀 나노리본의 하나 이상의 반복 단위가 제2 전구체 그래핀 나노리본의 하나 이상의 반복 단위에 고리형성되어 분절화된 그래핀 나노리본을 형성한다.
- [0377] 두 전구체 그래핀 나노리본이 함께 융합된 영역은 이어서 이웃한 분절과 비교할 경우 최종 분절화된 그래핀 나노리본에서 더 높은 분절 폭의 그래핀 분절을 나타낸다.
- [0378] 예로서, 금 표면 상에서, 두 이웃한 전구체 그래핀 나노리본의 고리형성은 대략 437°C (710 K)에서 대략 5 분 동안 온도를 유지함으로써 수행될 수 있다.
- [0379] 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)에서 2종 이상의 상이한 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물이 고체 기판 상에 침착된다.
- [0380] 이러한 바람직한 실시양태에 따라, 바람직하게는 유사한 반응성을 갖는 2종 이상의 상이한 단량체 화합물이 고체 기판의 표면 상에 침착되고, 이후 공중합체, 바람직하게는 선형 공중합체를 형성하기 위한 중합이 유도된다. 후속적으로, 분절화된 그래핀 나노리본을 초래하는 부분적 또는 완전 탈수소고리화 반응이 수행된다.
- [0381] 이러한 바람직한 실시양태의 변형예에서, 제1 폴리시클릭 방향족 단량체 또는 올리고 페닐렌 방향족 탄화수소 단량체 화합물이 고체 기판의 표면 상에 침착되고, 이후 중합체, 바람직하게는 선형 중합체를 형성하기 위한 중합이 유도된다. 이어서, 제2 단량체가 동일한 기판 표면 상에 침착되고, 이후 블록 공중합체, 바람직하게는 선

형 블록 공중합체를 형성하기 위한 중합이 유도된다. 이러한 단계는 다중 블록 공중합체를 수득하기 위해 동일하거나 상이한 단량체 화합물을 사용하여 임의로는 수회 반복될 수 있다. 후속적으로, 분절화된 그래핀 나노리본을 초래하는 부분적 또는 완전 탈수소고리화 반응이 블록 공중합체에 수행된다.

- [0382] 바람직한 실시양태에서, 부분적 또는 완전 탈수소고리화 반응은 공간적으로 조절된 외부 자극에 의해 유도된다.
- [0383] 외부 자극은 일반적으로 전류, 열, 이온 빔, 산화적 플라즈마, 마이크로파, 광 또는 전자기 복사선이거나 산화적 화학 시약일 수 있다. 활성화의 공간적 조절은 기관에 대한 위치가 조절될 수 있는 매우 집중적인 활성화 자극을 사용하여 수행될 수 있다. 공간적으로 제한된 활성화 자극은 예를 들어 터널링 현미경의 팁과 같은 나노 크기의 전극으로부터 또는 예를 들어 집중적인 레이저 빔과 같은 매우 집중적인 전자기 복사선으로부터, 또는 전자 현미경에서와 같은 매우 집중적인 전자 빔으로부터 유래될 수 있다. 활성화의 공간적 조절은 또한 예를 들어 포토마스크와 같은 활성화 자극의 영향을 안내하기 위한 나노구조의 마스크를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0384] 생성된 분절화된 그래핀 나노리본은 이들이 제조된 기관 상에서 직접 사용되거나 또 다른 기관에 이송될 수 있다.
- [0385] 실시예
- [0386] 1. 실험적 상세한 기술
- [0387] 분자 전구체 10,10'-디브로모-9,9'-비안트릴을 아르곤 이온 충격의 반복된 사이클에 의해 세정되고 750 K로 어닐링된 깨끗한 Au(111) 단결정 기관 상에서 1 Å/min의 속도로 100 초 동안 승화시켰다. 기관을 침착 동안 실온에서 유지시키고, 이어서 탈할로겐화 및 라디칼 첨가를 유도하기 위해 480 K로 즉시 어닐링시켰다. 이어서, 중합체를 부분적 탈수소고리화시키기 위해 샘플을 600 K에서 5 분 동안 후어닐링하였다.
- [0388] 실시예 1: 열적 활성화 탈수소고리화에 의해 분자 전구체 10,10'-디브로모-9,9'-비안트릴로부터 분절화된 그래핀 나노리본의 제조
- [0389] 상향식 GNR 제조 방법의 주요 단계는 Au 또는 Ag 주형상의 선형 폴리페닐렌의 표면-보조 열 유도 탈수소고리화이다. 루이스산 또는 지지 금속 기관외의 다른 촉매를 필요로 하지 않는 이러한 방법은 매우 선택적이고 효율적이었다. 주사 터널링 현미경 (STM) 실험은 Au 또는 Ag 기관 상에 흡착된 폴리안트릴렌 사슬이 670 K에서 어닐링시 탈수소고리화를 겪는다는 것을 증명하였다. 안트릴 단위의 말단은 서로 "위" 및 "아래" 커플을 교호하여 가리키고 버클링된 중합체 사슬을 완전히 평탄한 7-AGNR (암체어 구성 및 분절 폭에 걸쳐 7개의 이량체 라인을 갖는 그래핀 나노리본)로 변환시켰다.
- [0390] 도 1a 및 1b는 폴리안트릴렌 올리고머의 부분적 탈수소고리화에 의한 그래핀 나노리본 헤테로접합의 구현을 나타낸다. 도 1a는 Au(111) 기관 상에 회합된 폴리안트릴렌 사슬로부터 출발하는 AGNR의 합성을 나타내는 STM 측정 및 해당 원자 모델을 나타낸다. 470 K에서 보유된 기관 상의 분자 전구체의 침착은 표면-촉진 단량체 탈할로겐화 및 생성된 2가라디칼 중간체의 분자내 총괄을 통해 폴리안트릴렌 올리고머 (좌측)를 초래하였다. 670 K에서의 어닐링은 7-AGNR (우측)을 초래하는 탈수소고리화를 유발하였다. 도 1b에 나타난 바와 같이, 600 K의 저하된 온도에서의 5분 동안의 어닐링은 부분적 탈수소고리화를 초래하고 리본내 헤테로접합을 생성하였다. STM 이미지 및 해당 원자 모델은 폭 $w_7 = 0.74$ nm의 완전히 반응된 $N = 7$ AGNR과 폭 $w_{5+} = 0.49$ nm의 부분적으로 반응된 폴리안트릴렌 분절 ($N = 5+$) 사이의 원자적으로 정확한 접합의 구현을 나타낸다. STM 이미지는 35 K에서 일정한 전류 모드에서 얻었다 ($V_{\text{바이어스}} = 1V$, $I = 0.1$ nA).
- [0391] 실시예 2: STM 팁 유도 탈수소고리화에 의해 분자 전구체 10,10'-디브로모-9,9'-비안트릴로부터 분절화된 그래핀 나노리본의 제조
- [0392] STM의 팁으로부터 전자 주입에 의해 탈수소고리화를 유도 유발시켰다. 적당한 어닐링을 통해 실시예 1에서 상기 약술된 바와 같이 수득된 헤테로접합으로부터 출발하여, 5+-AGNR 영역의 길이를 STM 팁에 적용된 전압 펄스를 사용하는 조절된 탈수소고리화에 의해 7-AGNR 분절 쪽으로 단축시켰다.
- [0393] 도 2a-c는 5+-AGNR 영역을 갖는 7-GNR의 예를 나타내며, 여기서 5+-AGNR 영역을 전자 활성화 탈수소화를 통해 하나의 단위에 의해 단축시켰다. 도 2a (상부 좌측)는 열적으로 조절된 어닐링을 통해 수득된 $N = 7 / 5+ / 7$ 헤테로접합의 STM 이미지 및 해당 원자 모델을 나타낸다. 도 2b (하부 좌측)는 하나의 추가의 단위의 팁 유도 탈수소화 후 이전의 헤테로접합의 STM 이미지 및 해당 원자 모델을 나타낸다. 도 2a에서의 원형은 전자 활성화 탈수소화 공정 동안 측면 팁 위치를 나타낸다. 도 2c (우측)는 -2.5V에서 반응의 활성화를 나타내는 I-V 곡선

을 나타낸다.

[0394] 도 3은 600 K에서 폴리안트라센 올리고머의 부분적 탈수소고리화에 의해 형성된 리본 헤테로구조의 예를 나타내는 STM 지형도를 나타낸다 (V바이어스 = -2V, I = 0.02 nA). 도 3a는 N = 5+ 분절을 함유하는 두 N = 7 리본을 나타낸다. 도 3b는 N = 7 AGNR 및 폴리안트라센 올리고머 분절로 이루어진 헤테로구조를 나타낸다. 도 3c는 N = 5+ AGNR / 폴리안트라센 올리고머 헤테로구조를 나타낸다.

[0395] 도 4는 600 K에서 폴리안트라센 올리고머의 부분적 탈수소고리화에 의해 형성된 세 상이한 분절을 갖는 리본 헤테로접합을 나타내는 STM 지형도를 나타낸다 (V바이어스 = -2V, I = 0.02 nA). 분절은 폴리안트라센 올리고머, N = 5+ AGNR, 및 N = 7 AGNR이었다.

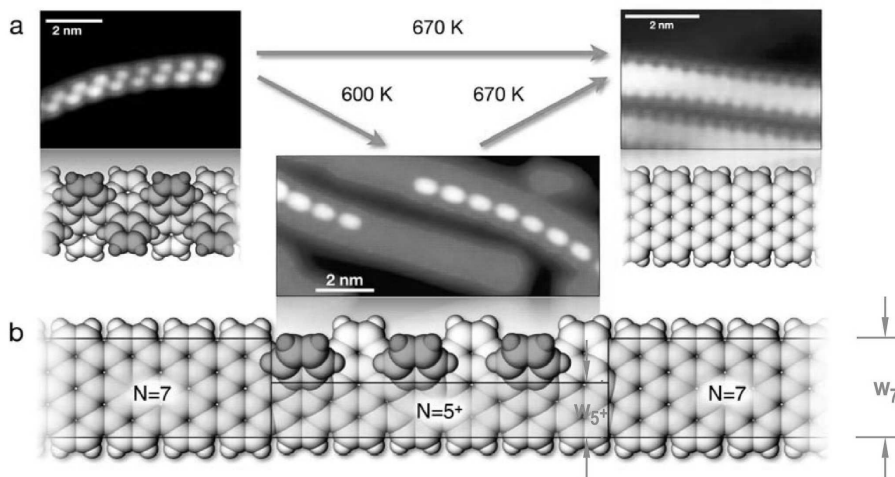
[0396] 실시예 3: 비분절화된 그래핀 나노리본의 열 어닐링에 의한 분절화된 그래핀 나노리본의 제조

[0397] Au(111) 기판 상에 회합된 폴리안트라센 사슬로부터 출발하여 AGNR을 제조하였다. 470 K에서 보유된 기판 상의 분자 전구체의 침착은 표면-축진 단량체 탈할로겐화 및 생성된 2가라디칼 중간체의 분자내 총괄을 통해 폴리안트라센 올리고머를 초래하였다. 670 K에서의 어닐링은 비분절 7-AGNR을 초래하는 탈수소고리화를 유발하였다. 710 K에서 5 분 동안의 후 어닐링은 비분절화된 리본의 열 고리형성에 의해 분절화된 그래핀 나노리본을 초래하였다.

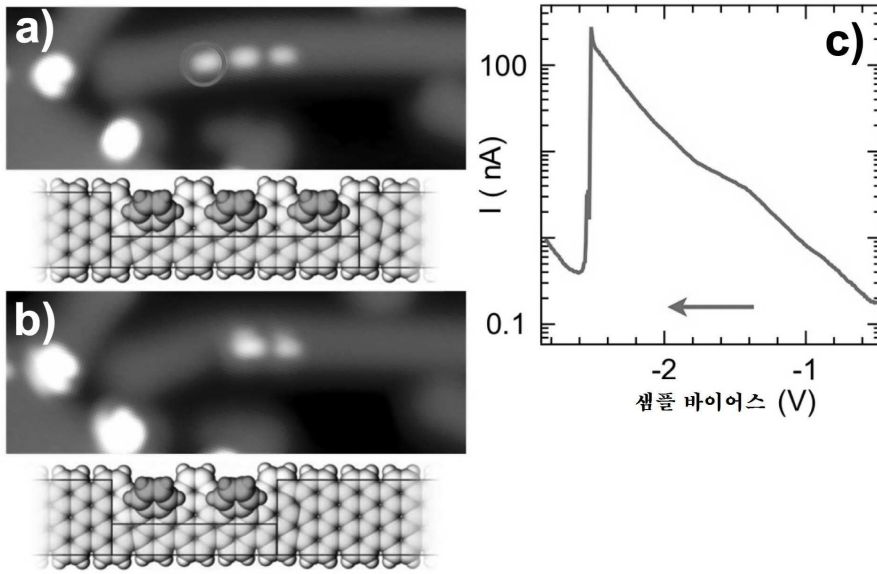
[0398] 도 5는 710 K에서 폴리안트라센 올리고머를 후 어닐링함으로써 형성시킨 리본 헤테로접합을 나타내는 STM 지형도를 나타낸다 (V바이어스 = -0.5V, I = 0.1 nA). 이러한 온도에서, 개개의 N = 7 AGNR 사이의 탈수소화 가장자리 커플링은 N = 7 AGNR (폭 w7 = 0.74 nm) 내의 N = 14 AGNR 분절 (폭 w14 = 1.60 nm)의 형성을 유발하였다.

도면

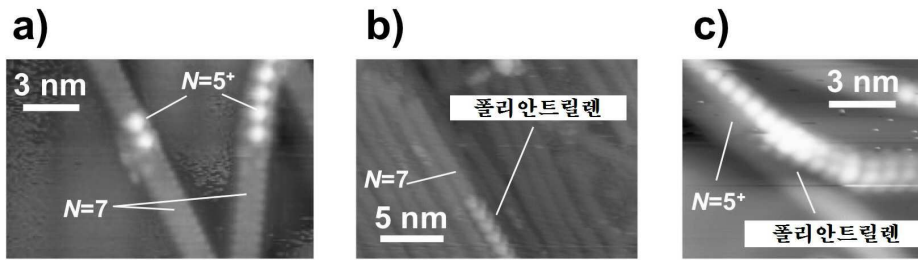
도면1



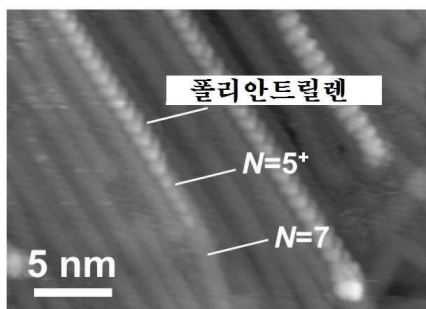
도면2



도면3



도면4



도면5

