



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I580636 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102118110

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 22 日

(51)Int. Cl. : C01B31/04 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)

C07D239/26 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/24 歐洲專利局 12169326.1
2012/05/24 美國 61/651,008

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

E M P A 材料科學與技術公司(瑞士) EMPA MATERIALS SCIENCE AND
TECHNOLOGY (CH)

瑞士

馬克斯 普蘭克科學促進公司(德國) MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FORDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V. (DE)

德國

(72)發明人：羅福克斯 帕斯可 RUFFIEUX, PASCAL (CH)；費索 羅曼 FASEL, ROMAN
(CH)；慕爾連 克勞斯 MUELLEN, KLAUS (DE)；卡潔米 CAI, JINMING (CN)；
馮新亮 FENG, XINLIANG (CN)；伯格 雷恩哈德 BERGER, REINHARD (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201012749A

US 2012/0021250A1

WO 2011/146090A2

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：16 共 34 頁

(54)名稱

經控制修飾之石墨烯奈米帶

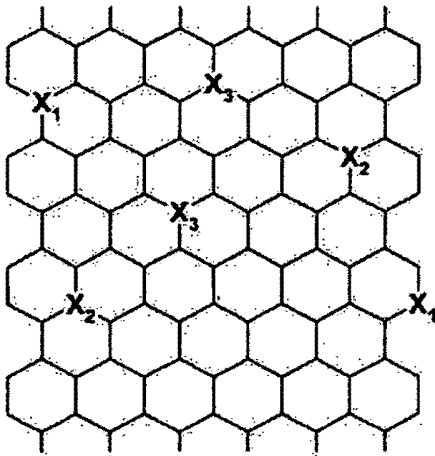
GRAPHENE NANORIBBONS WITH CONTROLLED MODIFICATIONS

(57)摘要

本發明係關於一種石墨烯奈米帶，其包括含有至少一種修飾之重複單元，其中該修飾係選自雜原子取代、空位、 sp^3 混成、Stone-Wales 缺陷、逆 Stone-Wales 缺陷、六邊形 sp^2 混成碳網狀結構之環大小修飾及其任何組合。

The present invention relates to a graphene nanoribbon, comprising a repeating unit which comprises at least one modification, wherein the modification is selected from a heteroatomic substitution, a vacancy, a sp^3 hybridization, a Stone-Wales defect, an inverse Stone-Wales defect, a hexagonal sp^2 hybridized carbon network ring size modification, and any combination thereof.

指定代表圖：



A
圖 1

(例如利用微影術)、碳奈米管之解開(例如敘述於US2010/0047154及US2011/0097258中)，或利用奈米線作為模板)不適合窄於5-10 nm之帶。對於高效電子裝置而言，帶需要小於10 nm寬，需要精確地控制其寬度，及重要的是，因為即使與理想邊緣形狀之細微的偏差可嚴重地降低電子性質，其邊緣需要為光滑的。

最近，H. Dai等人已經論證GNR之取代N-官能化(Science, 2009, 324, 768)。利用與氮在預製(藉由由上而下的技術)GNR上的電熱反應可實現氮取代。發現所得經N取代之GNR為在邊緣中主要經氮取代的及表現為n摻雜半導體，但當利用該方法時，無法控制取代之確切位置及程度，及因此不可較佳地控制n摻雜。

對p-及n-摻雜之石墨烯奈米帶的強烈關注來自於p-及n-類型半導體為現代高速及光電子器件之基本構建塊的事實。就此而言，經摻雜之GNR可提供實現(光)電子裝置的全新的概念。事實上，利用GNR作為構建塊而非半導體結晶薄膜，可充分開發成分之獨特的量子性質。介於具有異質接面之不同組件之間的能帶間隙調諧則可簡單地藉由改變修飾類型，例如與當前最常用的矽半導體技術類似的雜原子取代基(摻雜物)而實現。

然而，由於製造石墨烯奈米結構之微影法及其他已知的方法的固有限制，以所要求的高精度在六邊形 sp^2 碳網狀結構中實驗上實現經控制修飾之GNR仍不明朗的。最近出現基於溶液中之脫氫環化反應(例如Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K. Angew. Chem. Int. Ed. 50, 2540-2543 (2011))或固體基材(例如Cai, J.; 等人Nature 466, 470-473 (2010))的由下而上的方法作為合成具有精確控制結構之奈米帶及奈米石墨烯之富有希望的途徑。

可區分至少兩種一般類型之精確控制的線性奈米帶結構。在第一種類型中，邊緣沿奈米帶形成直線，而在另一類型(有時稱為「人

字形」類型或「奈米擺動」(敘述於例如Phys. Rev. Lett. 2011 (107), 135501)中)中，邊緣位於波狀或鋸齒線中。後一情形亦可描述為無縫結合在一起而無結構缺陷之未對準石墨奈米帶區的週期性重複。

石墨烯奈米帶之邊緣可經氫原子及/或任何其他有機或無機基團封端。

對於利用寡伸苯基前驅物之溶液基方法而言，一般在第一步驟中製備聚合物，其隨後藉由Scholl類型氧化脫氫環化轉換成石墨結構。然而，必須仔細調節母單體之設計以確使在化學輔助石墨化成最終的GNR結構時芳族單元之適宜配置。

J. Wu、L. Gherghel、D. Watson、J. Li、Z. Wang、C.D. Simpson、U. Kolb及K. Müllen於Macromolecules 2003, 36, 7082 - 7089報導合成石墨奈米帶，其係藉由經1,4-雙(2,4,5-三苯基環戊二烯酮-3-基)苯及二乙炔基三聯苯之重複Diels-Alder環化加成而製備之可溶分支鏈聚伸苯基的分子內氧化脫氫環化而獲得。獲得之石墨烯帶並非線性而是包含由於聚伸苯基前驅物之結構設計的統計分佈的「彎折」。

Y. Fogel、L. Zhi、A. Rouhanipour、D. Andrienko、H.J. Räder及K. Müllen於Macromolecules 2009, 42, 6878 - 6884報導藉由微波輔助Diels-Alder反應合成同源系列之5個單分散帶型聚伸苯基，其中該剛性二苯并芘核位於重複單元中。於併入多達6個二苯并芘單元之芳族主鏈中，所獲得之聚伸苯基帶之大小在132至372個碳原子的範圍中。因為主鏈之可撓性及經十二烷基鏈之周圍取代，聚伸苯基帶在有機溶劑中可溶。在另一反應步驟中，帶型多環芳族烴(PAH)係藉由脫氫環化而製備。

迄今為止，所有該等溶液基方法僅產生不包含六邊形 sp^2 碳網狀結構之控制修飾(諸如藉由雜原子或空位取代六邊形碳網狀結構之碳原子)的石墨烯奈米帶。

圖4顯示在人字形類型扶手椅GNR中之雜原子取代修飾：該圖顯示其中六個相鄰的碳原子係經三個氮及三個硼原子替代之中央雜原子取代修飾，及其中一個碳原子係經一個磷原子替代邊緣取代修飾。爲了清晰，已經省略雙鍵及氫原子。

因爲例如雜原子之化學價可不同於碳之化學價或因爲一個以上的碳原子已經經雜原子替代，雜原子取代亦可伴隨在六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中形成空位。伴隨空位之雜原子取代之所選的實例顯示於圖5及6中。圖5及6僅用於該等類型之組合空位修飾之雜原子取代修飾之示例化而不顯示重複單元。如圖所示，雜原子取代亦可產生藉由氫原子或鹵素(尤其氟)伴隨取代六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之至少一個其他的碳原子。不同於碳化學價之雜原子的化學價亦可產生帶電荷雜原子位置的形成，其中該電荷可爲正電荷或負電荷，如圖5所示。

空位修飾意味著消去六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之1至16個相鄰的碳原子。由於空位修飾，相比理想的六邊形 sp^2 混成碳網狀結構，至少少1個原子。這可藉由圖7所示之包含單一空位(消去一個碳原子)及兩個空位(消去兩個相鄰的碳原子)位點的結構示例化。圖7僅用於該等類型之空位修飾之示例化而不顯示重複單元。在空位修飾之情形下，碳原子之消去亦可產生藉由氫原子或鹵素(尤其氟)伴隨取代六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之至少一個其他的碳原子。

圖8顯示一種包括具有空位修飾之重複單元的GNR。該圖顯示一個碳原子消失之邊緣空位修飾及六個碳原子消失之中央空位修飾(完全消失的六邊形)。爲了清晰，已經省略雙鍵及氫原子。

sp^3 混成修飾意味著將至少一個取代基添加至六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之 sp^2 混成碳原子，產生 sp^3 混成碳原子。取代基R例如可爲氫、鹵素(例如氟)或碳取代基。該類型的修飾係藉由圖9之結構示例化，其顯示一個單一的 sp^3 混成修飾及兩個具有兩個相鄰的 sp^3 混成缺

陷的修飾。圖9僅用於藉由 sp^3 混成之該類型之修飾的示例化而不顯示重複單元。

如技術熟練者所知曉，Stone-Wales (SW)缺陷為 sp^2 鍵結之碳材料(諸如石墨烯)中之拓撲缺陷。SW缺陷包括兩個碳原子相對鍵之中點的平面內 90° 旋轉，伴隨兩個C-C鍵之變位。一般而言，在該轉換中，四個六邊形變成兩個七邊形及兩個五邊形。逆Stone-Wales (ISW)缺陷為將兩個碳原子添加(ad-二聚體效應)至六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之結果。一般而言，由於該轉換，三個六邊形變成兩個五邊形及兩個七邊形。

在一個較佳實施例中，修飾為雜原子取代。

較佳地，重複單元RU1之一或多種雜原子取代修飾之雜原子或雜原子基團係選自氮、硼、磷及其氧化物、矽、氧、硫及其氧化物、氫或其任何組合。

重複單元RU1之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之至少一個碳原子位點較佳係由一個修飾替代，重複單元RU1之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之至少一個碳原子更佳係由雜原子或雜原子基團替代。重複單元RU1之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之一個以上的碳原子較佳係由一或多個修飾替代，更佳係由一或多個雜原子或雜原子基團替代。重複單元之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中不超過50%的碳原子較佳地經修飾替代。

重複單元RU1可包括僅一個修飾(例如一個雜原子取代修飾)。或者，重複單元可包含兩或多個修飾。若重複單元包括兩或多個修飾，該等可為相同類型(例如只有雜原子取代修飾)或包括不同類型的修飾(例如，與至少一個空位修飾組合之至少一個雜原子取代修飾)。

取決於要求的GNR的最終性質，位於石墨烯奈米帶重複單元RU1中之修飾的數量可在大範圍內變化。

另一方面，如以上已經表明，重複單元之修飾的數量不過大為佳。重複單元RU1中之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之修飾之碳位點的數量與未經修飾之碳原子的數量的比較佳地不超過0.5。

若重複單元RU1中包括雜原子取代修飾，該重複單元中之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之雜原子的數量與該重複單元中之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之碳原子的數量的比為0.5或更小。

取決於要求的GNR的最終性質，該重複單元RU1中之至少一個修飾的位置可改變。該一或多個修飾可位在重複單元RU1之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之邊緣及/或周圍及/或中央。

如以下以其他細節所論述，包含控制修飾之石墨烯奈米帶較佳地藉由聚合至少一種經取代或未經取代之多環芳族單體化合物及/或至少一種經取代或未經取代之寡伸苯基芳族單體化合物，然後藉由部份或完全脫氫環化該聚合物而獲得。可衍生出石墨烯奈米帶之重複單元之經取代或未經取代之多環芳族單體化合物包括例如蔡、蒽、稠四苯、稠五苯、稠六苯、稠七苯、稠八苯、稠九苯、菲、雙蒽烯(bisanthene)、三蒽烯(trisanthene)、1,2-苯并菲、芘、聯伸三苯、苯并[a]芘、芘、蒹，彼等均可經取代或未經取代或可藉由雜原子取代一個其芳族碳原子。可衍生出石墨烯奈米帶之重複單元之經取代或未經取代之寡伸苯基芳族單體化合物包括例如聯苯基、三苯基、四苯基、五苯基、六苯基、七苯基、八苯基，彼等均可經取代或未經取代或可藉由雜原子取代一個其芳族碳原子。

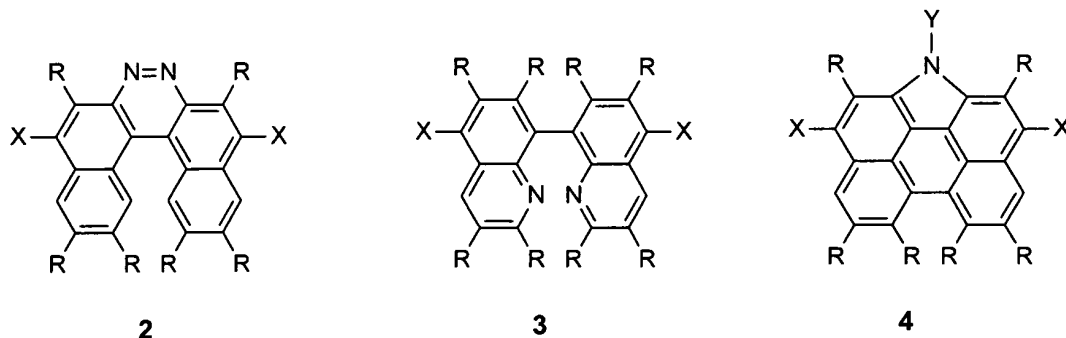
石墨烯奈米帶之重複單元RU1較佳地來自於選自至少一種經取代或未經取代之多環芳族單體化合物、至少一種經取代或未經取代之寡伸苯基芳族單體化合物或其組合之至少一種芳族單體化合物。

在一個較佳實施例中，芳族單體化合物包括至少一個可為芳族或非芳族的雜環。該雜環之一或多個雜原子較佳地選自如上已經提及

之彼等雜原子。該雜環之一或多個雜原子較佳地產生雜原子取代修飾。

在一個較佳實施例中，多環芳族單體化合物包括兩或多個稠合芳環且至少一個稠合芳環包括一或多個雜原子(諸如氮、硼、磷及其氧化物、氧、矽、硫及其氧化物或其任何組合)。

例如，芳族單體化合物具有下式2至4之一種：



其中

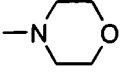
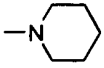
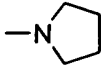
X彼此獨立為脫離基團，較佳係Br或I；

Y為烷基、芳基或氫；及

R彼此獨立為氫；線性或分支鏈或環狀C₁-C₁₂烷基，其未經取代或經一或多個OH、C₁-C₄烷氧基、苯基或經CN取代；由一或多個非連續O中斷之C₂-C₁₂烷基；鹵素；OH；OR₃；SR₃；CN；NO₂；NR₁R₂；(CO)R₃；(CO)OR₃；O(CO)OR₃；O(CO)NR₁R₂；O(CO)R₃；C₁-C₁₂烷氧基；C₁-C₁₂烷硫基；(C₁-C₆烷基)-NR₇R₈；或-O-(C₁-C₆烷基)NR₁R₂；芳基或雜芳基(其中芳基較佳為苯基、聯苯基、萘基或蒽基，彼等均未經取代或經一或多個C₁-C₄-烷基、CN、OR₃、SR₃、CH₂OR₃、(CO)OR₃、(CO)NR₁R₂或鹵素取代)；

或兩個R與其所附接之碳原子一起形成5-8-員環或雜環；

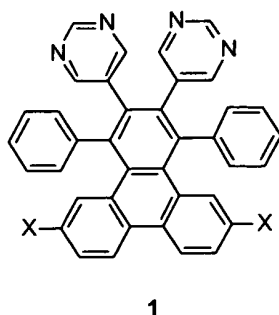
R₁及R₂彼此獨立為氫、線性或分支鏈C₁-C₆烷基或苯基，或R₁及

R_2 與其鍵結之氮原子一起形成選自 、 或  的基團；

R_3 為H、 C_1 - C_{12} 烷基、苯基，其未經取代或經一或多個 C_1 - C_4 烷基、苯基、鹵素、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷硫基取代。

在一個較佳實施例中，重複單元RU1來自於芳族單體化合物，其為包括兩或多個稠合芳環及附接至至少一個稠合芳環之至少一個非稠合雜環殘基的多環芳族單體化合物。或者，芳族單體化合物為寡伸苯基芳族單體化合物，其包括附接至伸苯基之至少一個雜環殘基(芳族或非芳族)。如以上已經提及，雜環殘基之一或多個雜原子或雜原子基團較佳地選自氮、硼、氧、硫及其氧化物、磷及其氧化物或其任何組合。

在一個較佳實施例中，芳族單體化合物具有下式1：



其中

X彼此獨立為脫離基團，較佳係Br或I。

圖10顯示一種包括來自於式1之芳族單體化合物之重複單元的石墨烯奈米帶。

圖11至13顯示包括來自於式2(圖11)、3(圖12)及4(圖13)之芳族單體化合物之單體單元的石墨烯奈米帶。

根據另一較佳實施例，至少一種經取代或未經取代之多環芳族單體化合物及/或寡伸苯基芳族單體化合物具有使該單體化合物不具有垂直於稠合芳環或芳族伸苯基之平面的鏡面的分子結構。

由於該不對稱分子結構，由其可衍生包括一或多個空位修飾之重複單元RU1。

然而，在本發明中，包括一或多個空位修飾之重複單元RU1亦可能衍生自至少一種對稱的經取代或未經取代的多環芳族單體化合物及/或寡伸苯基芳族單體化合物。

取決於要求的最終性質，石墨烯奈米帶之平均寬度可在大範圍內變化。

由重複單元RU1組成之石墨烯奈米帶或石墨烯奈米帶的片段較佳地具有20 nm或更小、更佳而言10 nm或更小、最佳而言4 nm或更小的寬度。

利用掃描穿隧顯微法(STM)測量GNR寬度。按照J. Cai等人於Nature 466，第470-473頁(2010)說明之方式，藉由STM模擬，針對有限的尖端半徑校正視寬度。根據 Tersoff-Hamann 法，利用額外滾動球演算法模擬STM圖像，以包括視帶寬度中之尖端效應。介於費米能(Fermi energy)及費米能加指定的樣本偏誤之間之態的積合密度係由針對指定幾何形狀之高斯(Gaussian)及平面波法而獲得。

根據習用觀念，石墨烯奈米帶之寬度亦可藉由跨越寬度之二聚體線或碳原子對的數量N表示(K. Wakabayashi等人於Sci. Technol. Adv. Mater. 11 (2010) 054504)。僅作為一個實例，來自於稠五苯單體化合物之完全稠合的(即完全脫氫環化的)石墨烯奈米帶具有N=11之跨越寬度的二聚體線數。

石墨烯奈米帶之重複單元RU1較佳地可具有3至38、更佳而言3至21或5至20之跨越寬度的二聚體線數N。

若石墨烯奈米帶包括其他重複單元RU2、RU3, ..., 以上表明之較佳寬度值亦適用於該等其他重複單元。

根據另一態樣，本發明提供一種製造以上揭示之石墨烯奈米帶

的方法，其包括：

(a)在固體基材上提供至少一種多環芳族單體化合物及/或寡伸苯基芳族單體化合物，

(b)在固體基材之表面上聚合多環芳族及/或寡伸苯基芳族單體化合物以形成至少一種聚合物，其較佳係線性的，

(c)至少部份脫氫環化一或多種步驟(b)之聚合物。

步驟(a)之多環芳族單體化合物及/或寡伸苯基芳族單體化合物可為在適宜反應條件下經歷聚合反應形成聚合物(較佳係線性聚合物)之任何化合物。技術熟練者一般知曉可反應形成聚合物之該多環芳族單體或寡伸苯基芳族單體化合物。

多環芳族單體及/或寡伸苯基芳族單體化合物較佳地經至少兩個脫離基團取代，更佳地具有至少兩個鹵素取代基(較佳係Br及/或I)，其為隨後的聚合反應提供反應位點。

就較佳多環芳族單體及/或寡伸苯基芳族單體化合物而言，可引用以上已經論述之彼等芳族單體化合物。

按照例如在US 7,968,872中所述之方式，利用合成法可製備藉由式1示例化之單體類型。多環芳族單體化合物亦可例如為基於苯并[f]萘[2,1-c]啉之化合物諸如以上所示及由P.F. Holt及A.E. Smith在J. Chem. Soc., 1964, 6095中所述之式2之化合物，或基於8,8'-聯喹啉之化合物諸如以上所示及在Tetrahedron Letters 53 (2012) 285-288中所述之式3之化合物，或基於1H-菲并[1,10,9,8-cdefg]呔之化合物諸如以上所示及在WO 2011/018144中所述之式4之化合物。多種該等化合物可購得或由熟習此項技術者根據文獻程序製備。當論述衍生出石墨烯片段重複單元之化合物時，亦可引用以上已經提及之彼等多環芳族單體化合物。

如上所表明，步驟(a)包括在固體基材上提供至少一種多環芳族

單體化合物及/或寡伸苯基芳族單體化合物。

可使用任何能夠沉積多環芳族單體或寡伸苯基芳族單體化合物及隨後在其表面上進行聚合反應以形成線性聚合物之固體基材。固體基材較佳地具有平坦表面。

沉積單體化合物之平坦表面可為金屬表面諸如Au、Ag、Cu、Al、W、Ni、Pt或Pd表面(其可為重構的或鄰接的)。表面可完全平坦或圖案化或為梯狀。技術熟練者知曉該等圖案化或梯狀表面及其製造方法。在圖案化表面上，石墨烯奈米帶之生長可藉由表面圖案引導。

表面亦可為金屬氧化物表面諸如氧化矽、氮氧化矽、矽酸鉛、氮化鉛矽酸鹽(HfSiON)、矽酸鋇、二氧化鉛及二氧化鋇或氧化鋁、氧化銅、氧化鐵。

表面亦可由半導體材料諸如矽、鍺、砷化鎵、碳化矽及二硫化鉬組成。

表面亦可為諸如氮化硼、氯化鈉或方解石的材料。

表面可導電、半導體或絕緣。

可藉由適合在表面上提供有機化合物之任何方法完成表面上之沉積。該方法可為例如真空沉積(昇華)法、基於溶液之方法諸如旋塗、噴霧塗布、浸塗、印刷、電噴霧沉積或雷射引發之解吸或轉移法。沉積法亦可為直接的表面至表面轉移。

較佳地藉由真空沉積法完成沉積。其較佳係真空昇華法。真空可在 10^{-1} 至 10^{-11} 毫巴之範圍內。

如以上所表明，本發明之方法之步驟(b)包括在固體基材之表面上聚合多環芳族單體及/或寡伸苯基芳族單體化合物以形成至少一種聚合物，其較佳係線性的。

技術熟練者一般知曉用於進行聚合多環芳族單體及/或寡伸苯基芳族單體化合物的適宜的條件。

較佳地藉由熱活化引發步驟(b)之聚合。然而，亦可使用引發聚合多環芳族單體及/或寡伸苯基芳族單體化合物之任何其他的能量輸入，諸如輻射。

活化溫度取決於所用表面及單體，且可在0至500°C之範圍內。

步驟(a)及/或步驟(b)可視需要重複至少一次，然後進行步驟(c)之部份或完全脫氫環化。當重複步驟(a)及(b)時，可使用相同的單體化合物或不同的多環芳族單體及/或寡伸苯基芳族單體化合物。

如上所表明，本發明之方法之步驟(c)包括至少部份脫氫環化一或多種步驟(b)之聚合物。

一般而言，技術熟練者知曉用於脫氫環化的適宜的反應條件。

在一個較佳實施例中，步驟(b)之聚合物進行完全的脫氫環化。

在一個實施例中，在步驟(a)中，在固體基材表面上提供至少兩種不同的多環芳族單體或寡伸苯基芳族單體化合物。

根據該實施例，將較佳地具有類似反應性之兩或多種不同的單體化合物提供於液體介質或固體基材之表面上，然後引發聚合以形成共聚物、較佳而言線性共聚物。隨後，進行部份或完全脫氫環化反應，產生分段石墨烯奈米帶。

在該實施例之一個變式中，將第一種多環芳族單體或寡伸苯基芳族單體化合物沉積於固體基材之表面上，然後引發聚合以形成聚合物、較佳而言線性聚合物。接著將第二種單體沉積於相同的基材表面上，然後引發聚合以形成嵌段共聚物、較佳而言線性嵌段共聚物。利用相同的或不同的單體化合物視需要重複該步驟若干次以產生複數個嵌段共聚物。隨後，該嵌段共聚物進行部份或完全脫氫環化反應，產生分段石墨烯奈米帶。

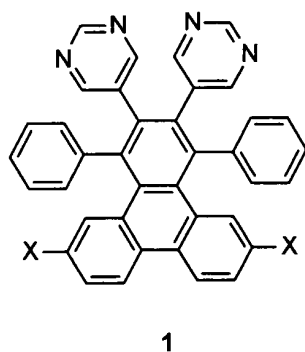
在另一實施例中，藉由空間控制之外部刺激引發部份或完全脫氫環化反應。

外部刺激一般可為電流、熱、離子束、氧化電漿、微波、光或電磁輻射或其可為氧化化學試劑。利用可控制相對基材之位置的高度集中的活化刺激可完成活化的空間控制。空間上局限之活化刺激可來自奈米大小的電極，諸如穿隧式顯微鏡之尖端或來自高度集中的電磁輻射諸如集中的雷射束，或來自諸如電子顯微鏡中之高度集中的電子束。利用可引導活化刺激之衝擊的奈米結構化遮罩(諸如光罩)亦可完成活化的空間控制。

所得石墨烯奈米帶可直接在於其上製造彼等之基材上使用或彼等可轉移至另一基材。

精確地控制修飾之位置及介於修飾之間的距離以及每重複單元RU1修飾之數量的石墨烯奈米帶(GNR)亦可經由以上已經提及及熟習此項技術者一般知曉之基於溶液的方法製造。該方法較佳地包括溶液聚合至少一種多環芳族單體化合物及/或寡伸苯基芳族單體化合物形成寡伸苯基前驅物聚合物(其較佳係線性的)，其可接著利用基於溶液的方法諸如脫氫環化(例如Scholl型氧化脫氫環化)轉換成包含控制修飾之石墨烯奈米帶。

根據另一態樣，本發明提供一種式1之化合物：



其中

X彼此獨立為脫離基團，較佳係Br或I。

根據另一態樣，本發明係關於上述芳族單體化合物於製備具有

飾之重複單元的石墨烯奈米帶)的由下而上的製造法。包括雜原子取代修飾之重複單元來自芳族單體化合物1。

前驅物1用於兩步驟之經氮取代之人字形類型GNR的由下而上的製造法：在470 K退火之後，藉由共價互連形成線性聚合物；藉由在670 K下之脫氫環化形成完全芳族的GNR。

圖15a至15d顯示根據上述方法製造之經氮取代之人字形類型GNR的測量。圖15a顯示在單體1之表面輔助C-C偶合之後呈聚合物狀態之人字形類型GNR的STM圖像概觀 ($T=35\text{ K}$, $U=1.0\text{ V}$, $I=0.05\text{ nA}$)。插入圖顯示沿指明(底部左角之線)路徑之線輪廓及表明0.31 nm之視聚合物高度。圖15b顯示利用部份重疊的化學物模式之聚合物鏈的小比例尺STM圖像($T=35\text{ K}$, $U=-1.0\text{ V}$, $I=0.07\text{ nA}$)。圖15c顯示在670 K脫氫環化之後的STM圖像概觀 ($T=35\text{ K}$, $U=1.0\text{ V}$, $I=0.1\text{ nA}$)。插入圖顯示沿c中之底部左角之指明線路徑之輪廓及表明與脫氫環化相關之視高度減少至0.2 nm。圖15d顯示利用帶之部份重疊的結構模式之小比例尺STM圖像($T=35\text{ K}$, $U=-1.3\text{ V}$, $I=0.3\text{ nA}$)。

圖16a至16c顯示根據上述方法製造之經氮取代之人字形類型GNR的STM及XPS測量。圖16d至16f顯示基於單體5之人字形類型帶的參考測量。圖16a顯示基於單體1之Au(111)上之經氮取代之人字形GNR的單層樣本的STM圖像概觀 ($T=35\text{ K}$, $U=1.5\text{ V}$, $I=0.03\text{ nA}$)。圖16b及16c分別顯示Au(111)樣本上之經氮取代之人字形GNR的單層樣本的C1s及N1s芯能級光譜。 $I_{\text{N1s}}/I_{\text{C1s}}$ 之強度比為 0.14 ± 0.05 ，其與0.2之預期比相符。圖16d顯示基於前驅物單體5(插入圖)之Au(111)上之未經修飾之人字形GNR的單層樣本的STM圖像 ($T=300\text{ K}$, $U=2.0\text{ V}$, $I=0.02\text{ nA}$)。圖16e及16f分別顯示利用分別針對圖16b及16c所用之完全相同的分析參數的基於5的人字形類型GNR的C1s及N1s芯能級光譜。

【圖式簡單說明】

圖1以圖式表示於扶手椅石墨烯奈米帶上經雜原子取代之修飾。

圖2顯示包括含有雜原子取代修飾之重複單元的石墨烯奈米帶。

圖3顯示於之字形石墨烯奈米帶中，針對雜原子取代修飾(取代官能化)所選擇的實例。

圖4顯示在人字形類型扶手椅GNR中之雜原子取代修飾。

圖5及6顯示伴隨空位之雜原子取代之所選的實例。

圖7顯示單一空位(消去一個碳原子)及兩個空位(消去兩個相鄰的碳原子)之位點。

圖8顯示一種包括具有空位修飾之重複單元的GNR。

圖9顯示一個單一的 sp^3 混成修飾及兩個具有兩個相鄰的 sp^3 混成缺陷的修飾。

圖10顯示一種包括來自於式1之芳族單體化合物之重複單元的石墨烯奈米帶。

圖11至13顯示包括來自於式2(圖11)、3(圖12)及4(圖13)之芳族單體化合物之單體單元的石墨烯奈米帶。

圖14顯示經氮取代之人字形類型GNR的由下而上的製造法。

圖15a至15d顯示根據本發明所述方法製造之經氮取代之人字形類型GNR的測量。

圖16a至16c顯示根據上述方法製造之經氮取代之人字形類型GNR的STM及XPS測量。

圖16d至16f顯示基於單體5之人字形類型帶的參考測量。

【符號說明】

無

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102118110

※ 申請日：

102. 5. 22

※IPC 分類：C07C; C07D

C01B31/00 (2005.01)
 C07D31/00 (2005.01)
 B82Y30/00 (2011.01)

【發明名稱】

經控制修飾之石墨烯奈米帶

 GRAPHENE NANORIBBONS WITH CONTROLLED
 MODIFICATIONS

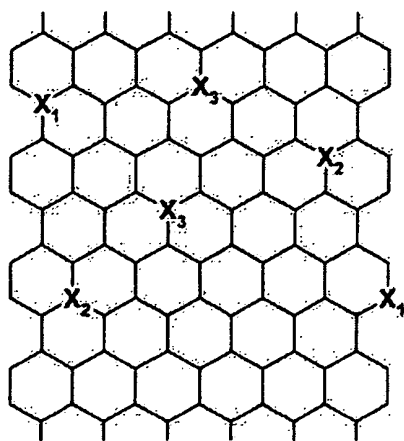
【中文】

本發明係關於一種石墨烯奈米帶，其包括含有至少一種修飾之重複單元，其中該修飾係選自雜原子取代、空位、 sp^3 混成、Stone-Wales缺陷、逆Stone-Wales缺陷、六邊形 sp^2 混成碳網狀結構之環大小修飾及其任何組合。

【英文】

The present invention relates to a graphene nanoribbon, comprising a repeating unit which comprises at least one modification, wherein the modification is selected from a heteroatomic substitution, a vacancy, a sp^3 hybridization, a Stone-Wales defect, an inverse Stone-Wales defect, a hexagonal sp^2 hybridized carbon network ring size modification, and any combination thereof.

圖式



A

圖1

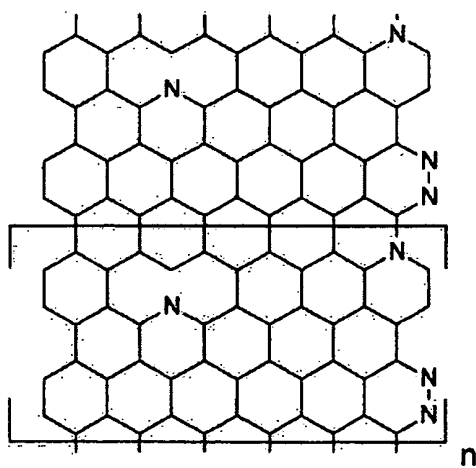
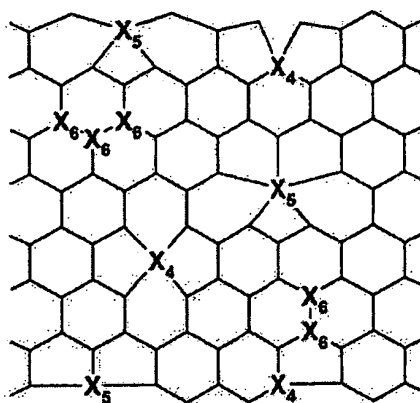


圖2



B

圖3

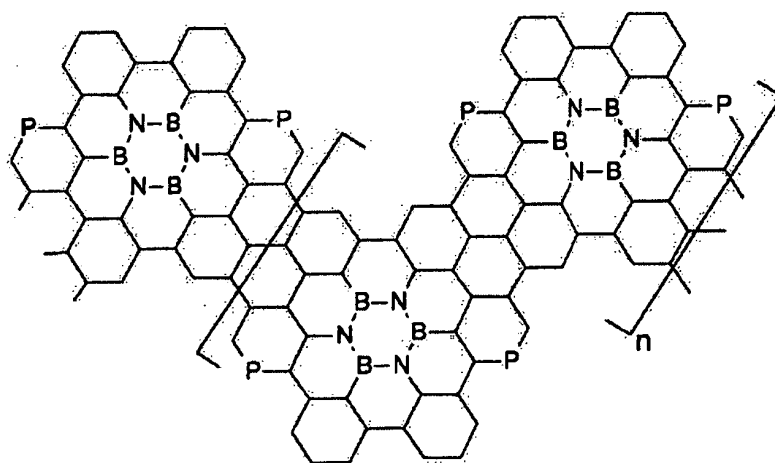
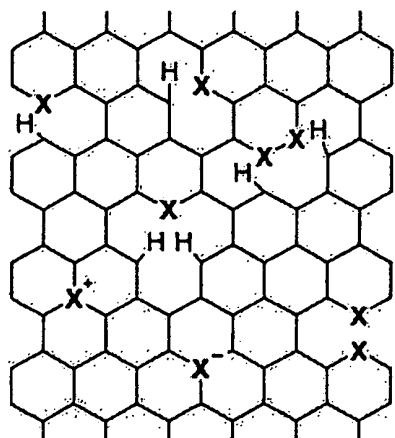
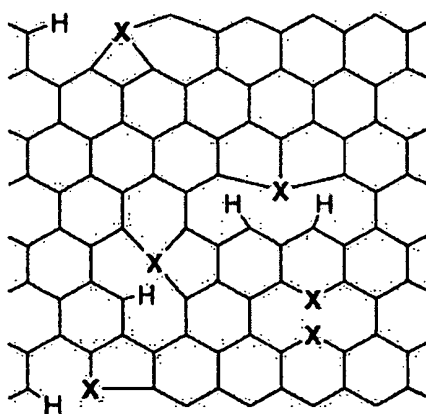


圖4



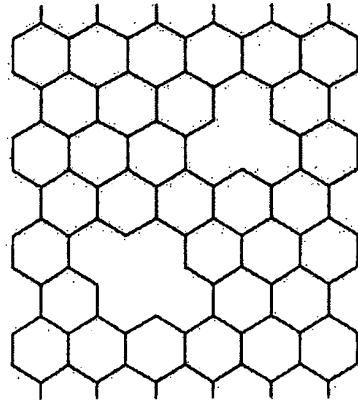
C

圖5



D

圖6



F

圖7

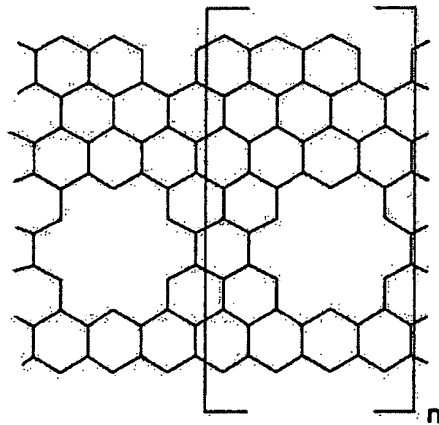
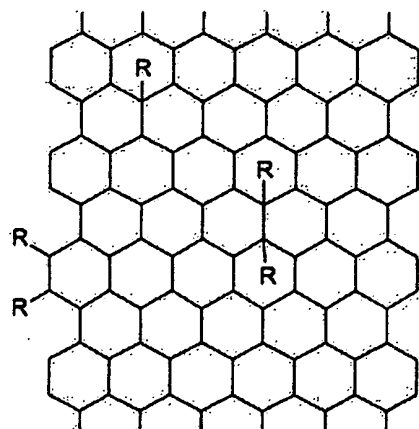
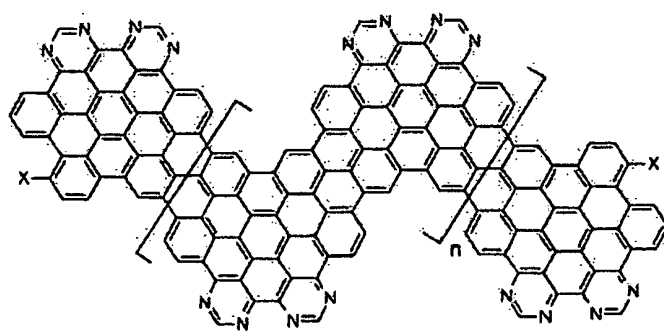


圖8



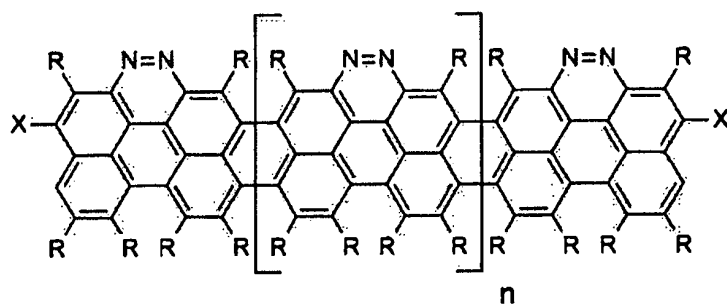
G

圖9



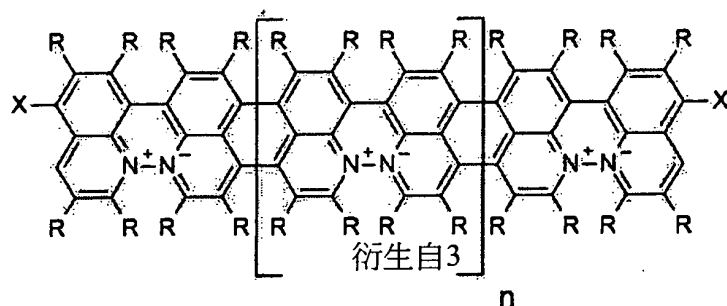
衍生自1

圖10



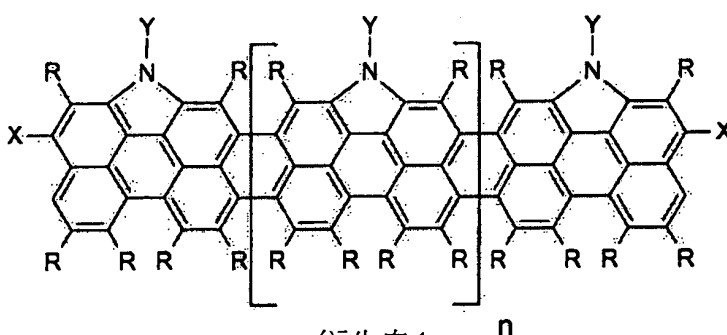
衍生自2

圖11



衍生自3

圖12



衍生自4

圖13

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

（ 無 ）

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（ 無 ）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

經控制修飾之石墨烯奈米帶

GRAPHENE NANORIBBONS WITH CONTROLLED
MODIFICATIONS

【技術領域】

本發明係關於經控制修飾之石墨烯奈米帶及一種製造該等石墨烯奈米帶的方法。

【先前技術】

由於最近發現其吸引人的電子性質，石墨烯(來自石墨之原子薄層)已經在物理、材料科學及化學中受到大量關注。該等性質包括優異的電荷載子移動性及量子霍爾效應(quantum Hall effect)。而且，其化學堅固性及材料強度使得石墨烯成為用於透明傳導性電極至用於電荷及能量儲存之裝置之範圍的應用的理想候選物。

石墨烯(半金屬材料(零間隙半導體))在半導體裝置中之應用的一個重要挑戰為其缺乏可控制能帶間隙。按照例如H. Liu等人(J. Mater. Chem., 2011, 21, 3335-3345)或D. Usachov等人(Nano Lett. 2011, 11, 5401-5407)所述之方式，藉由引入控制修飾，例如藉由利用雜原子(諸如氮及硼)取代石墨烯平面內之碳原子(亦稱為取代摻雜)，而在石墨烯中打開能帶間隙，產生石墨烯之p-或n-摻雜之半導體特性。較佳地在缺陷位點及晶界中進行石墨烯之取代雜原子官能化。利用該方法不能進行對取代程度及取代位點之空間分佈的控制。

石墨烯奈米帶(GNR)為來源於母石墨烯晶格之線性結構。其特徵為由於增加之長寬比所致的高形狀異向性。GNR之結構性基礎為六邊形 sp^2 混成碳網狀結構，其在邊緣由氫原子或任何其他有機或無機取

代基封端。當前，材料科學中廣泛討論其在更小、更扁平及更快的碳基裝置及積體電路中之應用。與石墨烯相比，扶手椅類型GNR表現強烈依賴其寬度之電子能帶間隙。同時，GNR之邊緣結構對電子性質具有較強影響。對更小奈米石墨烯之計算機模擬及實驗結果表明：在之字形邊緣表現非結合 π -電子狀態之GNR可用作自旋電子裝置之主動組件。

石墨烯奈米帶(GNR)為用於新穎石墨烯基電子裝置之富有希望的構建塊。除了介於導電性之字形邊緣(ZGNR)及主要的半導體扶手椅邊緣帶(AGNR)之間的最重要的差別之外，GNR的幾何形狀之更一般變化容許通過一維(1D)量子局限之間隙調諧。一般而言，增加帶之寬度導致能帶間隙總體降低，其中對於扶手椅GNR (AGNR)而言，重疊振盪特性最大化。

引入至GNR之六邊形 sp^2 混成碳網狀結構之控制修飾具有進一步增加用於電子裝置之該等構建塊的多功能性的潛力。GNR六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之碳原子之取代雜原子官能化為一種引入修飾之可行的方法。藉由選擇適宜的雜原子及取代位點，具有相同尺寸之GNR可例如製成p-或n-型半導體。

除了藉由雜原子取代GNR六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之碳原子外，已知極其有限數量之GNR之替代性網狀結構修飾類型。例如，M. Batzill, Surface Science Reports 2012, 67, 83-115敘述空位、Stone-Wales缺陷、逆Stone-Wales缺陷及其他缺陷。按照H. Zhang等人於Nano Letters 2011, 11, 4047-4051所述之方式，六邊形 sp^2 混成GNR碳原子與基團諸如碳、氟或氫基團之反應可將 sp^3 混成修飾引入六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中。

因為邊緣組態未受到精確控制且其不產生具有單分散寬度之帶，用於製造GNR之標準的由上而下的製造技術(諸如切割石墨烯片

J. Cai等人於Nature 466, 第470-473頁 (2010)已經敘述用於控制石墨烯奈米帶之表面局限之由下而上的方法。然而，未獲得確實包含六邊形 sp^2 混成碳網狀結構之控制修飾(諸如藉由雜原子或空位取代六邊形碳網狀結構之碳原子)的石墨烯奈米帶。

【發明內容】

本發明之一個目的在於提供一種包含修飾(即與理想六邊形 sp^2 混成碳網狀結構有偏差)之石墨烯奈米帶(GNR)，其中該修飾之位置及介於修飾之間的距離以及修飾之數量及性質係經精確地控制。本發明之另一目的在於一種用於製造該石墨烯奈米帶之方法。

根據本發明之第一態樣，該目的係藉由提供一種包括含有至少一種修飾之重複單元RU1的石墨烯奈米帶而解決，其中該修飾係選自雜原子取代、空位、 sp^3 混成、Stone-Wales缺陷、逆Stone-Wales缺陷、六邊形 sp^2 混成碳網狀結構之環大小修飾及其任何組合。

在本發明之石墨烯奈米帶中，修飾之位置及介於修飾之間的距離以及每重複單元修飾之數量係經精確地控制。若修飾位點例如為雜原子取代修飾位點，提供其中雜原子取代基之位置及介於取代基之間的距離以及每重複單元雜原子取代基之數量係經精確地控制的取代雜原子官能化石墨烯奈米帶(GNR)。

類似於習用聚合物，本發明之石墨烯奈米帶具有其特定的重複單元。術語「重複單元」係關於奈米帶之一部份，其重複會產生完整帶(除了末端)，或若GNR係由兩或多個片段組成，則產生一個該等片段(除了末端)。術語「重複單元」預設存在該單元之至少一次重複。換言之，若重複單元係指RU1，GNR或一個其片段係由具有 $n \geq 2$ 之 n RU1(即 $(RU1)_n$ ，其中 $n \geq 2$)所組成。

上限取決於要求的石墨烯奈米帶的最終性質及/或處理條件，及可為例如 $n \leq 2500$ 。

石墨烯奈米帶可包括僅一個重複單元RU1(其中 n 個重複係如上所

表明)。然而，本發明之石墨烯奈米帶亦可能包括兩或多個不同的重複單元RU1、RU2、..... RUm，因此產生分段的石墨烯奈米帶。

石墨烯奈米帶可不分段。或者，石墨烯奈米帶可為分段的石墨烯奈米帶，其包括至少彼此共價鍵結之兩個不同的石墨烯片段S1及S2，其中該等相鄰片段S1及S2具有不同的重複單元RU1及RU2。

如上所表明，修飾係選自雜原子取代、空位、 sp^3 混成、Stone-Wales缺陷、逆Stone-Wales缺陷、六邊形 sp^2 混成碳網狀結構之環大小修飾及其任何組合。

雜原子取代修飾(以下亦稱為取代官能化)意味著利用至少一個雜原子或雜原子基團替代六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之至少一個碳原子。取代可位於石墨烯六邊形 sp^2 混成碳網狀結構中之任何位置。

藉由雜原子取代之修飾係在圖1中之扶手椅石墨烯奈米帶之一個區段中(例如在邊緣(X_1)、周圍(X_2)或中央(X_3))呈圖式實例化。圖1僅用於雜原子取代修飾之示例化而不顯示重複單元。包括含有雜原子取代修飾之重複單元的石墨烯奈米帶顯示於圖2中。該圖顯示其中一個碳原子係經一個氮原子替代之中央及周圍氮取代修飾，及其中兩個相鄰碳原子係經兩個氮原子替代之邊緣之取代修飾。為了清晰，已經省略雙鍵及氮原子。

雜原子取代修飾(取代官能化)亦包括兩或甚至三個相鄰的碳原子經一個雜原子替代的情形及一個或一個以上相鄰的碳原子經一個以上的雜原子替代的情形。針對該情形所選擇的實例顯示於圖3中之之字形石墨烯奈米帶(藉由1個雜原子替代2個碳= X_4 ，藉由1個雜原子替代3個碳= X_5 ，藉由一個以上的雜原子替代一個以上的碳= X_6)之一區段中。圖3僅用於該等類型之雜原子取代修飾之示例化而不顯示重複單元。如圖3所示，可打亂石墨烯帶之規則六邊形 sp^2 混成碳網狀結構及形成具有5-、6-、7-及8-員環狀結構的不規則片段。

指定修飾結構之石墨烯奈米帶的用途。

「指定修飾結構」意味著精確地控制修飾之位置及介於修飾之間的距離以及每重複單元修飾之數量。若修飾為例如雜原子取代修飾，則提供其中精確地控制雜原子取代基之位置及介於取代基之間的距離以及雜原子取代基之數量的取代雜原子官能化石墨烯奈米帶(GNR)。

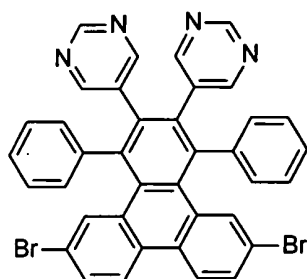
【實施方式】

實例

1.實驗細節

根據 WO2008/012250，實例 1a，製備 5,10-二溴-1,3-二苯基-2H-環戊[1]菲-2-酮。

按照如下製備單體 5,5'-(6,11-二溴-1,4-二苯基三伸苯基-2,3-二基)二嘧啶(1)：



1

對配有磁性攪拌器及包含 5,10-二溴-1,3-二苯基-2H-環戊[1]菲-2-酮(0.711 g, 1.316 mmol)及二嘧啶基二苯乙炔(0.200 g, 1.097 mmol)之乾燥及惰性 25 ml 舒倫克管(Schlenk tube)重複抽空及吹洗氬氣。接著，添加二苯基醚(6 ml)。進行冷凍-解凍循環及重複兩次從而除去水及殘留氧氣。隨後，在適中的氬氣流下，在 220°C 攪拌介質 14 小時。淡綠色溶液變成棕色懸浮液。在將反應介質冷卻至室溫之後，在己烷：二氯甲烷(己烷：二氯甲烷，200:2, v:v)中進行沉澱步驟。藉由快速柱層析法(二氧化矽，乙酸乙酯：己烷，3:1 v:v)分離藍綠色殘質及以 73 mg (0.105 mmol, 8%)之含量獲得呈橘色粉末的化合物 1。

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_2Cl_2) = 8.81 (s, 2H); 8.31 (s, 1H); 8.28(s, 1H), 8.10 (s, 4H); 7.74 (d, 2H); 7.59 (d, 1H); 7.57 (d, 1H); 7.3-7.2 (m, 6H); 7.1-7.0 (m, 4H) ppm。

熔點：349.1°C (乙酸乙酯/己烷)，變色

GNR之製備。Au(111)單晶(Surface Preparation Laboratory，荷蘭)以及晶膜生長於雲母之200 nm Au(111)薄膜(Phasis，瑞士)用作用於GNR生長之基材。藉由重複循環之氬離子轟擊及退火至470°C清潔基材表面。藉由來自6折式蒸發器(Knudsen室類型)之昇華，以 $\sim 2 \text{ \AA/min}$ 之速率將前驅物單體沉積於清潔基材表面上。爲了製造經氮取代之N=6/N=9人字形類型扶手椅GNR，在單體沉積期間將基材維持在200°C以引發脫鹵素反應及基團加成。沉積之後，樣本在400°C下後期退火10 min以脫氫環化聚合物及形成GNR。在超高真空條件下進行所有該等步驟。

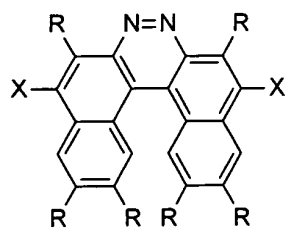
GNR之STM表徵。來自德國Omicron Nanotechnology GmbH之溫度可變STM (VT-STM)用於表徵GNR樣本之形態。以恒定電流模式，於超高真空條件下，在298 K (室溫)或35 K (LHe冷卻)之樣本溫度下拍攝圖像。

GNR之XPS表徵。在超高真空條件下操作之來自德國Omicron Nanotechnology GmbH之ESCA系統用於測定GNR之化學組成。按照P. Ruffieux等人(Rev. Sci. Instr. 2000, 71, 3634-3639)所述之方式，使用C1s及N1s芯能級之x射線光電子光譜學(XPS, $h\nu = 1486.7 \text{ eV}$)以供定量強度分析。按照上述之方式，GNR樣本生長於STM室中及經過環境條件轉移至ESCA系統。藉由在ESCA系統中，在超高真空條件下直接將樣本退火至200°C而除掉與轉移相關之揮發性污染物。光譜概觀確定不存在來自GNR及清潔Au基材以外的影響。

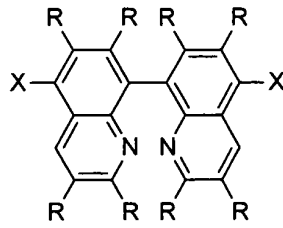
圖14顯示經氮取代之人字形類型GNR(即具有包括雜原子取代修

申請專利範圍

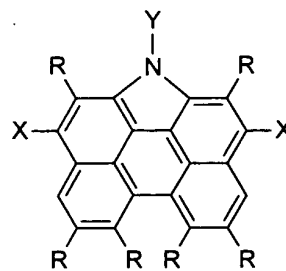
1. 一種石墨烯奈米帶，其包括含有至少一種修飾之重複單元RU1，其中該重複單元RU1來自於至少一種芳族單體化合物，其係選自至少一種經取代或未經取代之多環芳族單體化合物、至少一種經取代或未經取代之寡伸苯基芳族單體化合物或其任何組合，且其中該修飾係選自雜原子取代、空位、 sp^3 混成、Stone-Wales缺陷、逆Stone-Wales缺陷、六邊形 sp^2 混成碳網狀結構之環大小修飾及其任何組合。
2. 如請求項1之石墨烯奈米帶，其中該重複單元RU1之一或多種雜原子取代修飾之雜原子或雜原子基團係選自氮、硼、磷及其氧化物、矽、氧、硫及其氧化物、氫或其任何組合。
3. 如請求項1或2之石墨烯奈米帶，其中該芳族單體化合物包括至少一個芳族或非芳族的雜環。
4. 如請求項1或2之石墨烯奈米帶，其中該多環芳族單體化合物包括兩或多個稠合芳環且至少一個稠合芳環包括一或多個雜原子。
5. 如請求項1或2之石墨烯奈米帶，其中該多環芳族單體化合物包括兩或多個稠合芳環及至少一個非稠合雜環殘基附接至至少一個該等稠合芳環；及/或該寡伸苯基芳族單體化合物包括附接至伸苯基之至少一個雜環殘基。
6. 如請求項1或2之石墨烯奈米帶，其中該芳族單體化合物具有下式2至4：



2



3



4

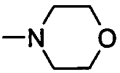
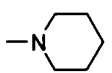
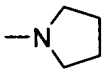
其中

X彼此獨立為脫離基團，較佳係Br或I；

Y為烷基、芳基或氫；及

R彼此獨立為氫；線性或分支鏈或環狀C₁-C₁₂烷基，其未經取代或經一或多個OH、C₁-C₄烷氧基、苯基或經CN取代；由一或多個非連續O中斷之C₂-C₁₂烷基；鹵素；OH；OR₃；SR₃；CN；NO₂；NR₁R₂；(CO)R₃；(CO)OR₃；O(CO)OR₃；O(CO)NR₁R₂；O(CO)R₃；C₁-C₁₂烷氧基；C₁-C₁₂烷硫基；(C₁-C₆烷基)-NR₇R₈；或-O-(C₁-C₆烷基)NR₁R₂；芳基或雜芳基(其中芳基較佳為苯基、聯苯基、萘基或蒽基，彼等均未經取代或經一或多個C₁-C₄-烷基、CN、OR₃、SR₃、CH₂OR₃、(CO)OR₃、(CO)NR₁R₂或鹵素取代)；

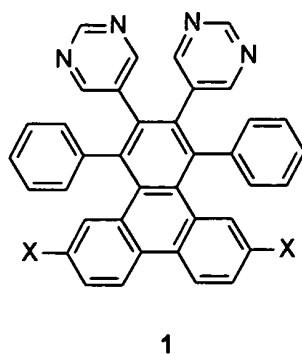
或兩個R與其所附接之碳原子一起形成5-8-員環或雜環；

R₁及R₂彼此獨立為氫、線性或分支鏈C₁-C₆烷基或苯基，或R₁及R₂與其鍵結之氮原子一起形成選自 、 或  的基團；

R₃為H、C₁-C₁₂烷基、苯基，其未經取代或經一或多個C₁-C₄烷基、苯基、鹵素、C₁-C₄烷氧基或C₁-C₄烷硫基取代。

7. 如請求項1或2之石墨烯奈米帶，其中該芳族單體化合物具有下

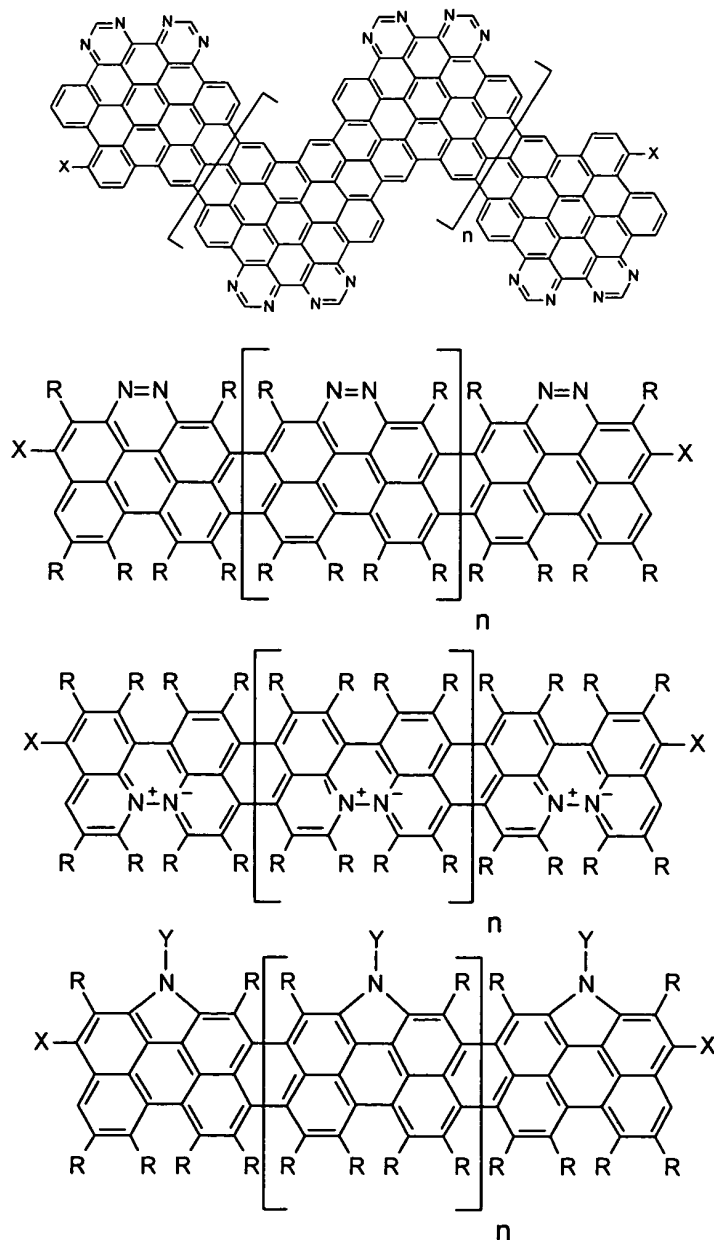
式1：



其中

X彼此獨立為脫離基團，較佳係Br或I。

8. 如請求項1或2之石墨烯奈米帶，其具有一種下列結構：



其中

X、Y及R具有如請求項6及7中任一項所定義之相同的含義，
且 $n \leq 2500$ 。

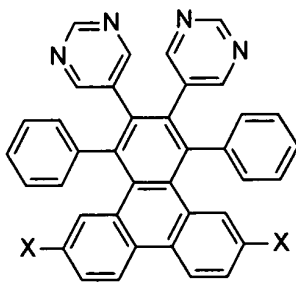
9. 一種製備如請求項1至8中任一項之石墨烯奈米帶的方法，其包括：

(a)在固體基材上提供選自至少一種經取代或未經取代之多環芳族單體化合物、至少一種經取代或未經取代之寡伸苯基芳族單體化合物或其任何組合之至少一種芳族單體化合物，

(b)在固體基材之表面上聚合該芳族單體化合物以形成至少一種聚合物，

(c)至少部份脫氫環化一或多種步驟(b)之聚合物。

10. 如請求項9之方法，其中該步驟(b)之聚合反應係藉由熱活化引發。
11. 如請求項9或10之方法，其中該芳族單體化合物為如請求項3至7中任一項所定義。
12. 一種式1之芳族單體化合物：



1

其中

X彼此獨立為脫離基團，較佳係Br或I。

13. 一種以如請求項1、3至7及12中任一項所定義之芳族單體化合物於製備具有指定修飾結構之石墨烯奈米帶的用途。