

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5955398号
(P5955398)

(45) 発行日 平成28年7月20日 (2016. 7. 20)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016. 6. 24)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 31/02 (2006. 01) C O 1 B 31/02 I O 1 Z

請求項の数 28 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2014-540510 (P2014-540510)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成24年11月13日 (2012. 11. 13)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2014-534157 (P2014-534157A)		ア
(43) 公表日	平成26年12月18日 (2014. 12. 18)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/072445		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02013/072292		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成25年5月23日 (2013. 5. 23)	(73) 特許権者	510143468
審査請求日	平成26年5月9日 (2014. 5. 9)		エーエムペーアー・アイトゲネーシッシュ・マテリアルプリューフングス-ウント・フォルシュングスアンシュタルト
(31) 優先権主張番号	11188978.8		スイス国, ツェーハー-8600 デューベンドルフ, ユーバーラントシュトラッセ 129
(32) 優先日	平成23年11月14日 (2011. 11. 14)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	61/559,161		
(32) 優先日	平成23年11月14日 (2011. 11. 14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 セグメント化されたグラフェンナノリボン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セグメント化されたグラフェンナノリボンであって、互いに共有結合された少なくとも2つの異なるグラフェンセグメントを含み、各々のグラフェンセグメントは、単分散性のセグメント幅を有し、前記グラフェンセグメントの少なくとも1つのセグメント幅は4 nm以下であり、各々のグラフェンセグメントは、少なくとも1つの置換もしくは非置換の多環式の芳香族モノマー化合物、および/または少なくとも1つの置換もしくは非置換のオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物から誘導される繰返単位を有し、かつ、前記異なるグラフェンセグメントは異なる繰返し単位を有する、前記グラフェンナノリボン。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、前記セグメント化されたグラフェンナノリボンの各々のグラフェンセグメントは、4 nm以下の単分散性のセグメント幅を有する前記グラフェンナノリボン。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、前記置換もしくは非置換の多環式の芳香族モノマー化合物は、置換もしくは非置換の多環式の芳香族炭化水素モノマー化合物である、前記グラフェンナノリボン。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボン

であって、異なるグラフェンセグメントの繰返単位は、少なくとも、以下の、セグメント幅、繰返単位に結合された置換基、芳香族環の縮合の程度または脱水素環化の程度および/または縮合された芳香族環の数から選択される特性の1つ以上の点で異なる前記グラフェンナノリボン。

【請求項5】

請求項1から4までのいずれか1項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、前記セグメント化されたグラフェンナノリボンの各々のセグメントは、0.25 ~ 250 nmの長さを有し、かつ/または前記セグメント化されたグラフェンナノリボンの全長は、少なくとも4 nmである前記グラフェンナノリボン。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、前記セグメント化されたグラフェンナノリボンの複数のセグメントが線状の配置であるか、または前記セグメント化されたグラフェンナノリボンの少なくとも1つのセグメントは、少なくとも3つの隣接したセグメントに共有結合されている前記グラフェンナノリボン。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、前記グラフェンセグメントの少なくとも1つは、セグメント幅にわたりN1のダイマール線を有する置換もしくは非置換の繰返単位を有し、かつグラフェンセグメントの少なくとも1つが、セグメント幅にわたりN2のダイマール線を有する置換もしくは非置換の繰返単位を有し、その際、N1は、5 ~ 13であり、かつN2は、 $k \times N1$ であり、kは、2、3または4である前記グラフェンセグメント。

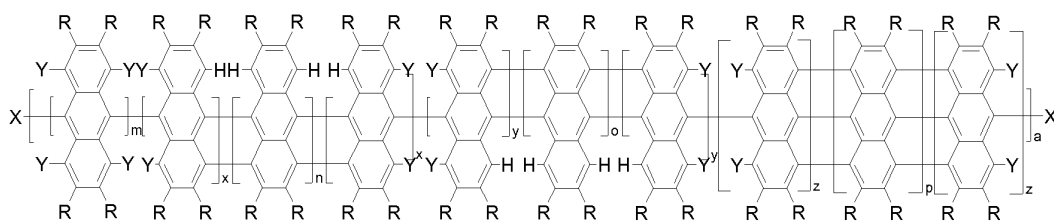
【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、2つ以上の異なるグラフェンセグメントは、置換または非置換のアントラセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する、前記グラフェンナノリボン。

【請求項9】

前記セグメント化されたグラフェンナノリボンが、以下の構造I a :

【化1】



Ia

[式中、

mは、0 ~ 1000であり、

xは、0または1であり、

nは、xが0の場合に0であり、

nは、xが1の場合に0 ~ 1000であり、

yは、0または1であり、

oは、yが0の場合に0であり、

oは、yが1の場合に0 ~ 1000であり、

zは、0または1であり、

pは、zが0の場合に0であり、

pは、zが1の場合に0 ~ 1000であり、

aは、1 ~ 50であるが、

10

20

30

40

50

但し、 m 、 x 、 n 、 y 、 o 、 z および p の少なくとも2つは、1であり、かつ
 $m + x + n + y + o + z + p$ は、10であり、かつ

X は、互いに独立して、 H 、ハロゲン、 SH 、 SR_3 、 OH 、 OR_3 、 OSO_2R_3 、 $(SO)_R_3$ 、 $(SO_2)_R_3$ 、 NR_1R_2 、 NO_2 、 POR_3R_3 、 $PO(OR_3)_2$ 、 $PO(OR_3)_3$ 、 $B(R_3)_2$ 、 $B(OR_3)_2$ 、 $(CO)_R_3$ 、 $(CO)OR_3$ であり、

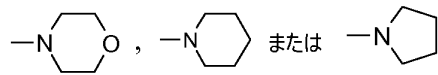
Y は、互いに独立して、 H であるか、または2つの Y は、一緒になって隣接した繰返単位の間で直接結合を形成し、

R は、互いに独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状のもしくは環式の $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであって、非置換であるか、または1つ以上の OH 、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、フェニルもしくは CN によって置換された $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、1つ以上の連続しない O によって中断された $C_2 \sim C_{12}$ -アルキル、ハロゲン、 OH 、 OR_3 、 SR_3 、 CN 、 NO_2 、 NR_1R_2 、 $(CO)_R_3$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_1R_2$ 、 $O(CO)_R_3$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルチオ、 $(C_1 \sim C_6$ -アルキル)- NR_7R_8 もしくは $-O-(C_1 \sim C_6$ -アルキル)- NR_1R_2 、アリールもしくはヘテロアリールであるか、または

2つの R は、それらが結合される炭素原子と一緒に、5~8員の環または複素環を形成し、

R_1 および R_2 は、互いに独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ -アルキルまたはフェニルであり、または R_1 および R_2 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、

【化2】



から選択される基を形成し、

R_3 は、 H 、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、フェニルであり、前記フェニルは、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルチオによって置換されている」を有する、請求項8に記載のグラフェンナノリボン。

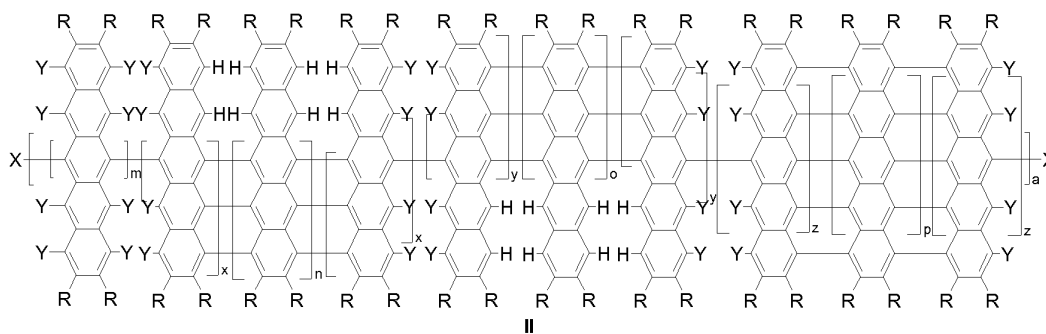
【請求項10】

請求項1から7までのいずれか1項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、2つ以上の異なるグラフェンセグメントは、置換もしくは非置換のペンタセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する、前記グラフェンナノリボン。

【請求項11】

前記セグメント化されたグラフェンナノリボンが、以下の構造II:

【化3】



[式中、

m は、0~1000であり、

x は、0または1であり、

n は、 x が0の場合に0であり、

10

20

30

40

50

n は、x が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
y は、0 または 1 であり、
o は、y が 0 の場合に 0 であり、
o は、y が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
z は、0 または 1 であり、
p は、z が 0 の場合に 0 であり、
p は、z が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
a は、1 ~ 5 0 であるが、
但し、m、x、n、y、o、z および p の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ
m + x + n + y + o + z + p は、1 0 であり、かつ
X、Y および R は、請求項 9 の定義と同じ意味を有する] を有する請求項 1 0 に記載のグ
ラフェンナノリボン。

10

【請求項 1 2】

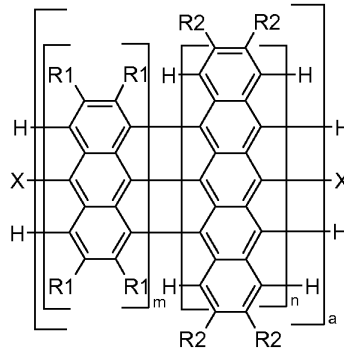
請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、2 つ以上の異なるグラフェンセグメントは、置換もしくは非置換のアントラセンおよびペンタセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する、前記グラフェンナノリボン。

【請求項 1 3】

前記セグメント化されたグラフェンナノリボンが、以下の構造 I V :

【化 4】

20



IV

30

[式中、
m、n は、1 ~ 1 0 0 0 であり、
a は、1 ~ 5 0 であり、
m + n は、1 0 であり、かつ
R 1 および R 2 は、請求項 8 の定義の R と同じであるが、但し、R 1 は R 2 とは異なり、
かつ
X は、請求項 9 の定義と同じである] を有する、請求項 1 2 に記載事項前記グラフェンナ
ノリボン。

40

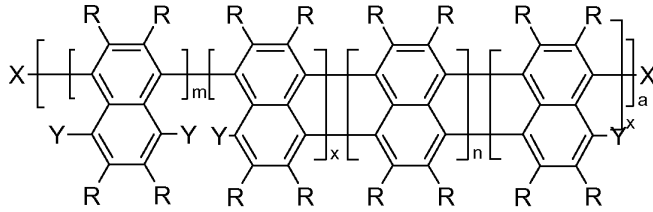
【請求項 1 4】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、2 つ以上の異なるグラフェンセグメントは、置換および/または非置換のナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する、前記グラフェンナノリボン。

【請求項 1 5】

前記セグメント化されたグラフェンナノリボンが、以下の構造 V :

【化5】



V

10

[式中、

mは、0 ~ 1000であり、xは、0または1であり、nは、xが0の場合に0であり、nは、xが1の場合に0 ~ 1000であり、aは、1 ~ 50であるが、但し、m、xおよびnの少なくとも2つは、1であり、かつm + x + nは、10でありかつX、YおよびRは、請求項9の定義と同じ意味を有する]を有する、請求項14に記載のグラフェンナノリボン。

20

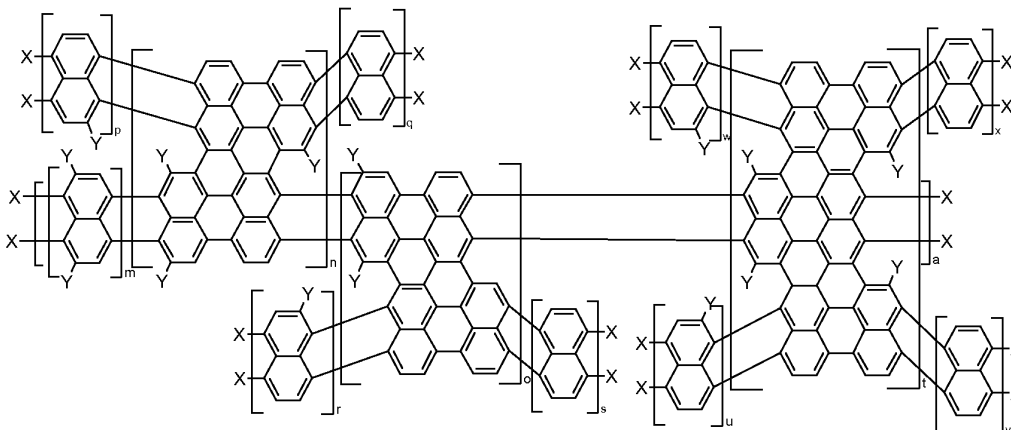
【請求項16】

請求項1から7までのいずれか1項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、前記セグメントの少なくとも1つは、N1が5である置換もしくは非置換の繰返単位を有し、かつ前記セグメントの少なくとも1つは、N2が10または15である置換もしくは非置換の繰返単位を有し、その際、N1およびN2は、セグメント幅にわたるダイマージンの数である、前記グラフェンナノリボン。

【請求項17】

前記セグメント化されたグラフェンナノリボンが、以下の化学構造XI：

【化6】



xi

30

[式中、

m、n、o、p、q、r、s、t、u、v、w、xは、0 ~ 1000であり、aは、1 ~ 50であるが、但し、m、p、q、r、s、u、v、wおよびxの少なくとも1つは、1であり、かつn、oおよびtの少なくとも1つは、1であり、かつm + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + xは、10であり、かつXおよびYは、請求項9と同じ意味を有する]を有する、請求項16に記載のグラフェン

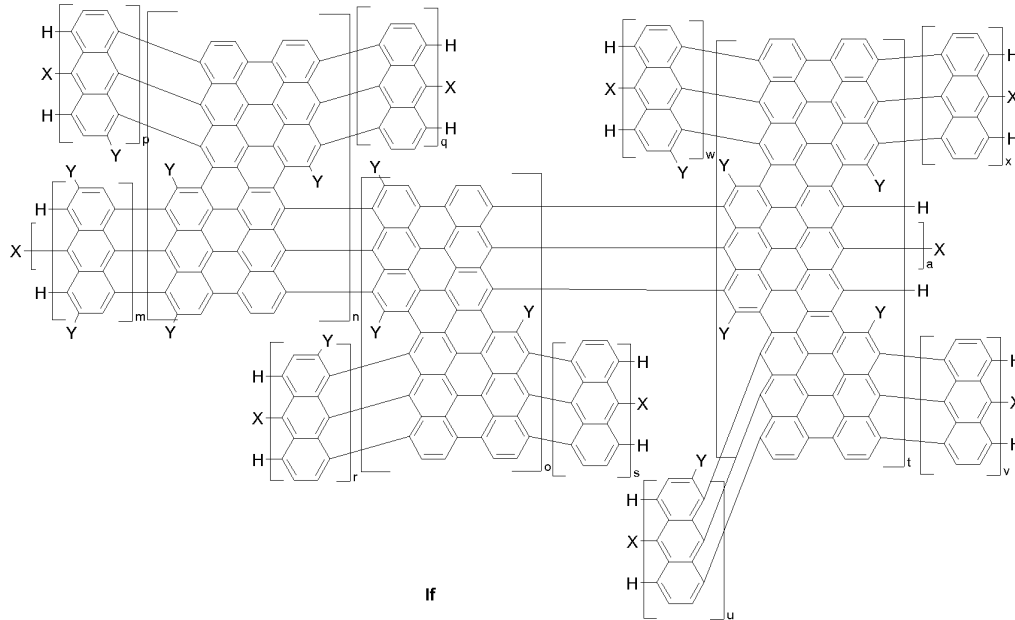
50

ナノリボン。【請求項 18】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、前記セグメントの少なくとも 1 つは、N 1 が 7 である置換もしくは非置換の繰返単位を有し、かつ前記セグメントの少なくとも 1 つは、N 2 が 1 4 または 2 1 である置換もしくは非置換の繰返単位を有し、その際、N 1 および N 2 は、セグメント幅にわたるダイマージンの数である、前記グラフェンナノリボン。

【請求項 19】

前記セグメント化されたグラフェンナノリボンが、以下の化学構造 I f :

【化 7】[式中、

m、n、o、p、q、r、s、t、u、v、w、xは、0 ~ 1 0 0 0 であり、

aは、1 ~ 5 0 であるが、

但し、m、p、q、w、x、r、s、u および v の少なくとも 1 つは、1 であり、かつ

n、o および t の少なくとも 1 つは、1 であり、かつ

m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x は、1 0 であり、かつ

X および Y は、請求項 9 と同じ意味を有する] を有する、請求項 1 8 に記載のグラフェンナノリボン。

【請求項 20】

請求項 1 から 1 9 までのいずれか 1 項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンであって、少なくとも 1 つのヘテロ接合を含む前記グラフェンナノリボン。

【請求項 21】

請求項 1 から 2 0 までのいずれか 1 項に記載のセグメント化されたグラフェンナノリボンの製造方法であって：

(a) 少なくとも 1 種の多環式の芳香族モノマー化合物および / またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を、固体基材上に堆積させる工程、

(b) 前記多環式の芳香族モノマー化合物および / またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を重合させて、前記固体基材の表面上に少なくとも 1 種のポリマーを形成させる工程、

(c) 工程 (b) の 1 種以上のポリマーを少なくとも部分的に脱水素環化させる工程、を含む前記方法。

【請求項 22】

請求項 2 1 に記載の方法であって、工程 (b) での重合は、熱的活性化によって誘導さ

10

20

30

40

50

れる前記方法。

【請求項 2 3】

請求項 2 1 または 2 2 に記載の方法であって、工程 (b) のポリマーに部分的な脱水素環化が行われる前記方法。

【請求項 2 4】

請求項 2 1 または 2 2 に記載の方法であって、工程 (b) の少なくとも 2 つのポリマーには完全な脱水素環化が行われて、第一のおよび第二のグラフェンナノリボン前駆体が形成され、引き続き前記第一のグラフェンナノリボン前駆体の少なくとも 1 つの繰返単位は、前記第二のグラフェンナノリボン前駆体の少なくとも 1 つの繰返単位へと縮合されて、セグメント化されたグラフェンナノリボンが形成される前記方法。

10

【請求項 2 5】

請求項 2 1 から 2 4 までのいずれか 1 項に記載の方法であって、工程 (a) において、少なくとも 2 種の異なる多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物が固体基材上に堆積され、引き続き重合が行われて、工程 (b) においてコポリマーが形成され、そして工程 (c) において前記コポリマーの少なくとも部分的な脱水素環化が行われる前記方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 1 から 2 4 までのいずれか 1 項に記載の方法であって、

- 第一の多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を、工程 (a) において固体基材上に堆積させ、重合が行われて、工程 (b) において前記固体基材上に第一のポリマーが形成され、

20

- 工程 (a) および (b) を、第一のモノマー化合物とは異なる第二の多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物で繰り返して、前記固体基材上に第一のポリマーとのブロックコポリマーが形成され、

- 引き続き工程 (c) において前記ブロックコポリマーを少なくとも部分的に脱水素環化させる、前記方法。

【請求項 2 7】

工程 (a) および (b) を少なくとも 1 回繰り返して、マルチブロックコポリマーが提供される、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

30

請求項 2 1 から 2 7 までのいずれか 1 項に記載の方法であって、部分的なまたは完全な脱水素環化は、空間的に制御された外部刺激によって誘導される前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セグメント化されたグラフェンナノリボンおよびかかるグラフェンナノリボンの製造方法に関する。

【0002】

グラフェン、すなわち黒鉛からなる原子的薄層は、その魅力的な電子的特性が近年発見されて以来、物理学、材料科学および化学において多大な関心を受けている。これらは、優れた電荷担体移動度と量子ホール効果を伴う。更に、その化学的堅牢性と材料強度のため、グラフェンは、透明導電性電極から充電およびエネルギー貯蔵のためのデバイスまでにおよぶ用途のための理想的な候補となる。

40

【0003】

グラフェンナノリボン (GNRs) は、グラフェン親格子から誘導される線状構造である。その特徴的な特性は、長さの幅に対する高められた比率のため高い形状異方性である。最近では、より一層小型で、平坦で、かつ高速のカーボンベースのデバイスおよび集積回路においてそれらを使用することが、材料科学において広く議論されている。グラフェンに対して、アームチェア型のGNRsは、その幅に強く依存する電子的バンドギャップを示す。同時に、GNRsのエッジ構造は、電子的特性に対して強い影響を及ぼす。より

50

小さいナノグラフェンに対するコンピュータシミュレーションと実験結果は、スピントロニクスデバイスにおける能動部品として、ジグザグエッジで非結合性電子状態を示すGNRsを使用できることを示唆している。

【0004】

グラフェンナノリボン(GNRs)は、新規のグラフェンベースの電子デバイスのための将来性のある構成要素である。電導性のジグザグエッジを有するリボン(ZGNR)と、主として半導体性のアームチェアエッジを有するリボン(AGNR)との間の最も重要な相違点にわたって、GNRの形状のより一般的なバリエーションは、一次元(1D)量子閉じ込めを通じたギャップチューニングを可能にする。一般に、リボン幅が大きくなると、アームチェア型GNRs(AGNRs)の場合に最大となる重ね合わさった振動特性によって、バンドギャップの全体的な低下がもたらされる。

10

【0005】

これに関して、GNR内部ヘテロ構造は、(オプト)エレクトロニクスデバイスの実現のための全く新しいコンセプトを提供する。まさに、構成要素として半導体性の結晶薄膜よりもGNRsを用いると、該成分のユニークな量子特性を完全に活用でき、異なるGNRsの間の境界は、ことによると欠陥なく実現できる。その際に、ヘテロ接合の異なる成分の間のバンドギャップチューニングは、その化学組成よりもむしろ該成分の幅の変更によって簡単に達成でき、ことによると「オールカーボン」デバイス要素が可能となる。GNRヘテロ接合から作製できる集積回路および他のデバイスのための様々な電子部品は、例えば、特許出願US2009/0174435に記載されている。

20

【0006】

しかしながら、例えばリソグラフィーを用いたグラフェンシートの切断、カーボンナノチューブのアンジッピング(例えばUS2010/0047154およびUS2011/0097258に記載される)などの、またはテンプレートとしてナノワイヤを用いる(例えばKR2011/005436に記載される)標準的なトップダウン製造技術は、5~10nmよりも狭いリボンには不適である。それというのも、エッジの構成は正確に制御されず、単分散性の幅分布を有するリボンは得られないからである。高効率の電子デバイスのためには、前記リボンの幅は、10nmよりもかなり小さい必要があり、その幅は正確に制御される必要があり、重要なことには、それらのエッジはスムーズである必要がある。それというのも、理想的なエッジ形状から僅かに逸脱しただけでもその電子特性は深刻に低下するからである。

30

【0007】

ヘテロ接合とヘテロ構造(多重ヘテロ接合の組み合わせ)における強い関心は、それらが最新の高速型エレクトロニクスおよびオプトエレクトロニクスの基礎的な構成要素であるということに由来する。半導体ヘテロ構造は、通常は、種々の電子的バンドギャップを示す結晶性材料を積層することによって製造され、それは、2D境界を正確に制御するために、分子ビームエピタキシーまたは化学蒸着といった技術の使用を必要とする。ラテラルヘテロ接合は、さらに厳しい挑戦を表す。多結晶性グラフェンは、1D境界としては作用する(本来ラテラルな)粒界を活用することを可能にし、かつ限定するドメイン境界の配向は、電子特性と輸送特性に関連する。1D境界から、制御された構造を有する有限の原子組からなる「0D」ヘテロ接合へと移行することは、このように、大いに魅力のある次段階であるように思われる。

40

【0008】

しかしながら、リソグラフィー法およびグラフェンナノ構造を作製するための他の公知のアプローチの固有の制限のため、必要とされる高い精度でのGNRヘテロ接合の実験的な実現はいまだ得づらいものである。溶液での(例えばDoessel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Muellen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 2540-2543 (2011))または固体基材上での(例えばCai, J.; et al. *Nature* 466, 470-473 (2010))脱水素環化を基礎とするボトムアップ型アプローチは、最近では、正確に制御されたエッジ構造を有するナノリボンおよびナノグラフェンを合成するための魅力のある経路として登場している。

【0009】

50

オリゴフェニレン前駆物質を使用する溶液ベースのアプローチのためには、第一工程でポリマーが一般的には製造され、引き続き該ポリマーは、Scholl型の酸化的脱水素環化によって黒鉛構造へと変換される。しかしながら、親モノマーの設計は、最終GNR構造への化学支援型の黒鉛化により好適な芳香族単位の配置を保証するために慎重に調節せねばならない。

【0010】

J. Wu, L. Gherghel, D. Watson, J. Li, Z. Wang, CD. Simpson, U. Kolb, and K. Muellen, *Macro molecules* 2003, 36, 7082 - 7089は、1, 4 - ビス(2, 4, 5 - トリフェニルシクロペンタジエンオン - 3 - イル)ベンゼンおよびジエチニルテルフェニル(dieithynylterphenyl)の反復ディールス・アルダー付加環化により製造された可溶性の分岐したポリフェニレンの分子内の酸化的脱水素環化によって得られる黒鉛ナノリボンの合成を報告している。得られたグラフェンリボンは線状でないどころか、ポリフェニレン前駆体の構造的設計のため無作為に分布した「ねじれ」を含む。

10

【0011】

Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H.J. Raeder, and K. Muellen, *Macromolecules* 2009, 42, 6878 - 6884は、マイクロ波支援型のディールス・アルダー反応による、繰返単位中に剛性のジベンゾピレンコアを有する5種の同族系の単分散性のリボン型ポリフェニレンの合成を報告している。得られたポリフェニレンリボンのサイズは、6つまでのジベンゾピレン単位を導入する芳香族骨格中で132 ~ 372個の炭素原子に及んでいる。前記骨格の柔軟性と末端のドデシル鎖での置換のため、それらのポリフェニレンリボンは、有機溶剤中に可溶である。更なる反応工程において、リボン型の多環式の芳香族炭化水素(PAHs)は、脱水素環化によって製造される。

20

【0012】

全てのこれらの溶液ベースの方法は、セグメント化されていないグラフェンナノリボンをもたらす、セグメント化されたりボンが得られるように脱水素環化を制御することを可能にしない。更に、全ての前記方法は、極めて不溶性のGNR生成物をもたらす、それらは、溶液中で不可逆的に凝集し、個々のグラフェンリボンとして処理することができないどころか、黒鉛状炭素として処理される。

【0013】

制御されたグラフェンナノリボンを得るための表面に限定されたボトムアップ型アプローチは、J. Cai et al, *Nature* 466, pp. 470-473 (2010)に記載されている。しかしながら、セグメント化されたGNR構造は得られていない。

30

【0014】

本発明の課題は、ヘテロ接合の生成に有用でありうる正確に制御されたエッジ形状および良く定義された幅のグラフェンナノリボン(GNR)と、かかるグラフェンナノリボンを製造するための方法を提供することである。

【0015】

第一の態様によれば、本発明は、セグメント化されたグラフェンナノリボンであって、互いに共有結合された少なくとも2つの異なるグラフェンセグメントを含み、各々のグラフェンセグメントは、単分散性のセグメント幅を有し、前記グラフェンセグメントの少なくとも1つのセグメント幅は4 nm以下である前記グラフェンナノリボンを提供する。

40

【0016】

前記セグメント幅は、走査型トンネル顕微鏡法(STM)で測定される。見掛け幅は、J. Cai et al, *Nature* 466, pp. 470-473 (2010)によって説明されているように、STMシミュレーションによる有限のチップ半径について補正されている。STM像は、Tersoff-Hamannアプローチに従って追加のローリングボールアルゴリズムを用いて見掛けのリボン幅に対するチップの影響を含めてシミュレーションされる。フェルミエネルギーと、フェルミエネルギーに所定のサンプルバイアスを足したものととの間の積分された状態密度は、所定の幾何学形状についてのガウスアプローチおよび平面波アプローチから導き出される。

50

【0017】

以下に更に詳細に記載されるような本発明で使用されるボトムアップ合成アプローチの場合には、セグメントの幅は、とりわけセグメントの繰返単位の構造（すなわち繰返単位が導かれるもとなる1種以上のモノマー化合物の構造）と、走査型トンネル顕微鏡法を使用して決定できる脱水素環化の程度とによって調整できる。原則的に、セグメント幅は、その際、この情報を基礎として直接的に計算することができる。

【0018】

従来のポリマーと同様に、セグメント化されたグラフェンナノリボンの各セグメントは、その特定の繰返単位を有する。用語「繰返単位」は、セグメントの部分であって、その反復が、該セグメントに沿って前記繰返単位を連続的に一緒に結合させることによって完全なセグメント（末端を除く）を生ずる前記セグメントの部分に関する。異なる隣接セグメントは、異なる繰返単位を有する。

10

【0019】

表現「単分散性のセグメント幅」は、該セグメントが、その長さにわたって、STMにより測定して、0.30nm未満の、より好ましくは0.15nm未満の、または更に0.10nm未満の標準偏差で一定の幅を有することを意味する。

【0020】

好ましくは、セグメント化されたグラフェンナノリボンの各々のグラフェンセグメントは、4nm以下の、より好ましくは3nm以下の、更により好ましくは2nm以下の単分散性のセグメント幅を有する。

20

【0021】

以下で更に詳細に議論されるように、異なる隣接のグラフェンセグメントは、好ましくはそれらの単分散性のセグメント幅の点で異なる。しかしながら、本発明において、2つ以上の隣接のグラフェンセグメントが、同じ単分散性のセグメント幅を有するが、少なくとも1つの他の特性の点で異なることも可能である。

【0022】

好ましくは、各々のグラフェンセグメントは、少なくとも1つの置換もしくは非置換の多環式の芳香族モノマー化合物、より好ましくは少なくとも1つの置換もしくは非置換の多環式の芳香族炭化水素モノマー化合物、および/または少なくとも1つの置換もしくは非置換のオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物から誘導される繰返単位を有する。

30

【0023】

以下で更に詳細に議論されるように、各々のグラフェンセグメントは、少なくとも1つの置換もしくは非置換の多環式の芳香族モノマー化合物および/または少なくとも1つの置換もしくは非置換のオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を重合することによって得られる。セグメントの繰返単位を誘導できる置換もしくは非置換の多環式の芳香族モノマー化合物は、例えばナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、オクタセン、ノナセン、フェナントレン、ビスアンテン、トリスアンテン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、ベンゾ[a]ピレン、ペリレン、クロネンを含み、それらの全ては置換もしくは非置換であってよい。セグメントの繰返単位を誘導できる置換もしくは非置換のオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物は、例えばビフェニル、トリフェニル、テトラフェニル、ペンタフェニル、ヘキサフェニル、ヘプタフェニル、オクタフェニルを含み、それらの全てのは置換もしくは非置換であってよい。

40

【0024】

グラフェンセグメントのセグメント幅は、該セグメント幅にわたるグラフェンセグメント繰返単位の縮合された芳香族環の数によって表現することもできる。好ましくは、グラフェンセグメントの繰返単位は、該セグメント幅にわたる17以下の、より好ましくは8以下の縮合された芳香族環を有する。好ましい下限値としては、グラフェンセグメントの繰返単位は、好ましくは、該セグメント幅にわたる少なくとも2のまたは少なくとも3の縮合された芳香族環を有する。

50

【0025】

グラフェンセグメントは、セグメント幅にわたる縮合された芳香族環を含まない少なくとも1つのオリゴフェニレンに誘導されたセグメントに結合されていてもよい。

【0026】

その一方で、従来の概念によれば、アームチェア型のグラフェンセグメントのセグメント幅は、セグメント幅にわたるダイマーライン (dimer line) または炭素原子組の数 N によって表現することもできる (K. Wakabayashi et al, Sci. Technol. Adv. Mater. 11 (2010) 054504)。その一例として、完全に縮合された (すなわち完全に脱水素環化された) セグメント化されていない、ペンタセンベースの繰返単位を有するグラフェンナノリボンは、セグメント幅にわたるダイマーラインの数 $N = 11$ を有することとなる。

10

【0027】

異なるグラフェンセグメントの繰返単位は、セグメント幅にわたるダイマーラインの数 N 、 $3 \sim 38$ 、より好ましくは $3 \sim 21$ 、または $5 \sim 20$ を有してよい。

【0028】

上記概説したように、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、少なくとも2つの異なるグラフェンセグメントを含み、それは、少なくとも2つのグラフェンセグメントは、それらの繰返単位の点で異なることを意味している。

【0029】

好ましくは、異なるグラフェンセグメントの繰返単位は、少なくとも、以下の、セグメント幅、繰返単位に結合された置換基、芳香族環の縮合の程度または脱水素環化の程度および/または縮合された芳香族環の数から選択される特性の1つ以上の点で異なる。

20

【0030】

縮合の程度は、どの程度の隣接した多環式の芳香族基および/またはオリゴフェニレン芳香族基が脱水素環化によってともに縮合されているかを示している。以下で更に詳細に議論されているように、グラフェンナノリボンの特定の領域において完全な脱水素環化が存在する場合に、この領域は、最大の縮合の程度を有するセグメントを表すが、一方で、隣接したセグメントは、好ましくは、この領域での部分的な脱水素環化のため、より低い程度の縮合を有する。

【0031】

本発明においては、異なるグラフェンセグメントの繰返単位が、同じ置換もしくは非置換の多環式の芳香族モノマー化合物および/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物から誘導されるが、芳香族環の縮合の程度 (すなわち脱水素環化の程度) の点で異なることが可能である。異なるグラフェンセグメントにおける異なる脱水素環化の程度のため、これらのセグメントの幅は、その際、好ましくは同様に異なっている。

30

【0032】

本発明においては、異なる繰返単位、ひいては異なるセグメントが、同じ縮合の程度を有する (例えばこれらのセグメントにおける完全な脱水素環化) が、セグメント幅の点で異なることも可能である。これは、異なる多環式の芳香族モノマー化合物および/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を使用することによって、または2つのグラフェンナノリボン前駆体を局所的な領域にわたり縮合させることによって (少なくとも部分的に互いに平行の方向にある隣接したグラフェンナノリボンの末端芳香族環の縮合を介して) 達成でき、それは、その際、最終的なセグメント化されたグラフェンナノリボンにおける、より大きな幅のセグメントを表しており、これは以下で更に詳細に説明されている。

40

【0033】

本発明において、異なるセグメントの繰返単位が、そこに結合された置換基の点で異なる一方で、脱水素環化の程度は同じまたは異なってよいことも可能である。これは、多環式の芳香族モノマー化合物および/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物であって、前記芳香族環に結合された異なる置換基を有する化合物を使用することによって達成できる。

50

) R_3 、 $(SO_2)R_3$ 、 NR_1R_2 、 NO_2 、 POR_3R_3 、 $PO(OR_3)R_3$ 、 $PO(OR_3)_2$ 、 $B(R_3)_2$ 、 $B(OR_3)_2$ 、 $(CO)R_3$ 、 $(CO)OR_3$ 、好ましくはHまたはハロゲン、より好ましくはHであり、

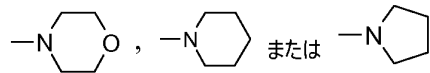
Yは、互いに独立して、Hであるか、または2つのYは、一緒になって隣接した繰返単位の間で直接結合を形成し、

Rは、互いに独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状のもしくは環式の $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであって、非置換であるか、または1つ以上のOH、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、フェニルもしくはCNによって置換された $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、1つ以上の連続しないOによって中断された $C_2 \sim C_{12}$ -アルキル、ハロゲン、OH、 OR_3 、 SR_3 、CN、 NO_2 、 NR_1R_2 、 $(CO)R_3$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_1R_2$ 、 $O(CO)R_3$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルチオ、 $(C_1 \sim C_6$ -アルキル)- NR_7R_8 もしくは $-O-(C_1 \sim C_6$ -アルキル)- NR_1R_2 、アリールもしくはヘテロアリール(その際、アリールは、好ましくはフェニル、ビフェニル、ナフチルもしくはアントリルであり、その全ては、非置換または1つ以上の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、CN、 OR_3 、 SR_3 、 CH_2OR_3 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_1R_2$ もしくはハロゲンによって置換されている)であるか、または

2つのRは、それらが結合される炭素原子と一緒に、5~8員の環または複素環を形成し、

R_1 および R_2 は、互いに独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ -アルキルまたはフェニルであり、または R_1 および R_2 は、それらが結合される窒素原子と一緒に、

【化2】



から選択される基を形成し、

R_3 は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、フェニルであり、前記フェニルは、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルチオによって置換されている]を有する。

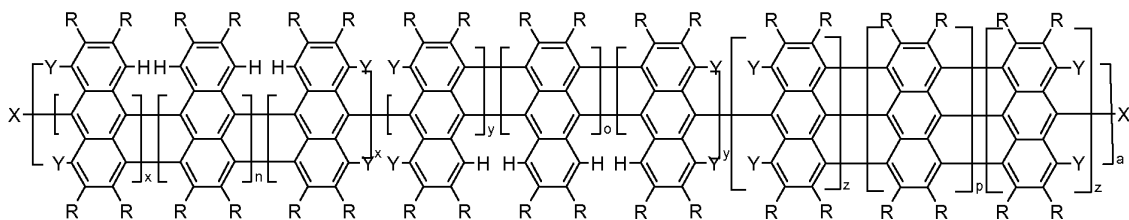
【0040】

前記のように、aは、好ましくは1~50である。より好ましくは、aは、1~10であり、更により好ましくは1~5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_1 を含む。

【0041】

もう一つの好ましい実施形態においては、アントラセンベースの繰返単位を有する2つ以上のセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造Ib:

【化3】



Ib

[式中、

xは、0または1であり、

nは、xが0の場合に0であり、

10

20

30

40

50

n は、x が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 y は、0 または 1 であり、
 o は、y が 0 の場合に 0 であり、
 o は、y が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 z は、0 または 1 であり、
 p は、z が 0 の場合に 0 であり、
 p は、z が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 a は、1 ~ 5 0 であるが、
 但し、x、n、y、o、z および p の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ
 $x + n + y + o + z + p$ は、1 0 であり、より好ましくは 2 5 0 0 $x + n + y + o + z + p$ 5 0 であり、かつ
 X、Y および R は、式 I a についての前記定義と同じである] を有する。

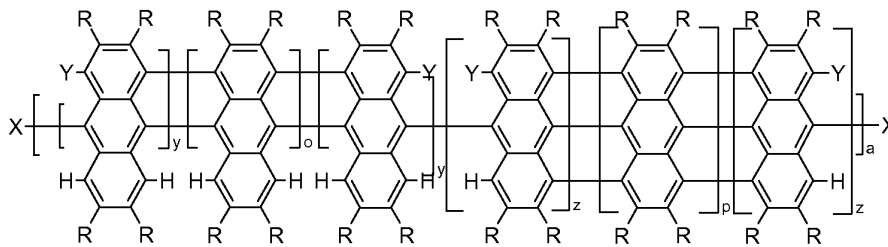
【 0 0 4 2 】

前記のように、a は、好ましくは 1 ~ 5 0 である。より好ましくは、a は、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは 1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1 は、上記のように、好ましくは 5 0、より好ましくは 1 0、更により好ましくは 5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1 個の構造部分 a₁、a₂、...、a_l を含む。

【 0 0 4 3 】

もう一つの好ましい実施形態においては、アントラセンベースの繰返単位を有する 2 つ以上のセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 I c :

【 化 4 】



Ic

[式中、
 y は、0 または 1 であり、
 o は、y が 0 の場合に 0 であり、
 o は、y が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 z は、0 または 1 であり、
 p は、z が 0 の場合に 0 であり、
 p は、z が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 a は、1 ~ 5 0 であるが、
 但し、y、o、z および p の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ
 $y + o + z + p$ は、1 0 であり、より好ましくは 2 5 0 0 $y + o + z + p$ 5 0 であり、かつ
 X、Y および R は、式 I a についての前記定義と同じである] を有する。

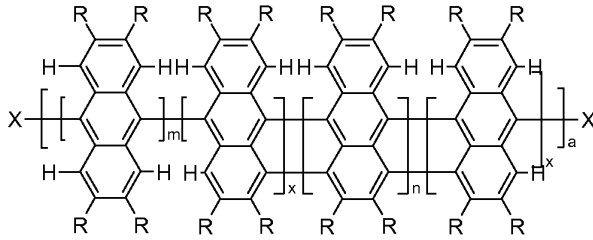
【 0 0 4 4 】

前記のように、a は、好ましくは 1 ~ 5 0 である。より好ましくは、a は、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは 1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1 は、上記のように、好ましくは 5 0、より好ましくは 1 0、更により好ましくは 5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1 個の構造部分 a₁、a₂、...、a_l を含む。

【 0 0 4 5 】

もう一つの好ましい実施形態においては、アントラセンベースの繰返単位を有する 2 つ以上のセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 I d :

【化5】



Ia

10

[式中、

mは、0 ~ 1 0 0 0 であり、

xは、0 または 1 であり、

nは、x が 0 の場合に 0 であり、

nは、x が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、

aは、1 ~ 5 0 であるが、

但し、m、x および n の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ

m + x + n は、1 0 であり、より好ましくは 2 5 0 0 m + x + n 5 0 であり、かつ

X および R は、式 I a についての前記定義と同じである] を有する。

20

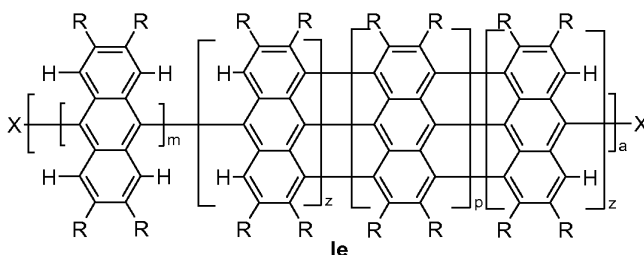
【0046】

前記のように、aは、好ましくは1 ~ 5 0 である。より好ましくは、aは、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは5 0、より好ましくは1 0、更により好ましくは5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1 個の構造部分 a₁、a₂、...、a_l を含む。

【0047】

もう一つの好ましい実施形態においては、アントラセンベースの繰返単位を有する2 つ以上のセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 I e :

【化6】



Ie

30

[式中、

mは、0 ~ 1 0 0 0 であり、

zは、0 または 1 であり、

pは、z が 0 の場合に 0 であり、

pは、z が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、

aは、1 ~ 5 0 であるが、

但し、m、z および p の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ

m + z + p は、1 0 であり、より好ましくは 2 5 0 0 m + z + p 5 0 であり、かつ

X および R は、式 I a についての前記定義と同じである] を有する。

40

【0048】

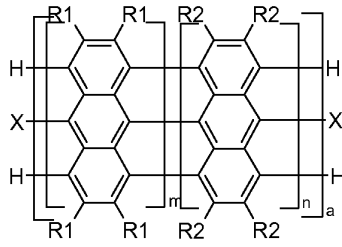
前記のように、aは、好ましくは1 ~ 5 0 である。より好ましくは、aは、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは5 0、より好ましくは1 0、更により好ましくは5 である) である場合に、セグ

50

メント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

【0049】

もう一つの好ましい実施形態においては、アントラセンベースの繰返単位を有する2つ以上のセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造Ih：
【化7】



Ih

10

[式中、

m 、 n は、1～1000であり、

a は、1～50であり、

$m+n$ は、10であり、より好ましくは2500 $m+n$ 50であり、かつ

$R1$ および $R2$ は、前記定義の R と同じであるが、但し、 $R1$ は $R2$ とは異なり、かつ
 X は、前記定義と同じである]を有する。

20

【0050】

前記のように、 a は、好ましくは1～50である。より好ましくは、 a は、1～10であり、更により好ましくは1～5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

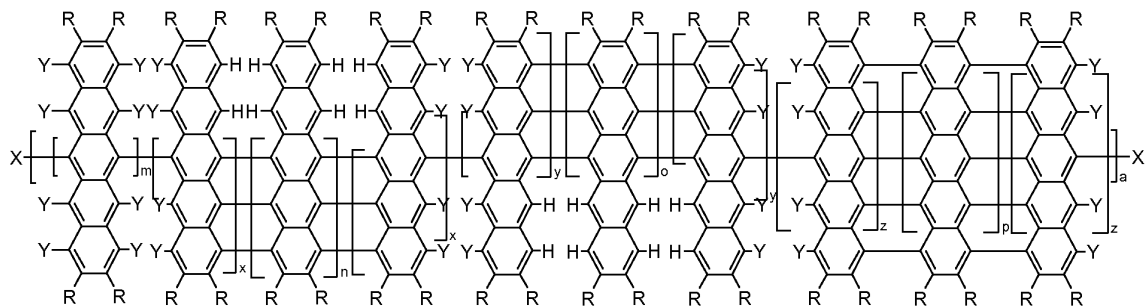
【0051】

2つ以上の異なるグラフェンセグメントは、置換もしくは非置換のペンタセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有してもよい。

【0052】

好ましい一実施形態においては、ペンタセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する2つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造II：
【化8】

30



II

40

[式中、

m は、0～1000であり、

x は、0または1であり、

n は、 x が0の場合に0であり、

n は、 x が1の場合に0～1000であり、

y は、0または1であり、

o は、 y が0の場合に0であり、

50

o は、y が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 z は、0 または 1 であり、
 p は、z が 0 の場合に 0 であり、
 p は、z が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 a は、1 ~ 5 0 であるが、
 但し、m、x、n、y、o、z および p の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ
 $m + x + n + y + o + z + p = 10$ であり、より好ましくは 2500 $m + x + n + y + o + z + p = 50$ であり、かつ
 X、Y および R は、式 I a についての前記定義と同じ意味を有する] を有する。

【 0 0 5 3 】

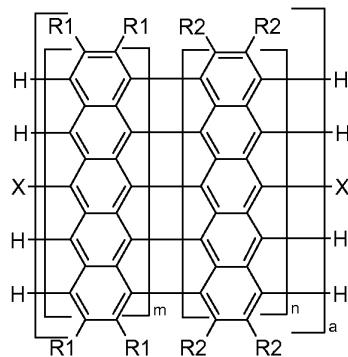
10

前記のように、a は、好ましくは 1 ~ 5 0 である。より好ましくは、a は、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは 1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1 は、上記のように、好ましくは 5 0、より好ましくは 1 0、更により好ましくは 5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1 個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

【 0 0 5 4 】

もう一つの好ましい実施形態においては、ペンタセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する 2 つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 III :

【 化 9 】



III

20

[式中、
 m、n は、1 ~ 1 0 0 0 であり、
 a は、1 ~ 5 0 であり、
 $m + n = 10$ であり、より好ましくは 2500 $m + n = 50$ であり、かつ
 R 1 および R 2 は、前記定義の R と同じであるが、但し、R 1 は R 2 とは異なり、かつ
 X は、前記定義と同じである] を有する。

【 0 0 5 5 】

前記のように、a は、好ましくは 1 ~ 5 0 である。より好ましくは、a は、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは 1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1 は、上記のように、好ましくは 5 0、より好ましくは 1 0、更により好ましくは 5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1 個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

40

【 0 0 5 6 】

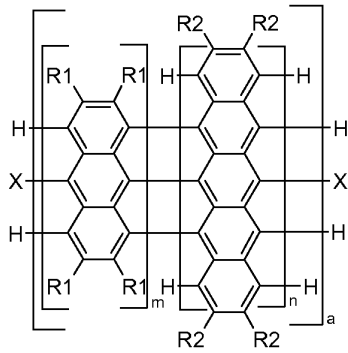
本発明においては、2 つ以上の異なるグラフェンセグメントが、置換もしくは非置換のアントラセンおよび置換もしくは非置換のペンタセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有することも可能である。

【 0 0 5 7 】

好ましい一実施形態においては、アントラセンおよびペンタセンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する 2 つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 IV :

50

【化10】



IV

[式中、

m 、 n は、1～1000であり、

a は、1～50であり、

$m+n$ は、10であり、より好ましくは2500 $m+n$ 50であり、かつ

$R1$ および $R2$ は、前記定義の R と同じであるが、但し、 $R1$ は $R2$ とは異なり、かつ
 X は、前記定義と同じである] を有する。

【0058】

前記のように、 a は、好ましくは1～50である。より好ましくは、 a は、1～10であり、更により好ましくは1～5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

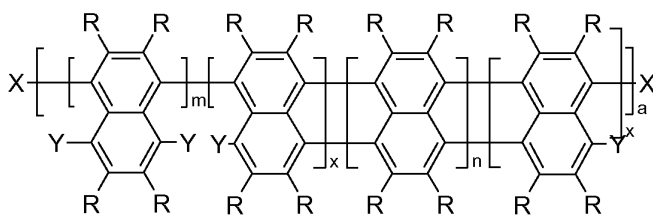
【0059】

2つ以上の異なるグラフェンセグメントは、置換および/または非置換のナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有してもよい。

【0060】

好ましい一実施形態においては、ナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する2つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボン、以下の構造V：

【化11】



V

[式中、

m は、0～1000であり、

x は、0または1であり、

n は、 x が0の場合に0であり、

n は、 x が1の場合に0～1000であり、

a は、1～50であるが、

但し、 m 、 x および n の少なくとも2つは、1であり、かつ

$m+x+n$ は、10であり、より好ましくは2500 $m+x+n$ 50であり、かつ

X 、 Y および R は、前記定義と同じ意味を有する] を有する。

10

20

30

40

50

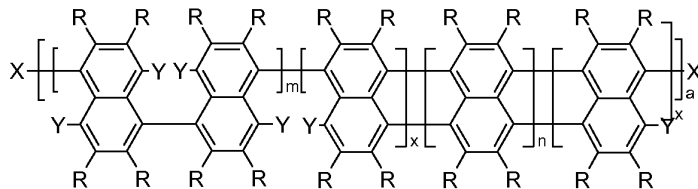
【 0 0 6 1 】

前記のように、 a は、好ましくは1～50である。より好ましくは、 a は、1～10であり、更により好ましくは1～5である。 $2 \leq a \leq 1$ （その際、 1 は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である）である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

【 0 0 6 2 】

もう一つの好ましい実施形態においては、ナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する2つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 V I :

【 化 1 2 】



VI

[式中、

m は、0～1000であり、

x は、0または1であり、

n は、 x が0の場合に0であり、

n は、 x が1の場合に0～1000であり、

a は、1～50であるが、

但し、 m 、 x および n の少なくとも2つは、1であり、かつ

$m + x + n \geq 1$ であり、より好ましくは2500 $m + x + n \leq 35$ であり、かつ

X 、 Y および R は、前記定義と同じ意味を有する]を有する。

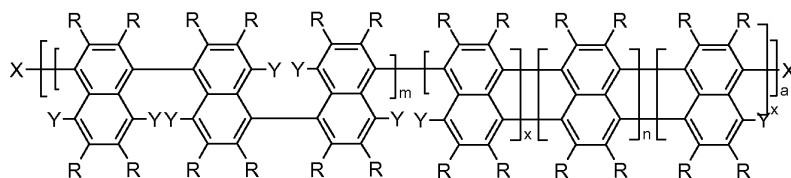
【 0 0 6 3 】

前記のように、 a は、好ましくは1～50である。より好ましくは、 a は、1～10であり、更により好ましくは1～5である。 $2 \leq a \leq 1$ （その際、 1 は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である）である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

【 0 0 6 4 】

もう一つの好ましい実施形態においては、ナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する2つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 V I I :

【 化 1 3 】



VII

[式中、

m は、0～650であり、

x は、0または1であり、

n は、 x が0の場合に0であり、

n は、 x が1の場合に0～1000であり、

a は、1～50であるが、

10

20

30

40

50

但し、 m 、 x および n の少なくとも2つは、1であり、かつ
 $m + x + n$ は、10であり、より好ましくは2500 $m + x + n$ 30であり、かつ
 X 、 Y および R は、前記定義と同じ意味を有する]を有する。

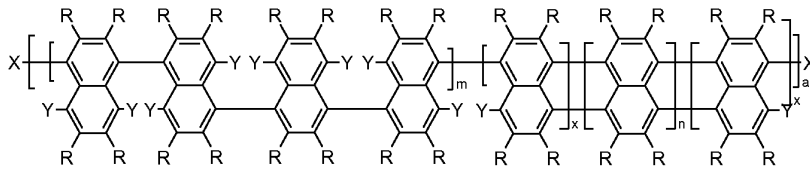
【0065】

前記のように、 a は、好ましくは1~50である。より好ましくは、 a は、1~10であり、更により好ましくは1~5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

【0066】

もう一つの好ましい実施形態においては、ナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する2つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造VIII:

【化14】



VIII

[式中、

m は、0~500であり、

x は、0または1であり、

n は、 x が0の場合に0であり、

n は、 x が1の場合に0~1000であり、

a は、1~50であるが、

但し、 m 、 x および n の少なくとも2つは、1であり、かつ

$m + x + n$ は、10であり、より好ましくは2500 $m + x + n$ 25であり、かつ
 X 、 Y および R は、前記定義と同じ意味を有する]を有する。

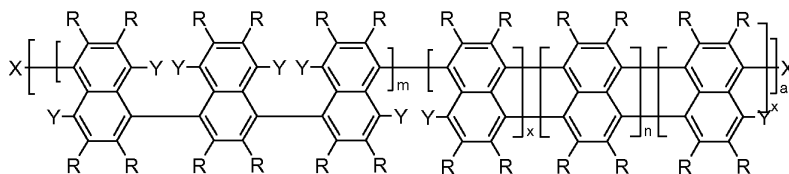
【0067】

前記のように、 a は、好ましくは1~50である。より好ましくは、 a は、1~10であり、更により好ましくは1~5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

【0068】

もう一つの好ましい実施形態においては、ナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する2つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造IX:

【化15】



IX

[式中、

m は、0~650であり、

x は、0または1であり、

n は、 x が0の場合に0であり、

10

20

30

40

50

n は、x が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 a は、1 ~ 5 0 であるが、
 但し、m、x および n の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ
 m + x + n は、1 0 であり、より好ましくは 2 5 0 0 m + x + n 3 0 であり、かつ
 X、Y および R は、前記定義と同じ意味を有する] を有する。

【 0 0 6 9 】

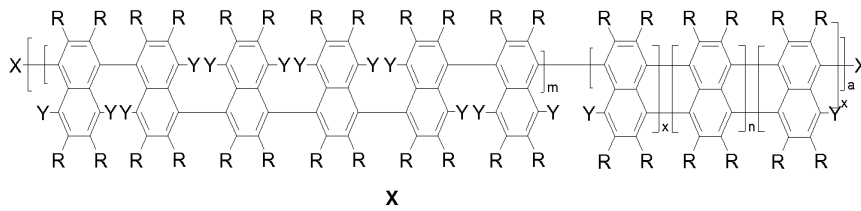
前記のように、a は、好ましくは 1 ~ 5 0 である。より好ましくは、a は、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは 1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1 は、上記のように、好ましくは 5 0、より好ましくは 1 0、更により好ましくは 5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1 個の構造部分 a₁、a₂、...、a_l を含む。

10

【 0 0 7 0 】

もう一つの好ましい実施形態においては、ナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する 2 つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 X :

【 化 1 6 】



20

[式中、
 m は、0 ~ 3 5 0 であり、
 x は、0 または 1 であり、
 n は、x が 0 の場合に 0 であり、
 n は、x が 1 の場合に 0 ~ 1 0 0 0 であり、
 a は、1 ~ 5 0 であるが、
 但し、m、x および n の少なくとも 2 つは、1 であり、かつ
 m + x + n は、1 0 であり、より好ましくは 2 5 0 0 m + x + n 2 0 であり、かつ
 X、Y および R は、前記定義と同じ意味を有する] を有する。

30

【 0 0 7 1 】

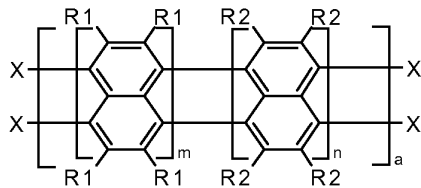
前記のように、a は、好ましくは 1 ~ 5 0 である。より好ましくは、a は、1 ~ 1 0 であり、更により好ましくは 1 ~ 5 である。2 a 1 (その際、1 は、上記のように、好ましくは 5 0、より好ましくは 1 0、更により好ましくは 5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1 個の構造部分 a₁、a₂、...、a_l を含む。

【 0 0 7 2 】

もう一つの好ましい実施形態によれば、ナフタレンモノマー化合物から誘導される繰返単位を有する 2 つ以上の異なるセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下の構造 X I I I :

40

【 化 1 7 】



[式中、

50

m、nは、1～1000であり、

aは、1～50であり、

m+nは、10であり、より好ましくは2500 m+n 50であり、かつ

R1およびR2は、前記定義のRと同じであるが、但し、R1はR2とは異なり、かつ

Xは、前記定義と同じである]を有する。

【0073】

前記のように、aは、好ましくは1～50である。より好ましくは、aは、1～10であり、更により好ましくは1～5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a₁、a₂、...、a_lを含む。

10

【0074】

本発明の範囲内で、グラフェンセグメントの少なくとも1つは、セグメント幅にわたりN1のダイマーラインを有する置換もしくは非置換の繰返単位を有し、かつグラフェンセグメントの少なくとも1つが、セグメント幅にわたりN2のダイマーラインを有する繰返単位を有し、その際、N1は、5～13 (より好ましくはN1=5、7または11)であり、かつN2は、k×N1であり、kは、2、3または4 (より好ましくは2または3)であることが可能である。

【0075】

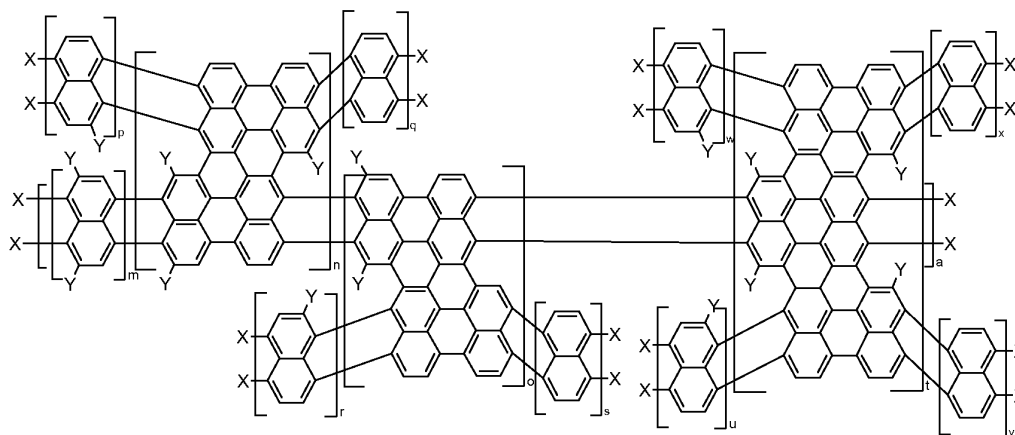
好ましい一実施形態においては、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、N1が5である繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントと、N2が10、15または20である繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントを含む(その際、N1およびN2は、セグメント幅にわたり数えられたダイマーラインの数である)。

20

【0076】

好ましくは、N1が5である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントと、N2が10であるおよび/またはN2が15である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下に示される化学構造XI:

【化18】



30

40

x

[式中、

m、n、o、p、q、r、s、t、u、v、w、xは、0～1000であり、

aは、1～50であるが、

但し、m、p、q、r、s、u、v、wおよびxの少なくとも1つまたは少なくとも2つまたは少なくとも3つは、1であり、かつn、oおよびtの少なくとも1つは、1であり、かつ

m+n+o+p+q+r+s+t+u+v+w+xは、10であり、より好ましくは2500 m+n+o+p+q+r+s+t+u+v+w+x 25であり、かつ

50

XおよびYは、前記に示したのと同じ意味を有する]を有する。

【0077】

好ましくは、n、oおよびtの少なくとも1つは、1であり、かつm、p、q、r、s、u、v、wおよびxの少なくとも2つは、1であり、こうしてグラフェンセグメントの少なくとも1つは、2つ以上の隣接したセグメントに共有結合されている。

【0078】

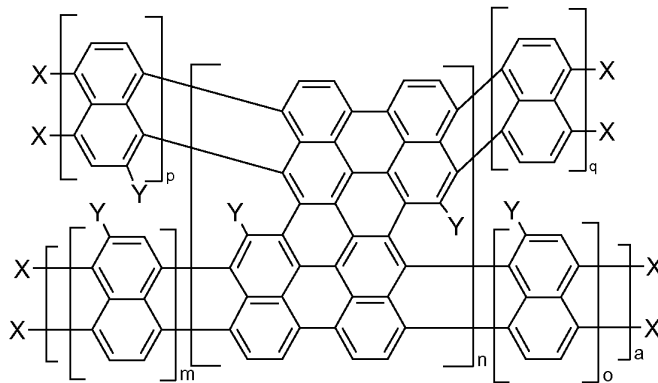
前記のように、aは、好ましくは1~50である。より好ましくは、aは、1~10であり、更により好ましくは1~5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a₁、a₂、...、a_lを含む。

10

【0079】

もう一つの好ましい実施形態においては、N1が5である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントと、N2が10である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下に示される化学構造XII:

【化19】



XII

20

[式中、

m、o、p、qは、0~1000であり、

nは、1~1000であり、

aは、1~50であるが、

但し、p、m、qおよびoの少なくとも1つまたは少なくとも2つまたは少なくとも3つは、1であり、かつ

m+n+o+p+qは、10であり、より好ましくは2500 m+n+o+p+q 25であり、かつ

30

XおよびYは、前記に示したのと同じ意味を有する]を有する。

【0080】

前記のように、aは、好ましくは1~50である。より好ましくは、aは、1~10であり、更により好ましくは1~5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a₁、a₂、...、a_lを含む。

40

【0081】

もう一つの好ましい実施形態によれば、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、N1が7である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントと、N2が14および/または21である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントを含む。

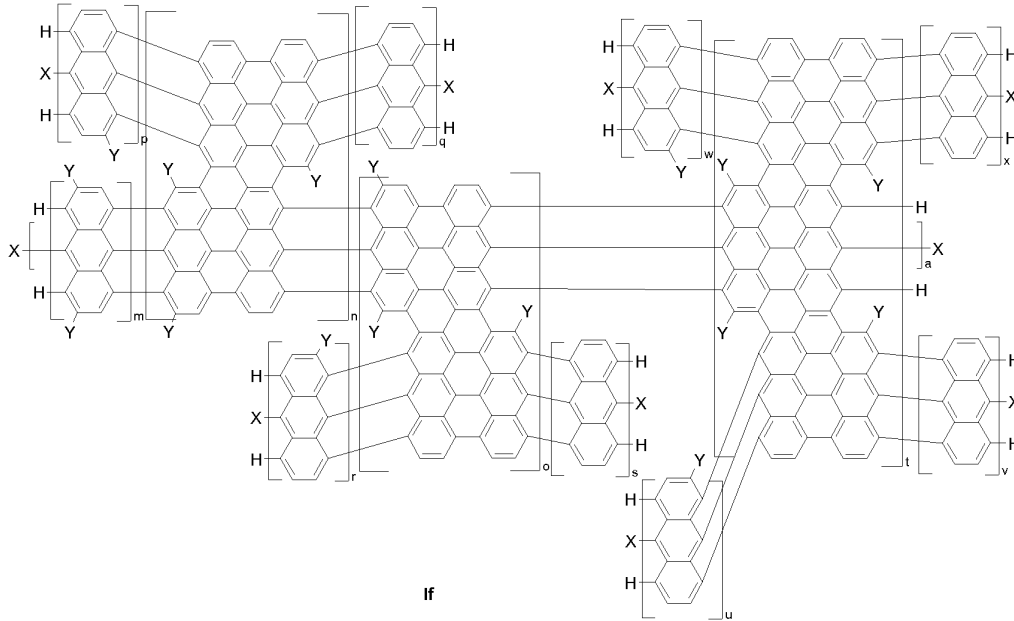
【0082】

好ましい一実施形態においては、N1が7である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントと、N2が14および/または21である置換もしくは非

50

置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下に示される化学構造 I f :

【化 2 0】



10

20

[式中、

$m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ は、 $0 \sim 1000$ であり、

a は、 $1 \sim 50$ であるが、

但し、 m, p, q, w, x, r, s, u および v の少なくとも1つまたは少なくとも2つまたは少なくとも3つは、 1 であり、かつ n, o および t の少なくとも1つは、 1 であり、かつ

$m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x$ は、 10 であり、より好ましくは 2500 $m + n + o + p + q + r + s + t + u + v + w + x$ 25 であり、かつ

X および Y は、前記に示したのと同じ意味を有する] を有する。

【 0 0 8 3】

30

好ましくは、 n, o および t の少なくとも1つは、 1 であり、かつ m, p, q, r, s, u, v, w および x の少なくとも2つは、 1 であり、こうしてグラフェンセグメントの少なくとも1つは、2つ以上の隣接したグラフェンセグメントに共有結合されている。

【 0 0 8 4】

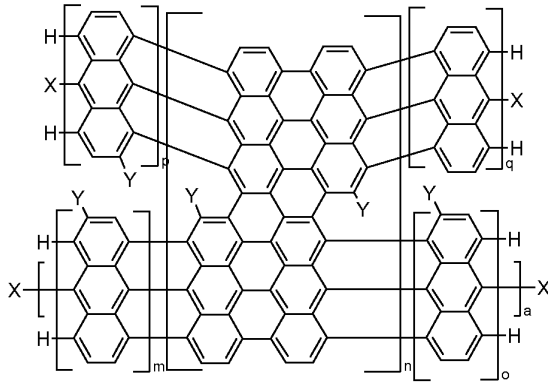
前記のように、 a は、好ましくは $1 \sim 50$ である。より好ましくは、 a は、 $1 \sim 10$ であり、更により好ましくは $1 \sim 5$ である。 $2 \leq a \leq 1$ (その際、 1 は、上記のように、好ましくは 50 、より好ましくは 10 、更により好ましくは 5 である) である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、 1 個の構造部分 a_1, a_2, \dots, a_l を含む。

【 0 0 8 5】

40

好ましい一実施形態においては、 N_1 が 7 である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントと、 N_2 が 14 である置換もしくは非置換の繰返単位を有する少なくとも1つのセグメントを含むセグメント化されたグラフェンナノリボンは、以下に示される化学構造 I g :

【化 2 1】



lg

[式中、

m、o、p、qは、0～1000であり、

nは、1～1000であり、

aは、1～50であるが、

但し、m、p、qおよびoの少なくとも1つまたは少なくとも2つまたは少なくとも3つまたは全てが、1であり、その際、 $m+n+o+p+q+r+s+t+u+v+w+x$ は、10であり、より好ましくは2500 $m+n+o+p+q+r+s+t+u+v+w+x$ 25であり、かつ

XおよびYは、前記に示したのと同じ意味を有する]を有する。

【0086】

前記のように、aは、好ましくは1～50である。より好ましくは、aは、1～10であり、更により好ましくは1～5である。2 a 1 (その際、1は、上記のように、好ましくは50、より好ましくは10、更により好ましくは5である)である場合に、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、1個の構造部分 a_1 、 a_2 、...、 a_l を含む。

【0087】

好ましくは、前記セグメント化されたグラフェンナノリボンは、少なくとも1つのヘテロ接合を含む。

【0088】

ヘテロ接合は、その電子的特性の点で異なる(例えば異なるバンドギャップ)2つの共有結合されたグラフェンセグメントの境界で生成される。

【0089】

もう一つの態様によれば、本発明は、前記のセグメント化されたグラフェンナノリボンの製造方法であって：

(a) 少なくとも1種之多環式の芳香族モノマー化合物および/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を、固体基材上に堆積させる工程、

(b) 前記多環式の芳香族モノマー化合物および/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を重合させて、前記固体基材の表面上に少なくとも1種のポリマー、好ましくは線状である少なくとも1種のポリマーを形成させる工程、

(c) 工程(b)の1種以上のポリマーを少なくとも部分的に脱水素環化させる工程、を含む前記方法を提供する。

【0090】

工程(a)の多環式の芳香族モノマー化合物、好ましくは多環式の芳香族炭化水素モノマー化合物および/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物は、好適な反応条件下にポリマー(好ましくは線状ポリマー)へと重合がなされる任意の化合物であっ

10

20

30

40

50

てよい。反応してポリマーとなりうるかかる多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物は、当業者に一般的に知られている。

【0091】

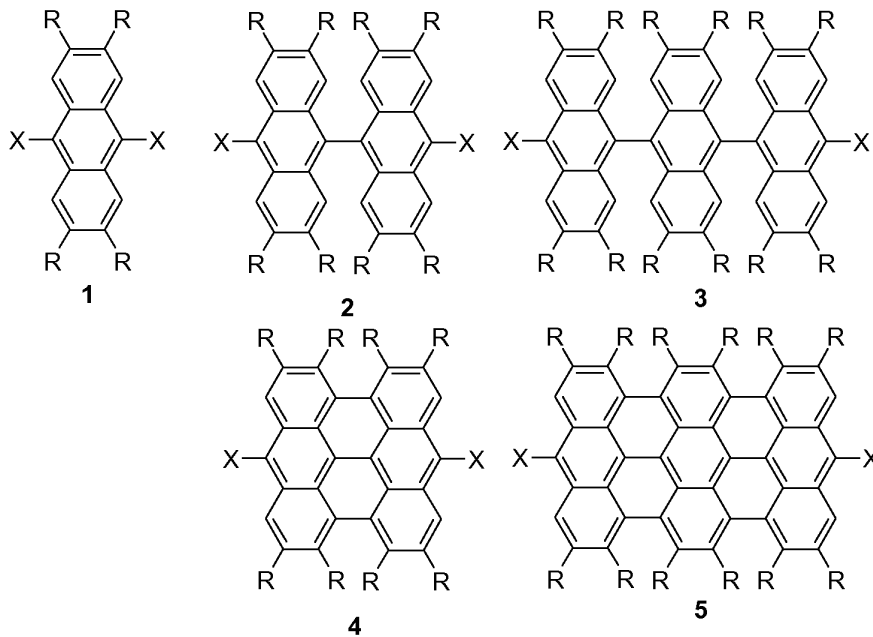
好ましくは、前記の多環式の芳香族モノマーおよび/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物は、少なくとも2つの離脱基で置換されており、より好ましくは少なくとも2つのハロゲン置換基、好ましくはBrおよび/またはIを有し、それらは、後続の重合反応のための反応部位を提供する。

【0092】

前記の多環式の芳香族モノマー化合物は、例えばアントラセンベースの化合物、例えば以下に示される式1~3の化合物、ビスアンテン(bisanthene)ベースの化合物、例えば以下に示される式4の化合物、またはトリスアンテン(trisanthene)ベースの化合物、例えば以下に示される式5の化合物であってよい。かかる様々な化合物は、市販されているか、または文献の手順に従って当業者により製造できる。グラフェンセグメント繰返単位が誘導される化合物を議論したときに既に上述した前記の多環式の芳香族モノマー化合物も参照できる。

【0093】

【化22】



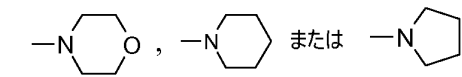
【0094】

式1~5において、
 Xが、互いに独立して、離脱基、好ましくはBrまたはIであり、
 Rが、互いに独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状のもしくは環式の $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルであって、非置換であるか、または1つ以上のOH、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、フェニルもしくはCNによって置換された $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、1つ以上の連続しないOによって中断された $C_2 \sim C_{12}$ -アルキル、ハロゲン、OH、 OR_3 、 SR_3 、CN、 NO_2 、 NR_1R_2 、 $(CO)R_3$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_1R_2$ 、 $O(CO)R_3$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルチオ、 $(C_1 \sim C_6$ -アルキル)- NR_7R_8 もしくは $-O-(C_1 \sim C_6$ -アルキル)- NR_1R_2 、アリーールもしくはヘテロアリーール(その際、アリーールは、好ましくはフェニル、ピフェニル、ナフチルもしくはアントリルであり、その全ては、非置換または1つ以上の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、CN、 OR_3 、 SR_3 、 CH_2OR_3 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_1R_2$ もしくはハロゲンによって置換されている)であるか、または
 2つのRが、それらが結合される炭素原子と一緒に、5~8員の環または複素環を

形成し、

R_1 および R_2 が、互いに独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ -アルキルまたはフェニルであり、または R_1 および R_2 は、それらが結合される窒素原子と一緒にな

って、



から選択される基を形成し、

R_3 が、H、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、フェニルであり、前記フェニルは、非置換であるか、または1つ以上の $C_1 \sim C_4$ -アルキル、フェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルチオによって置換されている

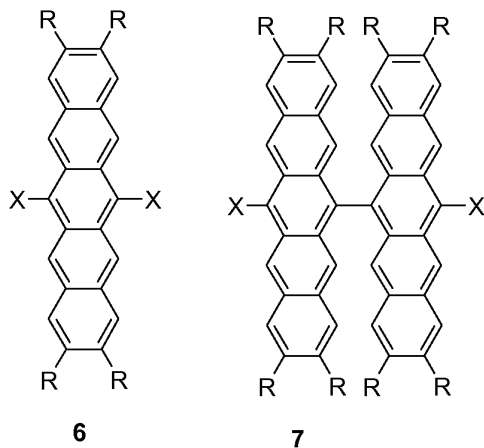
ことが好ましい。

【0095】

前記モノマー化合物は、ペンタセンベースの化合物、例えば式6および7の化合物であってもよい。この種の化合物は、文献の手順に従って当業者によって製造することができる。

【0096】

【化24】



【0097】

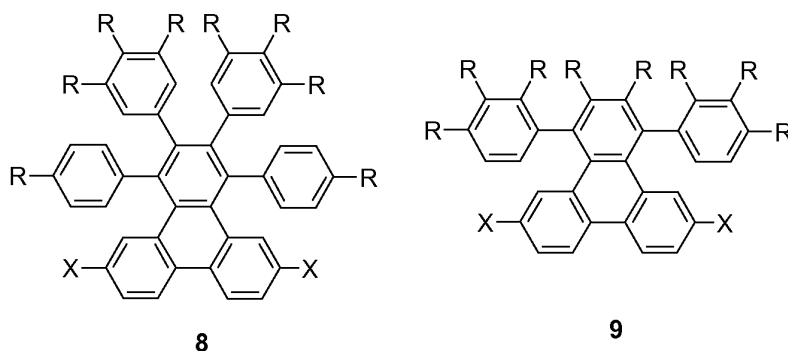
XおよびRは、式1~5についての前記定義と同じ意味を有する。

【0098】

前記モノマー化合物は、フェナントレンベースの化合物、例えば式8および9の化合物であってもよい。この種のモノマーは、例えばUS 7,968,872に記載されている。

【0099】

【化25】



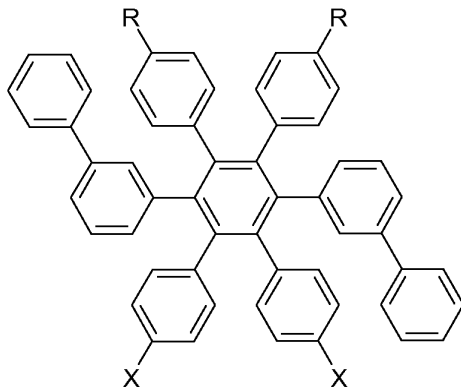
【0100】

XおよびRは、式1～5についての前記定義と同じ意味を有する。

【0101】

前記モノマー化合物は、また、オリゴフェニレン芳香族炭化水素化合物、例えばEP 11 186 716.4およびEP 11 186 659.6に記載される化合物、例えば以下に示される化合物100～104

【化26】



100

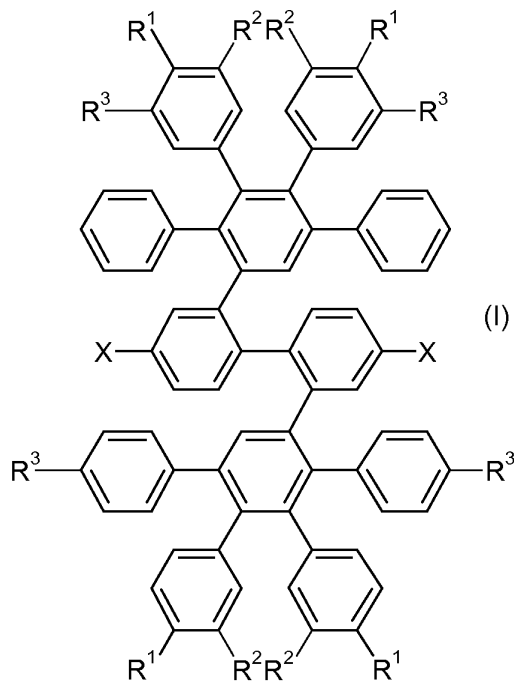
10

[式中、

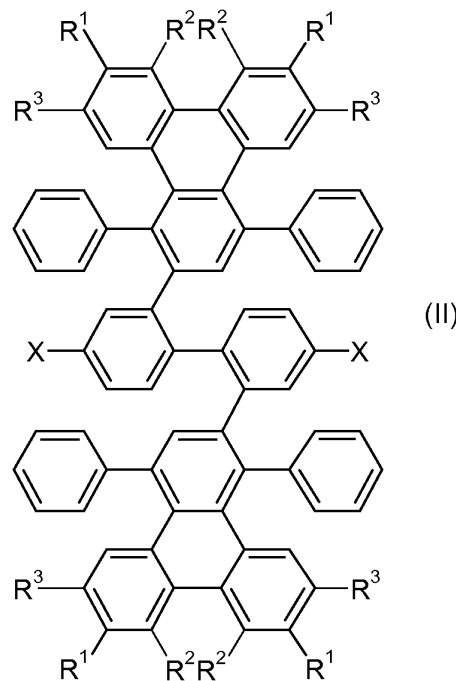
XおよびRは、式1～5についての前記定義と同じ意味を有する]

20

【化27】



101



102

30

40

[式中、

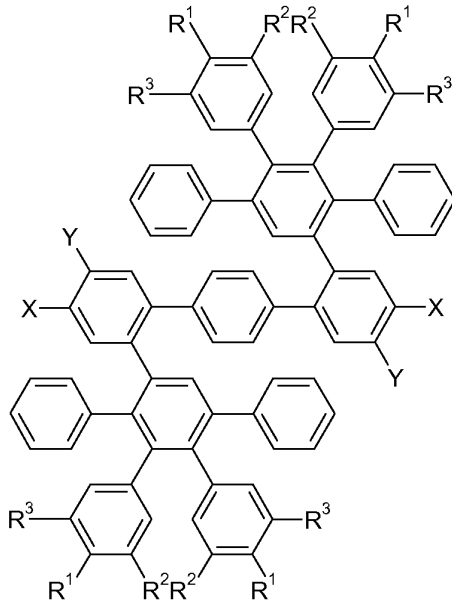
R1、R2およびR3は、同一または異なってよく、H、ハロゲン、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、直鎖状もしくは分枝鎖状の飽和もしくは不飽和のC₁～C₄₀-炭化水素残基であり、前記基は、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CNおよび/または-NO₂で1置換ないし5置換されていてよく、かつ1つ以上のCH₂基は、-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-もしくは-NR-によって置き換えられてよく、その際、Rは、任意に置換されたC₁～C₄₀-

50

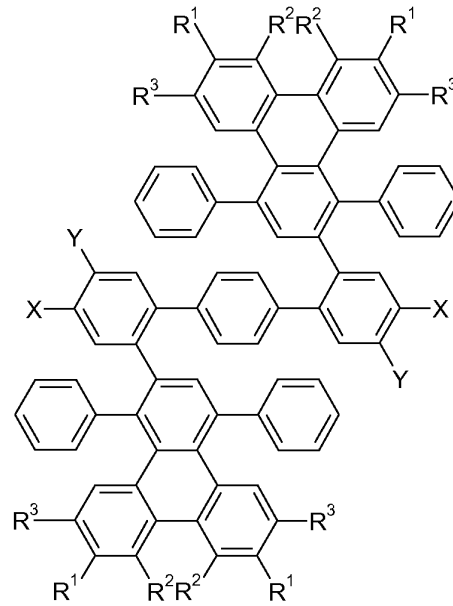
炭化水素残基、または任意に置換されたアリール、アルキルアリールもしくはアルコキシアリール残基であり、

Xは、ハロゲンである]

【化28】



103



104

10

20

[式中、

R¹、R²およびR³は、同一または異なってよく、H、ハロゲン、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、直鎖状もしくは分枝鎖状の飽和もしくは不飽和のC₁~C₄₀-炭化水素残基であり、前記基は、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CNおよび/または-NO₂で1置換ないし5置換されていてよく、かつ1つ以上のCH₂基は、-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-もしくは-NR-によって置き換えられてよく、その際、Rは、任意に置換されたC₁~C₄₀-炭化水素残基、または任意に置換されたアリール、アルキルアリールもしくはアルコキシアリール残基であり、

30

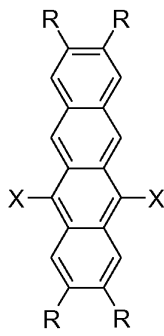
Xは、ハロゲンであり、かつYは、Hであるか、またはXは、Hであり、かつYは、ハロゲンである]であってよい。

【0102】

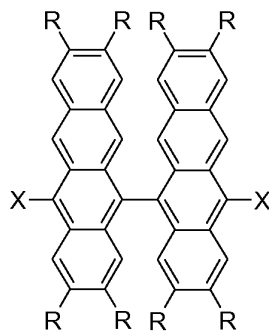
前記モノマー化合物は、テトラセンベースの化合物、例えば式10~13の化合物であってもよい。この種の化合物は、文献の手順に従って当業者によって製造することができる。

【0103】

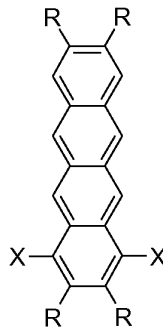
【化29】



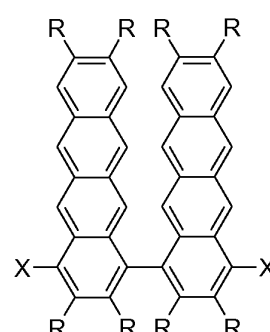
10



11



12



13

40

50

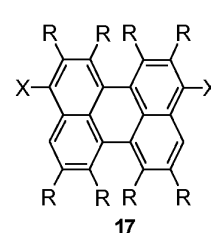
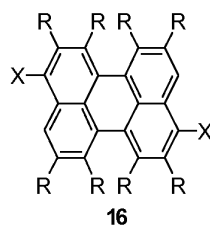
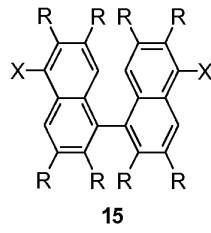
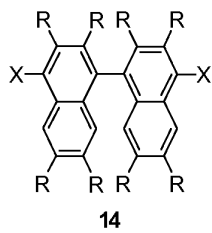
[式中、

XおよびRは、式1～5についての前記定義と同じ意味を有する]

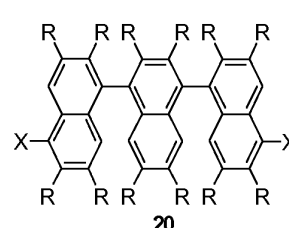
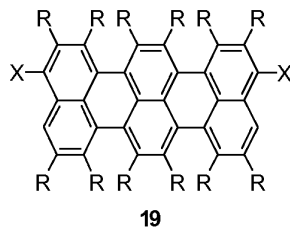
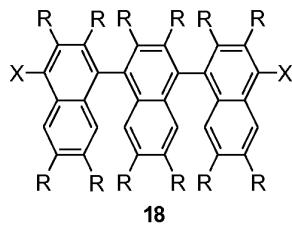
前記モノマー化合物は、ナフタレンベースの化合物、例えば式14～22の化合物であってもよい。この種の化合物は、文献の手順に従って当業者によって製造することができる。

【0104】

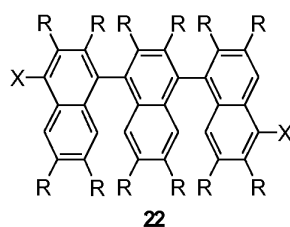
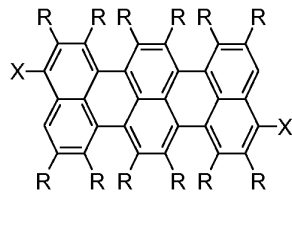
【化30】



10



20



30

[式中、

XおよびRは、式1～5についての前記定義と同じ意味を有する]

前記に示したように、工程(a)は、少なくとも1種之多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を固体基材上に堆積させることを含む。

【0105】

多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物の堆積を可能にする任意の固体基材であって、堆積に引き続いての前記基材上での線状ポリマーへの重合を可能にする固体基材を使用することができる。好ましくは、前記固体基材は、平坦な表面を有する。

【0106】

モノマー化合物が堆積される平坦な表面は、金属表面、例えばAu表面、Ag表面、Cu表面、Al表面、W表面、Ni表面、Pt表面またはPd表面であってよい(再構築または微斜面であってよい)または前記表面は、これらの金属の合金であってよい。前記表面は、完全に平坦であるか、またはパターン形成されても、または段状であってよい。かかるパターン形成された表面または段状の表面とそれらの表面の製造方法は、当業者に公知である。パターン形成された表面上では、グラフェンナノリボンの成長は、該表面パターンによって指向される。

【0107】

前記表面は、また、金属酸化物表面、例えば酸化ケイ素、窒化ケイ素、ケイ酸ハフニウム、窒化ケイ酸ハフニウム(HfSiON)、ケイ酸ジルコニウム、二酸化ハフニウム

40

50

および二酸化ジルコニウムまたは酸化アルミニウム、酸化銅、酸化鉄であってもよい。

【0108】

前記表面は、半導体性材料、例えばシリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素、シリコンカーバイドおよび二硫化モリブデンから製造されてもよい。

【0109】

前記表面は、窒化ホウ素、塩化ナトリウムまたはカルサイトなどの材料であってもよい。

【0110】

前記表面は、導電性であっても、半導体性であっても、または絶縁性であってもよい。

【0111】

前記表面上への堆積は、表面上に有機化合物を堆積するのに適した任意の方法によって行うことができる。その方法は、例えば、真空堆積（昇華）法、溶液ベースの方法、例えばスピニング、噴霧コーティング、浸漬コーティング、印刷またはレーザ誘起分離法であってもよい。

【0112】

好ましくは、前記堆積は、真空堆積法によって行われる。好ましくは、前記堆積は、真空昇華法である。真空は、 $10^{-3} \sim 10^{-11}$ ミリバールの範囲であってもよい。

【0113】

前記のように、本発明の方法の工程（b）は、多環式の芳香族モノマーおよび/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を重合させて、少なくとも1種のポリマー、好ましくは線状ポリマーを、前記固体基材の表面上に形成させることを含む。

【0114】

多環式の芳香族モノマーおよび/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物の重合の実施のための好適な条件は、一般に当業者に公知である。

【0115】

好ましくは、工程（b）での重合は、熱的活性化によって誘導される。しかしながら、多環式の芳香族モノマーおよび/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物の重合を誘導する任意の他のエネルギー入力、例えば放射も同様に使用できる。

【0116】

活性化温度は、使用される表面およびモノマーに依存し、 $0 \sim 500$ の範囲であってもよい。

【0117】

任意に、工程（a）および/または工程（b）を少なくとも1回繰り返してから、工程（c）の部分的なまたは完全な脱水素環化を行ってよい。工程（a）および（b）を繰り返す場合に、同じモノマー化合物または異なる多環式の芳香族モノマーおよび/またはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物を使用できる。

【0118】

前記のように、本発明の方法の工程（c）は、工程（b）の1種以上のポリマーを少なくとも部分的に脱水素環化することを含む。

【0119】

一般に、脱水素環化のための好適な反応条件は、当業者に公知である。

【0120】

好ましい一実施形態においては、工程（b）のポリマーに部分的な脱水素環化が行われる。

【0121】

前記の好ましい実施形態によれば、反応条件は、完全な脱水素環化が回避されるように選択される。完全な脱水素環化の場合には、各々の多環式の芳香族繰返単位は、完全にその隣接した単位に縮合されることとなる。しかしながら、工程（b）のポリマーの部分的な脱水素環化は、隣接した単位の間での縮合の程度の点で異なる最終グラフェンナノリボン内に複数のセグメントをもたらす。セグメント化されたグラフェンナノリボン内の各々の

10

20

30

40

50

セグメントは、隣接した多環式の芳香族繰返単位の間とその特定の縮合の程度を有する。このように、部分的な脱水素環化工程を使用することによって、セグメント化されたグラフェンナノリボンは、ちょうど1つの多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物が工程(a)において固体基材上に堆積された場合に得ることができる。

【0122】

好ましくは、前記の部分的な脱水素環化反応は、熱的活性化によって誘導される。その活性化温度は、好ましくは、重合の誘導のための第一の活性化工程における温度よりも高い。部分的な脱水素環化のための活性化温度は、使用される表面およびポリマー前駆体に依存し、50～600の範囲であってよい。

10

【0123】

セグメント化されたグラフェンナノリボンの製造を可能にするために、活性化温度および活性化時間は、好ましくは、セグメント化されていないグラフェンナノリボンに導く完全な脱水素環化が回避されるように選択される。

【0124】

一例として、金表面上の化合物2のタイプのジプロモ-ビスアントリル型のモノマーから誘導される前駆体については、部分的な脱水素環化は、約327(600K)を約5分間にわたり維持することによって達成できる。金上での同じ脱水素環化が、例えば397(670K)で10分間にわたり行われると、完全な脱水素環化が達成される。

【0125】

20

本発明のもう一つの好ましい実施形態によれば、工程(b)の少なくとも2つのポリマーには完全な脱水素環化が行われて、第一のおよび第二のグラフェンナノリボン前駆体が形成され、引き続き前記第一のグラフェンナノリボン前駆体の少なくとも1つの繰返単位は、前記第二のグラフェンナノリボン前駆体の少なくとも1つの繰返単位へと縮合されて、セグメント化されたグラフェンナノリボンが形成される。

【0126】

前記の2つのグラフェンナノリボン前駆体がともに縮合された領域は、その際、最終的なセグメント化されたグラフェンナノリボンにおいて、隣接するセグメントと比べてより大きなセグメント幅のグラフェンセグメントを表す。

【0127】

30

一例として、金表面上で、2つの隣接するグラフェンナノリボン前駆体の縮合は、約437(710K)で約5分にわたり維持することによって行うことができる。

【0128】

好ましい一実施形態においては、少なくとも2種の異なる多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物は、工程(a)において固体基材上に堆積される。

【0129】

前記の好ましい実施形態によれば、2種以上の異なるモノマー化合物、好ましくは類似の反応性を有する化合物が固体基材の表面上に堆積され、引き続き重合が誘導されて、コポリマーが、好ましくは線状コポリマーが形成される。引き続き、部分的なまたは完全な脱水素環化が行われ、こうしてセグメント化されたグラフェンナノリボンがもたらされる。

40

【0130】

前記の好ましい実施形態の一つの別形において、第一の多環式の芳香族モノマーまたはオリゴフェニレン芳香族炭化水素モノマー化合物は、固体基材の表面上に堆積され、引き続き重合が誘導されて、ポリマーが、好ましくは線状ポリマーが形成される。次いで、第二のモノマーが同じ基材表面上に堆積され、引き続き重合が誘導されて、ブロックコポリマーが、好ましくは線状のブロックコポリマーが形成される。この工程は、任意に、数回、同一のモノマー化合物または異なるモノマー化合物のいずれかで繰り返すことで、マルチブロックコポリマーを得ることができる。引き続き、前記のブロックコポリマーに部分

50

的なまたは完全な脱水素環化が行われ、こうしてセグメント化されたグラフェンナノリボンがもたらされる。

【0131】

好ましい一実施形態においては、前記の部分的なまたは完全な脱水素環化反応は、空間的に制御された外部刺激によって誘導される。

【0132】

前記外部刺激は、一般に、電流、熱、イオンビーム、酸化的プラズマ、マイクロ波、光または電磁線であってよく、または酸化的な化学試薬であってよい。前記活性化の空間的制御は、その基材に対する位置を制御できる高度に集束された活性化刺激を使用して行ってよい。空間的に区切られた活性化刺激は、ナノサイズの電極、例えばトンネル顕微鏡のチップまたは高集束電磁線、例えば集束レーザービームなど、または高集束電子ビーム、例えば電子顕微鏡などでの電子ビームに由来しうる。活性化の空間的制御は、活性化刺激の衝撃を指向するためのナノ構造化されたマスク、例えばホトマスクなどのマスクを使用しても実施されうる。

【0133】

得られたセグメント化されたグラフェンナノリボンは、該ナノリボンが製造される基材上で直接的に使用でき、または前記リボンを、別の基材に移してよい。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】図1は、ポリアントリレンオリゴマーの部分的な脱水素環化によるグラフェンナノリボンヘテロ接合の実現を概説している。

【図2】図2は、5+のAGNR領域を有する7のGNRの一例を概説している。

【図3】図3は、600K ($V_{bias} = -2V$ 、 $I = 0.02nA$)でのポリアントリレンオリゴマーの部分的な脱水素環化によって形成されたりボンのヘテロ構造の例を示すSTMトポグラフを示している。

【図4】図4は、600K ($V_{bias} = -2V$ 、 $I = 0.02nA$)でのポリアントリレンオリゴマーの部分的な脱水素環化によって形成された3種の異なるセグメントを有するリボンのヘテロ接合を示すSTMトポグラフを示している。

【図5】図5は、710K ($V_{bias} = -0.5V$ 、 $I = 0.1nA$)でのポリアントリレンオリゴマーのポストアニーリングによって形成されたりボンのヘテロ接合を概説するSTMトポグラフを示している。

【0135】

実施例

1. 実験の詳細

分子前駆体である10,10-ジプロモ-9,9-ピアントリルを、1/分の速度で100秒間にわたり、アルゴンイオン衝撃と750Kへのアニーリングのサイクルを繰り返すことによって清浄化した清浄なAu(111)単結晶基材上に昇華させた。前記基材を、堆積の間に室温に維持し、次いで直ちに480Kへとアニーリングし、脱ハロゲン化およびラジカル付加を誘導した。次いで、そのサンプルを、600Kで5分にわたりポストアニーリングして、該ポリマーを部分的に脱水素環化させた。

【0136】

例1：分子前駆体である10,10-ジプロモ-9,9-ピアントリルからの熱的活性化された脱水素環化によるセグメント化されたグラフェンナノリボンの製造

ボトムアップ型のGNR作成法の主要な工程は、AuまたはAgテンプレート上での線状ポリフェニレンの表面支援型の熱的誘導された脱水素環化である。担持金属基材以外にルイス酸または他の触媒を必要としない方法は、高度に選択的であり効率的である。走査型トンネル顕微鏡法(STM)実験は、AuまたはAg基材上に吸着されたポリアントリレン鎖は、670Kでのアニーリングにより脱水素環化を起こすことを実証している：アントリル単位の末端は、互いに交互に「アップ」と「ダウン」の対を指し、該バックル型ポリマー鎖を完全に平坦な7-AGNR(アームチェア型配置を有し、かつセグメント幅

10

20

30

40

50

にわたり7つのダイマールラインを有するグラフェンナノリボン)へと変わる。

【0137】

図1 aおよび図1 bは、ポリアントリレンオリゴマーの部分的な脱水素環化によるグラフェンナノリボンヘテロ接合の実現を概説している。図1 aは、Au(111)基材上にアSEMBルしたポリアントリレン鎖から出発するAGNRsの合成を裏付けるSTM測定と、相応の原子モデルを示している。470 Kで保持された基材上での分子前駆体の堆積は、表面促進型のモノマー脱ハロゲン化と、得られたピラジカル中間体の分子間結合を介してポリアントリレンオリゴマー(左側)をもたらす。670 Kでのアニーリングは、7-AGNRs(右側)をもたらす脱水素環化のきっかけとなる。図1 bに示されるように、600 Kという低減された温度での5分間にわたるアニーリングは、部分的な脱水素環化をもたらす、リボン内ヘテロ接合をもたらす。前記のSTM像と相応の原子モデルは、完全に反応された幅 $w_7 = 0.74$ nmの $N = 7$ のAGNRと、部分的に反応された幅 $w_{5+} = 0.49$ nmのポリアントリレンセグメントとの間の原子的に正確な接合の実現を示している。STM像は、35 Kでの一定の電流モード($V_{bias} = 1$ V $I = 0.1$ nA)で得られる。

10

【0138】

例2: 分子前駆体である10,10-ジプロモ-9,9-ピアントリルからのSTMチップに誘導された脱水素環化によるセグメント化されたグラフェンナノリボンの製造
前記脱水素環化は、STMのチップからの電子注入をきっかけに誘導される。中程度のアニーリングを介した例1で前記概説した得られたヘテロ接合から出発して、5+のAGNR領域の長さは、STMチップに加えられた電圧パルスを使用して制御された脱水素環化によって短縮されて、7のAGNRセグメントとなる。

20

【0139】

図2 aから図2 cは、5+のAGNR領域を有する7のGNRの一例を概説しており、そこでは、5+のAGNR領域は、電子活性化された脱水素化を介して1単位だけ短縮される。図2 a(左上)は、熱的に制御されたアニーリングを介して得られた $N = 7/5+/7$ のヘテロ接合のSTM像と相応の原子モデルを示している。図2 b(左下)は、1つの追加単位のチップに誘導された脱水素の後の前記の事前のヘテロ接合のSTM像と相応の原子モデルを示している。図2 a中の丸印は、電子に活性化された脱水素プロセスの間のラテラルなチップ位置を印している。図2 c(右側)は、-2.5 Vでの反応の活性化を表すI-V曲線を示している。

30

【0140】

図3は、600 K($V_{bias} = -2$ V、 $I = 0.02$ nA)でのポリアントリレンオリゴマーの部分的な脱水素環化によって形成されたリボンのヘテロ構造の例を示すSTMトポグラフを示している。図3 aは、 $N = 5+$ のセグメントを含む2つの $N = 7$ のリボンを表している。図3 bは、 $N = 7$ のAGNRとポリアントリレンオリゴマーセグメントからなるヘテロ構造を示している。図3 cは、 $N = 5+$ のAGNR/ポリアントリレンオリゴマーのヘテロ構造を示している。

【0141】

図4は、600 K($V_{bias} = -2$ V、 $I = 0.02$ nA)でのポリアントリレンオリゴマーの部分的な脱水素環化によって形成された3種の異なるセグメントを有するリボンのヘテロ接合を示すSTMトポグラフを示している。前記セグメントは、ポリアントリレンオリゴマー、 $N = 5+$ のAGNRおよび $N = 7$ のAGNRである。

40

【0142】

例3: セグメント化されていないグラフェンナノリボンの熱的なアニーリングによるセグメント化されたグラフェンナノリボンの製造

AGNRsを、Au(111)基材上にアSEMBルしたポリアントリレン鎖から出発して製造する。470 Kで保持された基材上での分子前駆体の堆積は、表面促進型のモノマー脱ハロゲン化と、得られたピラジカル中間体の分子間結合を介してポリアントリレンオリゴマーをもたらす。670 Kでのアニーリングは、セグメント化されていない7-AG

50

N R s をもたらず脱水素環化のきっかけとなる。7 1 0 K での 5 分間のポストアニーリングは、セグメント化されていないリボンの熱的なアニーリングによってセグメント化されたグラフェンナノリボンをもたらす。

【 0 1 4 3 】

図 5 は、7 1 0 K (V bias = - 0 . 5 V、 I = 0 . 1 n A) でのポリアントリレンオリゴマーのポストアニーリングによって形成されたりボンのヘテロ接合を概説する S T M トポグラフを示している。この温度で、個々の N = 7 の A G N R s の間の脱水素的エッジ結合がきっかけとなって、N = 1 4 の A G N R セグメント (幅 w 1 4 = 1 . 6 0 n m) が N = 7 の A G N R s (幅 w 7 = 0 . 7 4 n m) 内で形成される。

【 図 1 】

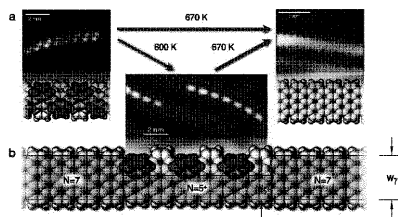
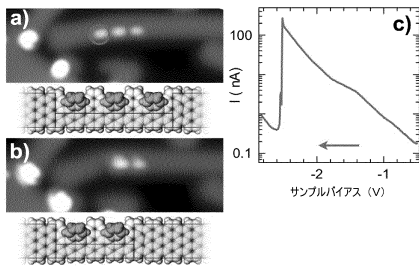
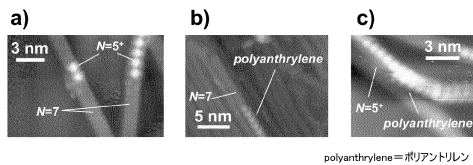


Figure 1

【 図 2 】

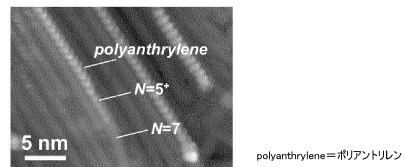


【 図 3 】



polyanthrylene = ポリアントリレン

【 図 4 】



polyanthrylene = ポリアントリレン

【 図 5 】

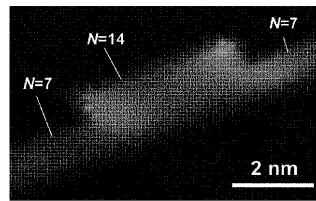


Figure 5

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 ローマン ファーゼル
スイス国 チューリッヒ ショイヒツァーシュトラーセ 160
- (72)発明者 パスカル リュフィュー
スイス国 ブラッセルブ フィーヴェーク 14
- (72)発明者 クラウス ミュレン
ドイツ連邦共和国 ケルン ガイスベルクシュトラーセ 139
- (72)発明者 シュテファン ブランケンブルク
ドイツ連邦共和国 シュトゥットガート コルプシュトラーセ 10
- (72)発明者 ジンミン ツァイ
スイス国 チューリッヒ シャフハウザーシュトラーセ 360
- (72)発明者 シンリアン フェン
ドイツ連邦共和国 マインツ トーマス・マン・シュトラーセ 11
- (72)発明者 カルロ ピニエドーリ
スイス国 チューリッヒ ビアヒシュトラーセ 424
- (72)発明者 ダニエレ パッセローネ
スイス国 チューリッヒ ソネンライン 14

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 国際公開第2013/061256(WO, A1)
米国特許出願公開第2009/0174435(US, A1)
国際公開第2010/097393(WO, A1)
米国特許出願公開第2011/0261605(US, A1)
特表2013-513544(JP, A)
米国特許出願公開第2011/0143045(US, A1)
特開2002-356317(JP, A)
特表2014-527952(JP, A)
国際公開第2013/045579(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36
C08G2/00-2/38, 61/00-61/12
B82Y5/00-99/00
B82B1/00-3/00