



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102583235 A

(43) 申请公布日 2012.07.18

(21) 申请号 201210076310.2

(22) 申请日 2012.03.22

(71) 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号

(72) 发明人 姚建年 曹鑫强 付红兵

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 沈波

(51) Int. Cl.

B81C 99/00 (2010.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 11 页

(54) 发明名称

一种用液相化学反应法制备有机微纳结构及原位图案化的方法

(57) 摘要

一种用液相化学反应法制备有机微纳结构及原位图案化的方法,属于有机微纳结构技术领域。本发明主要方案是利用还原法制备有机分子的阴离子自由基盐,然后再通过氧化法将有机分子的阴离子自由基盐氧化成具有一定结构的原物质。本发明提供的方法为有机纳米材料特别是N型功能分子在集成电路、太阳能电池、传感器、信息存储、集成光子学当中的应用提供了广阔的前景。

1. 一种液相化学反应法制备有机微纳结构方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 利用还原反应制备有机分子的阴离子自由基盐,并将其制成溶液;

(2) 配置好含氧化剂的溶液,移取步骤(1)的阴离子自由基盐溶液注入到含有氧化剂的溶液中,氧化剂的量使阴离子自由基充分氧化,搅拌或超声使之充分混合,然后避光静置,进行反应;

(3) 反应结束后,洗涤,可以得到一维或二维的有机微纳结构;上述步骤(1)中的有机分子为N型半导体材料,采用液相一步还原法制得相应有机分子的阴离子自由基盐或者溶液;步骤(1)中所述的溶液,其溶剂为乙腈或四氢呋喃;步骤(2)中,所述含氧化剂的溶液,其溶剂为醇类、水或者与自由基盐溶液相同的溶剂,氧化剂为饱和氧气、三氯化铁溶液、双氧水、铁氰化钾。

2. 按照权利要求1的方法,其特征在于,N型半导体材料为全氟代金属酞菁类化合物、氰基苯醌类化合物、富勒烯类化合物、茚酰亚胺、N位取代的茚酰亚胺、腰位卤代的茚酰亚胺。

3. 按照权利要求1的方法,其特征在于,步骤(2)中搅拌或超声时间优选30s~1min,静置时间优选30min~4h。

4. 按照权利要求1的方法,其特征在于,步骤(1)阴离子自由基溶液的浓度为0.5mmol/L~2mmol/L。

5. 按照权利要求1的方法,其特征在于,步骤(3)选用的洗涤溶剂优选为相应的步骤(2)中的溶解氧化剂所用的溶剂。

6. 按照权利要求1的方法,其特征在于,在步骤(2)中还加入0.05mmol/L~0.5mmol/L的非离子型表面活性剂。

7. 一种液相化学反应法制备原位图案化器件的方法,其特征在于,包括以下步骤:利用还原反应制备有机分子的阴离子自由基盐,并将其制成溶液;将处理好的阵列化电极基片浸渍于阴离子自由基溶液中,在密闭避光条件下,使阴离子在电极表面进行原位氧化反应,反应结束后,洗涤基片,得到阵列化的一维或者二维有机微纳结构;

上述步骤中的有机分子为N型半导体材料;阴离子自由基盐的溶液,其溶剂为乙腈或四氢呋喃;

处理好的阵列化电极基片的制备方法,包括以下步骤:(1)高度N掺杂的单晶硅片,电阻率为0.05-0.20欧姆厘米,平面为[100]方向,然后对硅片进行热氧化,使其表面生成一层厚度20nm-500nm的SiO₂热氧化层,并进行单面抛光,作为基底;(2)真空条件下在选定基底上,通过预先图案化的光刻版蒸镀一层Cr作为粘附层,再蒸镀一层金属Ag或者Cu,实现阵列化;(3)分别用丙酮,乙醇洗涤,并用氮气轻轻吹干,之后置于60℃的烘箱中维持30min,或者用紫外臭氧清洗机进行表面氧化处理约5~10min。

8. 按照权利要求7的方法,其特征在于,N型半导体材料选自全氟代金属酞菁类化合物、氰基苯醌类化合物、富勒烯类化合物、茚酰亚胺、其衍生物,包括进行N位取代的茚酰亚胺或腰位卤代的茚酰亚胺。

9. 按照权利要求7的方法,其特征在于,采用液相一步还原法制得相应有机分子的阴离子自由基盐或者溶液;若选用溶剂溶解自由基盐配成的溶液,则选用无水乙腈,且配溶液之前事先用氮气鼓泡除氧30min;若用的是直接反应得到的阴离子自由基溶液,测无需进

行此除氧操作,只需用注射器或者其它溶液转移器具在隔绝氧气的条件移取相应体积的溶液即可。

一种用液相化学反应法制备有机微纳结构及原位图案化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用液相化学反应法可控制备有机微纳结构及原位图案化的方法，属于有机微纳结构技术领域。

背景技术

[0002] 近几十年来，纳米科技方兴未艾。与传统的块体及单体溶液相比，因为金属及无机半导体微纳材料具有许多优异的物理及化学性能，由此受到了研究者的日益关注，并催生了极为广泛的应用前景。迄今为止，科学家已成功实现了许多金属和无机半导体纳米材料尺寸和形貌的可控制备，并发现这些材料的电子结构及性能往往具有尺寸及形貌相关性。与此同时，与无机材料相比，有机材料也具有其不可比拟的优势，比如结构可裁剪性、可塑性及低成本易得的原料等，这使得有机微纳材料方面的研究迅速成为微纳材料研究内容中的一个重要的热点领域，同时也拓宽并丰富了微纳材料的研究范畴。更为引人注目的是，有机半导体的微纳结构所展示出来的独特的光电性能也使其成为下一代显示器，集成电路，太阳能电池，传感器，信息存储，集成光子学等领域的重要研究对象。

[0003] 多年来的研究已经证明，由于有机分子相互之间的作用主要依靠弱的范德华力、氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用等作用力相结合，对有机化合物光电性质起决定性影响的不是半导体和金属晶体中的 Wannier 激子，而是 Frenkle 激子或“过渡”有机分子半导体中的电荷转移 (charge-transfer CT) 激子。因此，有机化合物构成的功能器件不仅依赖于其本身的分子结构，还在一定程度上强烈地依赖于其在微纳尺度上的组装结构。也就是说，在有机纳米器件中，有机分子的形貌、结构、组装形式都将在很大程度上影响其性能，因此如何实现有机微纳材料的可控制备，实现大规模有序或者原位自组装也逐渐成为当今的亟需解决的技术问题之

[0004] 在目前的有机微纳材料的可控制备技术方法中，常见的有：1. 对基底修饰后的物理气相传输或者化学气相传输；2. 利用软硬模板（表面活性剂胶束或者阳极氧化铝模板）对有机分子的组装进行调控；3. 利用再沉淀（常温或者高温）方法对有机微纳结构的生长进行热力学或者动力学调控；4. 借助其它的有机分子间的弱作用力来实现有机分子的协同自组装形成微纳结构。这些方法已经在有机微纳结构的制备中得到了有效的应用，但仍然存在一定的局限性。例如：方法 1 需要原料有一定的对热稳定性，同时所需要的装置也复杂，能耗高，原料利用率不高，不经济；方法 2, 3, 4 都需要原料分子在溶剂中有一定的溶解度以方便进行液相加工。因此，对那些光电性能好，但溶解度不满足液相低成本、低能耗加工的有机光电分子的纳米结构制备及其原位图案化造成了挑战，同时也限制了对其在科学问题的研究和大规模的器件制备应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种利用液相化学反应法制备有机微纳结构以及原位反应

图案化的方法。

[0006] 本发明的主要方案是利用还原法制备有机分子的阴离子自由基盐,然后再通过氧化法将有机分子的阴离子自由基盐氧化成具有一定结构的原物质。

[0007] 本发明提供的液相化学反应法制备有机微纳结构方法,步骤如下:

[0008] (1) 利用还原反应制备有机分子的阴离子自由基盐,并将其制成溶液;

[0009] (2) 配置好含氧化剂的溶液,移取步骤(1)的阴离子自由基盐溶液注入到含有氧化剂的溶液中,氧化剂的量使阴离子自由基充分氧化,搅拌或超声使之充分混合,然后避光静置,进行反应;

[0010] (3) 反应结束后,洗涤,可以得到一维或二维的有机微纳结构。

[0011] 上述步骤(1)中目前可适用的有机分子主要为常见的N型半导体材料,例如优选:全氟代金属酞菁类化合物(fluorinated metal phthalocyanine),氰基苯醌类化合物(TCNQ, F₄-TCNQ),富勒烯类化合物(C₆₀, C₇₀),茈萘亚胺(Perylenediimide)及其衍生物(包括进行N位取代的茈萘亚胺以及腰位卤代的茈萘亚胺(halogenated perylenediimide)),采用常规的液相一步还原法制得相应有机分子的阴离子自由基盐或者溶液;步骤1中所述的溶液,其溶剂为乙腈、四氢呋喃等。

[0012] 步骤(2)中,所述含氧化剂的溶液,其溶剂一般为醇类、水或者与自由基盐溶液相同的溶剂(乙腈、四氢呋喃等),氧化剂为饱和氧气、三氯化铁溶液、双氧水、铁氰化钾,氧化剂的用量为确保使阴离子自由基盐充分氧化,同时若增大氧化剂的浓度,则可加快阴离子自由基被氧化零价单体的速率。搅拌或超声时间优选30s~1min,静置时间优选30min~4h。

[0013] 所取用的阴离子自由基溶液的浓度一般为0.5mmol/L~2mmol/L。通过控制含有氧化剂溶液和自由基溶液的体积比例,可以调控前驱体的浓度大小和零价单体的生成速率,由此来调控微纳结构的生长速率,得到不同的形貌(一维或者二维)和尺寸的微纳结构。举例来说,对于N位未取代的卤代茈萘亚胺类化合物,当含氧化剂的溶液体积是自由基溶液体积比例的5倍及以上时,所得到的结构是二维结构;当含氧化剂的溶液体积是自由基溶液体积比例的2倍及以下时,得到的是一维的结构。

[0014] 步骤(3)选用的洗涤溶剂优选为相应的步骤(2)中的溶解氧化剂所用的溶剂。

[0015] 上述方法通过上述选择合适的氧化剂,利用它们的氧化能力的强弱调节阴离子自由基被氧化至中性分子的速率,调节反应的速率可实现对微纳结构生长速率的调控,以得到不同形貌、不同尺寸的结构。与此同时,若加入0.05mmol/L~0.5mmol/L的非离子型表面活性剂(例如:F127, P123等)作为软模板辅助纳米结构的生长和组装,可以实现对微纳结构的尺寸的更进一步调控,例如在特定的维度或者方向上进行限制生长。

[0016] 本发明提供的另一种液相化学反应法制备原位图案化器件的方法,步骤如下:

[0017] 利用还原反应制备有机分子的阴离子自由基盐,并将其制成溶液;将处理好的阵列化电极基片浸渍于阴离子自由基溶液中,在密闭避光条件下,使阴离子在电极表面进行原位氧化反应,反应结束后,洗涤基片,得到阵列化的一维或者二维有机微纳结构。

[0018] 上述步骤中目前可适用的有机分子主要为常见的N型半导体材料,例如优选:全氟代金属酞菁类化合物(fluorinated metal phthalocyanine),氰基苯醌类化合物(TCNQ, F₄-TCNQ),富勒烯类化合物(C₆₀, C₇₀),茈萘亚胺(Perylenediimide)及其衍生物,包括进行N

位取代的衍生物,以及腰位卤代的衍生物 (halogenated perylenediimide),采用常规的液相一步还原法制得相应有机分子的阴离子自由基盐或者溶液;阴离子自由基盐的溶液,其溶剂为乙腈、四氢呋喃等(优选乙腈);此步骤中,若选用溶剂溶解自由基盐配成的溶液,则选用无水乙腈,且配溶液之前事先用氮气鼓泡除氧 30min;若用的是直接反应得到的阴离子自由基溶液,测无需进行此除氧操作,只需用注射器或者其它溶液转移器具在隔绝氧气的条件移取相应体积的溶液即可。

[0019] 处理好的阵列化电极基片的制备方法,包括以下步骤:(1) 高度 N 掺杂的单晶硅片,电阻率为 0.05-0.20 欧姆厘米,平面为 [100] 方向,然后对硅片进行热氧化,使其表面生成一层厚度 20nm-500nm 的 SiO_2 热氧化层,并进行单面抛光,作为基底;(2) 真空条件下在选定基底上,通过预先图案化的光刻版蒸镀一层 Cr(优选 2nm)作为粘附层,再蒸镀一层(优选 30nm)金属 Ag 或者 Cu,实现阵列化;(3) 分别用丙酮,乙醇洗涤,并用氮气轻轻吹干,之后置于 60°C 的烘箱中维持 30min,或者用紫外臭氧清洗机进行表面氧化处理约 5~10min。

[0020] 将处理好的阵列化金属电极基底与阴离子自由基溶液反应浸泡一定时间,密封避光静置。可通过控制阴离子浓度、反应时间从而控制对有机纳米结构在基底表面的生长。

[0021] 洗涤基片优选反应溶剂浸泡 2 分钟,氮气轻轻吹干。

[0022] 本发明提供的制备方法操作简单易行,还可根据需要采用不同后续处理,可以直接利用液相化学反应的方法大规模可控制备有机微纳材料,得到所需形貌和尺寸大小的结构。与此同时,利用制备的阴离子自由基,还可以在预先图案化好的电极基底上,通过调节不同金属电极的种类、大小、沟道长宽、反应时间、浓度等实现原位微纳材料生长以及器件的构筑,选取不同的氧化剂或者加入不同的表面活性剂进行辅助生长,可以有效地对最终得到的有机微纳结构的尺寸和形貌进行调控,可以实现材料从几十纳米级的尺寸到几十个微米尺寸范围内的生长。制得的相应的有机分子阴离子自由基溶液,与不同体积的含有氧化剂的溶液反应,可以实现样品从一维到二维生长的转变,当浓度高(反应液的体积小)的时候生成一维结构,浓度低(反应液的体积大)的时候生成二维结构。

[0023] 本发明提供的方法为有机纳米材料特别是 N 型功能分子在集成电路、太阳能电池、传感器、信息存储、集成光子学当中的应用提供了广阔的前景。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明实施例 1 的样品 1# 的紫外可见 (Uv-Vis) 吸收光谱;

[0025] 图 2 为本发明实施例 1 的样品 2# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像;

[0026] 图 3 为本发明实施例 1 的样品 2# 的 X 射线衍射 (XRD) 图像;

[0027] 图 4 为本发明实施例 1 的样品 3# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像;

[0028] 图 5 为本发明实施例 1 的样品 4# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像;

[0029] 图 6 为本发明实施例 1 的样品 5# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像;

[0030] 图 7 为本发明实施例 1 的样品 5# 的选区电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction) 图像;

[0031] 图 8 为本发明实施例 2 的样品 6# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像,反应时间 30min;

[0032] 图 9 为本发明实施例 2 的样品 6# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像,反应时

间 1 小时；

[0033] 图 10 为本发明实施例 2 的样品 6# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像, 反应时间 4 小时；

[0034] 图 11 为本发明实施例 2 的样品 6# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像, 反应时间 4 小时, 其中沟道放大倍数的照片。

[0035] 图 12 为本发明实施例 2 的样品 6# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像, 较小的放大倍数, 大面积照片；

[0036] 图 13 为本发明实施例 2 的样品 6# 的激光共聚焦显微拉曼图谱；

[0037] 图 14 为本发明实施例 3 的样品 7# 的紫外可见 (Uv-Vis) 吸收光谱；

[0038] 图 15 为本发明实施例 3 的样品 8# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像；

[0039] 图 16 为本发明实施例 3 的样品 8# 的选区电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction) 图像；

[0040] 图 17 为本发明实施例 4 的样品 9# 的紫外可见 (Uv-Vis) 吸收光谱；

[0041] 图 18 为本发明实施例 4 的样品 10# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像；

[0042] 图 19 为本发明实施例 4 的样品 10# 的选区电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction) 图像；

[0043] 图 20 为本发明实施例 4 的样品 11# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像；

[0044] 图 21 为本发明实施例 5 的样品 12# 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像。

具体实施方式

[0045] 本发明提供的可控制备有机微纳结构以及原位图案化的核心内容为通过还原各有机分子本体材料制备其阴离子自由基溶液, 之后以适当浓度有机分子阴离子自由基溶液与各种氧化剂溶液或者金属电极上的氧化物反应, 发生氧化反应生成中性分子, 然后中性分子进行组装和堆积得到形貌、尺寸可调的有机纳米结构或者原位图案化的结构。

[0046] 以下实施例中金属电极的处理方法:(1) 购置高度 N 掺杂的单晶硅片, 电阻率为 0.05-0.20 欧姆厘米, 平面为 [100] 方向, 然后对硅片进行热氧化, 使其表面生成一层厚度 20nm-500nm 的 SiO₂ 热氧化层, 并进行单面抛光, 作为基底;(2) 真空条件下在选定基底上, 通过预先图案化的光刻版蒸镀一层 Cr (优选 2nm) 作为粘附层, 再蒸镀一层 (优选 30nm) 金属 Ag 或者 Cu, 实现阵列化。电极沟道长宽大小和电极大小可按照实际需求取值 (加工的线宽可根据实际的光刻机的加工能力而定, 一般可达 1 μm, 制备完毕后将阵列化的金属电极基片按 1cm×1cm 切割成小片);(3) 分别用丙酮, 乙醇洗涤, 并用氮气轻轻吹干, 之后置于 60℃ 的烘箱中维持 30min, 或者用紫外臭氧清洗机进行表面氧化处理约 5 ~ 10min。

[0047] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明, 但本发明并不局限于以下实例。

[0048] 实施例 1

[0049] 制备 7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷 (TCNQ) 的阴离子自由基及其微纳结构可控制备

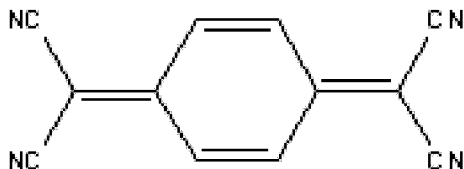
[0050] 阴离子自由基盐的制备:

[0051] 将 10gTCNQ (结构如结构式 1 所示) 加入到 1000ml 的高纯乙腈溶液中, 置于圆底烧瓶中进行回流冷凝加热至乙腈近乎沸腾。然后称取 20g 的碘化锂 (LiI) 溶于 50ml 的乙

睛中,并视情况设当加热促进溶解,随后将该溶液趁热迅速加入 TCNQ 的乙腈溶液中,在溶液近沸腾的情况下持续搅拌 4h 左右。之后趁热用滤纸抽滤,得到深红色的针状固体,用高纯乙腈洗涤 3~4 次,直至滤液呈亮绿色为止。随后再用大量的乙醚或者石油醚洗涤固体,并进行真空室温干燥,避光保存待用,所得到的离子乙腈溶液的吸收光谱示于图 1,其中 680nm,744nm,843nm 处的吸收峰为 TCNQ 负一价阴离子(样品 1#)特征吸收峰。

[0052] 反应式为: $2\text{TCNQ} + 3\text{LiI} \rightarrow 2\text{Li}^+\text{TCNQ}^- + \text{LiI}_3$

[0053]



结构式 1

[0054] 微纳结构的可控制备:

[0055] a. 制备二维六角片状 TCNQ 结构的条件和步骤:

[0056] 首先,称取适量的采用上述方法制备的 TCNQ 阴离子自由基盐 LiTCNQ 配成约 1mM 的乙腈溶液,移取 5ml 加入到含有 1mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (氧化剂),0.2mM F127 (表面活性剂) 的水溶液 30ml 中,搅拌 30s~1min,并避光静置 2h,滤出沉淀,并用二次水洗涤,离心去除滤液保存。所得样品 2# 呈现二维六角片状结构,大小约为 $2\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$,厚度大约为 1 微米左右,同时展示了良好的单晶结构,并且很好地指标化为单斜晶系。相应的扫描电子显微镜照片以及 X 射线衍射照片示于图 2 和图 3。其中相应的氧化反应如下:

[0057] $\text{TCNQ}^- + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{TCNQ}_{(s)} \downarrow$

[0058] b. 制备二维 TCNQ 菱形片的条件和步骤:

[0059] 配制 2mM 浓度的 LiTCNQ 前躯体溶液,移取 100ul 加入到 2ml 含有 10mM FeCl_3 的水中,搅拌或者超声振荡 30s~1min,并避光静置 2h,滤出沉淀,并用二次水洗涤,离心去除滤液保存。反应将会得到 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 大小的菱形片(样品 3#),厚度接近 $1\mu\text{m}$ 。相应的扫描照片示于图 4 中。发生的氧化反应如下:

[0060] $\text{TCNQ}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{TCNQ}_{(s)} \downarrow$

[0061] c. 制备较大尺寸(和 a 中的比较)的二维六角 TCNQ 片子的条件和步骤:

[0062] 配制 2mM 浓度的 LiTCNQ 前躯体溶液,移取 100ul 加入到 2ml 含有 0.2mM F127 以及 10mM 的 FeCl_3 的水溶液中,搅拌或者超声振荡 30s,并避光静置 2h,滤出沉淀,并用二次水洗涤,离心去除滤液保存。将会得到大小为 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的二维六角片子(样品 4#),相应的扫描照片示于图 5 中。其中的反应式同 b。

[0063] d. 制备厚度较薄(和 b 中的比较)的二维 TCNQ 菱形片的条件和步骤:

[0064] 相应地,若将 2mM 浓度的 LiTCNQ 前躯体溶液,移取 100ul 加入到 2ml 含有 0.2mM 两亲性表面活性剂 F127 以及 10mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的水溶液中,并维持反应时候的温度为 80°C ,同时搅拌或者超声振荡 30s,然后自然降温到室温,滤出沉淀,并用二次水洗涤,离心去除滤液保存。将会得到大小为 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的二维菱形片子(样品 5#),厚度较薄(约为 300nm),相应的扫描电镜照片示于图 6 中。相应的反应式同 a。图 7 中电子衍射证明得到的二维菱

形微米片是单晶结构,有望在有机光电器件中得到较好的应用。

[0065] 由此可见,利用 TCNQ 阴离子作为前驱体,通过改变后续氧化反应中的氧化剂的种类,溶液体积,是否添加合适的表面活性剂以及反应温度,可以有效地调控得到微纳结构的形貌和尺寸。

[0066] 实施例 2、利用 TCNQ 阴离子自由基进行原位反应制备图案化的纳米结构:

[0067] 首先,称取适量的 LiTCNQ 配成约 1mM 的乙腈溶液,将预先经过洗涤、表面氧化处理好的图案化的 Cu 电极浸于其中,密闭避光静止存放一定时间(30min ~ 4h,时间的长短将决定反应程度的大小,见下文详细表述),然后取出,用乙腈轻轻反复洗涤,真空干燥,得到原位生长的图案化的 CuTCNQ 阵列化的器件(样品 6#)。相应的扫描电镜图片显示于图 8(反应 30min),图 9(反应 1 小时)和图 10(反应 4 小时),图 11(图 10 中沟道的放大照片)中。图 12 为大面积的阵列化的电极基底的图片。图 13 则为所得阵列化器件的激光共聚焦显微拉曼的图谱,2200cm⁻¹,2132cm⁻¹,1603cm⁻¹,1312cm⁻¹,1186cm⁻¹ 均为 CuTCNQ 的特征拉曼散射峰。

[0068] 由图可见,采用本发明的制备方法得到的有机结构分布规整,形貌可调,并且可以选择性地在处理过的金属电极上原位生长,方便地进行大规模制备图案化器件。

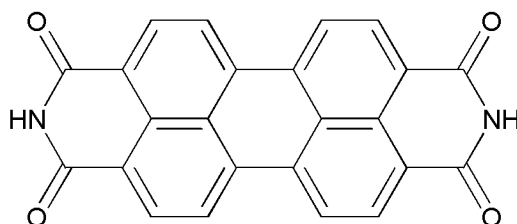
[0069] 实施例 3、制备的茚酰亚胺的阴离子自由基及其纳米结构可控制备

[0070] 阴离子自由基的制备:

[0071] 取 3.9mg 的茚酰亚胺固体(结构如结构式 2 所示)和 174mg 硫代连二亚硫酸钠(还原剂的量可根据需要改变),400mg 氢氧化钠片状固体置于 50ml 反应三口瓶中,密封并接上双排管,抽真空,用高纯氮洗涤 2 ~ 3 次,再用氮气充满三口瓶。将经过氮气鼓泡除氧的四氢呋喃或者乙腈溶液移取 20ml 加入到该体系中,在氮气保护下搅拌 20min,之后加入 5ml 预先经过氮气除氧的二次水,继续进行搅拌。随着反应的进行,溶液的颜色由之前深红色的浑浊液变成了洋红色的澄清溶液,显示了二价阴离子的生成。将溶液静止 20min,有机相和水相将会逐渐分层,取上层清液则可得到相应的阴离子钠盐溶液(样品 7#)。相应的负二价阴离子自由基的吸收光谱图示于图 14 中。相应的化学反应式如下:



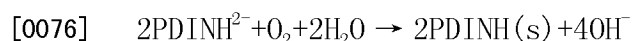
[0073]



结构式2

[0074] 制备宽度可控的纳米线的条件和步骤:

[0075] 移取上述阴离子自由基溶液 0.5ml,分别加入到饱和氧气的甲醇 1ml,3ml 和 5ml 中,超声或者振荡搅拌 30s ~ 1min,静止避光放置 4h 左右,取出沉淀离心,洗涤。相应的化学反应式如下:



[0077] 根据反应的甲醇的用量从 1ml 增加到 5ml,我们将会大量得到尺寸分别为

220nm, 120nm, 80nm 的纳米线 (样品 8#), 如图 15 中的扫描电镜照片所示。若将反应的溶剂从甲醇 5ml 再换成 3ml 四氢呋喃, 我们将会得到尺寸更小的纳米线, 宽度约为 35nm 左右, 厚度也将变小至 8nm 左右。选取电子衍射也证明得到纳米线是单晶结构, 如图 16 所示。

[0078] 由此可见, 利用萘酰亚胺二价阴离子自由基作为前躯体, 我们可以简单地通过调节后续反应是溶剂的体积来调控所得到有机纳米的结构尺寸。因此, 这种制备方法有望拓展萘酰亚胺这种性能优良但是溶解度低加工性能差的分子在有机光电器件中的大规模应用。

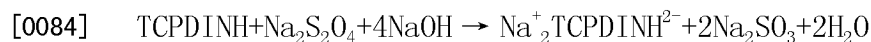
[0079] 实施例 4、制备四氯萘酰亚胺的阴离子自由基以及微纳结构的可控制备

[0080] 取 10.0mg 的四氯萘酰亚胺固体 (TCPDINH, 结构如结构式 3 所示) 和 100mg 硫代连二亚硫酸钠, 400mg 氢氧化钠片状固体置于 50ml 反应三口瓶中, 密封并接上双排管, 抽真空, 用高纯氮洗涤 2~3 次, 再用氮气充满三口瓶。将经过氮气鼓泡除氧的四氢呋喃或者乙腈溶液移取 20ml 加入到该体系中, 在氮气保护下搅拌 20min, 之后加入 5ml 预先经过氮气除氧的二次水, 继续进行搅拌。随着反应的进行, 溶液的颜色由之前红灰色的浑浊液变成了洋红色的澄清溶液, 显示了二价阴离子自由基的生成 (样品 9#)。图 17 展示了四氯萘酰亚胺单体 (线 1)、负一价阴离子自由基 (线 3) 以及负二价阴离子自由基 (线 2) 在乙腈中的紫外吸收光谱, 显示了我们可以通过控制还原剂的用量有效地得到四氯萘酰亚胺不同价态的负离子自由基, 并且可以在空气中稳定存在较长时间, 便于后续的实验操作。将溶液静止 20min, 有机相和水相将会逐渐分层, 取上层清液则可得到相应的阴离子钠盐溶液。相应的反应式如下:

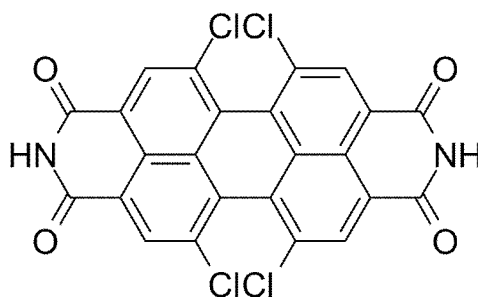
[0081] 制备一价负离子自由基:



[0083] 制备二价负离子自由基:



[0085]



结构式 3

[0086] a. 二维微纳结构的制备条件和步骤:

[0087] 取上述二价负离子自由基溶液 0.5ml 快速注入到 5ml 左右饱和氧气的甲醇溶液中, 并同时加以搅拌或者超声 30s~1min, 避光静置约 4h 左右, 离心过滤取出沉淀, 并重新分散在甲醇溶液中, 在日光灯的照明下将会看到闪亮的晶体 (样品 10#)。进行扫描电镜的表征如图 18, 为 5 μm 边长的菱形片, 厚度大约在 300nm 左右。图 19 中的透射电镜的选区电子衍射表征也证明得到的二维片子是单晶结构。发生的氧化反应为:

[0088] $2\text{TCPDINH}^{2-} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{TCPDINH}(\text{s}) \downarrow + 4\text{OH}^-$

[0089] b. 一维微纳结构制备的条件和步骤：

[0090] 取上述二价负离子自由基溶液 0.5ml 快速注入到 0.5ml 饱和氧气的甲醇溶液中，并同时加以搅拌或者超声 30s ~ 1min，避光静置约 1h 左右，离心过滤取出沉淀，并重新分散在甲醇溶液中，制样观察，我们将会发现一维的微纳线结构（样品 11#）。如图 20 所示。其中发生的化学反应同 a。

[0091] 由此可见，我们利用阴离子自由基作为液相反应法制备微纳结构的前躯体，一方面解决了溶解性差难以加工的难题，另一方面，可以有效地通过反应动力学来调控所得到的微纳结构的形貌和尺寸。而且所得到的单晶结构也易于加工，因此有望在单晶场效应晶体管、有机光导器件以及光伏器件上得到广泛的应用。

[0092] 实施例 5、利用四氯苊酰亚胺的阴离子自由基进行原位反应制备图案化的器件

[0093] 四氯苊酰亚胺阴离子的制备参照实施例 5 中的步骤，之后移取一价阴离子自由基的乙腈溶液 5ml ~ 10ml，将预先经过洗涤、表面氧化处理好的图案化的 Cu 电极浸于其中，密闭避光放置约 4h，取出，用乙腈、乙醇溶液分别轻轻冲洗，用氮气轻轻吹干基底。得到图案化的原位生长的器件结构（样品 12#）。进行扫描电镜表征如图 21 所示。由此可见，利用负离子自由基作为前躯体进行原位反应来实现图案化器件的制备，方法简单易行，成本低，能够较快地实现大规模的器件制备。

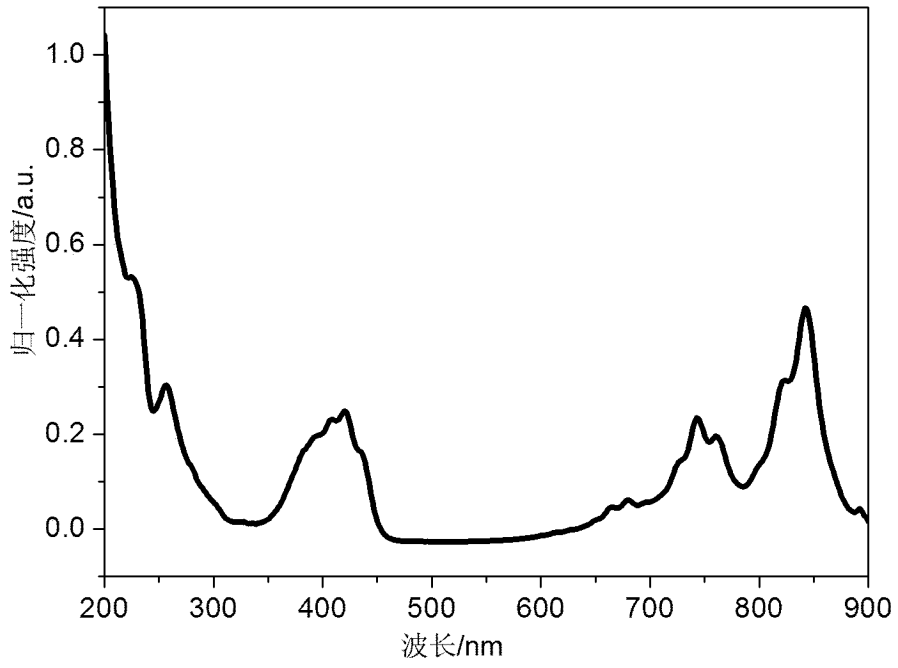


图 1

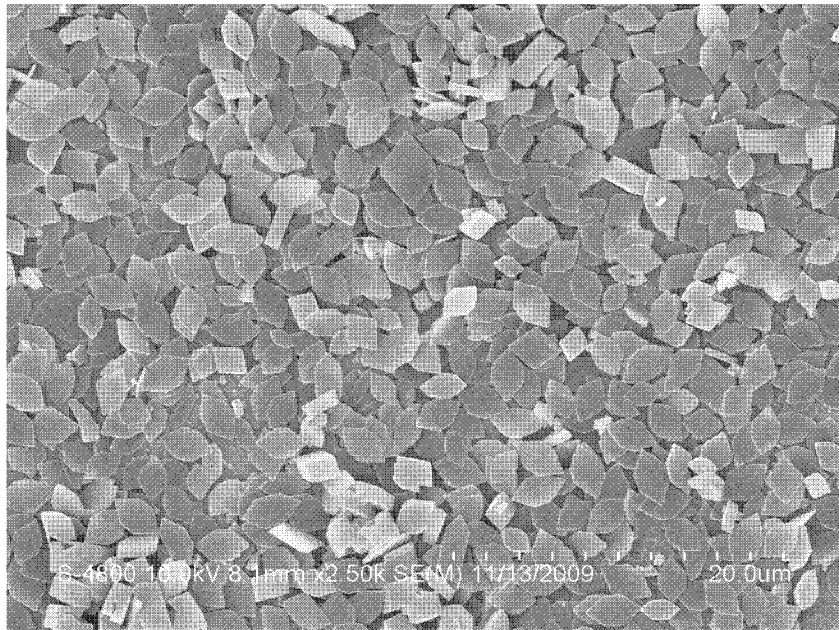


图 2

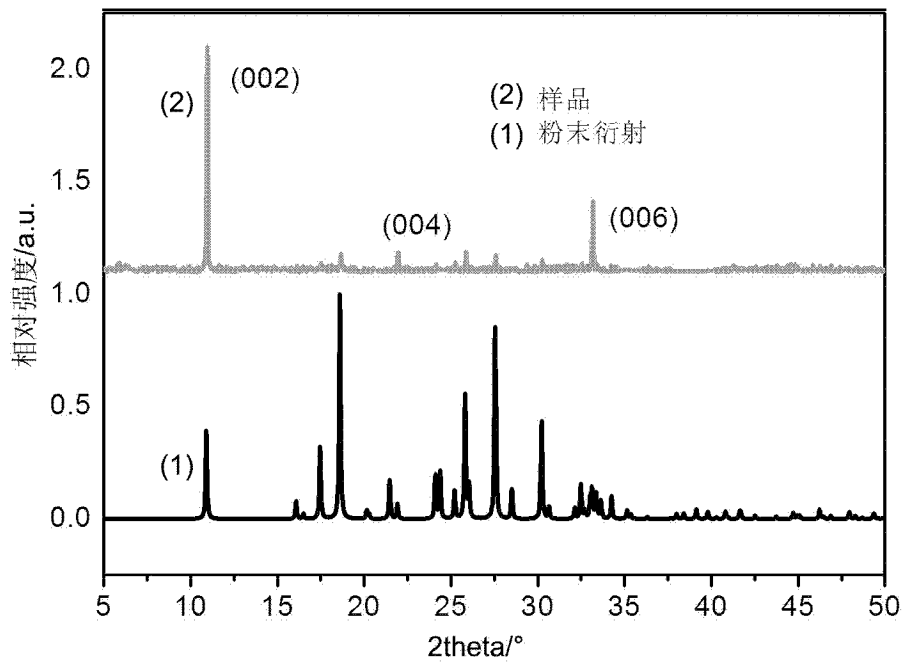


图 3

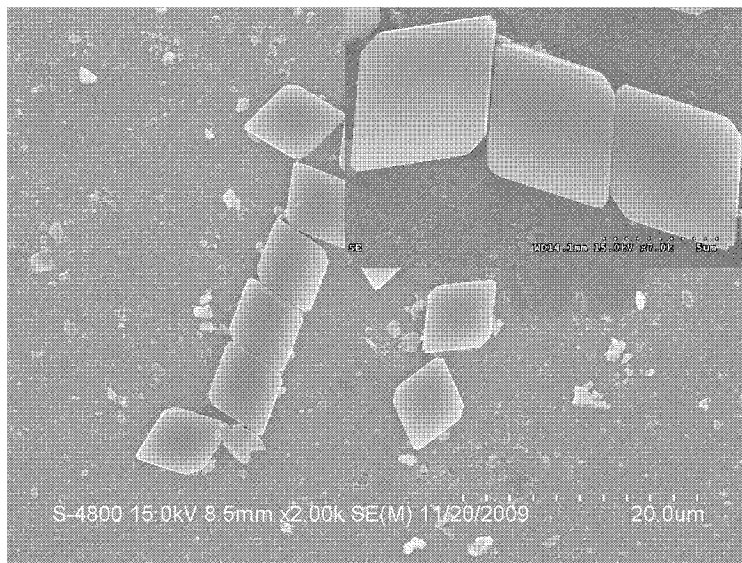


图 4

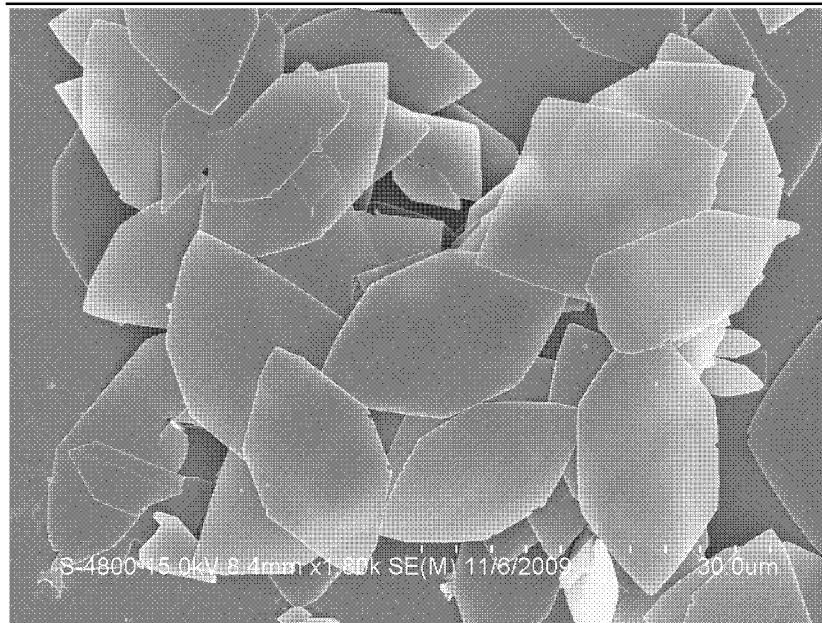


图 5

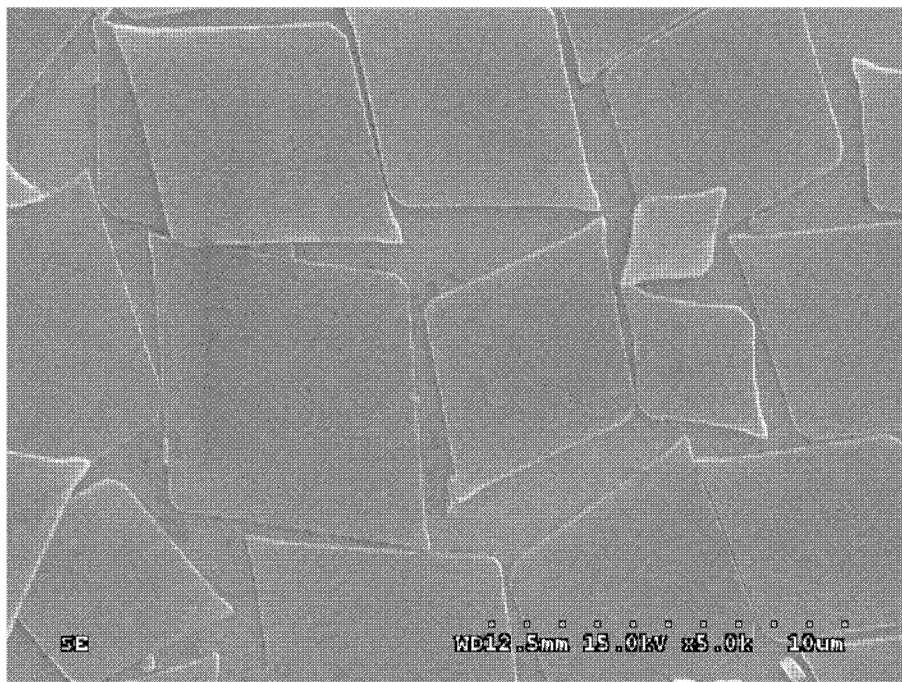


图 6

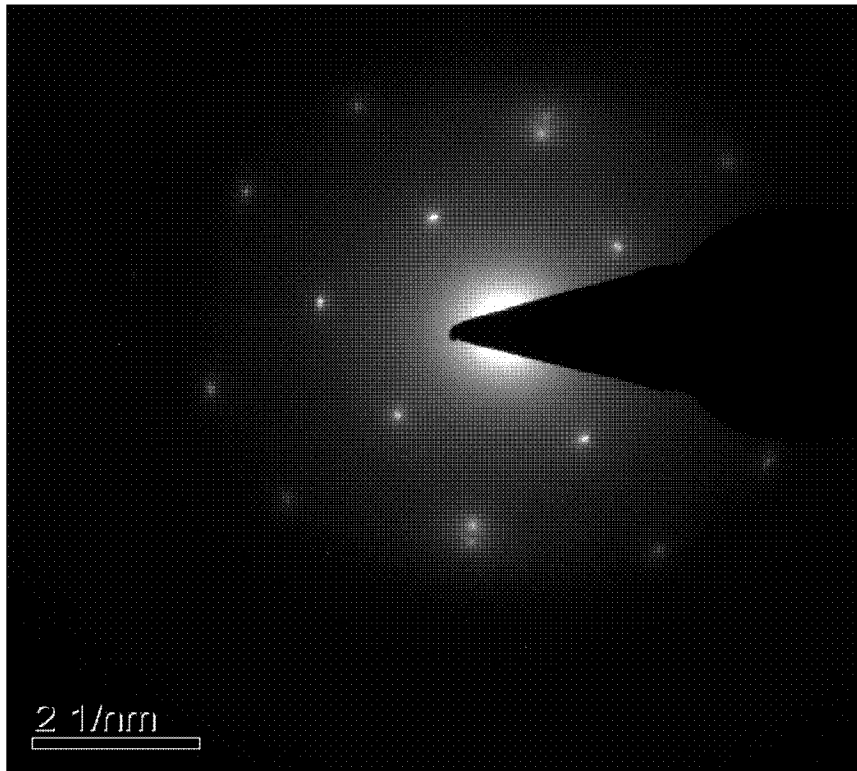


图 7

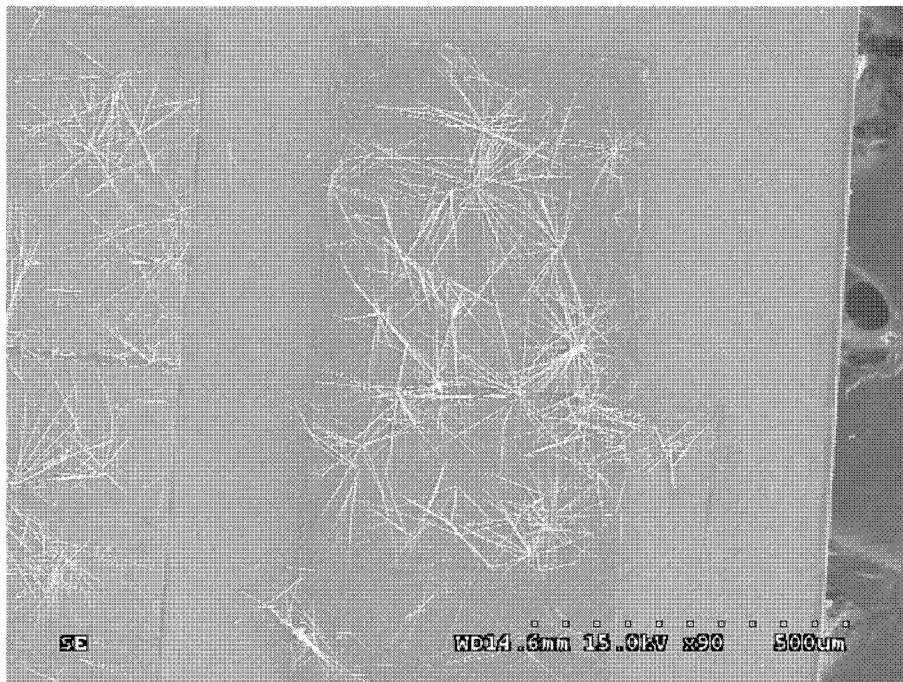


图 8

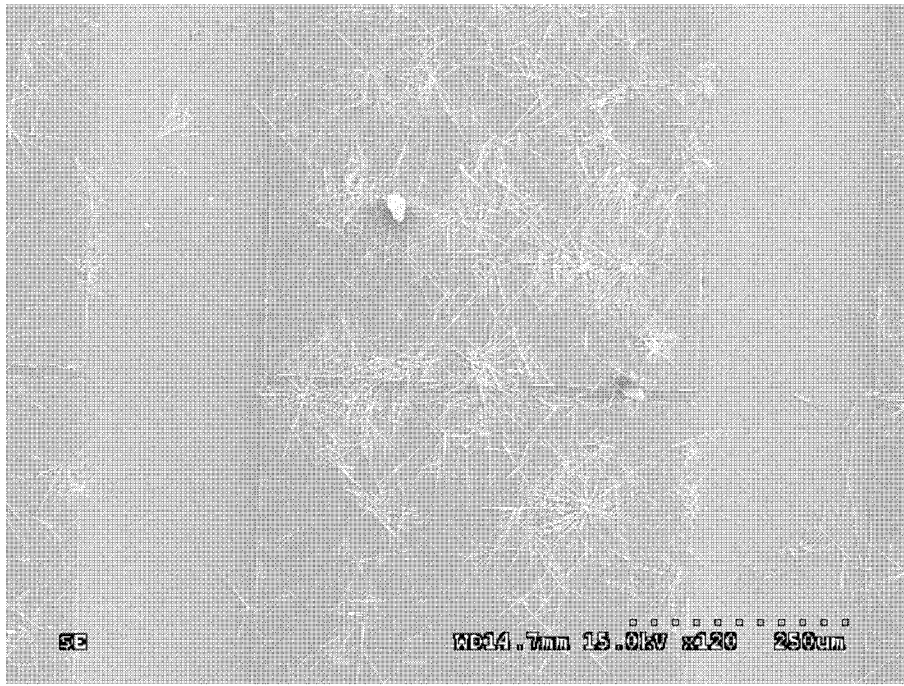


图 9

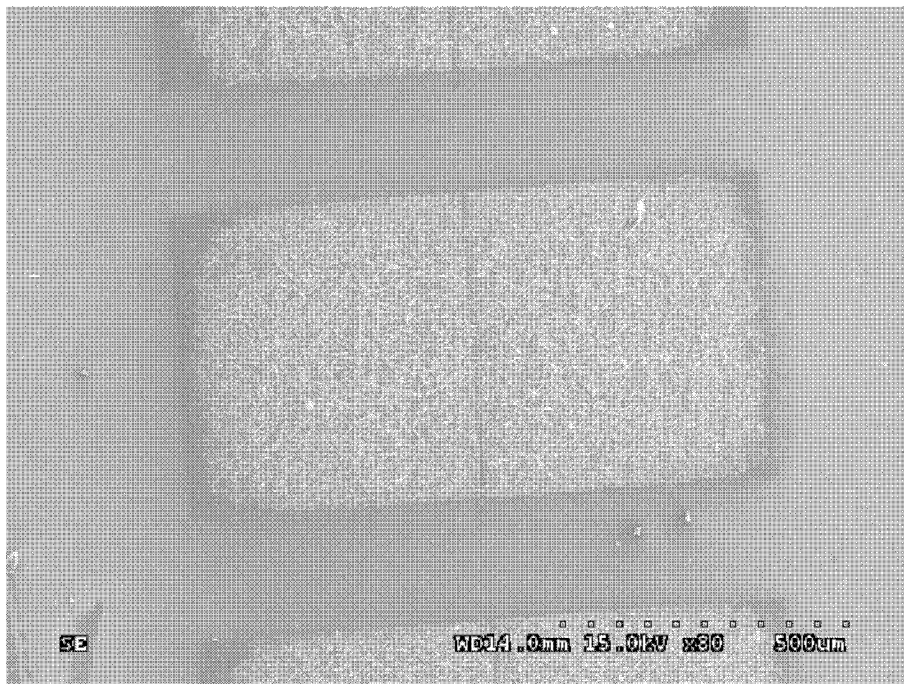


图 10

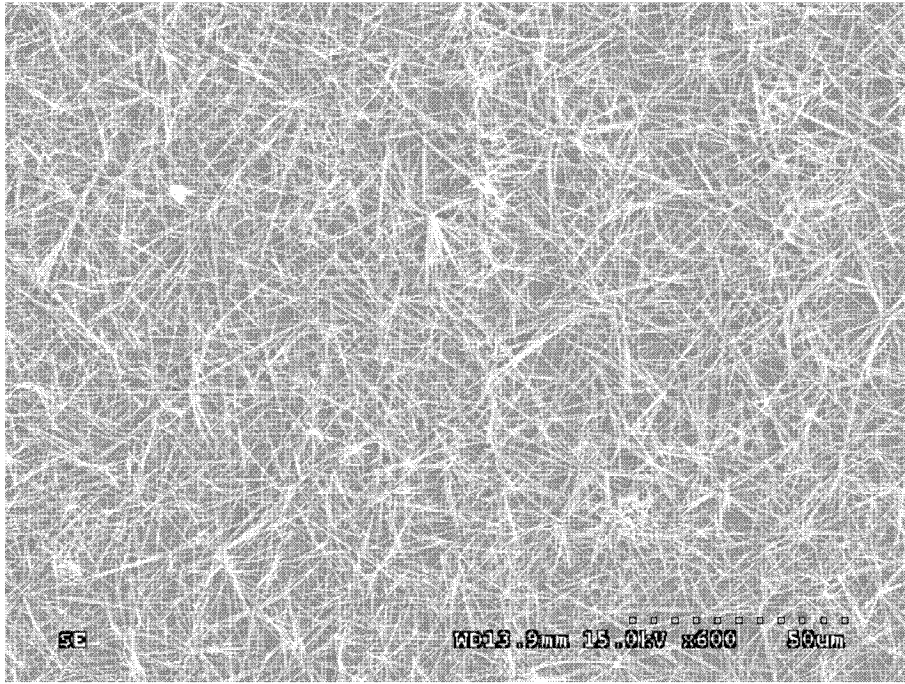


图 11

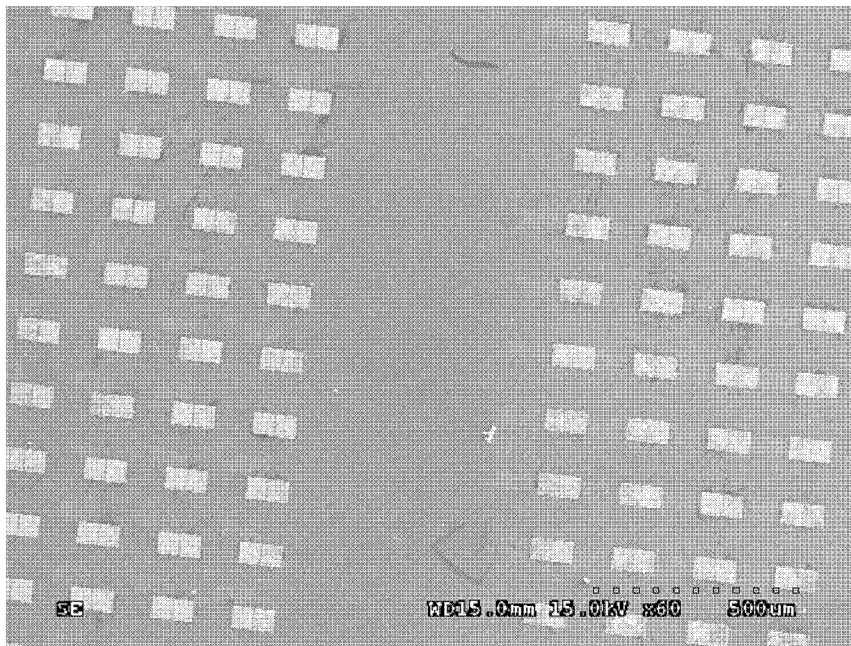


图 12

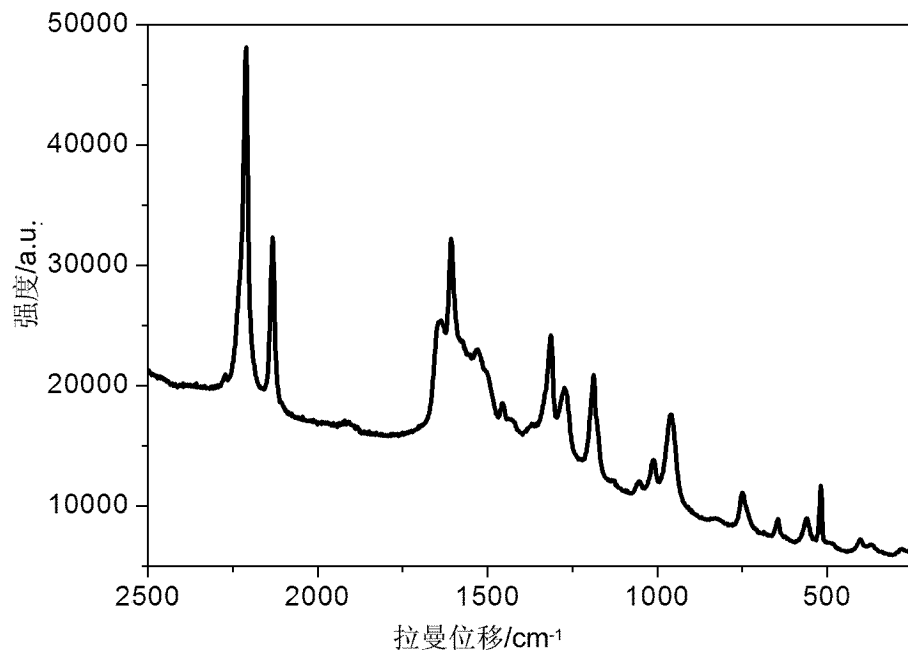


图 13

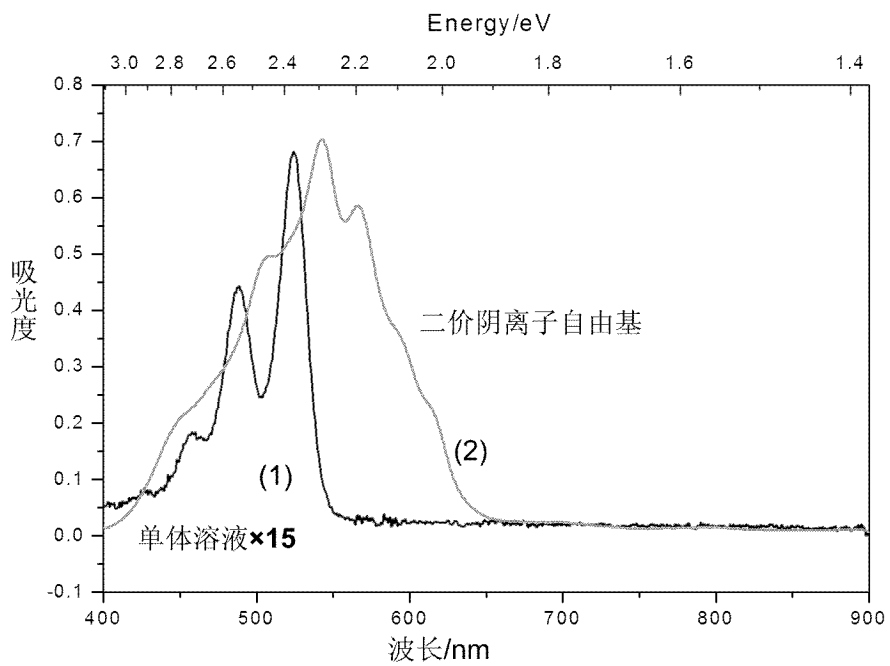


图 14

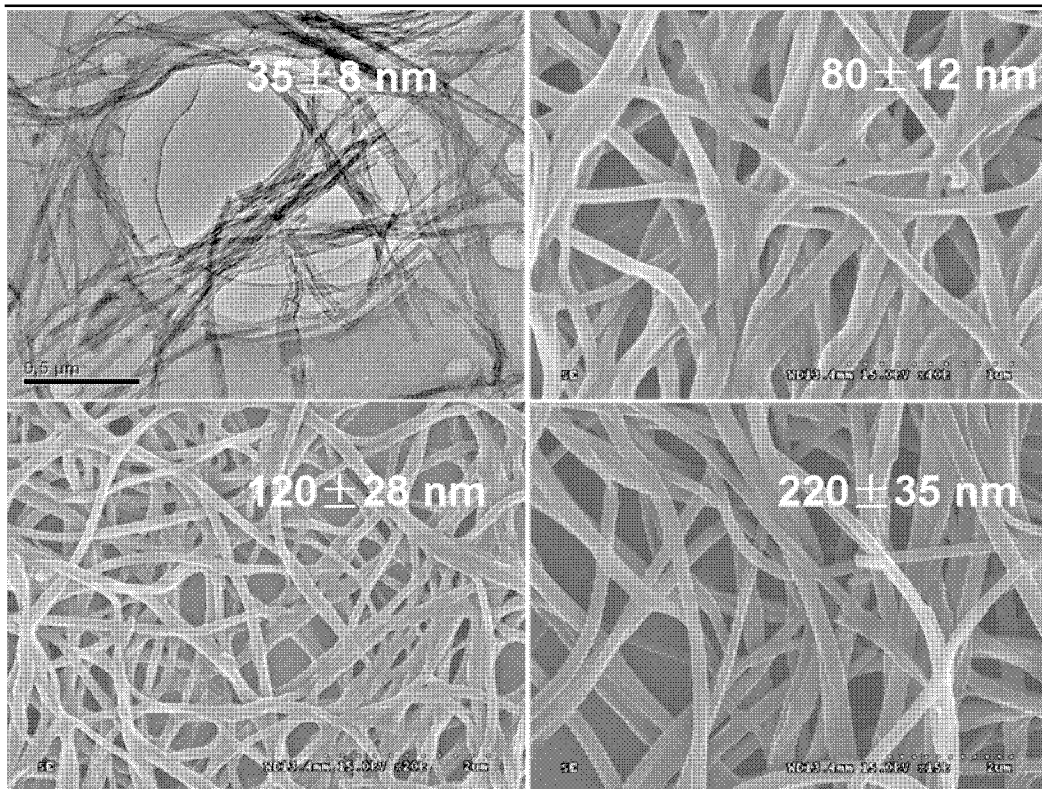


图 15

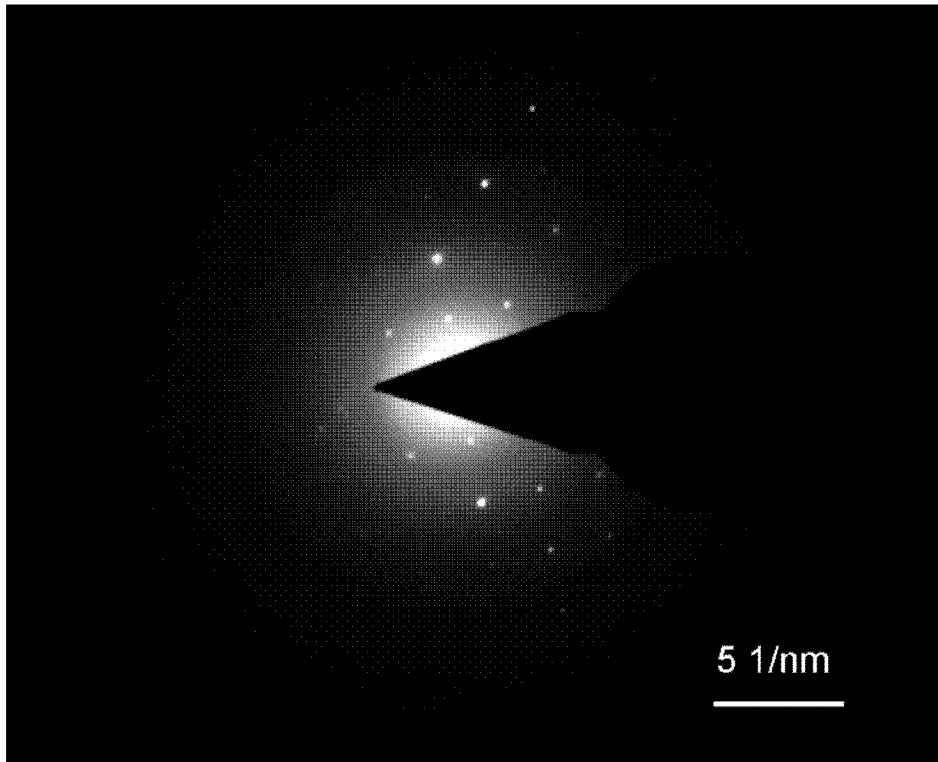


图 16

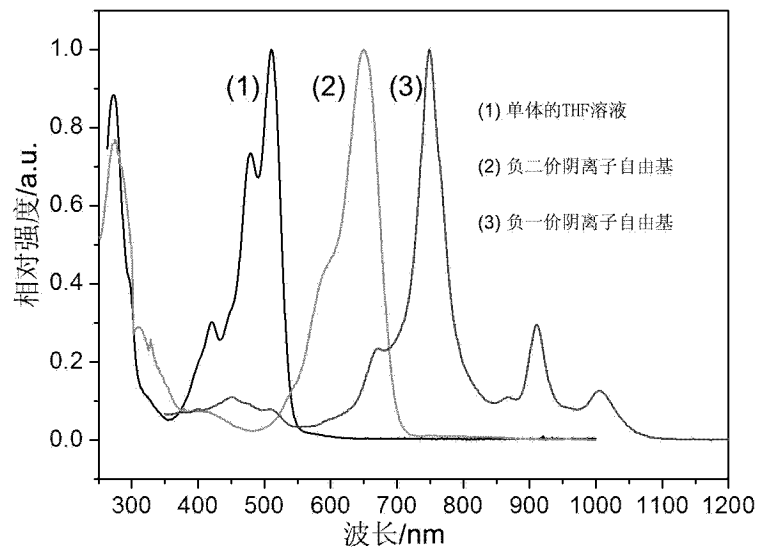


图 17



图 18

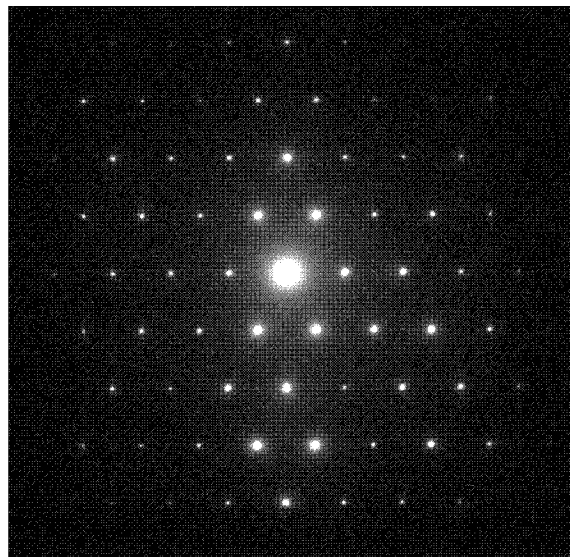


图 19

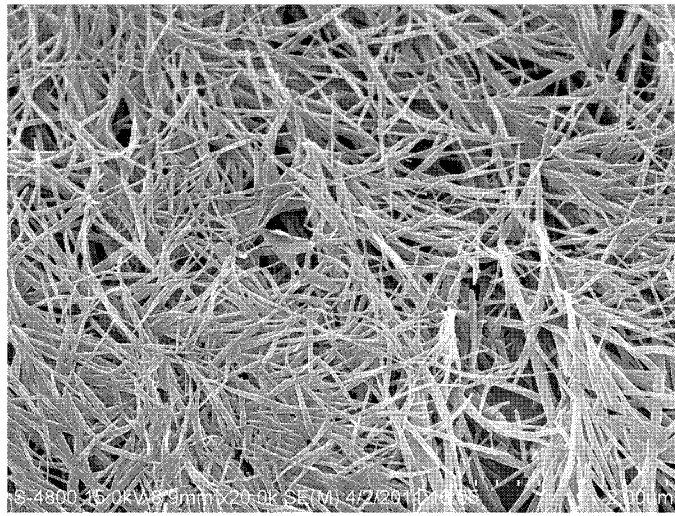


图 20



图 21