



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104380469 B
(45)授权公告日 2018.06.22

(21)申请号 201380030869.4
(22)申请日 2013.04.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104380469 A
(43)申请公布日 2015.02.25
(30)优先权数据
61/623137 2012.04.12 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/SE2013/050389 2013.04.11
(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/154490 EN 2013.10.17
(73)专利权人 索尔伏打电流公司
地址 瑞典隆德
(72)发明人 T.M.贾汀 M.哈夫曼
L.G.S.乌尔文隆德
J.E.博里斯特伦 U.纳西姆

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 周铁 彭昶

(51)Int.Cl.
H01L 29/66(2006.01)
B82Y 10/00(2006.01)
B82Y 40/00(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)
H01L 29/06(2006.01)
H01L 29/16(2006.01)
H01L 29/20(2006.01)
H01L 29/22(2006.01)

(56)对比文件
US 7105052 B1, 2006.09.12,
US 7105052 B1, 2006.09.12,
CN 1925879 A, 2007.03.07,
US 2008202579 A1, 2008.08.28,
US 2008202579 A1, 2008.08.28,
US 7880318 B1, 2011.02.01,
CN 102123698 A, 2011.07.13,

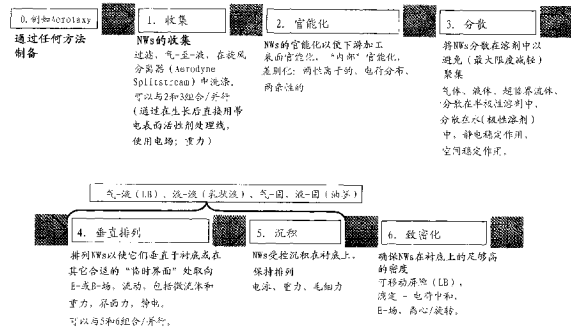
审查员 黄宝莹

权利要求书1页 说明书16页 附图23页

(54)发明名称
纳米线官能化、分散和附着方法

(57)摘要

提供了纳米线器件和制造纳米线器件的方法。该器件包括用不同官能化化合物官能化的许多纳米线。该方法包括用官能化化合物将纳米线官能化、将所述纳米线分散在极性或非极性溶剂中、在衬底上排列所述纳米线以使纳米线的纵轴大致垂直于衬底的主要表面取向并将所述纳米线固定到衬底上。



1. 一种组合物,其包含:

极性或非极性溶剂;和

悬浮在所述溶剂中并且浮在所述溶剂表面上的杆状半导体纳米线,悬浮在所述溶剂中的所述杆状半导体纳米线各自包含第一部分和第二部分,其中各杆状半导体纳米线的第一部分包含第一官能化化合物且各杆状半导体纳米线的第二部分包含第二官能化化合物,其中第二官能化化合物不同于第一官能化化合物;

其中所述杆状半导体纳米线的第一部分包含金属纳米线生长催化剂粒子,以及其中所述杆状半导体纳米线的第二部分包含GaAs、InP、InAs、GaAs_xP_{1-x}、In_xGa_{1-x}P、InGaAsP、GaN、InN、Ga_xIn_{1-x}N、GaP、InSb、GaSb、In_xAl_{1-x}Sb、Ga_xAl_{1-x}Sb、AlN、BN、Si或SiC中的一种或多种;和

其中所述杆状半导体纳米线的第二部分沉浸在所述极性或非极性溶剂中并且所述第一部分位于所述极性或非极性溶剂之外。

2. 权利要求1的组合物,其中所述溶剂是极性的。

3. 权利要求1的组合物,其中第一和第二官能化化合物之一包含带电化合物,且第一和第二官能化化合物的另一者包含不带电化合物。

4. 权利要求3的组合物,其中:

所述带电化合物包含选自硫醇、羧酸、磷酸、二硫化物、硅烷、磺酸根和膦的锚部分和选自磺酸根、膦酸根、羧酸根、胺和聚醚的官能团;且

所述不带电化合物包含选自硫醇、羧酸、磷酸、二硫化物、硅烷、磺酸根和膦的锚部分和选自烷、烯、炔和氟化化合物的官能团。

5. 权利要求4的组合物,其中:

所述带电化合物选自巯基丙烷磺酸钠、巯基乙烷磺酸钠、巯基烷丁二酸盐(2-巯基丁二酸盐)、12-巯基十二烷酸、(11-巯基十一烷基)-N,N,N-三甲基溴化铵、(12-膦酰基十二烷基)膦酸、硫辛酸、双(四氟硼酸)(2-铵乙基)二叔丁基膦和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和12-巯基十二烷酸NHS酯;且

所述不带电化合物选自戊烷硫醇、全氟癸烷硫醇、十二烷基三氯硅烷、硬脂酸、癸基膦酸、5-(1,2-二硫戊环-3-基)-N-十二烷基戊酰胺、十二烷基硫酸钠、三苯膦和十八烷基硫醇。

6. 权利要求1的组合物,其中第一和第二官能化化合物包含带相反电荷的化合物。

7. 权利要求1的组合物,其中第一和第二官能化化合物之一包含氟化化合物,且第一和第二官能化化合物的另一者包含非氟化化合物。

8. 权利要求1的组合物,其中所述极性或非极性溶剂使所述纳米线排列。

9. 权利要求1的组合物,其中所述纳米线是排列的。

纳米线官能化、分散和附着方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米线器件的形成,特别是纳米线的官能化、分散、取向和附着以制造纳米线器件。

背景技术

[0002] 传统上,通过在器件衬底上生长纳米线制造纳米线电子器件。但是,通过这种方法制造器件的生产成本高且可扩展性低。或者,通过液相合成,如胶体化学或气相合成单独制造纳米线,随后沉积在衬底上。但是,传统的纳米线预制和沉积法昂贵并受困于低劣质量。

[0003] 纳米线可以为各种用途以许多方式成层布置在表面上。例如,可以布置纳米线以制造透明导电薄膜。在一种情况中,以极低的纳米线浓度无规并平行于薄膜表面布置银纳米线而形成导电层(参见Bergin等人, *Nanoscale*, 2012, 4, 1996-2004)。另一用途是制造纳米结构化聚合薄膜,其已用于制造例如可用于不同的分离和提纯步骤的膜(参见欧洲公开申请EP 2436 722 A1)。在此使用纳米粒子作为模板以在膜中制孔并可以在该膜交联后除去。还已尝试通过控制溶剂蒸发速率而垂直于支承表面排列纳米线(参见Baker, *Nano Lett.*, Jan. 2010; 10(1): 195-201)。但是,这产生脆弱的纳米线组装件。此外,该干燥方法难以在工业规模下使用,因为干燥前沿(“咖啡环效应”)倾向于侧向传送材料,以致难以获得均匀单层。

[0004] 发明概述

[0005] 一个实施方案涉及制造包含许多纳米线的纳米线器件的方法,所述纳米线具有第一部分和第二部分。该方法包括用第一官能化化合物将纳米线的第一部分官能化、将所述许多纳米线分散在极性或非极性溶剂中、在衬底上排列所述许多纳米线以使纳米线的纵轴基本垂直于衬底的主要表面取向并将所述许多纳米线固定到衬底上。任选地,可以用不同于第一官能化化合物的第二官能化化合物将纳米线的第二部分官能化。

[0006] 附图简述

[0007] 图1A是图解纳米线官能化、分散和附着方法的实施方案的流程图。

[0008] 图1B、1C、1D、1E、1F和1G是在液体表面上的单轴单向排列纳米线、用于从该表面上除去纳米线的LB技术、用于从该表面上除去纳米线的LS技术、用于从该表面上除去纳米线的另一技术、在不溶于该液体的聚合物粘合剂基质材料中的纳米线和在可溶于该液体的聚合物粘合剂基质材料中的纳米线的各自的示意性侧视图。

[0009] 图1H至1I是纳米线、官能化和液体亚相材料的组合的非限制性实例的示意图。

[0010] 图2是图解根据一个实施方案的纳米线差别化官能化法的流程图。

[0011] 图3是比较在本发明的几个实施方案中聚集率 vs 线数的曲线图。

[0012] 图4是比较几个实施方案的聚集率和线密度的曲线图。

[0013] 图5A是图解一个实施方案的无聚集沉积的扫描电子显微术(SEM)显微照片。

[0014] 图5B是图解图5A的实施方案的无聚集沉积的光学显微照片。

[0015] 图5C是图解图5B的实施方案的无聚集沉积的更高放大率光学显微照片。

- [0016] 图6A是图解没有表面处理或具有不良表面处理的纳米线的团聚的光学显微照片。
- [0017] 图6B是图解图6A中的实施方案的没有表面处理或具有不良表面处理的纳米线的团聚的SEM显微照片。
- [0018] 图6C是图解没有表面处理或具有不良表面处理的纳米线的严重团聚的光学显微照片。
- [0019] 图7A和图7B是图解一个实施方案中表现出的纳米线的“链接”的SEM显微照片。
- [0020] 图7C和图7D是图解另一实施方案中表现出的纳米线的无团聚的SEM显微照片。
- [0021] 图8是图解表面处理纳米线的方法的一个实施方案的流程图。
- [0022] 图9A-9C显示根据一个实施方案将纳米线附着到衬底上的方法的步骤的示意图。
- [0023] 图10A和10B分别是在储存至少3天后在摇振前和后在有机溶剂中的纳米线的照片。纳米线浓度为大约 $1 * 10^9$ NW/ml或0.1 mg/ml。
- [0024] 图11是捕获在Si衬底上的单向排列纳米线的SEM图像。
- [0025] 发明详述
- [0026] 实施方案包括制造纳米线器件的方法和通过该方法制成的纳米线器件。纳米线是直径(或在六边形纳米线的情况下为宽度)小于1微米,如10-500纳米的结构。长度可能大于1微米。长/径(宽)比可以为10:1或更大,如5:1或更大。一个实施方案包括以松散纳米线开始并以成品纳米线器件和通过该方法制成的器件告终的集成方法。另一些实施方案涉及进行该集成方法内的步骤的方法和通过这些方法制成的中间产品。实施方案能在固体衬底上基于纳米线的收集、官能化、分散、排列、沉积、致密化和附着制造半导体器件。
- [0027] 除半导体纳米线外,纳米线的实施方案还包括其它细长体(例如由金属制成的杆、角或线状的纳米元件、绝缘体、碳纳米管和细长生物/有机结构)。通过该方法制成的器件包括,但不限于,太阳能电池、发光二极管(LED)、纹理化电极(textured electrode)和传感器。可制成的其它器件包括存储器件和lab-on-chip器件。
- [0028] 实施方案包括半导体纳米线器件和制造该器件的方法。纳米线可以由第III-V、II-VI和IV族半导体材料,如GaAs、InP、InAs、GaAs_xP_{1-x}、In_xGa_{1-x}P、InGaAsP、GaN、InN、Ga_xIn_{1-x}N、GaP、InSb、GaSb、In_xAl_{1-x}Sb、Ga_xAl_{1-x}Sb、AlN、BN、Si和SiC制成。
- [0029] 在图1A的流程图中图解了第一实施方案。如图1A中描绘的流程图中的步骤0所示,纳米线的制造不是下文公开的实施方案中的步骤。也就是说,提供通过任何合适的方法预制的纳米线并可以松散或附着在衬底上提供。例如,纳米线可以在衬底上外延生长并仍附着在衬底上供应,通过液相合成,如胶体化学制造,或通过气相合成,如激光辅助催化生长或通过如转让给Qunano AB并全文经此引用并入本文的PCT公开申请WO 11/142,717('717公开)中所述的Aerotaxy™方法制造。
- [0030] 在这一实施方案的步骤1中,收集纳米线。在这一步骤中,如果纳米线在衬底上供应,将其从载体衬底上分离。或者,如果供应松散纳米线,该松散纳米线可以在旋风分离器中洗涤、过滤和/或如果该纳米线在液体载体中供应,施以其它气/液分离。
- [0031] 在步骤2中,如下文参照图2更详细描述,将纳米线官能化。例如,在第一液体介质中将纳米线的第一部分官能化。任选地,在将纳米线的第一部分官能化后蚀刻掉纳米线的第二部分上的牺牲或保护层。然后在第二液体介质中将纳米线的第二部分官能化。
- [0032] 在步骤3中,将官能化纳米线分散在溶剂中。优选将纳米线分散在第三液体介质

(例如不同于第一和第二液体介质的分散剂)中,其减轻或最大限度减轻官能化纳米线在该介质中的聚集(例如团聚)。第三液体介质可包含如下表I中所述的一种或多种溶剂。

[0033] 在步骤4中,对该纳米线悬浮体施以外加力,其使纳米线取向以使纳米线的纵轴垂直于表面,如衬底主要表面。这种表面可以是固体或液体表面,其主要用途是充当致密化或排列的专用表面,除非在液体介质中进行致密化,例如通过蒸发和/或离心。固体表面可包括固体衬底主要表面本身。

[0034] 液体表面可包括在其中官能化和/或分散纳米线的液体介质的表面。或者并更优选地,液体表面包含不同于第一、第二或第三液体介质的第四液体介质的表面。在这一实施方案中,纳米线在官能化后(和如果存在分散,在分散后)并在转移到固体衬底的主要表面上之前在第四液体介质的表面上排列。在这种情况下,将在第一、第二或第三液体中的纳米线沉积在第四液体介质(例如水或下述其它液体)的表面上并从第四液体的表面移除第一、第二或第三介质(例如通过蒸发、溶解到第四液体中等)。

[0035] 如下文更详细论述,官能化纳米线包括至少一种官能化化合物。在一个非限制性实施方案中,这种化合物带电。可以通过如全文经此引用并入本文的PCT公开申请W0 11/078780中所述施加电场或磁场(其用该场使纳米线排列)使带电的官能化纳米线排列。但是,也可以使用非带电(即不带电)的化合物。其它排列力包括,但不限于,微流体流、重力、界面力和静电。

[0036] 接着,在步骤5中,使纳米线在保持排列的同时沉积在衬底上。可以用电泳、重力和/或毛细力进行沉积。其也可以通过使用可固化聚合物(或单体)将纳米线嵌入原位来进行。在一个实施方案中,步骤4和5可以组合或可以颠倒次序以使步骤4的排列在步骤5的沉积之后。

[0037] 另外,纳米线溶液可包括气-液、液-液(乳状液)、气-固或液-固(油墨)体系。如果纳米线在液体表面上排列,可以使用任何合适的液-固转移技术将纳米线沉积在固体衬底的主要表面上。转移技术包括单层转移技术,如Langmuir-Blodgett(LB)技术——其中穿过纳米线单层将衬底插入液体中,然后在被含纳米线的单层薄膜或油墨覆盖的状态下取出,或Langmuir-Schaefer(LS)技术——其中使固体衬底的主要表面接触液体表面上的含纳米线的单层或在其上水平移动,然后在被含纳米线的单层薄膜或油墨覆盖的状态下取出。如果该衬底涂有油墨,然后除去该油墨的溶剂(通过加热干燥、蒸发、离心等)以在衬底上留下纳米线薄膜。

[0038] 在步骤6中,任选使沉积的纳米线致密化。也就是说,使纳米线移过该表面以提高表面浓度。使表面上或液体中的纳米线致密化的技术包括可移动屏障、滴定和离心/旋转(spinning)。例如,对于液体表面上的纳米线,可以使用可移动屏障,如LB或LS型屏障以将液体表面上的排列好的纳米线推进到一起。也可以通过施加电场和通过电荷中和实现致密化。如果需要,可以在纳米线位于液体中的同时(即与步骤2、3和/或4同时,或在步骤2之前,或在步骤2和3之间,或在步骤3和4之间,或在步骤4和5之间)进行致密化步骤3。

[0039] 在步骤7中,将纳米线原位固定在衬底上。如下文更详细论述,可以通过在键合到纳米线上的第一配体与键合到衬底表面上的第二配体之间形成共价键来固定纳米线。

[0040] 或者,如果纳米线在液体表面上取向,步骤6和7可具有下列子步骤。该液体表面可包含在其中将纳米线官能化的溶剂的表面。或者,如图1B中所示,可以从用于官能化的溶剂

中取出官能化纳米线100并置于不同液体亚相200(如水)的表面202上,选择该液体亚相以使官能化纳米线排列(例如平行或垂直于该液体表面)浮在该液体表面上。例如,图1B中所示的纳米线100以单向取向垂直于液体表面202排列(例如催化剂粒子102从表面202朝“上”,而半导体杆104穿过表面202延伸到液体200中)。

[0041] 可以通过选择亚相pH、盐度和/或温度来控制该亚相的性质以实现如下文更详细描述的那样以所需取向浮起。液体亚相200可包含在室温和1大气压下具有低蒸气压的任何合适的极性或非极性溶剂,例如水、甘油、PEG或甘油酯(例如单-、二-或三甘油酯)溶剂。或者,该液体亚相可包含氟化液,如全氟化液,例如含有全氟聚醚的流体,如包含氧化聚合1,1,2,3,3,3-六氟丙烯的传热流体(例如以商品名Galden®出售的传热流体)。可作为包含悬浮在溶剂中的许多纳米线的油墨在该液体亚相的表面上提供纳米线并从该液体亚相的表面移除溶剂。通过溶解到该液体亚相中或通过蒸发中的至少一种移除该溶剂。

[0042] 例如,用MDA(巯基十二烷酸)官能化的GaAs纳米线可能以基本单向排列(例如纳米线轴基本垂直于水表面)并以基本相同的取向(例如催化剂粒子朝向或背向水表面)浮在水的表面上。本文所用的“基本垂直”是指在与衬底表面正好垂直的0-20度内,如在正好垂直的0-5度内的纳米线。如果至少80%,如95-100%的纳米线基本垂直于表面、与该组中的其它纳米线对齐和/或与该组中的其它纳米线以相同方向取向,则许多纳米线基本垂直、排列和/或取向。MDA保护纳米线免受水蚀刻。如果需要,该纳米线的催化剂粒子可以用另一官能化化合物(例如ODT、PFDT、PeT等)官能化。

[0043] 纳米线可以利用朗缪尔槽或可移动LB或LS屏障在液体表面上致密化,接着利用上述LB或LS方法将纳米线从液体表面转移至固体衬底表面。例如,如图1C中所示,在LS方法中,衬底204以基本垂直于液体亚相200的表面202的箭头方向移动以在衬底204的表面206上形成单向排列和取向(例如催化剂粒子背向衬底表面206)的纳米线的一个或多个单层150。纳米线在LB方法中可以在由垂直衬底与液体(例如水)/空气界面产生的三相线处单向取向。

[0044] 或者,如图1D中所示,可以使用LS方法通过具有已用粘性物质(例如灰浆,如可获自Beiersdorf AG的Hanaplast®喷涂灰浆,其据信含有丙烯酸共聚物、聚氨酯聚合物、乙醇、水和二甲醚)处理过的表面206的水平衬底204从液体(例如水)表面移除纳米线,同时纳米线在附着到粘性(例如粘合剂)物质上时保持它们的单向排列。

[0045] 在图1E中所示的另一实施方案中,衬底204可以以与图1C和1D中所示不同的角度倾斜,并可以以箭头方向从下方(例如从液体亚相200的表面202下方)提起纳米线100。在图1E的这一实施方案中,纳米线可以基本垂直于衬底204的表面206排列,少数纳米线可能失准。

[0046] 或者,不使用LB或LS方法从液体表面移除纳米线,而是使用复合浮膜。如图1F和1G中所示,将聚合物粘合剂基质材料或填料(例如硬纳米粒子)、增塑剂和/或增容剂中的一种或多种与聚合物粘合剂的组合分配到纳米线中以形成基质以便可以调节纳米线与纳米线的距离(即致密化子步骤)。可以选择聚合物(或其单体前体)208以与该液体(如水)不混溶,以如图1F中所示作为复合纳米线-聚合物薄膜210浮在液体200表面202上。纳米线100可能伸出复合薄膜210的顶面或底面(例如纳米线的半导体杆部分104可能穿过薄膜210的底面伸入液体200中)。

[0047] 或者,如图1G中所示,该聚合物或单体前体212可溶,从而与纳米线100一起形成表面层210A。任选地,如果该粘合剂是可辐射固化聚合物,使用UV或其它辐射(例如X-射线、可见光辐射、红外辐射等)固化聚合物粘合剂以原位形成基质以保持纳米线排列、取向和距离。这形成浮在该液体(如水)的表面上的聚合物基质中含有单轴取向/排列的纳米线(它们可以以相同方向取向)的复合薄膜。该复合薄膜可以是刚性或挠性(即可弯曲)的。

[0048] 然后,移除含有嵌在基质中的纳米线100的复合薄膜210或210A,单向排列并置于适当的衬底(例如其它图中所示的204)上以便进一步加工。可以卷绕含有在聚合物基质中的纳米线的固化薄膜并以卷到卷构造转移到衬底上。或者,该固化薄膜可以是刚性独立薄膜,将其置于载体衬底上,然后从载体衬底转移到器件衬底上。或者,在固化前可以使用框架约束该薄膜,然后利用该框架将固化薄膜转移到器件衬底上。如果需要,可以在该复合薄膜的一面或两面上形成一个或多个机械支承层(例如聚合物层)以提供结构支撑。

[0049] 或者,在表面上沉积(例如印刷)含有纳米线、聚合物基质材料和溶剂的油墨。该聚合物基质材料可留在最终器件中或其可以是在将纳米线固定(例如捕获)在衬底表面上后除去的牺牲材料。可以通过选择性蚀刻或如果该聚合物材料是半导体光刻加工中所用的光致抗蚀剂类型的材料则通过灰化除去该聚合物材料。

[0050] 接着在步骤8中,任选在粘合的纳米线与衬底之间形成第一欧姆接点。这种接点可以是例如太阳能电池的下接点并通过器件退火形成。

[0051] 在步骤9中,将纳米线包埋/包封以便为进一步加工提供电绝缘。在这一步骤的一个方面中,用溶胶-凝胶法实现包封。一方面,沉积氢硅倍半氧烷(silsesquioxane)(HSQ)并加热以制造氧化物包埋(即固定纳米线并将纳米线彼此电隔离的线间填料/外壳隔离层)。

[0052] 在下述另一实施方案中,在一个或多个上述步骤2、3、4和/或5中由含有溶剂、纳米线和聚合物基质材料(或随后聚合的其单体前体材料)的油墨将纳米线包封在聚合物基质中。在这一实施方案中,在步骤5中将在溶剂中含有聚合物基质和纳米线的纳米线油墨转移至衬底表面,接着除去溶剂(通过加热干燥、蒸发等)以在衬底表面上留下包含嵌在聚合物基质中的排列好的纳米线的薄膜。在这一实施方案中,可以省略单独的包封步骤9。

[0053] 在步骤10中,形成上部电接点。上接点可以由导电氧化物,如氧化铟锡或导电聚合物制成。另一方面,如果衬底对于太阳能辐射是透明的,上接点由金属,如钛或钨制成。

[0054] 任选地,可以在步骤4或5之前进行衬底准备步骤。衬底准备步骤可包括清洁和或蚀刻以除去表面污垢/油脂和/或蚀刻以从衬底上除去原生表面氧化物的步骤。任选地,可以在步骤6、7和/或8后进行干燥步骤。任选地,可以在步骤7后进行包封层的回蚀。任选地,可以在步骤7、8、9或10后除去纳米线的下文更详细描述的金属催化剂粒子部分(例如金)。

[0055] 总之,图1A图解下列十个步骤(1-10),可根据所需结果省略其中一些或所有步骤。此外,步骤2和5可如下根据预期薄膜或油墨组成和结构具有下列子步骤(a、b或c):

[0056] 1. 收集

[0057] 2. 官能化

[0058] a. 为了不聚集

[0059] b. 为了排列和不聚集但非单向取向

[0060] c. 为了单向取向、排列和不聚集

[0061] 3. 分散

[0062] a. 为了不聚集

[0063] 4. 排列

[0064] a. 非单向取向

[0065] b. 单向取向

[0066] 5. 沉积

[0067] 6. 致密化

[0068] 7. 固定/捕获

[0069] 8 - 10. 加工(例如形成下接点、包埋、形成上接点)。

[0070] 例如,为了形成致密油墨(即在溶剂中含有纳米线和其它任选固体(如聚合物基质)的油墨),进行来自图1A的步骤1、2和6。也可任选在步骤2和6之间进行步骤3。为了形成含有非聚集纳米线的致密油墨,进行步骤2a(即选择官能化以避免纳米线聚集)。为了形成含有随后或可随后排列的非聚集纳米线的致密油墨,进行步骤2b(即选择官能化以避免纳米线聚集并促进纳米线的排列)。为了形成含有随后或可随后排列并取向(即在所有或大多数排列的纳米线中催化剂纳米粒子朝上或朝下)的非聚集纳米线的致密油墨,进行步骤2c(即选择官能化以避免纳米线聚集并促进纳米线的排列和取向)。

[0071] 为了形成含有纳米线和其它任选固体,如聚合物基质的固体薄膜,进行来自图1A的步骤1、2、4和7。也可任选在步骤2和4之间进行步骤3。可任选按需要进行步骤8、9和/或10。如果需要致密薄膜,然后还进行步骤6。为了形成含有非聚集纳米线的薄膜,进行步骤2a(即选择官能化以避免纳米线聚集)。为了形成含有排列的非聚集纳米线的薄膜,进行步骤2b和4a(即选择官能化和排列以避免纳米线聚集并促进纳米线的排列)。为了形成含有排列并取向(即在所有或大多数排列的纳米线中催化剂纳米粒子朝上或朝下)的非聚集纳米线的薄膜,进行步骤2c和4b(即选择官能化和排列以避免纳米线聚集并促进纳米线的排列和取向)。

[0072] 在制造纳米线器件的方法的一个实施方案中,该纳米线具有第一金属粒子部分和第二半导体部分。该方法包括用第一带电官能化化合物将纳米线的第一部分官能化和任选第二不带电官能化化合物将纳米线的第二部分官能化的步骤。或者,可以用第一不带电官能化化合物将纳米线的第一部分官能化和用第二带电官能化化合物将纳米线的第二部分官能化。第二官能化化合物不同于第一官能化化合物。在另一替代的实施方案中,整个纳米线,即金属粒子部分和半导体部分都用具有相同电荷的官能化化合物官能化。该方法还包括将所述许多纳米线分散在溶剂中、在衬底上或液体表面上排列所述许多纳米线以使纳米线的纵轴基本垂直于衬底的主要表面取向并将所述许多纳米线固定到衬底上。可以使用任何合适的官能化化合物,如任何合适的配体。也可以用二元体系和一个处理步骤进行官能化。换言之,这两种官能化化合物可以由含有这两种化合物的二元液相在同一步骤中附着到纳米线的相反端上。

[0073] 带电官能化化合物可以是指使官能化表面更亲水而非疏水的化合物,而不带电官能化化合物可以是指使官能化表面更疏水而非亲水的化合物。在另一实施方案中,这两种官能化化合物都不带电,但一种是氟化的(即不亲脂),另一种未氟化(即亲脂)。这些化合物一起引发被氟化化合物处理的纳米线部分或表面变得不如另一纳米线部分或表面疏水的环境,该氟化化合物因此可以被称作带电官能化化合物。

[0074] 官能化化合物包含表面衔接部分(被称作“锚”)并进一步包含赋予该化合物特定性质的官能团。表I列出不同类型的锚基团以及不同类型的官能团。在实例栏中显示锚和官能团的一些非限制性示例性组合。上文提到的氟化化合物以斜体显示。在表I的最后一行中还列出示例性溶剂。

[0075] 表I

官能化化合物			
定义	“锚”	官能团	实例
带电 => 表面更亲水而非疏水	硫醇、羧酸、膦酸、二硫化物、硅烷、磷酸根、膦	磷酸根、膦酸根、羧酸根、胺、聚醚	巯基丙烷磺酸钠、巯基乙烷磺酸钠、巯基烷(mercaptoalkane)丁二酸盐(2-巯基丁二酸盐)、12-巯基十二烷酸(MDA)、(11-巯基十一烷基)-N,N,N-三甲基溴化铵、(12-膦酰基十二烷基)膦酸、(±)-1,2-二硫戊环(ditholane)-3-戊酸(也被称作硫辛酸)、双(四氯硼酸)(2-叔乙基(ammonioethyl)二叔丁基膦、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷、12-巯基十二烷酸 NHS 酯
不带电 => 表面更疏水而非亲水	硫醇、羧酸、膦酸、二硫化物、硅烷、磷酸根、膦	烷、烯、炔、氟化合物	戊烷硫醇、全氟癸烷硫醇、十二烷基三氯硅烷、硬脂酸、癸基膦酸、5-(1,2-二硫戊环-3-基)-N-十二烷基戊酰胺、十二烷基磺酸钠、三苯膦、十八烷基硫醇
溶剂	甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、乙腈、乙醚、丁醇、己醇、乙醇、环戊酮、乙酸丁酯、氯仿、二氯甲烷、全氟聚醚(PFPE)、水		

[0076] 在上表I中,可以使用溶剂、带电官能化化合物和不带电官能化化合物的任何合适的组合。此外,除表I中所列的示例性化合物外,在带电或不带电化合物中还可以使用任何合适的锚和官能团组合。图1H至10图解纳米线催化剂粒子102材料、纳米线半导体杆部分104材料、官能化化合物的锚和官能团(例如配体1和2)、官能化化合物和液体亚相200组合物的组合的非限制性实例。这些图还指出液体亚相200优选是酸性(例如pH <7,如2-6)、碱性(例如pH>7,如8-12)还是氟化的。制成的液体亚相的pH有助于纳米线100在亚相200表面202上的排列。

[0077] 图2图解根据图1A中所示的步骤2的一个实施方案将纳米线官能化的方法。在这一实施方案中,纳米线100具有金属粒子(例如生长催化剂)部分102,如金、银、铜、镓、铝、铂或其合金,和半导体部分104。半导体部分104可以由第III-V、II-VI和IV族半导体材料,如GaAs、InP、InAs、GaAs_xP_{1-x}、In_xGa_{1-x}P、InGaAsP、InGaAsSb、GaN、InN、Ga_xIn_{1-x}N、GaP、InSb、

GaSb、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}$ 、 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}$ 、AlN、BN、Si和SiC制成。

[0079] 在第一步骤中,在纳米线100的半导体部分104上选择性形成牺牲层106,如氧化物。也就是在纳米线100的半导体部分104上而非在纳米线100的金属粒子部分102上形成牺牲层。牺牲层106可通过主动步骤形成(例如通过在含氧气氛中加热而形成氧化物)或如原生氧化物的形成情况中那样自发形成。牺牲层106可通过半导体部分104的湿或干氧化形成。在粒子部分102是贵金属的情况下,其不氧化,以致牺牲层106仅在半导体部分104上而不在金属粒子部分102上形成。然后,第一配体1附着到纳米线100的金属粒子部分102上。可以选择第一配体1以使其优先键合到纳米线100的金属粒子部分102上。但是,这不是必须的。上述方法可扩展应用于在一些半导体晶面,如对许多III-V半导体而言为(111)型晶面上可实现的非贵金属和准金属表面。这些表面在空气中倾向于氧化,因此可以采用附加脱除步骤,通常通过湿蚀刻。

[0080] 在下一步骤中,从纳米线100的半导体部分104上除去牺牲层106。例如,纳米线100可以用氨选择性蚀刻,这从半导体部分104上除去原生氧化物106,但不除去Au催化剂粒子102上的第一配体1,例如硫醇。可以根据要选择性蚀刻的半导体材料使用其它蚀刻剂,如HF或KOH以从硅上去除氧化硅,如HCl以从InP上去除氧化铟。由此除去附着到牺牲层106上的任何第一配体1,但留下附着到粒子102上的第一配体1。接着,任选使纳米线100暴露在优先键合到纳米线100的半导体部分104上的第二不带电(或带电)配体2中。由此,将纳米线双官能化。如果需要,配体2可以与配体1相同或可以省略。

[0081] 可以例如通过将纳米线浸没或浸渍在包括配体的溶液中以使该配体物理或化学吸附(如与纳米线100形成共价键)来附加配体1, 2。可以使用除半导体氧化物外的另一合适的牺牲材料106,其可以选择性除去而不除去附着到纳米线部分102上的第一配体1。

[0082] 通过使用两种不同的配体(即官能化化合物),可以进行纳米线(NWs)的共同操作以实现垂直取向和致密侧面堆积。可以将NWs官能化以使Au“头”(例如金属催化剂粒子106)在外加场中和/或在界面处与半导体“尾”104表现不同。换言之,用于覆盖金属粒子部分102的配体/表面活性剂1与覆盖半导体部分104的配体/表面活性剂2提供不同的性质(电荷、亲水性等)。由此官能化的NWs然后利用外加场(主要是E-场)或在不对称界面处(例如使用Langmuir-Blodgett和Langmuir-Schaefer技术)以所需方式取向。

[0083] 在一个实施方案中,带电配体1,如带电表面活性剂键合到纳米线100的金属粒子部分102上,不带电配体2,如不带电表面活性剂键合到半导体部分104上。在一个实施方案中,带电表面活性剂是巯基丙烷磺酸钠(SMPS)或MDA(巯基十二烷酸)。在一个实施方案中,不带电表面活性剂是十八烷基硫醇(ODT)或戊烷硫醇(PeT)。在另一实施方案中,不带电表面活性剂键合到纳米线的金属粒子部分102上,带电表面活性剂键合到半导体尾104上。

[0084] 垂直排列的纳米线可有利地用在太阳能电池器件中。纳米线100的半导体部分140可具有一个或多个轴向或径向p-n或p-i-n联结点。可通过上文(和下文)公开的实施方案制成的其它器件包括纳米线发光二极管(LED)、纹理化电极和传感器。可制造的其它半导体器件包括存储器件和lab-on-chip器件。

[0085] 另一实施方案涉及半导体纳米线(NWs)在溶剂中的无聚集悬浮体或分散体的制造方法,其相当于图1A中的步骤3。这种悬浮体或分散体可以被称为“油墨”。“无聚集”包括如下悬浮体:其中(1) 绝大多数NWs分散在油墨中以使它们在悬浮在溶剂中的同时与其它NWs

没有永久接触；(2) 在使NWs沉降时形成的沉降物容易再分散，以(再)形成具有(1)中描述的性质分散体；和(3) 如果在不存在外加场的情况下(例如微扰而非场)沉积在固体衬底上并干燥，NWs以随机分布的非聚集单粒子形式分布。可以将纳米线分散在气体、液体或超临界流体体系中。可以在极性和半极性溶剂，如水(极性溶剂)和MIBK(半极性溶剂)中实现进一步分散。分散可包括静电稳定作用和/或空间稳定作用。

[0086] 根据一个实施方案，可以与(b) 半极性溶剂(例如甲基异丁基酮，MIBK)或极性溶剂(如水)(或表I中所列的其它溶剂)结合使用(a) 键合到纳米线上的带电配体(例如含有硫醇官能的表面活性剂，如巯基丙烷磺酸钠、SMPS或另一官能化化合物，如MDA或表I中的其它化合物)制备无聚集油墨。极性溶剂会溶解离子和其它极性分子(即具有不对称电荷分布的那些)(相似相溶)，而非极性溶剂会溶解非极性分子。半极性溶剂(例如醇和酮)可以溶解极性和非极性分子。

[0087] 在另一实施方案中，在非极性纳米线官能化的情况下，可以将纳米线分散在非极性溶剂中。在这一实施方案中，可以利用聚乙二醇防止纳米线聚集。

[0088] 在一个非限制性实施方案中，配体(即官能化化合物)也可以按电荷分类。配体可以是中性(L)或带电的(例如离子化)(X)。如果配体在其游离状态(未键合但在溶液中)下是中性的(即不带电)，则该配体被归类为中性(L)。如果配体在其游离状态下带有电荷，其是带电的(X)。根据它们在溶液中形成阳离子还是阴离子，带电配体可以带正电荷或带负电荷。

[0089] 实施方案可用于制造旨在受控沉积在衬底上的含纳米线的油墨。实施方案还包括在纳米线在固体衬底上的沉积和排列(优选垂直地)中使用这种油墨。一个实施方案涉及将半导体纳米线集成在太阳能电池板中。另一些实施方案包括其它半导体器件，例如发光二极管板。另一些实施方案包括可使用充分分散的纳米线的任何技术领域，例如光刻用途。再一些实施方案涉及安全和无麻烦地成批(作为浓缩“油墨”而非危险多尘的干料)收取、操作和传送纳米线的工具。实施方案还可用于加工半导体以外的纳米线，例如金属、绝缘体、碳纳米管、细长生物/有机结构等。

[0090] 本发明人已经发现，使用带电配体，如表面活性剂(例如3-巯基丙烷-1-磺酸钠、SMPS、MDA(12-巯基十二烷酸)等)有效抑制纳米线的聚集，由此能以分散态操作纳米线。此外，本发明人意外地发现，极性或半极性溶剂，如甲基异丁基酮(MIBK)或表I中所列的其它溶剂本身有效充当聚集抑制剂。

[0091] 图3是比较在本发明的几个实施方案中聚集体中的纳米线分数 vs 线数的曲线图。在该图中可以看出，带电配体(SMPS)和半极性溶剂(MIBK)的组合造成比用于GaAs纳米线的不带电配体(ODT)和非极性溶剂(辛烷)的组合低得多的GaAs和InP纳米线聚集。

[0092] 图4是比较几个实施方案的聚集率和线密度的曲线图。在该图中可以看出，与非极性溶剂辛烷相比，半极性溶剂MIBK的使用带来更低聚集率和更低线密度。带电硫醇SMPS 1在纳米线部分102上的存在或不存在对降低辛烷和MIBK中的聚集率具有较小作用(在辛烷的情况下，可能是密度效应代替表面处理或与表面处理一起为此起作用)。

[0093] 图5A-5C图解一个实施方案的无聚集沉积。在SEM显微照片(图5A)和两个光学显微照片(图5b、5c)中可以看出，可以借助带电配体和极性或半极性溶剂(例如SMPS和MIBK)的适当选择在衬底上沉积无聚集的纳米线(例如GaAs纳米线)。溶剂的选择对聚集抑制的影响

大于带电或不带电配体的存在与否。

[0094] 图6A-6C图解在对比比例中在没有表面处理或具有不良表面处理的情况下沉积的纳米线的聚集。在SEM显微照片(图6B)和两个光学显微照片(图6A、6C)中可以看出,仅用不带电ODT配体和非极性辛烷溶剂沉积GaAs纳米线导致纳米线在衬底表面上的聚集。

[0095] 图7A-7B是图解在辛烷中用ODT官能化的GaAs纳米线的“链接”的SEM显微照片,而图7C-7D是图解在MIBK中用SMPS官能化的纳米线无团聚和链接的SEM显微照片。在图7A和7B中可以看出,纳米线可能通过首尾衔接/结合聚集,以形成纳米线的长链。但是,纳米线可以在半极性溶剂中无聚集沉积(图7C和7D)。

[0096] 尽管SMPS在上文中被描述为带电配体1,但可以使用任何其它合适的带电配体,如表1中所列的那些。例如,可以使用阴离子配体。阴离子基团可以例如是磺酸根(如在SMPS中)、磷酸根或羧酸根。抗衡离子可以是任何阳离子,如金属离子(如SMPS中的钠、钾、钙等)或铵衍生物。硫醇与阴离子基团之间的连接基可以是任何长度的直烷基链(例如如SMPS中的丙基)或另一合适的有机基团,只要其不会过大。阴离子配体的其它实例包括巯基丙烷磺酸钠、巯基乙烷磺酸钠和巯基烷丁二酸盐(2-巯基丁二酸盐)。

[0097] 在另一实例中,使用阳离子配体。该阳离子基团可以是胺(伯、仲或叔;后者是优选的以避免脱质子和电荷密度随之损失的问题)。硫醇与阳离子基团之间的连接基可以是任何长度的直烷基链(例如丙基)或另一合适的有机基团,只要其不会过大。抗衡离子可以例如是卤素离子(氯离子、溴离子)或羧酸根。阳离子连接基的一个实例包括巯基烷胺,如(11-巯基十一烷基)-N,N,N-三甲基溴化铵。

[0098] 因此,如表I中所示,第一配体1可以是双官能的。也就是说,第一配体可包含第一硫醇部分(例如锚)和第二带电部分(例如官能团),如磺酸根、磷酸根、羧酸根或胺,例如巯基丙烷磺酸钠、巯基乙烷磺酸钠或巯基烷丁二酸盐(2-巯基丁二酸盐)、12-巯基十二烷酸或(11-巯基十一烷基)-N,N,N-三甲基溴化铵。第二配体2可包含任何合适的不带电配体,如烷基-或芳基-硫醇,例如十八烷基硫醇。或者,配体1可以不带电且配体2可以带电。溶剂可包含任何合适的极性或非极性溶剂,如甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、乙腈、乙醚、醇(例如丁醇、己醇等)或其组合。

[0099] 图8是图解表面处理纳米线的方法800的另一实施方案的流程图。在McGuinness等人的文章J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 5231-5243中描述了相当的表面处理。这一实施方案优选用于衬底生长的纳米线(而非用于Aerotaxy™生长的纳米线)、电场排列和单官能化。

[0100] 在这一实施方案中的第一步骤中,收到纳米线,步骤802。纳米线可能附着在衬底上或松散填装在容器中(例如在任选溶剂中通过aerotaxy™形成)。接着,可以使纳米线在灰化工艺中暴露在氧等离子体中以除去有机物,步骤804。然后例如对GaAs而言在NH₄OH中蚀刻纳米线以除去任何原生氧化物,步骤806。如上论述,对不同的半导体材料可使用其它蚀刻剂。在这些步骤之前、同时或之后,可以通过首先将溶剂脱气制备表面处理溶液,步骤808,如通过多次(例如3次)冻融循环从乙醇中除氧。接着,将该表面处理化合物添加到溶剂中,步骤810,如将硫醇化合物和NH₄OH(例如10微升)添加到乙醇溶剂(例如15毫升)中,接着混合(例如通过声处理或其它合适的方法)。可以在氮气流下加入表面处理化合物并通过声处理混合该溶液。在下一步骤中,在乙醇中清洗纳米线,然后添加到表面处理溶液中并培

养,如培养2-24小时,如12-20小时,步骤812。在这一步骤中,表面纳米线可能被官能化,例如具有两性离子电荷分布或是两亲性的。然后,将纳米线与表面处理溶液分离,步骤814。接着,可以将纳米线添加到半极性 or 极性溶剂,如MIBK(其优选用于电场排列)或另一溶剂,如氯仿、二氯甲烷或乙酸丁酯(其优选用于LS或LB型排列/沉积)中以形成油墨,步骤815。或者,可以将纳米线添加到气-液界面以形成Langmuir-Blodgett(LB)薄膜(接着将LB薄膜转移到固体衬底上)、添加到包含两种不混溶液体的液-液体系中以形成乳状液,或添加到气体-固体中以形成气溶胶。如果纳米线仍附着在衬底上,可以在这一步骤中将纳米线与衬底分离,如通过声处理或通过液氮中冷冻。然后移除衬底,步骤816。

[0101] 图9A-9C是根据一个实施方案将纳米线附着到衬底上的方法的步骤的示意图,其相当于图1A中的步骤7。在图9A中所示的步骤中,有机接合配体900键合在纳米线100上。可以使用任何合适的接合配体,如12-巯基十二烷酸NHS酯。在图9中所示的实施方案中,有机接合配体900键合在纳米线100的金属粒子部分102上。或者,有机接合配体900可以键合在纳米线100的半导体部分104上。还图示了附着到纳米线100上的第一配体(例如上文论述的SMPS)。优选但不是必须的,配体1不参与形成与衬底的共价键。

[0102] 在图9B中所示的步骤中单独提供衬底902。衬底902可包含任何合适的材料,如半导体(例如Si或GaAs晶片)、金属、塑料、陶瓷、石英、玻璃等,且该衬底可以对可见光透明或不透明。在一个实施方案中,衬底902带有附着层904,如金属层,如金、银、铂或其合金的层。第二接合配体906键合在衬底902或附着层904上。可以使用任何合适的接合配体,如6-氨基-1-己烷硫醇。

[0103] 选择第一接合配体900和第二接合配体906以使这些配体900、906形成键合对908,通常通过形成共价键。也就是说,第一接合配体900键合到第二接合配体906上。由此,可以利用任何合适的键合法将纳米线100键合到衬底902/附着层904上。例如,可以使用本领域中已知的任何合适的配体900、906和键合方法,如下列文章中描述的那些:C. M. Niemeyer等人, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 9618; M. Frasconi等人, *Anal. Bioanal. Chem.* 2010, 398, 1545。

[0104] 本发明的实施方案提供在纳米线的不同末端的表面或在侧面具有不同化学组成的纳米线。例如,它们可以在一端用金属粒子标记。末端表面处的不同化学组成打破了纳米线的对称性,以提高整个纳米线整体的可能的状态(和相)数。

[0105] 例如,在向列相中,杆状物是有序的,主轴沿优选方向取向。使用本发明的实施方案的纳米线形成向列相并以金属粒子标签为例,金属粒子可以朝一个方向(“单向向上”)或另一方向(“单向向下”)或金属粒子可以无规排列(既向上又向下)。因此,使用本发明的实施方案的纳米线,向列相中的轴向排列纳米线有至少三种可能的状态(或相)。当垂直于表面成层排列时,本发明的实施方案中的纳米线存在相同类型的排列。本发明的实施方案提供获得“游离”纳米线垂直于支承表面在一层中单向排列的方法。单向取向的纳米线也可以嵌入薄膜中以保持它们的单向取向。

[0106] 一般而言,应该稳定纳米粒子以防止形成簇或聚集体,从而获得工业上可用的纳米粒子分散体或油墨。这适用于球形和杆状粒子以便能在后继加工步骤中处理该分散体。公知的是,杆状物的不稳定分散体会形成紧密的不可再分散的沉降物或非常松散聚集的低密度凝胶状结构。

[0107] 图10A和10B显示本发明的实施方案提供纳米线在溶剂,如有机溶剂中的足够稳定的分散体,存在可再分散的沉降物。图10A和10B中的分散体保持其可再分散性至少2周。另一些实施方案的分散体表现出这种类型的可再分散性超过一个月。使用具有 5.9 g/cm^3 的密度的GaAs纳米线,该稳定的纳米线分散体具有最多 10^{13} NW/ml 的浓度(例如 $0.5 * 10^9 \text{ NW/ml}$ 至 $1 * 10^{13} \text{ NW/ml}$,例如 $1.3 * 10^9 \text{ NW/ml}$,相当于0.12毫克/毫升的重量浓度)。足够稳定性的另一证据是在图5A、7C、7D和11中所示的SEM显微照片中观察到的低成簇率。

[0108] 随着杆状物分散体中的浓度提高,根据轴向比,在一定的杆状物体积分数下会发生自发排序。在这种浓度以上,如果该杆状物体系能够达到平衡,会出现向列相。如果该体系不能达到平衡,例如由于在电场中的快速沉降或传送,上限是杆状物的无规密堆积。无规密堆积通常在略高于向列排序的杆状物浓度下发生。对轴向比为20的纳米线而言,使用GaAs纳米线最先形成向列相的浓度估计为大约 $1.05 * 10^{13} \text{ NW/ml}$,相当于970 mg/ml的重量分数。根据15-25的轴向比和使用GaAs纳米线,在 $1.85 * 10^{13}$ 至 $2.48 * 10^{13} \text{ NW/ml}$ 的浓度(相当于1700-2300 mg/ml的重量分数)下发生杆状物的无规密堆积。

[0109] 用在油墨或分散体中的最合适的纳米线浓度取决于涂布(例如印刷)工艺的许多参数,例如设备的类型、规模、线速度、材料、溶剂等。纳米线浓度优选在不引发聚集或簇集(例如结晶)的情况下尽可能高。优选避免进入向列浓度范围,因为这会引起油墨中的自发排序,这干扰印刷期间的排序过程。在所有情况下,不应超过无规密堆积限,因为这种产生严重缠结(例如结晶)体系的风险在印刷过程中可能花费太长时间实现平衡。因此,油墨或分散体中的纳米线浓度优选低于 $1 * 10^{13} \text{ NW/ml}$,如 $0.5 * 10^9 \text{ NW/ml}$ 至 $5 * 10^{12} \text{ NW/ml}$,例如 $1 * 10^9 \text{ NW/ml}$ 至 $1 * 10^{12} \text{ NW/ml}$ 。

[0110] 在另一实施方案中,纳米线在油墨中和/或在衬底上的薄膜中位于基质材料,如聚合物基质中。这意味着固形物(油墨在溶剂已蒸发时留下的部分)不仅含有纳米线,还含有一种或多种其它物质,如基质材料(例如聚合物粘合剂材料、增容剂(例如分散剂)、填料和/或增塑剂),用于涂布(例如印刷)、浇注、层压或其它沉积法。下面列出这些组分各自的一些非限制性实例。

[0111] 聚合物粘合剂基质材料的非限制性实例

[0112] 可以使用任何合适的聚合物基质材料,如粘合剂或包封材料。聚合物骨架可以是任何下列类型的聚合物:聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚硅氧烷、聚醚、多糖或由它们的组合构成。该聚合物还可含有带负电荷或正电荷的单体、亲水不带电单体或疏水基团。带电基团可以在水溶液中完全离解或滴定。亲水不带电单体可以由例如聚氧乙烯侧链或多糖构成。疏水侧链例如可以由甲基-、乙基-或丙基侧链构成。该单体还可含有可UV固化的基团,例如碳-碳双键。下面提供上述类型的聚合物的实例的非限制性名单。

[0113] A. 含有带电荷的单体的聚合物:

[0114] 阳离子瓜尔胶

[0115] 阳离子羟乙基纤维素

[0116] 聚(丙烯酰胺-共-二烯丙基二甲基氯化铵)

[0117] 聚(甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵)(聚MAPTAC)

[0118] 聚(乙烯亚胺)(PEI)

[0119] 壳聚糖

- [0120] 聚丙烯酸
- [0121] 羧甲基纤维素 (CMC, 例如Natrosol)
- [0122] 透明质酸。
- [0123] B. 含有亲水不带电单体的聚合物:
- [0124] 羟乙基纤维素
- [0125] 半纤维素
- [0126] 葡甘露聚糖
- [0127] 半乳甘露聚糖。
- [0128] C. 含有疏水单体的聚合物:
- [0129] 尼龙
- [0130] 羟丙基甲基纤维素
- [0131] 聚甲基丙烯酸甲酯共聚物
- [0132] 硝化纤维素
- [0133] 乙基纤维素
- [0134] 聚乙酸乙烯酯
- [0135] 聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯嵌段共聚物
- [0136] 聚二甲基硅氧烷。
- [0137] D. 含有可UV固化的单体的聚合物:
- [0138] 来自Microresist Technology的mr-UVCur06
- [0139] 聚酯丙烯酸酯 (例如来自Cytec的EBECRYL聚合物)。
- [0140] 增容剂 (例如分散剂) 的非限制性实例:
- [0141] 该增容剂可包含任何合适的分散剂, 如表面活性剂和溶剂:
- [0142] A. 低分子量表面活性剂, 例如: SDS、CTAB、DOTAB、C12E5、C14E7、Zonyl® FSN;
- [0143] B. 更高分子量/嵌段共聚物表面活性剂, 例如聚(氧化丙烯) 聚(氧化乙烯) 嵌段共聚物 (Pluronics);
- [0144] C. 有机溶剂, 例如烷 (如庚烷、辛烷、十二烷) 和非挥发性醇, 如烷醇 (癸烷醇、十六烷醇), 酚 (壬基苯酚) 或多元醇 (TMP、二季戊四醇);
- [0145] D. 脂质和它们的衍生物, 例如硬脂酸、磷脂酰胆碱、甘油单肉豆蔻酸酯、脂肪酸乙氧基化物或其它烯烃;
- [0146] E. 表I中所示的所有官能化化合物, 如ODT、MDA、SMPS等;
- [0147] F. 简单盐, 如NaCl、CaCl₂、KCl等;
- [0148] G. 有机酸, 如柠檬酸、乙酸、苯甲酸等;
- [0149] H. 有机碱, 如伯胺、仲胺、叔胺或季胺。
- [0150] 填料的非限制性实例
- [0151] 可以使用任何合适的填料, 如氧化物或碳酸盐, 如二氧化硅粒子、碳酸钙、滑石、TiO₂等。
- [0152] 增塑剂的非限制性实例
- [0153] 可以使用任何合适的增塑剂, 如:
- [0154] A. 二羧酸/三羧酸酯基增塑剂:

[0155] 邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP、DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBzP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP或DnOP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正己酯。

[0156] B. 偏苯三酸酯:

[0157] 偏苯三酸三甲酯(TMTM)、偏苯三酸三-(2-乙基己基)酯(TEHTM-MG)、偏苯三酸三-(正辛基、正癸基)酯(ATM)、偏苯三酸三-(庚基、壬基)酯(LTM)、偏苯三酸正辛酯(OTM)。

[0158] C. 己二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯:

[0159] 己二酸双(2-乙基己基)酯(DEHA)

[0160] 己二酸二甲酯(DMAD)

[0161] 己二酸单甲酯(MMAD)

[0162] 己二酸二辛酯(DOA)

[0163] 癸二酸二丁酯(DBS)

[0164] 马来酸二丁酯(DBM)

[0165] 马来酸二异丁酯(DIBM)。

[0166] D. 其它增塑剂:

[0167] 苯甲酸酯

[0168] 对苯二甲酸酯,如对苯二甲酸二辛酯/DEHT、1,2-环己烷二甲酸二异壬酯、环氧化植物油

[0169] 烷基磺酸苯酯(ASE)

[0170] 磺酰胺

[0171] N-乙基甲苯磺酰胺(o/p ETSA),邻位和对位异构体

[0172] N-(2-羟丙基)苯磺酰胺(HP BSA)

[0173] N-(正丁基)苯磺酰胺(BBSA-NBBS)

[0174] 有机磷酸酯

[0175] 磷酸三甲苯酯(TCP)

[0176] 磷酸三丁酯(TBP)

[0177] 二醇/聚醚

[0178] 三乙二醇二己酸酯(3G6、3GH)

[0179] 四乙二醇二庚酸酯(4G7)。

[0180] 油墨和薄膜组合物的非限制性实例

[0181] 下面是示例性油墨组合物的非限制性实例。实施例A1、A2、B1和B2是稀油墨(低纳米线含量),实施例C和D是浓油墨(高纳米线含量)。

[0182] 表II显示示例性的稀油墨组合物,其中实施例A1和A2是分别具有相当于 $1 * 10^7$ NW/cm³或0.001 mg/ml和 $1 * 10^8$ NW/cm³或0.01 mg/ml的纳米线密度的稀油墨。实施例B1是具有相当于 $1 * 10^9$ W/cm³或0.093 mg/ml的更高纳米线密度的稀油墨,而实施例B2是具有相当于 $1 * 10^{10}$ NW/cm³或0.93 mg/ml的更高纳米线密度的油墨。实施例B2含有聚合物粘合剂基质材料,其在其它实施例组合物中省略。

[0183] 表II

	实施例 A1 mg/ml	实施例 A2 mg/ml	实施例 B1 mg/ml	实施例 B2 mg/ml
稀油墨的实例				
NWs	0.000927	0.00926	0.0926	0.93
官能化化合物	0.00004	0.0004	0.004	0.04
[0184] 聚合物基质/粘合剂 (例如水不溶性聚合物, 例如乙基纤维素)	-	-	-	16.25
填料 (例如SiO ₂ 粒子)	-	0.00096	-	-
增容剂 (例如硬脂酸)	0.0015	-	-	1.0
溶剂	949.97	950	949.9	932.74

[0185] 表III显示示例性的浓油墨组合物,其中该油墨的固含量为10重量%。实施例C的纳米线密度(相当于4.40 mg/ml)低于实施例D(其具有较高纳米线密度,相当于75.91 mg/ml)。

[0186] 表III

	实施例C mg/ml	实施例D mg/ml
高固含量油墨的实例		
NWs	4.40	75.91
[0187] 聚合物/粘合剂	81.67	43.11
填料	4.56	2.408
增容剂 (包括官能化化合物)	7.30	3.85
溶剂	881.46	1127.58

[0188] 组合物C或D或类似组合物类型的油墨(例如具有5-25重量%的固含量的油墨)可用于使用本文所述的方法形成含有单向取向纳米线的薄膜。该油墨具有0.001 mg/ml至1700 mg/ml,如0.05 mg/ml至970 mg/ml的固含量,包括0.001至1700 mg/ml,如0.001至970 mg/ml的纳米线含量。

[0189] 下述实施例E、F和G是典型的固体薄膜组合物。这些组合物基于下列非限制性纳米线尺寸、密度和基质材料组成。该纳米线是具有大约1,000-10,000纳米长度,如2,000-3,000纳米长度和大约50-500纳米,如100-200纳米直径的GaAs纳米线。薄膜高度为1.6 -12克/平方米,且纳米线密度为5 - 15 NWs/ μm^2 。

[0190] 在实施例E中,该薄膜的总组成具有下列组分范围:

[0191] 纳米线 8至40重量%

[0192] 聚合物基质 50至92重量%

[0193] 增容剂和增塑剂的总和 0至10重量%。

[0194] 换言之,增容剂和增塑剂在这种组合物中是任选的并可省略。

[0195] 在实施例F中,该薄膜的总组成具有下列组分范围:

[0196] 纳米线 5至61重量%

[0197] 聚合物基质 35至80重量%

[0198] 填料 0至5重量%

[0199] 增容剂和增塑剂的总和 3至8重量%。

[0200] 在实施例G中,该薄膜的总组成具有下列组分范围:

[0201] 纳米线 3至61重量%

[0202] 聚合物基质 35至50重量%

[0203] 填料 5至32重量%

[0204] 增容剂和增塑剂的总和 1至15重量%。

[0205] 使用在上文给出的范围内的油墨组合物,如实施例B1的组合物,可通过将纳米线沉积在液体表面上并将该界面膜捕获在固体衬底(如硅晶片)上而使纳米线单向排列。将该晶片部分浸在液体中(例如使用LB方法)或使用LS方法从上方靠近。根据实施例B1的单向排列纳米线的SEM图像显示在图11中。

[0206] 上述排列纳米线或上述复合薄膜可用于太阳能电池(例如含有半导体p-n联结点或与电极形成肖特基联结点的纳米线)、燃料电池或电池组用途(例如作为电解质上的纳米线电极)、用于装饰用途、作为传感器(例如光检测器或化学传感器)的一部分或用于需要排列纳米线的任何其它合适的用途。

[0207] 尽管上文涉及特定的优选实施方案,但要理解的是,本发明不受此限制。本领域普通技术人员会认识到,可以对所公开的实施方案作出各种修改且这些修改意在本发明的范围内。本文中引用的所有出版物、专利申请和专利全文经此引用并入本文。

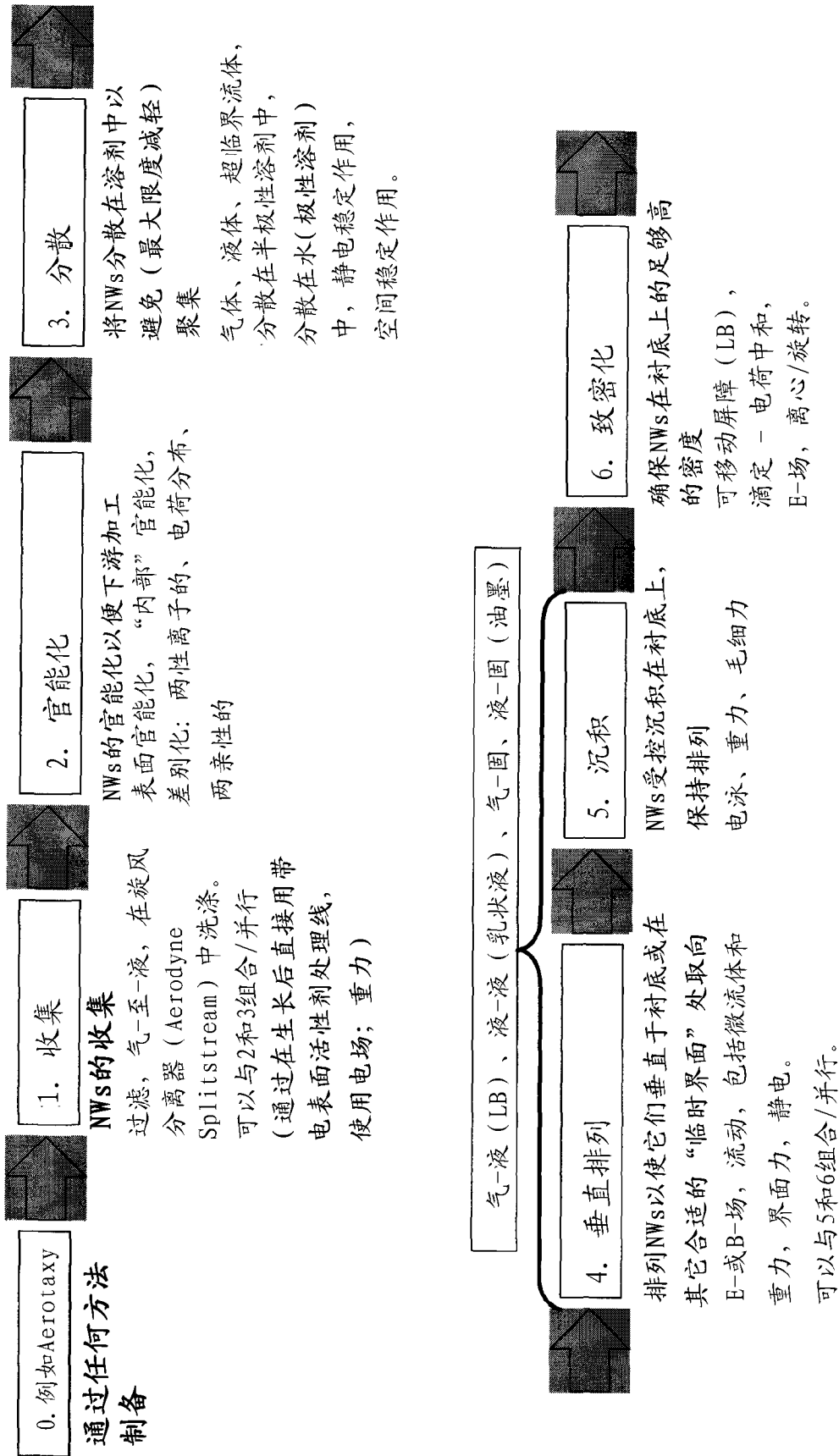


图 1A

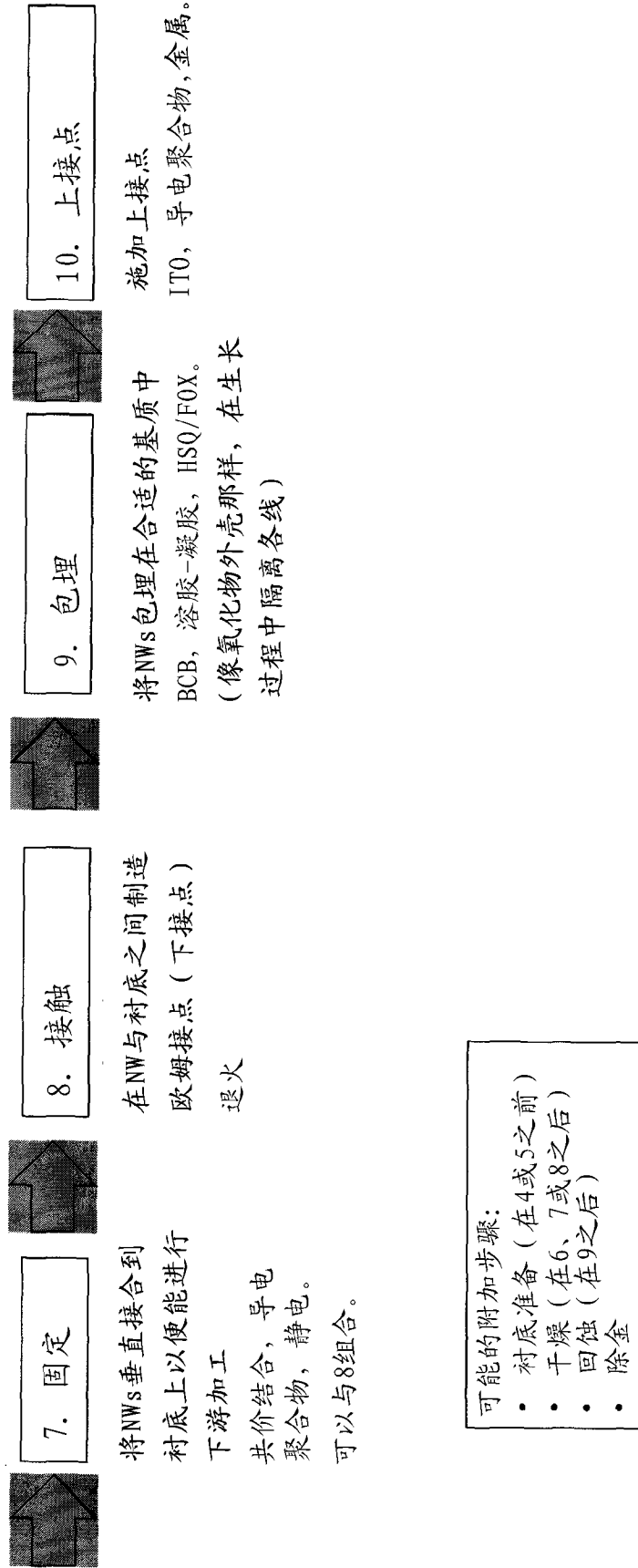


图 1A续

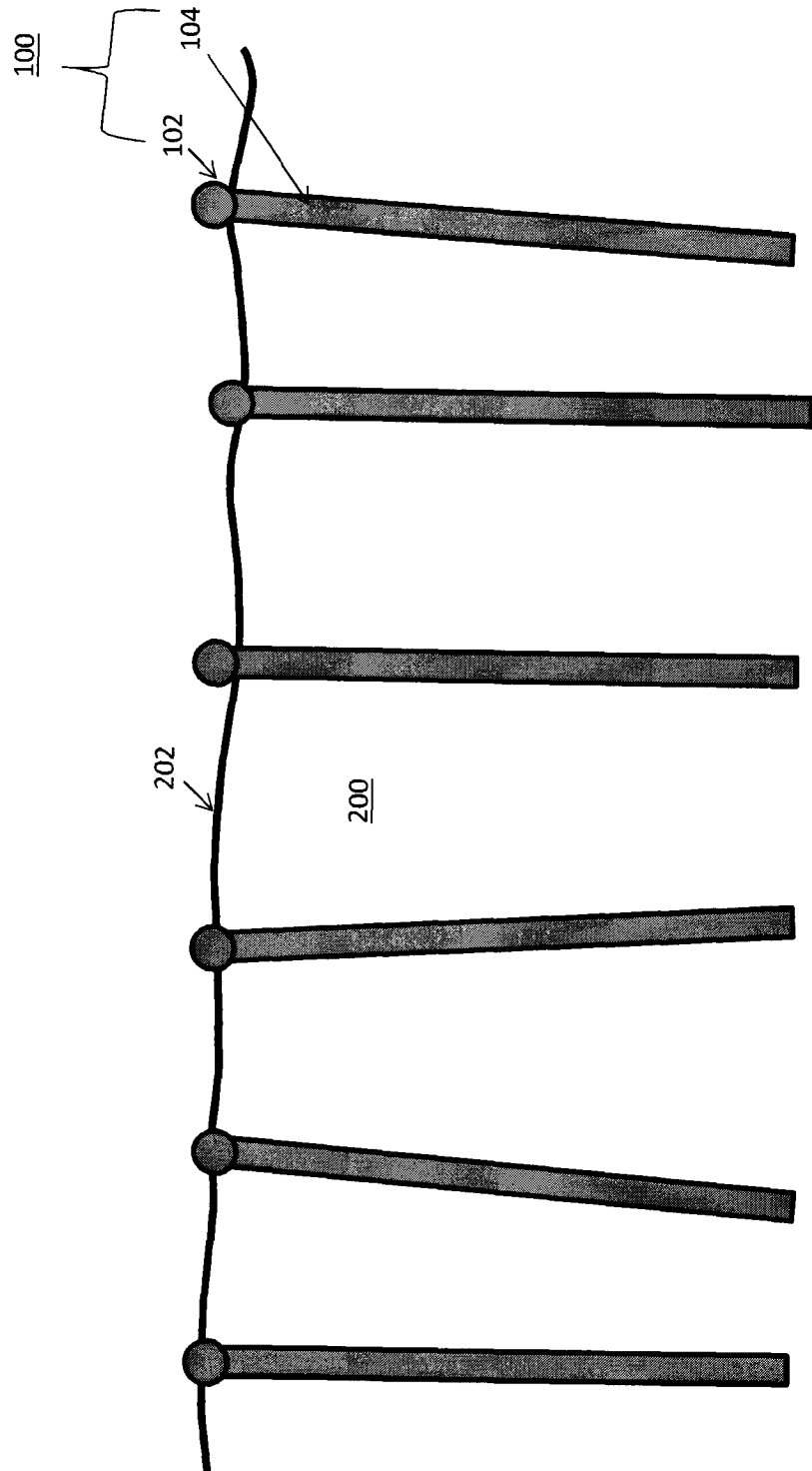


图 1B

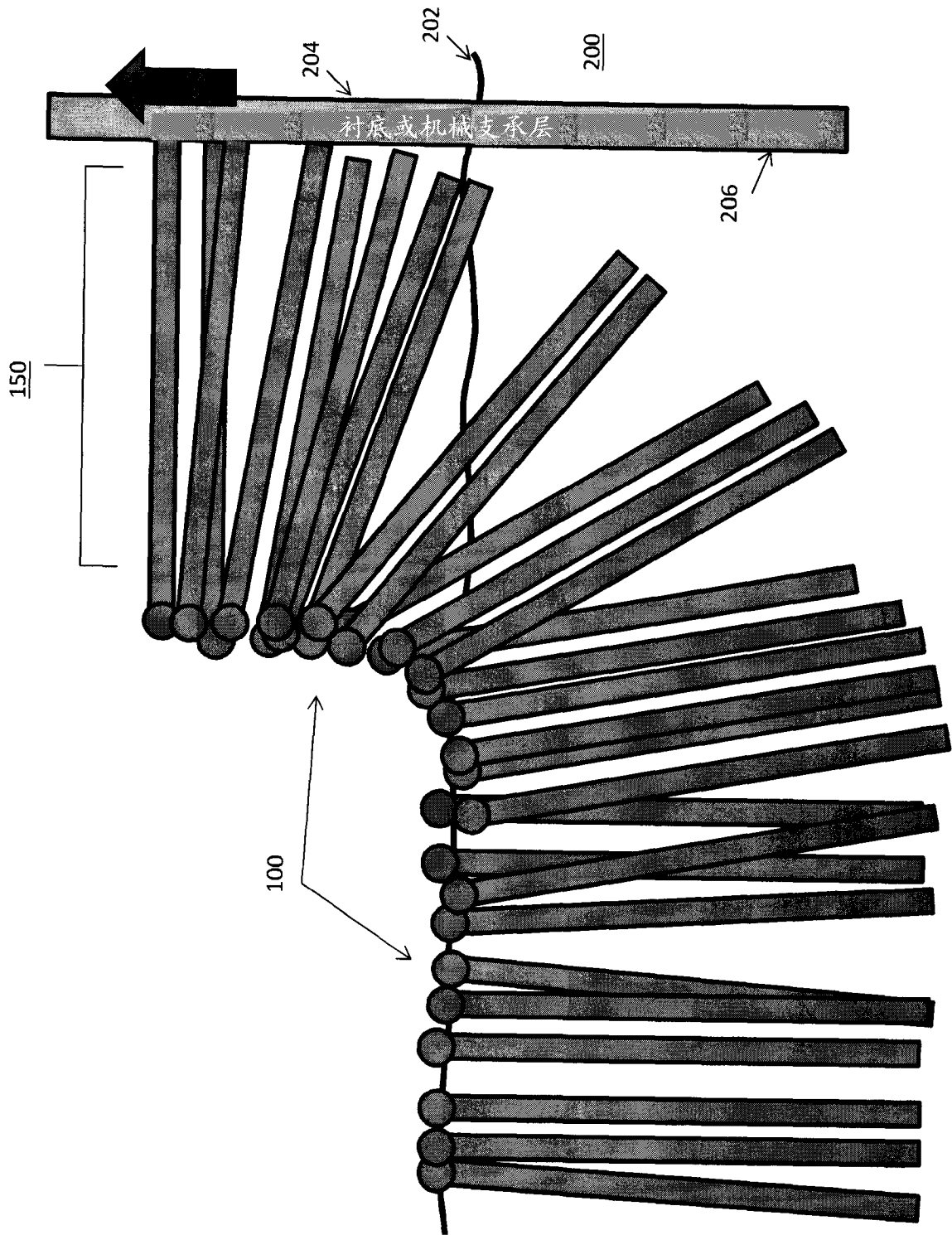


图 1C

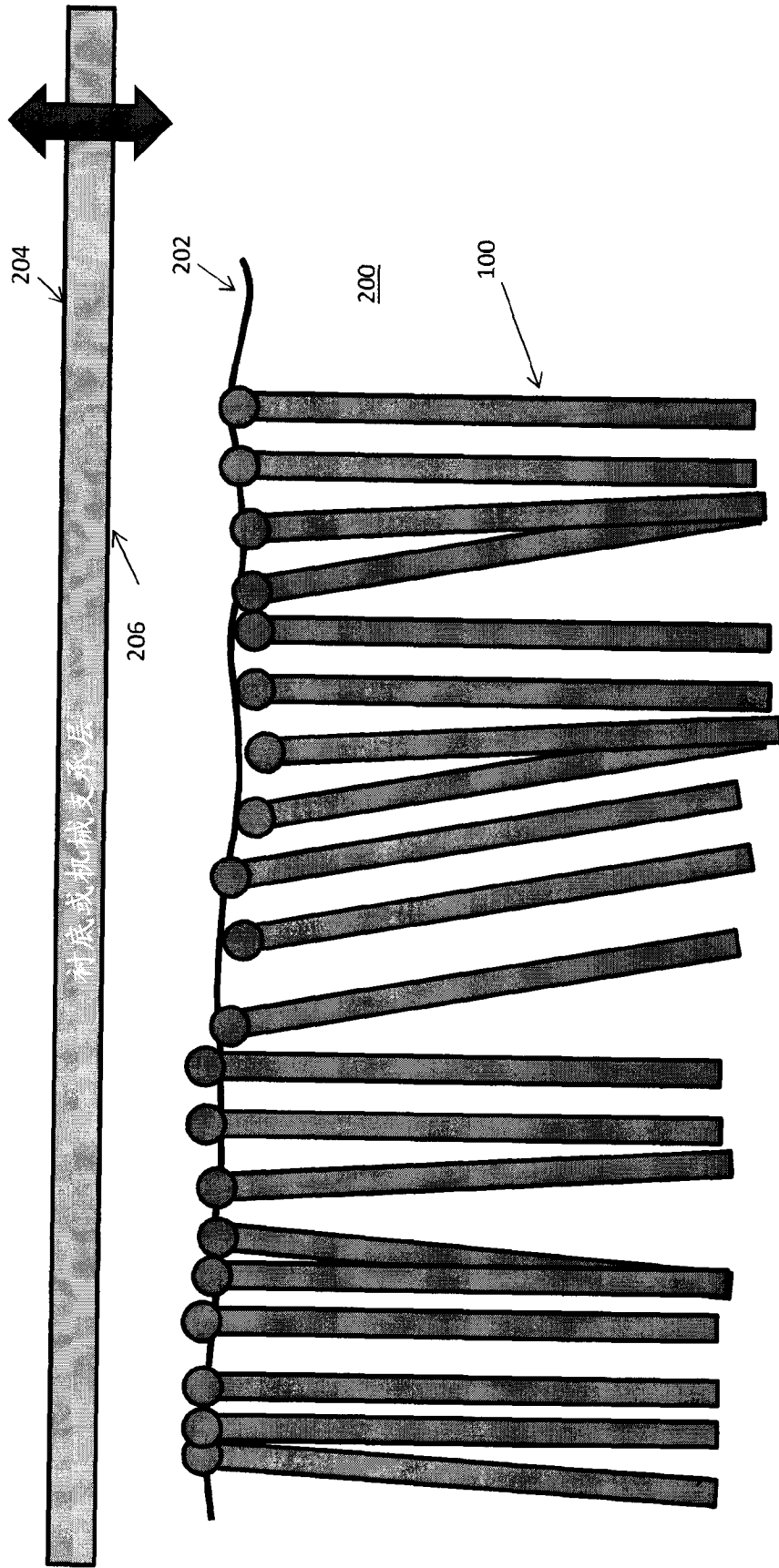


图 1D

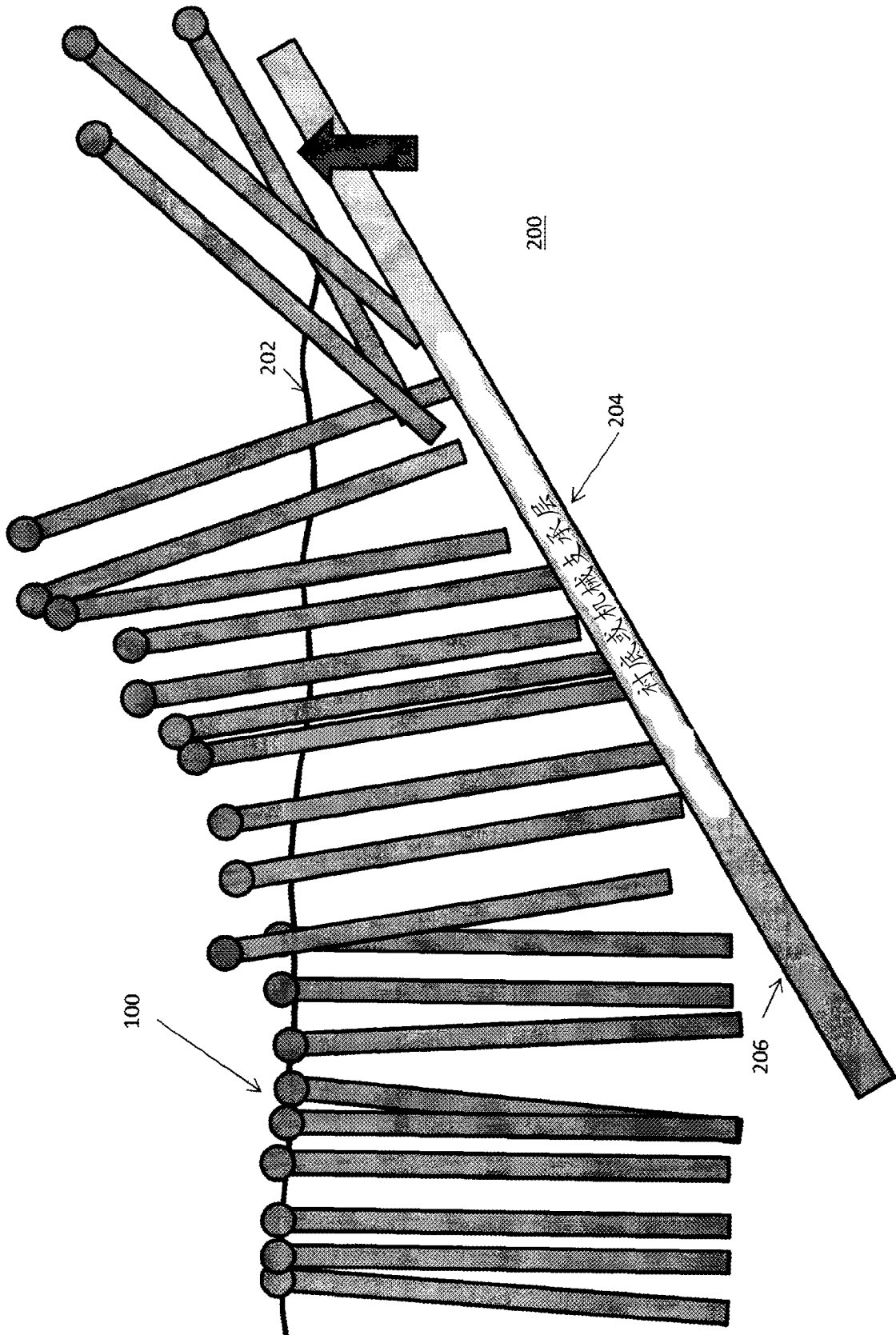


图 1E

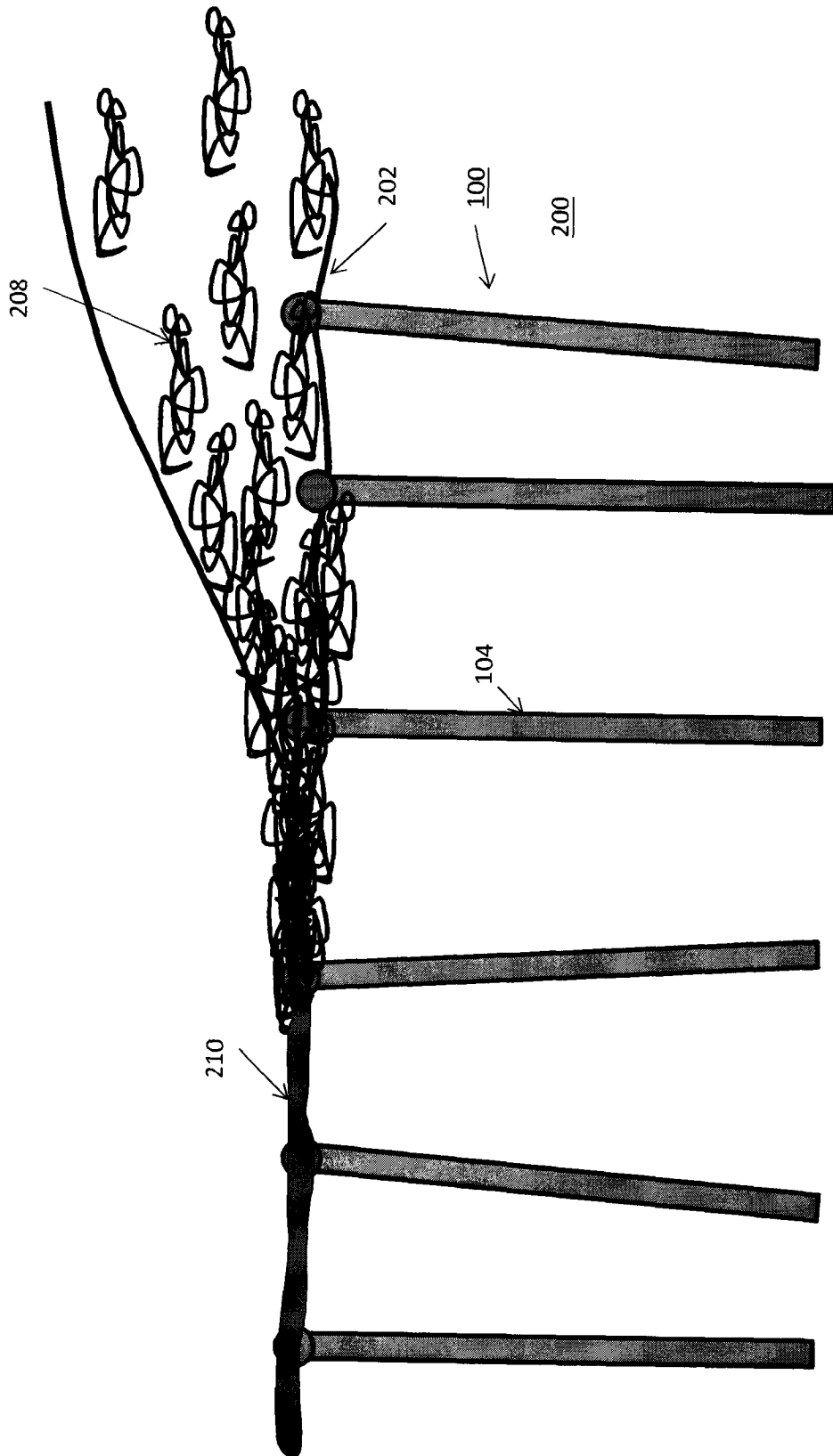


图 1F

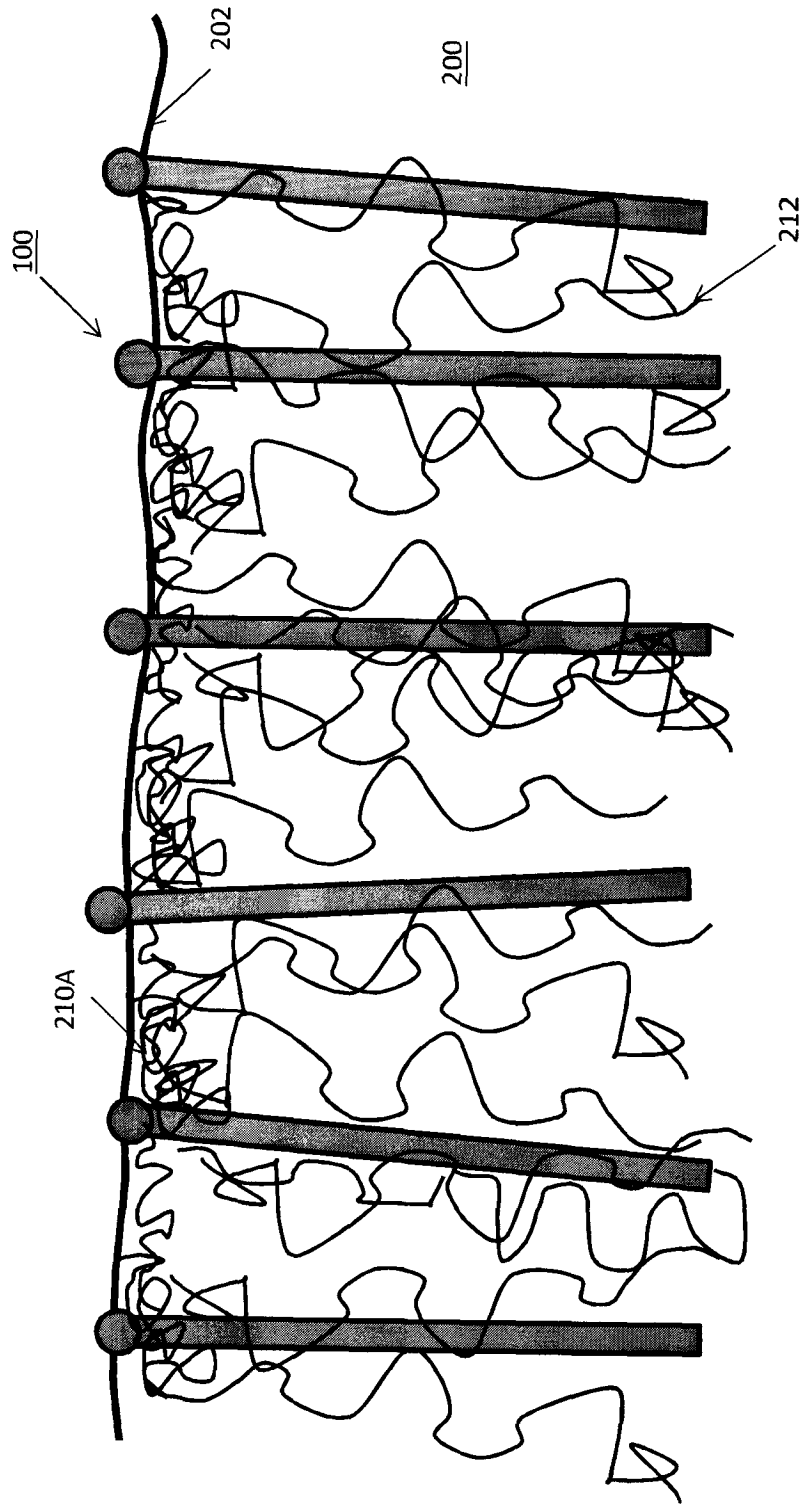


图 1G

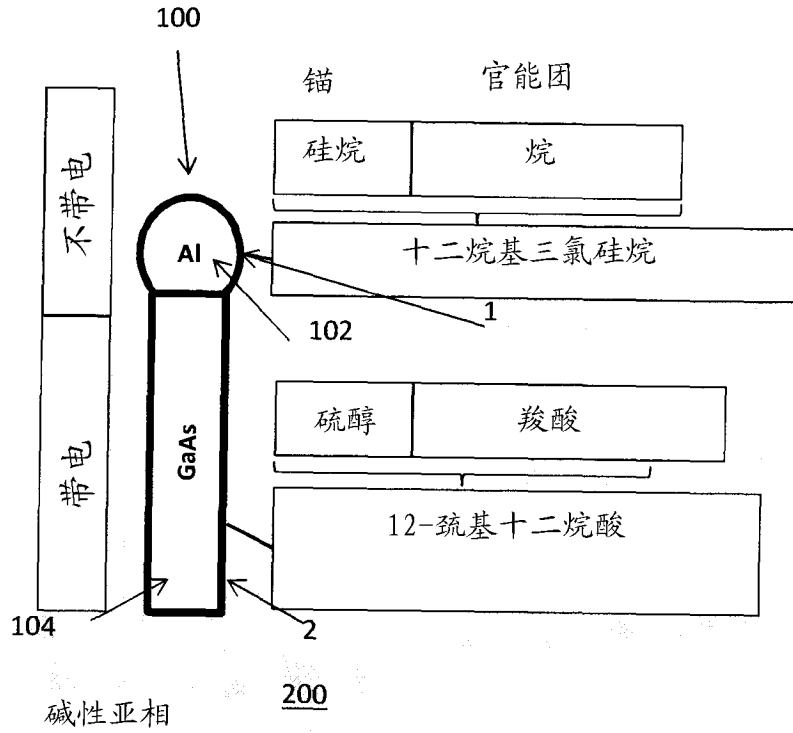


图 1H

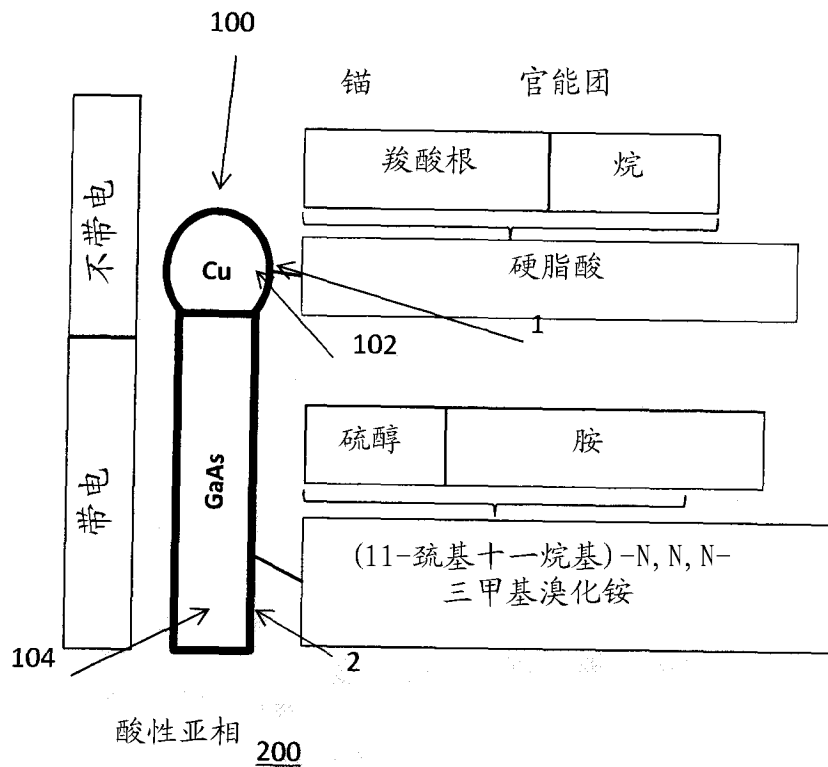


图 1I

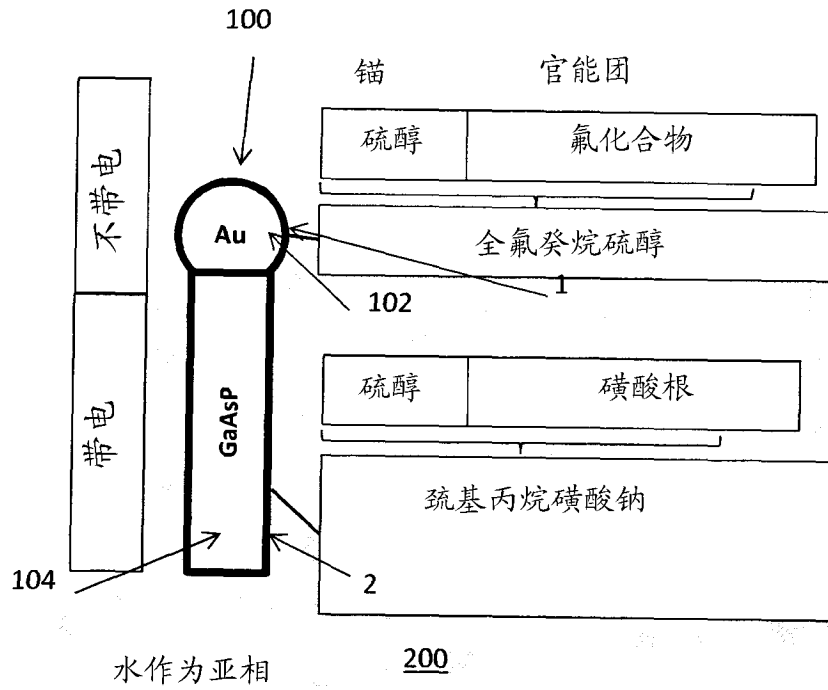


图 1J

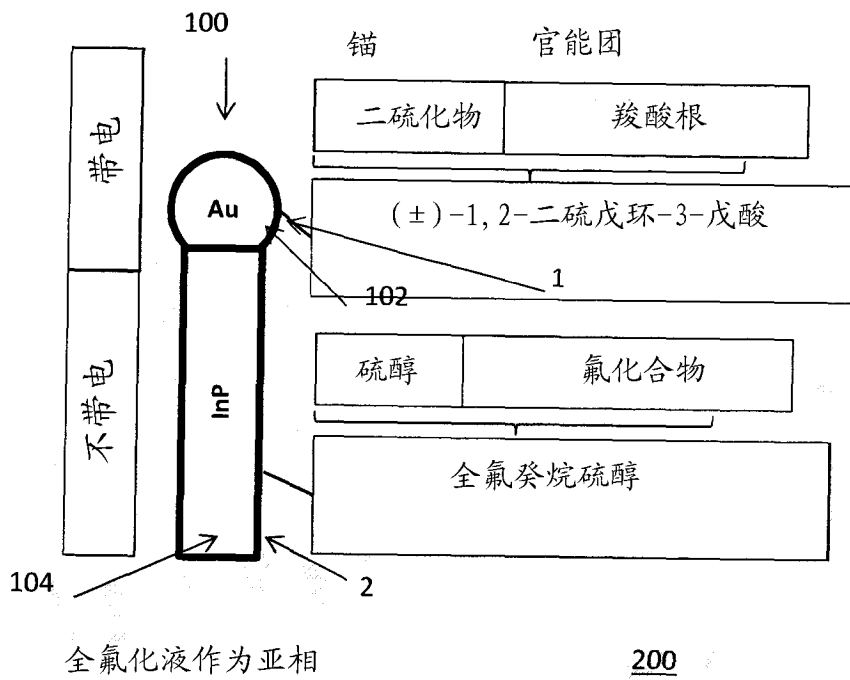


图 1K

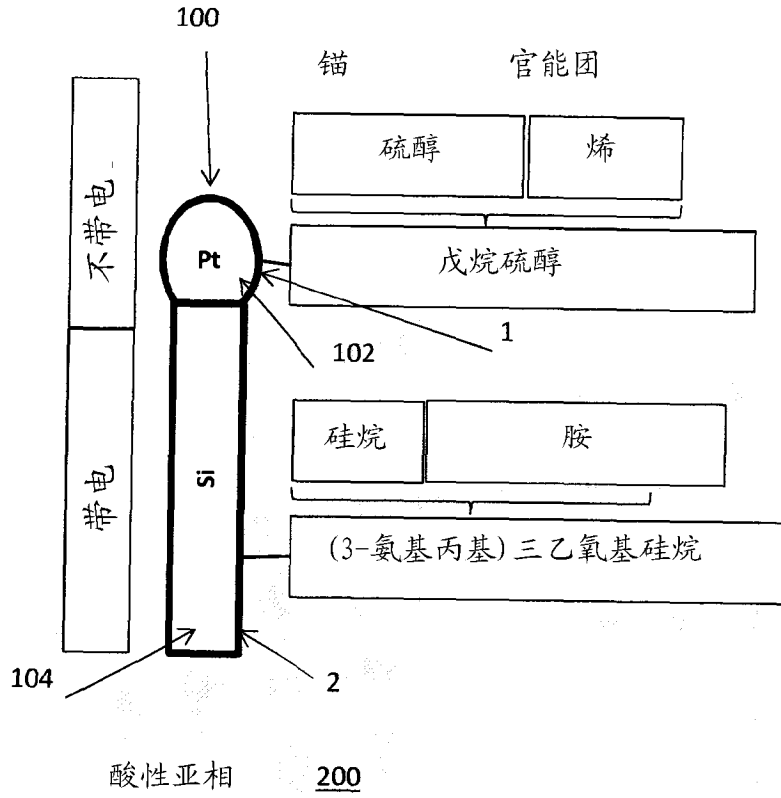


图 1L

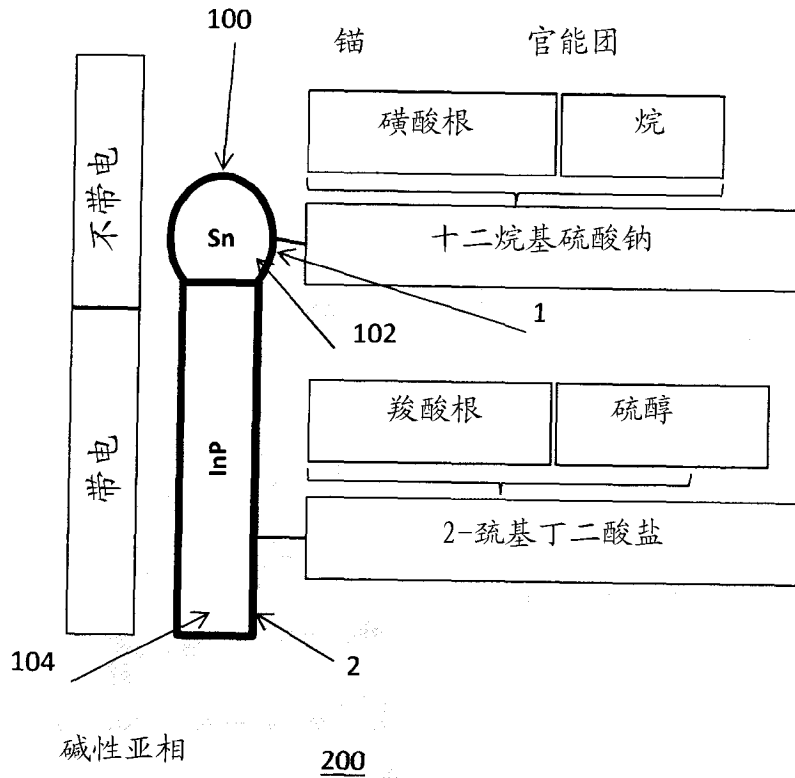


图 1M

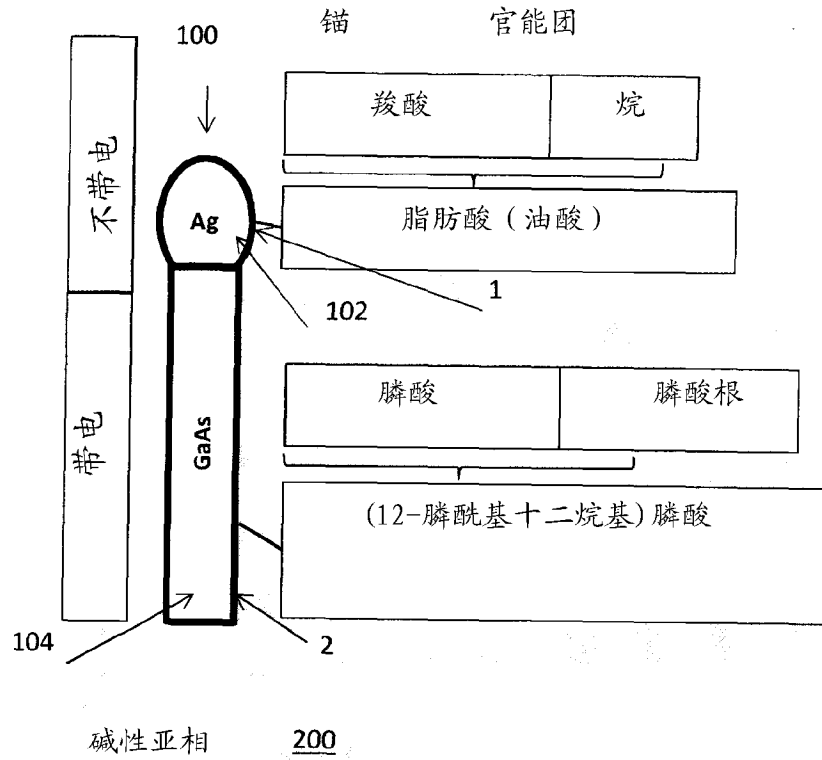


图 1N

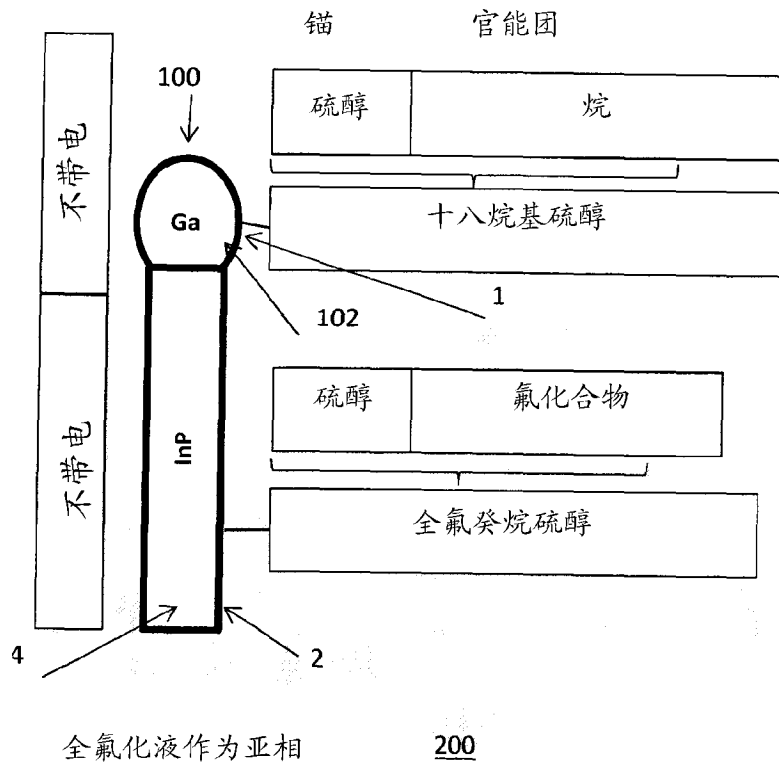


图 10

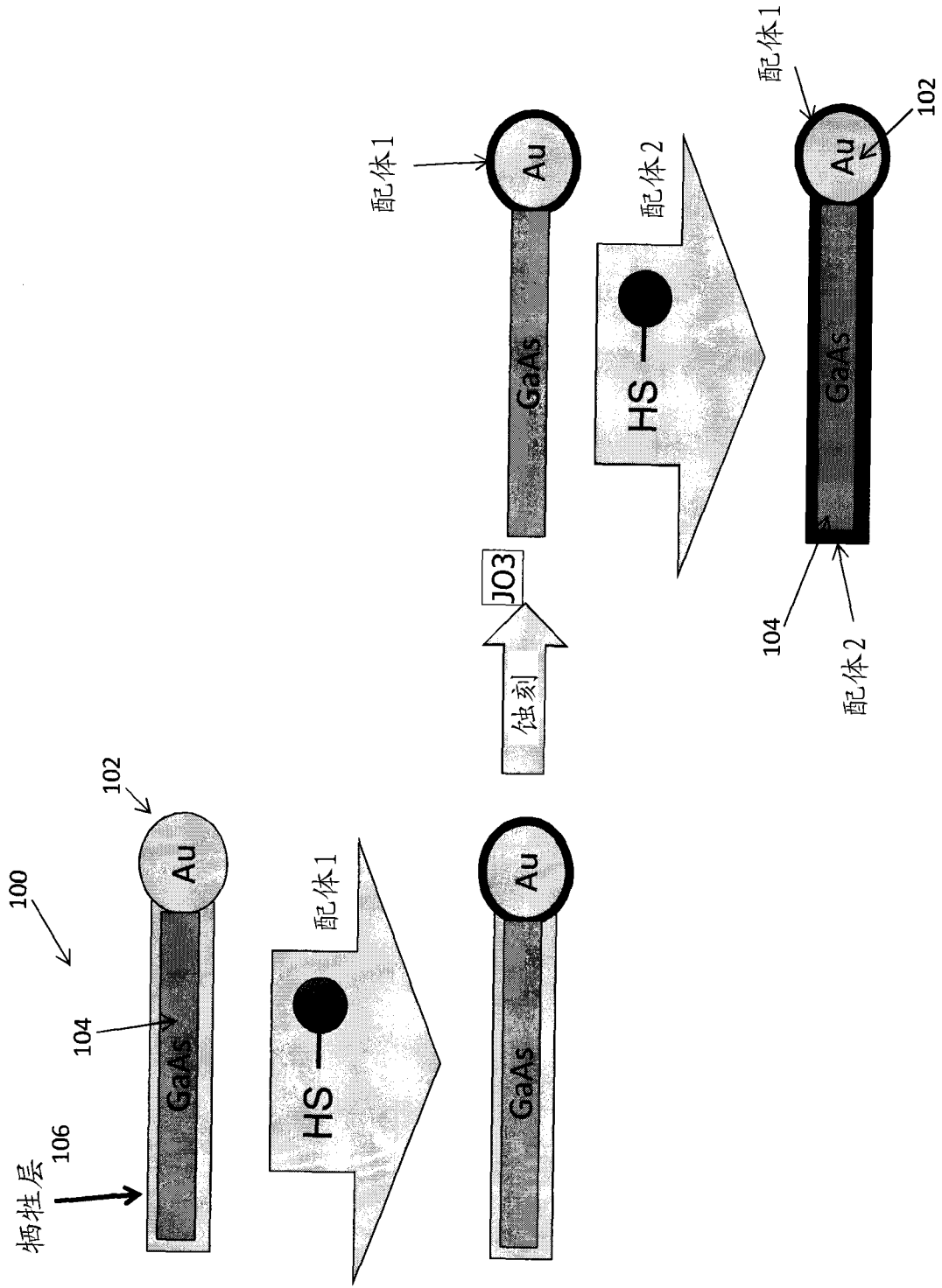


图 2

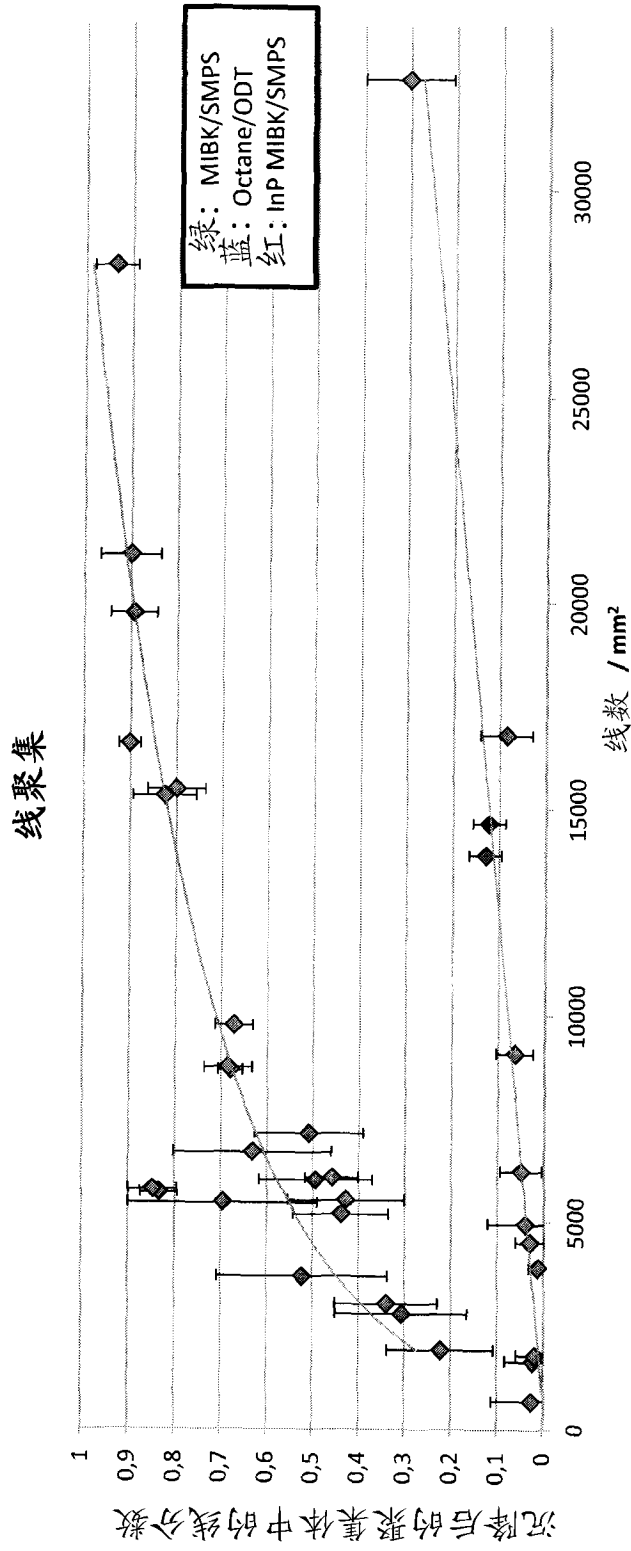
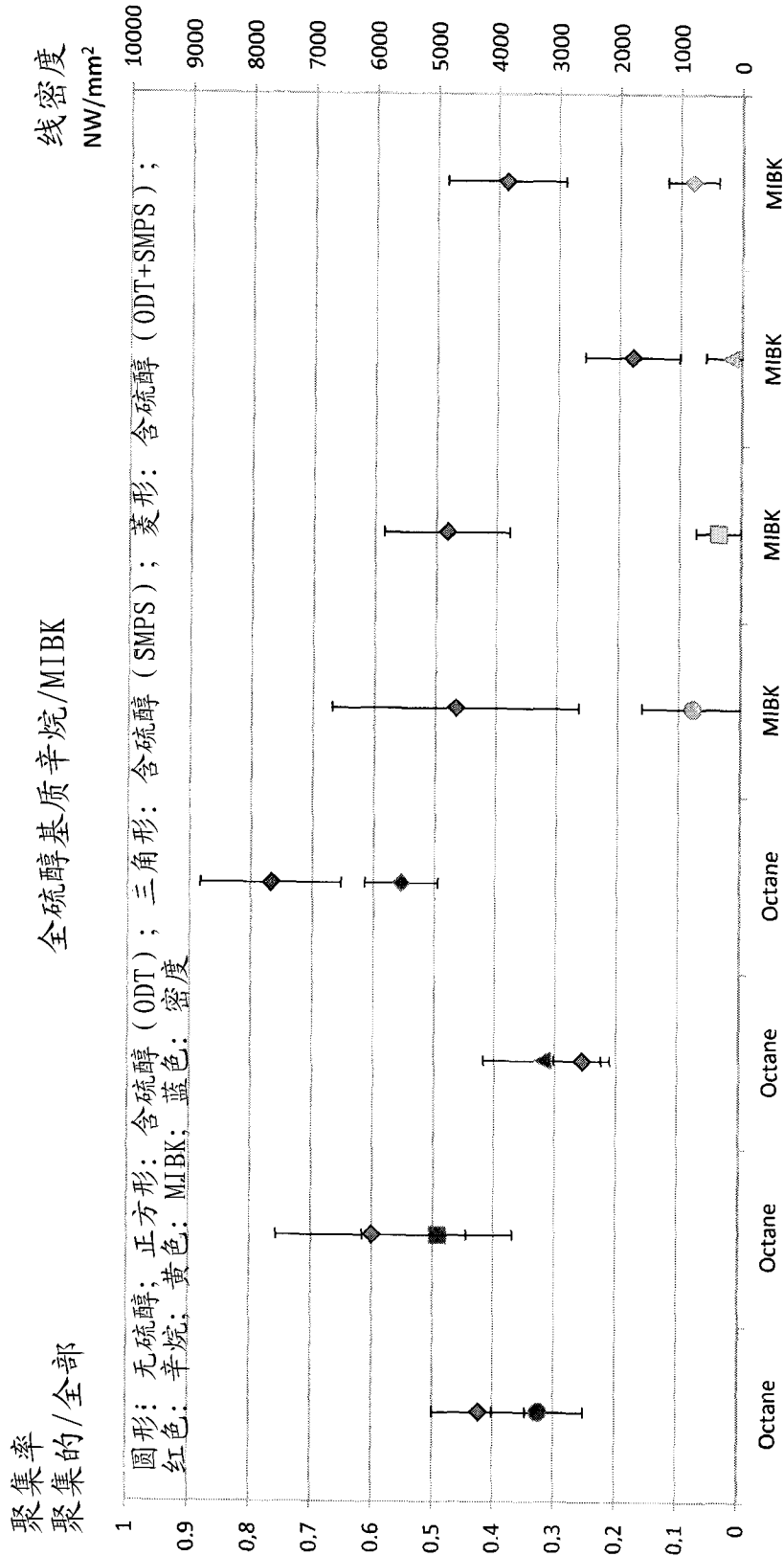


图 3



硫醇 (ODT/SMPS) 基质及辛烷和MIBK

图 4

图 5A

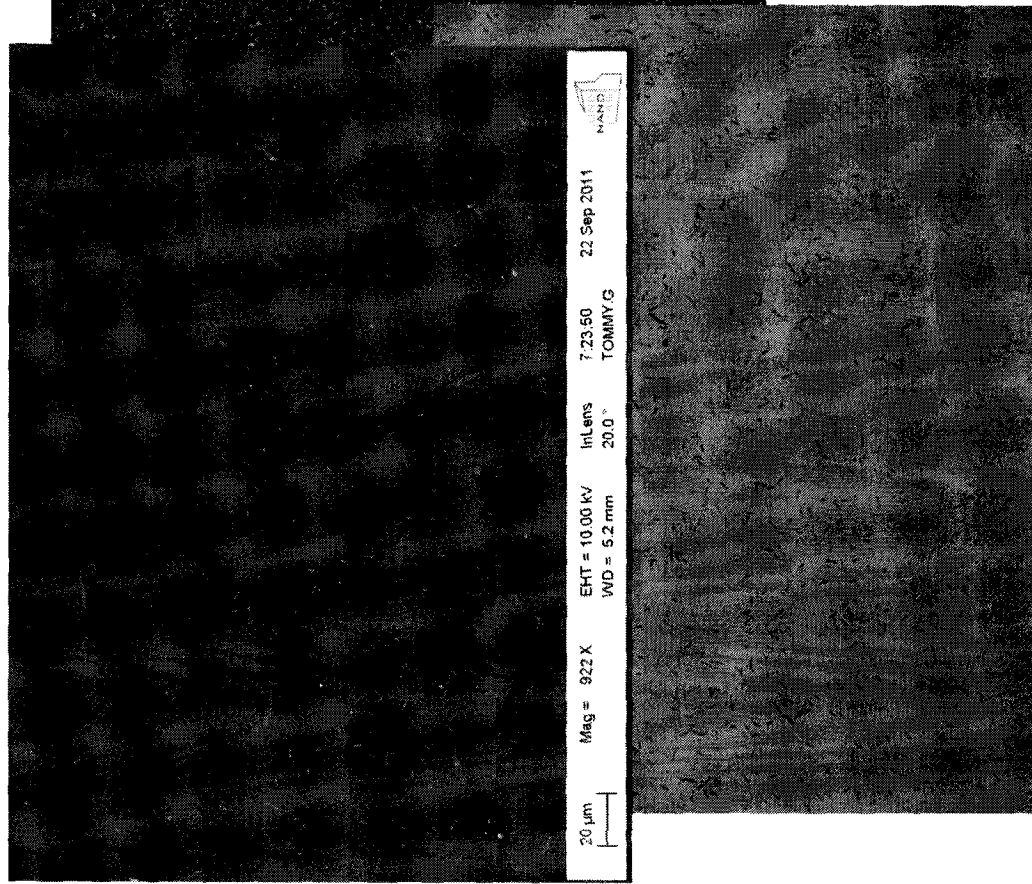
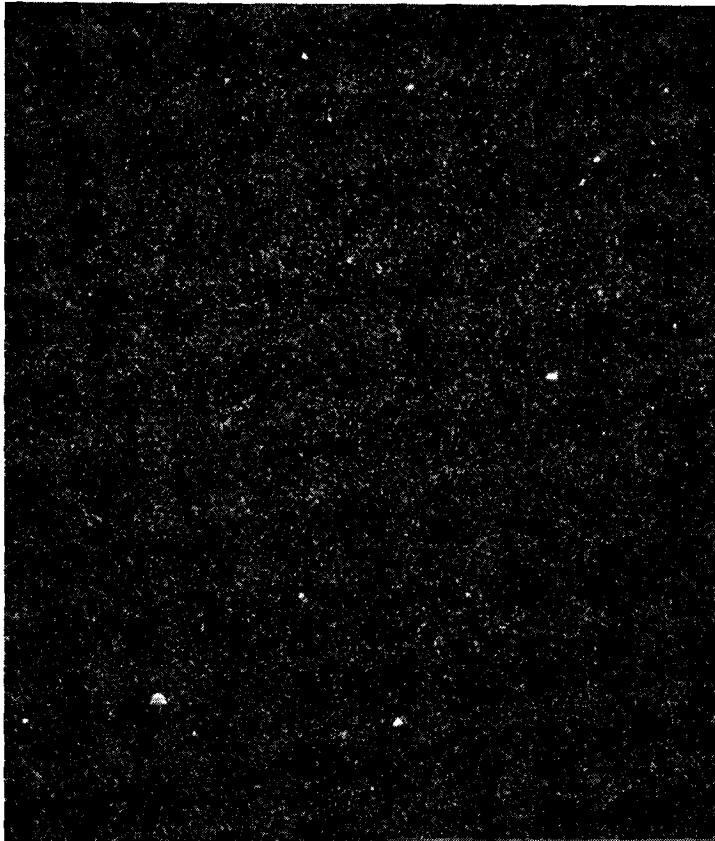


图 5B



无聚集沉积

图 5C

图 6A

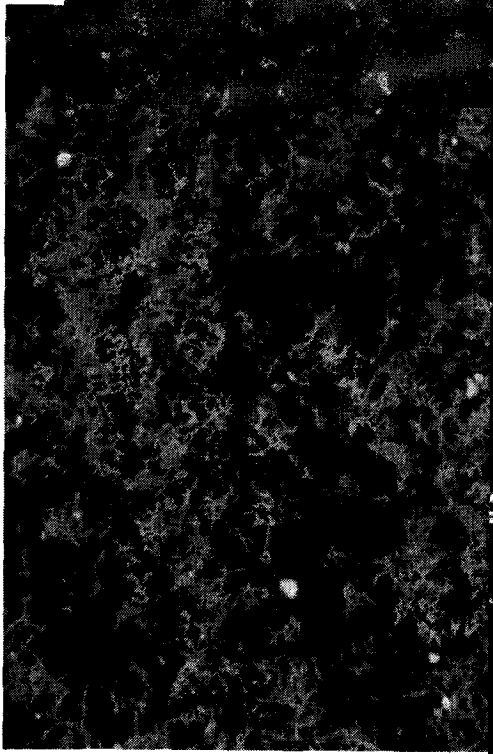
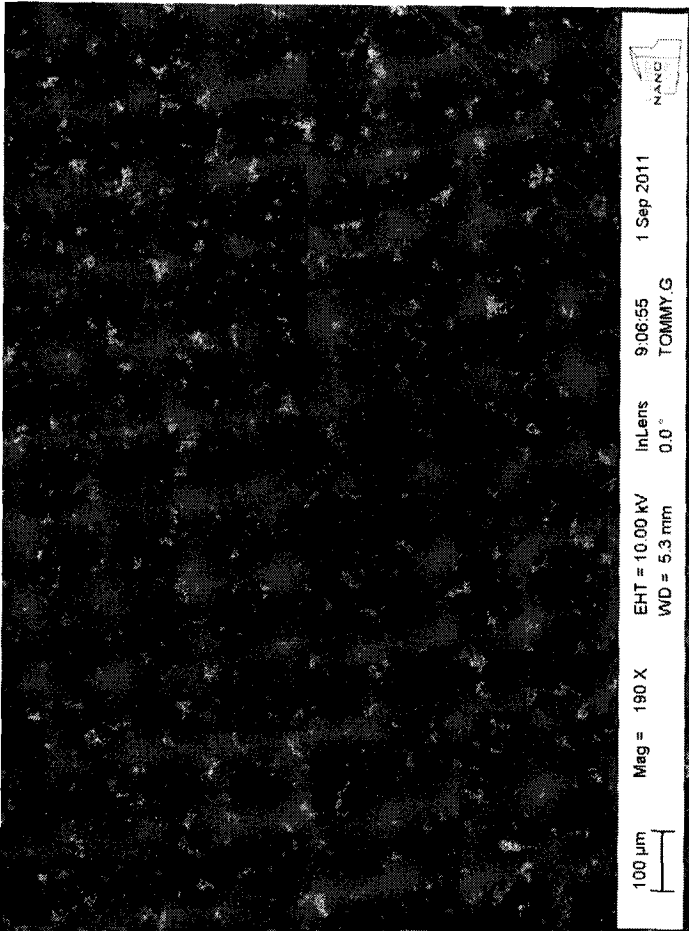


图 6B



无/不良表面处理

图 6C



- NWS的可分散性提高，制成更稠的低聚集油墨

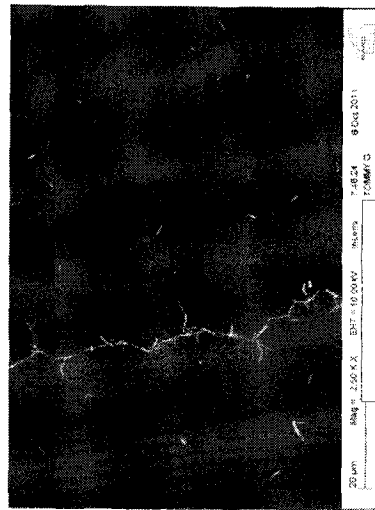


图 7A

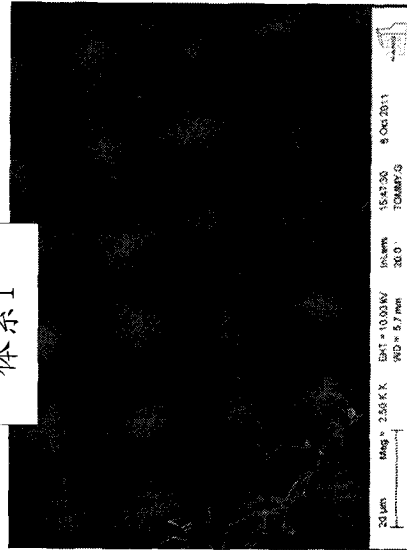


图 7B

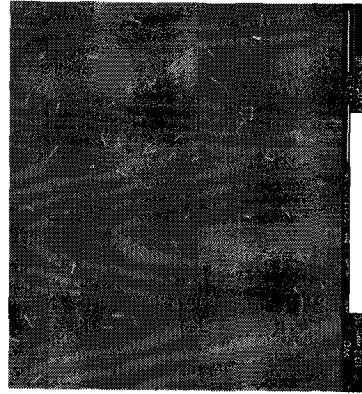


图 7C

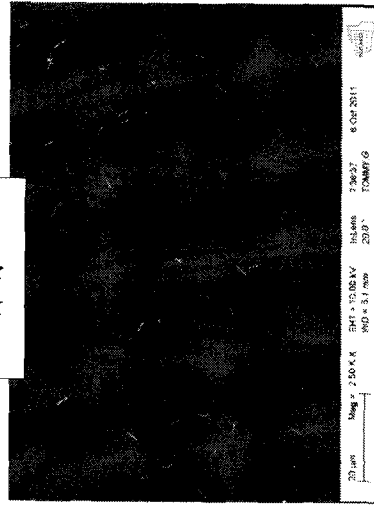


图 7D

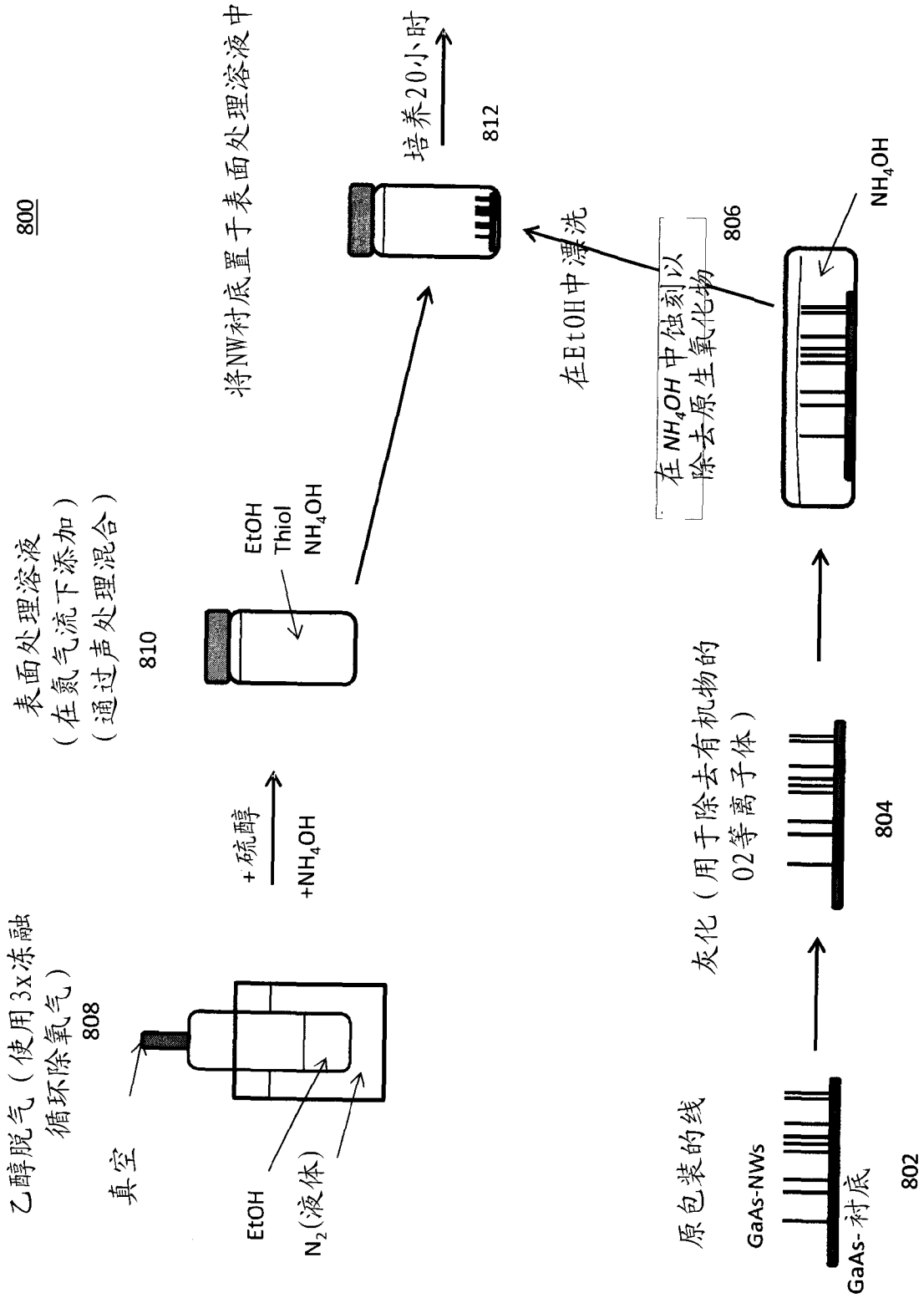


图 8

将NW-衬底转移
到油墨介质 (MIBK) 中

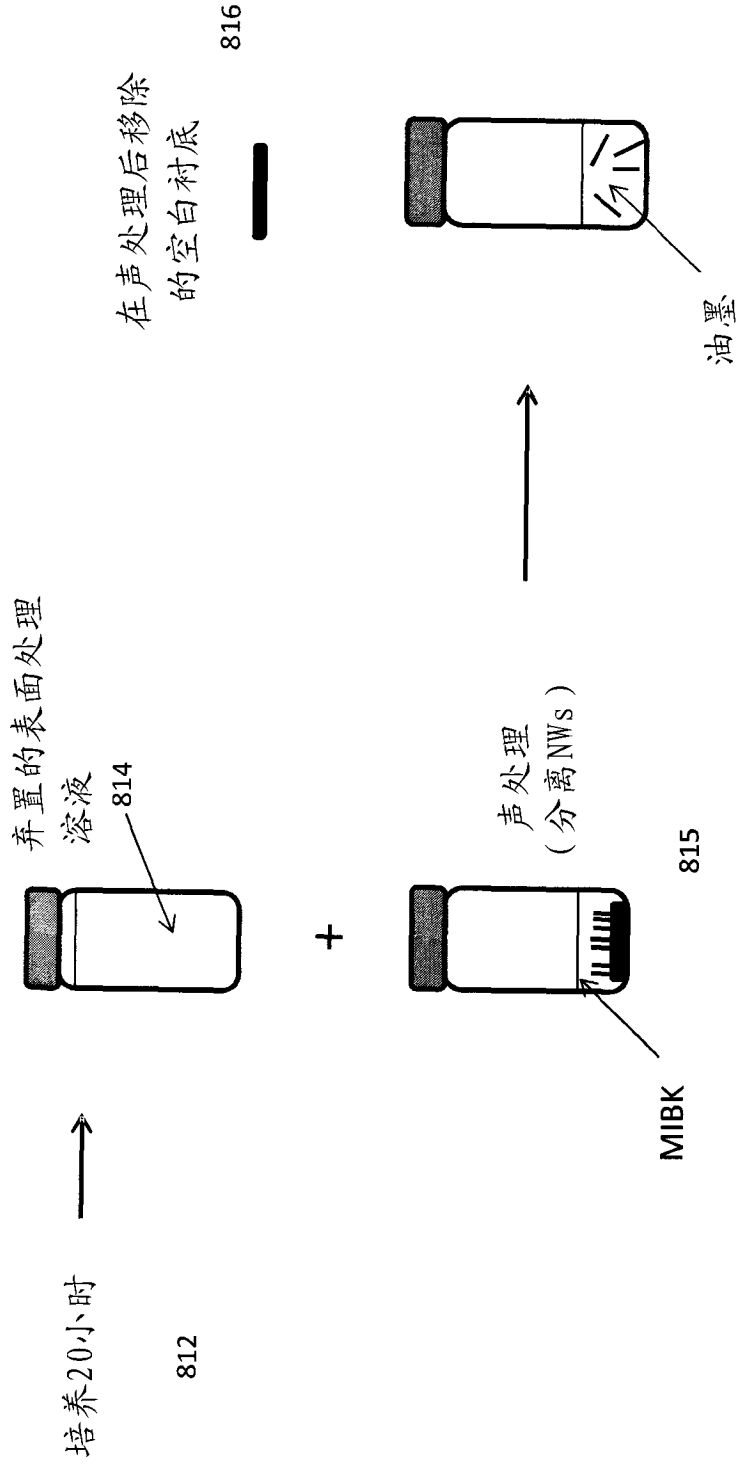


图 8续

图 9A

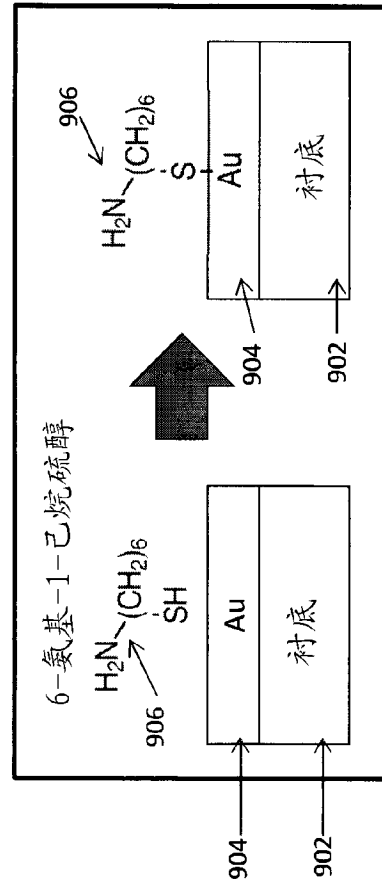
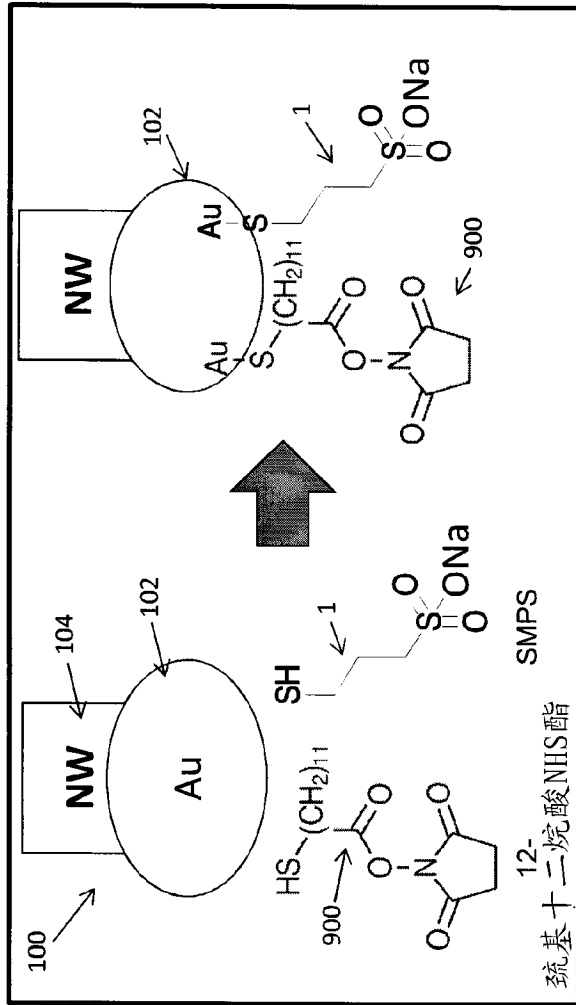


图 9B

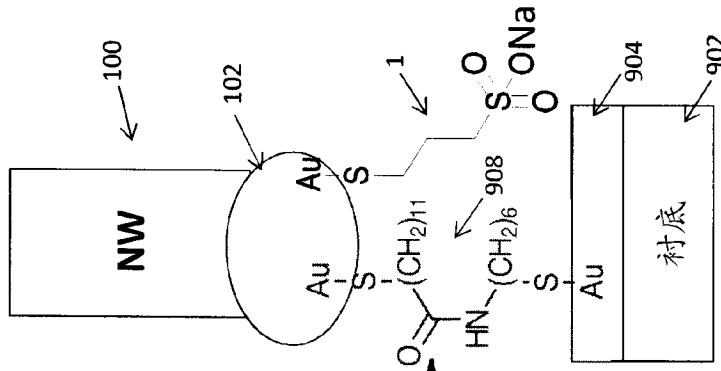
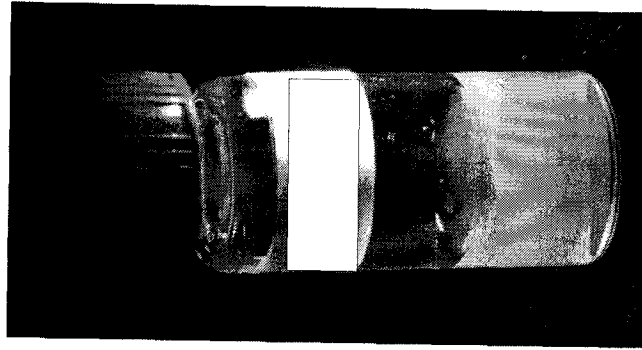


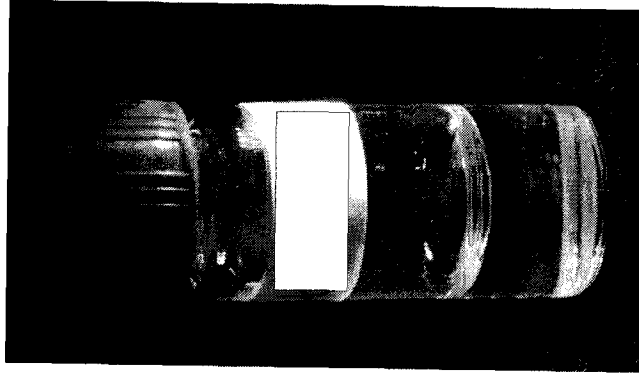
图 9C

图 10B



↑
摇振

图 10A



↪
随时间经过

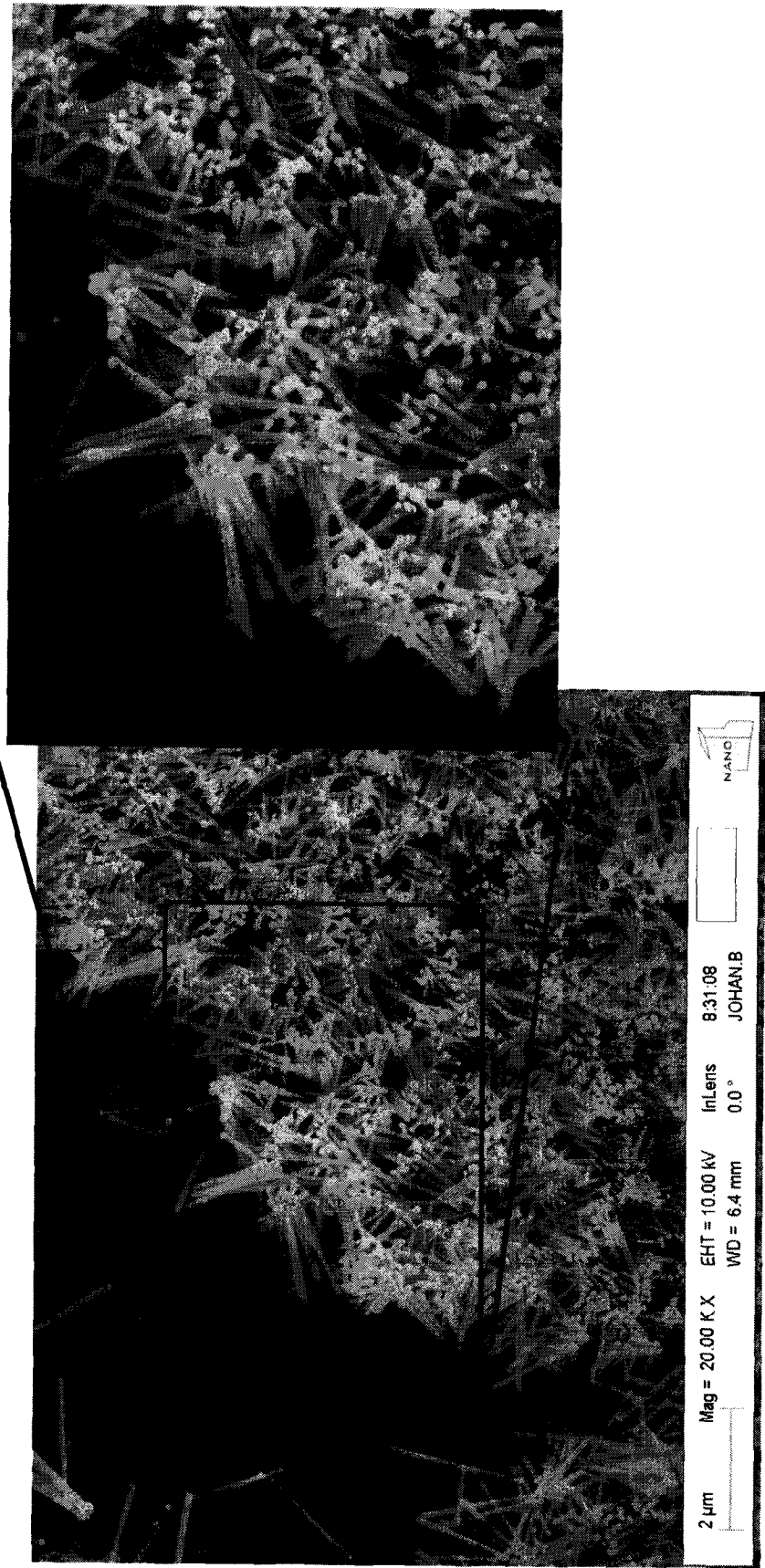


图 11