

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 9 日 (09.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/007376 A1

- (51) 国际专利分类号:
C30B 29/02 (2006.01) **C30B 7/00** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/109278
- (22) 国际申请日: 2023 年 7 月 26 日 (26.07.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310815204.X 2023年7月5日 (05.07.2023) CN
- (71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310030 (CN)。
- (72) 发明人: 李寒莹 (LI, Hanying); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310030 (CN)。赵裕杰 (ZHAO, Yujie); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310030 (CN)。彭博宇 (PENG, Boyu); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310030 (CN)。

- (74) 代理人: 上海光华专利事务所 (普通合伙) (IPRTOP PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市普陀区云岭西路 600 弄 6 号 7 楼 7028 室, Shanghai 200333 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,

(54) Title: FULLERENE SINGLE CRYSTAL THIN FILM, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种富勒烯单晶薄膜及其制备方法和用途

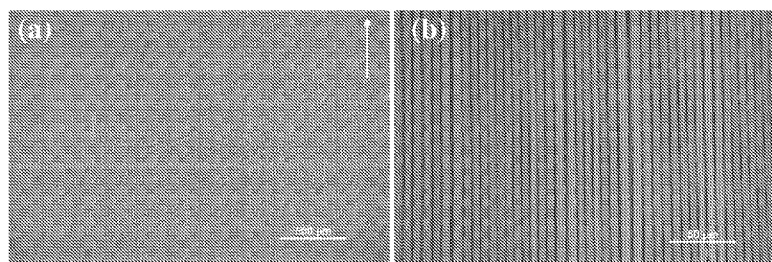


图1

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of organic semiconductors, and disclosed are a fullerene single crystal thin film, and a preparation method therefor and the use thereof. The preparation method comprises the following steps: 1) mixing fullerene and a solvent to form a mixed solution; and 2) crystallizing and growing fullerene in the mixed solution on the surface of a substrate by using a solution shearing method, so as to obtain a fullerene single crystal thin film. A large-area fullerene single crystal thin film is prepared by means of directly regulating and controlling the nucleation density of fullerene at the three-phase line and utilizing the continuous movement of the three-phase line. The fullerene single crystal thin film has the advantages of uniform orientation, high uniformity and high coverage, and in addition has good electron transport performance and can satisfy application requirements of the photoelectric field.

(57) 摘要: 一种富勒烯单晶薄膜及其制备方法和用途, 涉及有机半导体技术领域。包括如下步骤: 1) 富勒烯和溶剂混合, 形成混合液; 2) 采用溶液剪切法使所述混合液中的富勒烯在基底表面结晶生长, 获得所述的富勒烯单晶薄膜。通过直接调控三相线处富勒烯的成核密度, 并利用三相线的连续移动制备大面积的富勒烯单晶薄膜, 其具有取向均一、均匀度高、覆盖率高的优点, 此外, 具有优异的电子传输性能, 能满足光电领域的应用需求。

WO 2025/007376 A1

HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种富勒烯单晶薄膜及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及有机半导体技术领域，特别是涉及一种富勒烯单晶薄膜及其制备方法和用途。

背景技术

作为光电领域的明星材料，富勒烯在有机电子学的众多领域如有机太阳能电池、有机场效应晶体管、有机发光二极管、有机光探测器等存在广泛的应用前景。到目前为止，富勒烯的这些应用均已在实验室阶段得到了验证。然而，富勒烯在光电领域仍然没有实现工业化应用。这主要是由于目前富勒烯薄膜的制备方法通常为蒸镀法。蒸镀法需要高温（ $>400^{\circ}\text{C}$ ）、高真空的严苛条件且需要昂贵的设备(ACS Nano 2013, 7, 10, 9122-9128), 这些因素导致富勒烯的制备需要高成本和高能耗，不利于其工业化生产应用。此外，蒸镀法得到的富勒烯薄膜相对于富勒烯晶体而言具有较高的缺陷态密度，对其光电性能如电子迁移率、激子扩散距离等造成不利影响。

因此，通过低成本的溶液法制备富勒烯晶体是十分必要的。事实上，相对于其他平面型共轭有机半导体而言，富勒烯由于其独特的零维构型而导致其结晶过程更难以控制。这主要表现为以下两点：一方面，富勒烯分子之间的接触面积相对于平面型分子而言小很多，导致其结晶的驱动力较弱；另一方面，由于富勒烯分子零维的特性导致其易旋转并且无优势的取向。制备富勒烯晶体传统的方法包括液-液界面析出法 (Small 2018, 14, 11, e1703624.)、超分子凝胶结晶法 (Adv. Sci. 2022, 9, 2203662) 等。其中最常见的方法为液-液界面析出法，其利用富勒烯的良溶剂和不良溶剂界面处溶剂的缓慢混合，使富勒烯在界面处过饱和，从而促进晶体的成核和生长。尽管该方法已经受到广泛的关注和研究，然而其存在一些严重的缺陷，如晶体的成核和生长过程的不可控性导致实验重复性差、富勒烯晶体的尺寸分布混乱等；并且液-液界面析出法为非原位生长过程，需要复杂的转移过程才能对晶体进行光电应用，转移过程不可避免地对晶体造成损害，并导致器件的小型化和集成化是困难的。

综上，为实现富勒烯的实际应用，采用溶液法原位制备富勒烯的单晶薄膜是十分重要的。近年来，已有科学家针对该难题做出了尝试，如 Li 等人(J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2760-2765) 采用液滴固定结晶法得到了长达数百微米的富勒烯单晶，然而该方法需要在基底中心放置固定物以防止液滴滑动，导致其很难连续制备具有高覆盖率的富勒烯单晶薄膜，类似的方法如聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 辅助生长法 (Adv. Mater. 2015, 27, 4371-4376) 同样存在该问题。更重要的是，这两种方法制备得到的富勒烯晶体尽管呈现出一定的取向，但其取向分布相对混

乱，同一基底的不同晶体甚至会呈现出完全垂直的取向，因此极大地限制了制得的富勒烯单晶薄膜进行集成化的器件应用。Zheng 等人 (Carbon. 2018, 126, 299-304) 采用浸涂法得到了毫米级的富勒烯晶体薄膜，然而该法得到的富勒烯晶体具有较差的形貌（锯齿状形貌、晶体厚度不均匀等），且其厚度在亚微米级，不利于载流子注入及垂直器件的构筑。此外，该法需要将基底从本体溶液中拉出，造成原料的大量浪费。Jie 等人 (Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2105459) 采用溶液相外延法制备了英寸级的富勒烯单晶纳米线阵列，但该方法需要光刻胶阵列作为辅助生长层，导致得到的富勒烯单晶阵列在基底上的覆盖率仅约 9%，且除去光刻胶阵列的过程中会对富勒烯晶体造成破坏。上述方法除了具有生长不连续、取向混乱、覆盖率低等缺点，其得到的富勒烯晶体的均匀性也较差，具体表现为晶体的高度和宽度差异大，基于富勒烯晶体制备的晶体管其性能具有较大的变异系数，如 2021 年 Jie 等人 (Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2105459) 基于 C60 富勒烯单晶阵列制备的晶体管其迁移率变异系数高达 42.9%，这对于实际应用来说同样是不利的。

除以上问题外，目前基于溶液法制备富勒烯单晶薄膜的另一难点在于调控晶体的形貌。由于富勒烯分子呈现球型或椭球型，导致富勒烯晶体中分子间会有较大的间隙，因此溶剂易进入富勒烯晶体中形成溶剂化晶体。也就是说，溶剂将直接影响富勒烯晶体的构成，对富勒烯晶体的形貌产生重大的影响。如 Park 等人 (Chem. Commun. 2009, 32, 4803-4805) 证明溶剂的几何构型会对富勒烯晶体的形貌产生影响，在伪三维溶剂如四氯化碳中可得到六边形晶体，而在间位取代的伪二维苯类溶剂中得到的是一维针状晶体。因此，对于溶液法制备富勒烯单晶薄膜而言，溶剂的选择和调控是至关重要的。为得到覆盖率高并且具有良好取向的富勒烯单晶薄膜，通过溶剂工程将富勒烯晶体的形貌调控成条带状是十分有利的。

综上所述，为实现富勒烯在工业界的实际应用，最理想的富勒烯薄膜是通过溶液法原位制备的、覆盖率高的、取向均一的、均匀度高且可连续制备的大面积单晶薄膜。但是现有技术无法制备上述理想的富勒烯单晶薄膜，该领域主要存在以下三方面的挑战：1) 富勒烯晶体生长过程复杂，缺乏对成核和生长过程的整体调控；2) 现有原位制备富勒烯晶体薄膜的方法往往需要外部环境如 PDMS、光刻胶阵列等辅助晶体的生长，导致制得的富勒烯晶体薄膜存在生长不连续、取向混乱、覆盖率低、均匀性差等缺陷；3) 富勒烯晶体的形貌极大地依赖于溶剂的选择，如何通过溶剂工程以尽可能得到兼具良好取向和高覆盖率的富勒烯单晶薄膜仍然是一个谜题。因此，通过溶液法原位制备理想的大面积富勒烯单晶薄膜仍然是一个巨大的技术难题，也是实现富勒烯光电器件的集成化、工业化的前提。

发明内容

鉴于以上所述现有技术的缺点，本发明的目的在于提供一种富勒烯单晶薄膜及其制备方法和用途。

本发明的第一方面保护一种利用气液固三相界面制备富勒烯单晶薄膜的方法，包括如下步骤：

1) 富勒烯和溶剂混合，形成混合液；

2) 采用溶液剪切法使所述混合液中的富勒烯在基底表面结晶生长，获得所述的富勒烯单晶薄膜。

所述 1) 中，所述富勒烯选自 C60、C70、C76、C78、C80 和 C84 中的一种或多种。

优选的，所述富勒烯选自 C60 和 C70 中的一种或两种。

所述 1) 中，所选溶剂选自邻二甲苯、2-甲基噻吩、2-氯噻吩、2-氯呋喃、3-甲基噻吩、2-乙基噻吩、间二甲苯、间二氟苯、氯苯、邻二氯苯、1,2,4-三氯苯、四氢萘、1-甲基萘、二硫化碳、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯化碳、2-甲氧基噻吩、苯乙醚、2-氯-3-甲基噻吩和 2,5-二氯噻吩中的一种或多种。

所述 1) 中，以混合液的总体积为基准计，所述富勒烯的浓度为 0.2~20 mg/mL。

优选的，为 0.4 mg/mL~10 mg/mL。

所述 2) 中，所述基底的材质选自硅、氧化铟锡、玻璃、石英、蓝宝石、聚酰亚胺和聚对苯二甲酸乙二醇酯中的一种或多种。

优选的，所述基底上设有润湿层。

更优选的，所述润湿层的材质选自苯并环丁烯、聚乙烯醇、交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚苯乙烯、氧化铝、氧化钛、氧化锌、乙氧基化的聚乙烯亚胺、苯基三氯硅烷、金和铝中的一种或多种。

所述 2) 中，所述溶液剪切法为采用在所述基底上设置剪切工具，使得所述混合液位于所述剪切工具和所述基底之间，并使所述基底或所述剪切工具以一定线速度运行。

优选的，所述剪切工具选自不锈钢光棒、不锈钢线棒、聚四氟乙烯棒、刮刀和涂布头中的一种或多种。

优选的，所述剪切工具和所述基底的间距为 20 μ m~400 μ m。

更优选的，所述剪切工具和所述基底的间距为 50 μ m~200 μ m。

优选的，所述溶液剪切法中的线速度为 1 μ m/s~1mm/s。

更优选的，所述溶液剪切法中的线速度为 5 μ m/s~200 μ m/s。

所述2)中, 结晶生长的温度为20℃~120℃。

优选的, 所述结晶生长的温度为25℃~60℃。

本发明的第二方面保护如上文所述的制备方法得到的富勒烯单晶薄膜。

本发明的第三方面保护如上文所述的富勒烯单晶薄膜在制备光电器件中的用途。

本发明的第四方面保护一种光电器件, 包括如上文所述的富勒烯单晶薄膜。

优选的, 所述光电学器件选自有机场效应晶体管、有机太阳能电池、有机互补反相器、有机电路、有机发光二极管、有机记忆存储器、有机光探测器和有机热电器件中的一种或多种。

与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果:

本发明通过直接调控三相线处富勒烯的成核密度, 并利用三相线的连续移动制备大面积的富勒烯单晶薄膜。此外通过调控溶剂来调控富勒烯晶体的形貌, 以得到取向均一、均匀度高、覆盖率高的大面积富勒烯单晶薄膜, 该大面积富勒烯单晶薄膜具有目前最高的覆盖率(可大于95%)。

采用本发明高质量的富勒烯单晶薄膜, 能实现富勒烯在有机电子学中众多领域的实际应用。其中, 基于C60富勒烯单晶薄膜的有机场效应晶体管(Organic field-effect transistors, OFETs)阵列的迁移率和阈值电压的变异系数均小于15%, 为目前基于C60富勒烯单晶薄膜制备的OFETs中最均匀的性能值; 基于C70富勒烯单晶薄膜的有机场效应晶体管可实现 $0.195\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的迁移率, 为目前基于C70富勒烯单晶制备的OFETs中最高的迁移率。其他应用如有机太阳能电池、有机互补反相等同样表现出优异的性能。

附图说明

图1显示为本申请实施例1制得的C60富勒烯单晶薄膜整体和局部放大的光学显微镜图。

图2显示为本申请实施例2制得的C60富勒烯单晶薄膜的光学显微镜照片。

图3显示为本申请实施例3制得的C60富勒烯单晶薄膜的光学显微镜照片。

图4显示为本申请实施例4制得的C60富勒烯单晶薄膜的光学显微镜照片。

图5显示为本申请实施例5制得的C60富勒烯单晶薄膜的光学显微镜照片。

图6显示为本申请实施例6制得的C60富勒烯单晶薄膜的光学显微镜照片。

图7显示为本申请实施例7制得的C60富勒烯单晶薄膜的光学显微镜照片。

图8显示为本申请实施例8制得的C70富勒烯单晶薄膜整体和局部放大的光学显微镜图。

图9显示为本申请实施例9制得的C70富勒烯单晶薄膜的光学显微镜照片。

图10显示为本申请实施例10中采用C60富勒烯单晶薄膜制备的场效应晶体管阵列的表征。其中，(a)和(b)分别为70个器件的转移特性曲线及典型的输出特性曲线，其中(a)中的插图为有机场效应晶体管的结构示意图；(c)和(d)分别为70个器件的迁移率及阈值电压统计图。

图11显示为本申请实施例11中采用C70富勒烯单晶薄膜制备的场效应晶体管的典型的转移特性曲线与输出特性曲线。

图12显示为本申请实施例12中基于C60富勒烯单晶薄膜制得的有机太阳能电池的结构示意图及其 $J-V$ 曲线。其中，(a)为结构示意图，(b)为 $J-V$ 曲线。

图13显示为本申请实施例13中基于C60富勒烯单晶薄膜制得的有机互补反相器的光学显微镜图及其性能曲线。其中，(a)为光学显微镜图，(b)为电压转换曲线，其中的插图有机互补反相器的电路示意图，(c)为电压增益曲线。

图14显示为本申请中对比例1制得的薄膜的光学显微镜照片。

图15显示为本申请中对比例2制得的薄膜的光学显微镜照片。

图16显示为本申请中对比例3制得的薄膜的光学显微镜照片。

图17显示为本申请中对比例4制得的薄膜的光学显微镜照片。

具体实施方式

发明人发现采用现有技术制备的富勒烯薄膜存在结晶度低、面积小、取向混乱、覆盖率低、均匀性差等缺点，经大量研究发现，采用溶液剪切法可使富勒烯在基底表面结晶生长，通过溶剂工程与空气-溶液-基底三相线处晶体成核生长行为的调控，成功制备了高质量的大面积富勒烯单晶薄膜，其覆盖率高、取向均一、结晶度高、均匀性好。本发明的富勒烯单晶薄膜满足了富勒烯材料在光电领域的应用需求，可应用于有机场效应晶体管、有机太阳能电池、有机电路等领域中。

本发明采用如下技术方案：

本发明的第一方面保护一种利用气液固三相界面制备富勒烯单晶薄膜的方法，包括如下步骤：

1) 富勒烯和溶剂混合，形成混合液；

2) 采用溶液剪切法使所述混合液中的富勒烯在基底表面结晶生长，获得所述的富勒烯单晶薄膜。

本申请的方法不需要额外的固定物或光刻胶阵列来辅助结晶，通过调控空气-溶液-基底

三相线处的溶剂挥发促进晶体成核和三相线的连续移动促进取向的富勒烯晶体的连续生长，因此可以得到高覆盖率、可规模化制备的大面积富勒烯单晶薄膜。

本发明所述的方法中，1) 中，所述富勒烯选自 C60、C70、C76、C78、C80 和 C84 中的一种或多种。优选的，为 C60、C70。

本发明所述的方法中，1) 中，所选溶剂选自邻二甲苯、2-甲基噻吩、2-氯噻吩、2-氯呋喃、3-甲基噻吩、2-乙基噻吩、间二甲苯、间二氟苯、氯苯、邻二氯苯、1,2,4-三氯苯、四氢萘、1-甲基萘、二硫化碳、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯化碳、2-甲氧基噻吩、苯乙醚、2-氯-3-甲基噻吩和 2,5-二氯噻吩中的一种或多种。所述溶剂可以为单一一种溶剂，例如 2-氯噻吩、2-氯-3-甲基噻吩、2-甲氧基噻吩、3-甲基噻吩、2-乙基噻吩和邻二甲苯。富勒烯晶体极易在晶体内部耦合溶剂分子形成溶剂化晶体，因此富勒烯晶体在不同溶剂中往往呈现出不同的形貌，如 C60 富勒烯在溶剂间二甲苯中通常会呈现针状晶体，而在溶剂四氯化碳中通常呈现出六边形晶体。为实现富勒烯单晶薄膜在基底上尽可能高的覆盖率，本发明尽可能选择可得到兼具良好取向和高覆盖率带状晶体的溶剂。当晶体在单一溶剂呈现出其他形貌时，可选择加入第二种溶剂调控晶体形貌，如 C60 富勒烯晶体在四氯化碳中呈现出无取向、不连续且覆盖率低的六边形晶体，可选择加入间二甲苯、3-甲基噻吩、甲苯等可形成针状晶体的溶剂，从而结合两种形貌特征以形成具有良好取向和高覆盖率的条带状晶体，二种溶剂可使得富勒烯单晶薄膜的覆盖率提高至少 8 倍以上。例如，所述溶剂可以为二种及二种以上溶剂的混合物，例如 3-甲基噻吩和四氯化碳、2-氯噻吩和间二甲苯、2-氯噻吩和 2-甲基噻吩。再例如，当溶剂为 3-甲基噻吩和四氯化碳的混合物时，3-甲基噻吩和四氯化碳的体积比为 1: (1~5)，也可以为 1: (1~2.5)、1: (2~4.2)、1: (3.6~5)，具体地可以为 1:3；当溶剂为 2-氯噻吩和间二甲苯的混合物时，2-氯噻吩和间二甲苯的体积比为 (1~6):1，也可以为 (1~3):1、(1.5~4.6):1、(3.6~5.8):1、(4.2~6):1，具体地可以为 4:1；当溶剂为 2-氯噻吩和间二甲苯的混合物时，2-氯噻吩和间二甲苯的体积比为 (1~15):1，也可以为 (1~4.2):1、(3.4~5.6):1、(4.8~10.3):1、(8.6~15):1，具体地可以为 9:1。

本发明所述的方法中，1) 中，以混合液的总体积为基准计，所述富勒烯的浓度为 0.2~20 mg/mL，例如可以为 0.4mg/mL~2.2mg/mL、2.8mg/mL~3.2mg/mL、2.9mg/mL~4.6mg/mL、3.6mg/mL~6.1mg/mL、5.7mg/mL~7.2mg/mL、6.9mg/mL~9.2mg/mL、8.3mg/mL~10mg/mL、0.4mg/mL~10mg/mL。在某些具体实施方式中为，0.45mg/mL、3mg/mL、6mg/mL、7.5mg/mL、9mg/mL、10mg/mL。

本发明所述的方法中，2) 中，所述基底的材质选自硅、氧化铟锡、玻璃、石英、蓝宝石、

聚酰亚胺和聚对苯二甲酸乙二酯中的一种或多种。优选的，为硅、氧化铟锡（ITO），例如基底为重掺杂磷或硼的硅片。在某个具体实施方式中为表面含一层厚度为 285nm 二氧化硅的重掺杂磷硅片。

本发明所述的方法中，2) 中，所述基底上设有润湿层。优选的，所述润湿层的材质选自苯并环丁烯（BCB）、聚乙烯醇（PVA）、交联聚甲基丙烯酸甲酯（c-PMMA）、交联聚苯乙烯（c-PS）、氧化铝（ Al_2O_3 ）、氧化钛（ TiO_2 ）、氧化锌（ ZnO ）、乙氧基化的聚乙烯亚胺（PEIE）、苯基三氯硅烷（PTS）、金（Au）、铝（Al）等。所述润湿层的制备方法可为旋涂法（聚合物）、蒸镀法（金属）、溶胶-凝胶法（金属氧化物）、气相法（自组装单层），如当材质为聚合物时，如 PVA、c-PMMA、c-PS，采用旋涂法；当材质为金属时，如 Au、Al，采用蒸镀法；当材质为金属氧化物时，如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO ，采用溶胶-凝胶法；当材质为自组装单层时，如 PTS，采用气相法。在某些具体实施方式中，所述润湿层的材质为 BCB、c-PMMA、Au、PEIE、PTS。

本发明所述的方法中，2) 中，所述溶液剪切法为采用在所述基底上设置剪切工具，使得所述混合液位于所述剪切工具和所述基底之间，并使所述基底或所述剪切工具以一定线速度运行，优选所述基底以一定线速度运行，运行结束后在所述基底上获得了具有高覆盖率的大面积富勒烯单晶薄膜。优选的，所述剪切工具选自不锈钢光棒、不锈钢线棒、聚四氟乙烯棒、刮刀和涂布头中的一种或多种。在某个具体实施方式中，为不锈钢光棒。优选的，所述剪切工具和所述基底的间距为 $20\mu\text{m}$ ~ $400\mu\text{m}$ ，例如为 $50\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ ~ $250\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ ~ $350\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ ~ $400\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 。优选的，所述溶液剪切法中的线速度为 $1\mu\text{m/s}$ ~ 1mm/s ，例如为 $5\mu\text{m/s}$ ~ $105\mu\text{m/s}$ 、 $58\mu\text{m/s}$ ~ $155\mu\text{m/s}$ 、 $126\mu\text{m/s}$ ~ $205\mu\text{m/s}$ 、 $189\mu\text{m/s}$ ~ $450\mu\text{m/s}$ 、 $350\mu\text{m/s}$ ~ $600\mu\text{m/s}$ 、 $550\mu\text{m/s}$ ~ $780\mu\text{m/s}$ 、 $700\mu\text{m/s}$ ~ $950\mu\text{m/s}$ 、 $820\mu\text{m/s}$ ~ 1mm/s 、 $8\mu\text{m/s}$ 、 $10\mu\text{m/s}$ 、 $12\mu\text{m/s}$ 、 $15\mu\text{m/s}$ 、 $20\mu\text{m/s}$ 。

本发明所述的方法中，2) 中，所述结晶生长的温度为 20°C ~ 120°C ，例如可以为 20°C ~ 45°C 、 36°C ~ 58°C 、 47°C ~ 78°C 、 62°C ~ 96°C 、 84°C ~ 105°C 、 96°C ~ 120°C 、 25°C ~ 60°C 。在某些具体实施方式中为， 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C 、 45°C 、 50°C 、 60°C 。由于富勒烯晶体生长的困难性，需要对基底温度、剪切速度、溶液浓度等生长条件进行精细调控以调控晶体的成核和生长过程。例如，当温度过高时，由于溶剂挥发过快，气液固三相线处的成核密度过高，且晶核的各个方向都有足够的溶质可以生长，导致富勒烯晶体的取向混乱且形貌变差如粗糙度等增加，此时可提高线速度、降低混合液的浓度；而当温度过低时，由于溶剂挥发过慢而导致三相线处成核困难，只能形成一些无序的非晶，此时可降低线速度、提高混合液的浓度。

本发明第二方面保护如上文所述的制备方法得到的富勒烯单晶薄膜。本发明的富勒烯单晶薄膜在基底上的覆盖率可高达 90% 以上。所述覆盖率是采用光学显微镜观察富勒烯单晶薄膜后，通过 ImageJ 软件分析获得。

本发明第三方面保护如上文所述富勒烯单晶薄膜在制备光电器件中的用途。

本发明第四方面保护一种光电器件，包括如上文所述的富勒烯单晶薄膜。

本发明所述光电器件中，所述光电器件选自有机场效应晶体管、有机太阳能电池、有机互补反相器、有机电路、有机发光二极管、有机记忆存储器、有机光探测器和有机热电器件中的一种或多种。

当所述光电器件为有机场效应晶体管时，所述有机场效应晶体管的制备方法如下：

1) 在如上文所述富勒烯单晶薄膜上制备源漏电极，获得所述的有机场效应晶体管。

所述源漏电极为源极 (Source, S) 和漏极 (Drain, D) 的总称，源极和漏极之间的电压、电流分别由 V_{DS} 、 I_{DS} 表示。当栅电极 (Gate, G) 上施加电压时，电场通过栅绝缘层 (Gate Dielectric) 影响源极和漏极之间的电流。

优选的，所述源漏电极的制备方法选自蒸镀法、转移法和打印法中的一种或多种。

优选的，所述源漏电极选自银、氟化锂/铝、金、石墨烯、钙和镁中的一种或多种。

当所述光电器件为有机太阳能电池时，所述有机太阳能电池的制备方法如下：

1) 在如上文所述的富勒烯单晶薄膜上制备给体材料层，得到双层结构膜；

2) 在所述双层结构膜上制备顶电极，获得所述的有机太阳能电池。

优选的，所述给体材料层的材质选自给体小分子和给体聚合物。更优选的，所述给体小分子选自 2-((7-(4-(二甲苯基氨基)苯基)苯并[C][1,2,5]噻二唑-4-基)亚甲基)丙二腈 (DTDCPB)，所述给体聚合物选自聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)。

优选的，1) 中，所述给体材料层的制备方法选自旋涂法和蒸镀法中的一种或两种。

优选的，2) 中，所述顶电极选自金、三氧化钼/银、铂、钛、铬等。

优选的，2) 中，所述顶电极的制备方法选自蒸镀法、转移法和打印法中的一种或多种。

当所述光电器件为有机互补反相器时，所述有机互补反相器的制备方法如下：

1) 在如上文所述的富勒烯单晶薄膜的基底的另一侧生长 p 型半导体薄膜。

2) 在含富勒烯单晶薄膜和 p 型半导体薄膜的基底上蒸镀电极，获得所述的有机互补反相器。

所选优选的，1) 中，所述 p 型半导体薄膜的生长方法选自溶液剪切法、液滴固定结晶法、蒸镀法和物理气相传输法中的一种或多种。

优选的，1) 中，所述 p 型半导体薄膜的材质选自并杂环及苯并杂环类衍生物、并苯类化合物及其衍生物、寡聚噻吩类衍生物和卟啉类衍生物中的一种或多种。

优选的，2) 中，所述电极选自银和金中的一种或多种。

采用本发明方法得到的富勒烯单晶薄膜的覆盖率大于 95%，具有面积大、均匀度高、取向均一的优点。采用本发明的 C60 富勒烯单晶薄膜得到的有机场效应晶体管阵列，具有良好的电子传输性能，有机场效应晶体管阵列的最高电子迁移率超过 $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，电子迁移率的变异系数仅为 13.3%，远低于现有文献中报道的 42.9%；采用 C70 单晶薄膜得到的有机场效应晶体管阵列可实现 $0.195 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电子迁移率，远高于现有文献中报道的 $0.0132 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。采用本发明的 C60 富勒烯单晶薄膜得到的有机太阳能电池展现出良好的光伏效应，光电转化效率可达 0.123%。采用本发明所述的富勒烯单晶薄膜得到的有机互补反相器，几乎没有电压损失，电压增益高。综合说明，本发明方法得到的富勒烯单晶薄膜在光电领域、互补电路集成领域具有实际的应用潜力。

以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式，本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用，本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用，在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

在进一步描述本发明具体实施方式之前，应理解，本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案；还应当理解，本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案，而不是为了限制本发明的保护范围；在本发明说明书和权利要求书中，除非文中另外明确指出，单数形式“一个”、“一”和“这个”包括复数形式。

当实施例给出数值范围时，应理解，除非本发明另有说明，每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义，本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。除实施例中使用的具体方法、设备、材料外，根据本技术领域的技术人员对现有技术的掌握及本发明的记载，还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

实施例 1-9

本实施例 1-9，参照表 1 中的物料和参数制备大面积富勒烯单晶薄膜，制备方法包括如下步骤：

1) 以硅片或石英片或 ITO 为基底，在基底上修饰润湿层，然后将含润湿层的基底置于加热台上加热。当润湿层的材质为聚合物如 BCB、c-PMMA、PEIE 时，采用旋涂法；当润湿

层的材质为 Au 时，采用蒸镀法；当润湿层的材质为 PTS 时，采用气相法。其中，硅片为表面含一层厚度为 285nm 二氧化硅的 P 型高掺杂硅片。

2) 将富勒烯和溶剂混合形成混合液，通过超声使混合液充分混合均匀，将混合液通过距离基底的上表面约 100μm 处的不锈钢光棒注入不锈钢光棒与基底的空隙中。待混合液稳定后使加热台以恒定线速度运动。运行结束后即在基底上获得了大面积富勒烯单晶薄膜。

采用光学显微镜对上述实施例 1-9 得到的富勒烯单晶薄膜进行形貌表征，结果见图 1-9。

从图 1 中 a 可知，采用本申请的方法可获得大面积的富勒烯单晶薄膜；从图 1 中 b 可知，实施例 1 获得的 C60 富勒烯单晶薄膜中，每根晶体之间具有相同的取向和相近的颜色，且晶体无明显的形貌缺陷如裂纹、空洞、树枝状形貌等，表明本申请的方法可获得取向均一、高度均匀的高质量富勒烯单晶薄膜。更进一步的，通过 ImageJ 软件分析单晶薄膜的覆盖率，从图 1 中 b 可知，晶体覆盖率高达 84%。

从图 2-9 可知，采用本申请的方法获得的 C60 富勒烯、C70 富勒烯单晶薄膜的每根晶体之间均具有相近的取向与颜色，且最高的覆盖率可大于 95%，即获得了取向均一、高度均匀、覆盖率高的富勒烯单晶薄膜。

实施例 1-9 中富勒烯单晶薄膜的覆盖率的具体数值见表 1。

表 1

实施例	富勒烯材料	溶剂	基底	润湿剂	混合液的浓度 (mg/mL)	生长温度 (°C)	速度 (μm/s)	覆盖率
实施例 1	C60	2-氯噻吩	硅片	BCB	7.5	35	15	84%
实施例 2	C60	3-甲基噻吩:四氯化碳=1:3	硅片	BCB	0.45	25	10	45%
实施例 3	C60	2-氯噻吩:间二甲苯=4:1	硅片	BCB	3.5	35	10	74%
实施例 4	C60	2-氯噻吩:2-甲基噻吩=9:1	硅片	BCB	7.5	35	15	90%
实施例 5	C60	2-氯-3-甲基噻吩	硅片	c-PMMA	10	45	8	62%
实施例 6	C60	2-氯噻吩	石英片	Au	9	30	10	96%
实施例 7	C60	2-甲氧基噻吩	ITO	PEIE	3	60	12	68%
实施例 8	C70	邻二甲苯	硅片	BCB	6	40	10	43%
实施例 9	C70	2-乙基噻吩	硅片	PTS	5	50	20	65%

对比 例 1	C60	2-氯噻吩	硅片	BCB	7.5	25	15	/
对比 例 2	C60	2-氯噻吩	硅片	BCB	7.5	45	15	/
对比 例 3	C60	四氯化碳	硅片	BCB	0.45	25	10	5.6%
对比 例 4	C60	间二甲苯	硅片	BCB	3.5	35	10	14%

实施例 10

本实施例 10 中，采用实施例 1 得到的 C60 富勒烯单晶薄膜制备有机场效应晶体管阵列，包括如下步骤：

在实施例 1 制得的 C60 富勒烯单晶薄膜上蒸镀源漏电极，也即将掩膜版固定在 C60 富勒烯单晶薄膜上，依次蒸镀 1nm LiF 和 80nm Al 作为源漏电极，同时分别以基底的高掺杂硅、二氧化硅/BCB 作为栅极电极和栅极绝缘层，得到有机场效应晶体管阵列。

本实施例中得到 70 个有机场效应晶体管。

在手套箱内采用半导体参数分析仪测定 70 个有机场效应晶体管的 N 型转移特性曲线(栅极电压 V_G :-10~40 V;源漏电压 V_{DS} :40V)及输出特性曲线(栅极电压 V_G :0~40V,step 为 8V;源漏电压 V_{DS} :0~40V)。从转移特性曲线中提取电子迁移率(mobility, μ)和阈值电压(threshold voltage, V_T)并计算平均值和变异系数 σ (变异系数=标准偏差/平均值 $\times$ 100%)。结果见图 10。

对于有机场效应晶体管，其性能主要取决于迁移率、阈值电压等性能参数，其中，迁移率是对有机场效应晶体管的性能起决定性作用的参数，迁移率是载流子在单位电场强度下的迁移速率，通常迁移率越高，有机场效应晶体管的性能越好；阈值电压是使晶体管开启所必需的最低栅极电压，阈值电压的绝对值越低越好。

从图 10 可知，70 个有机场效应晶体管均实现了良好的运行且其转移特性曲线(图 10a)具有良好的重合度。本发明的 C60 单晶薄膜具有良好的电子传输性能，其最高电子迁移率超过 $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，满足了大部分有机电路、传感应用或柔性显示的需求；电子迁移率和阈值电压的变异系数分别为 13.3%(图 10c)和 11.4%(图 10d)，表明本发明制得的富勒烯单晶薄膜具有相当好的均匀性。该变异系数值远低于 2021 年 Jie 等人基于 C60 单晶阵列制备的晶体管，其电子迁移率的变异系数高达 42.9%(Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2105459)。

实施例 11

本实施例 11，以实施例 8 的 C70 富勒烯单晶薄膜为基础制备有机场效应晶体管。包括如下：

其基本流程同 10，不同点在于蒸镀的源漏电极为 Ag，其余均同。

在手套箱内采用半导体参数分析仪测定有机场效应晶体管的 N 型转移特性曲线 (V_G : -10~50 V; V_{DS} : 50V) 与输出特性曲线 (V_G : 0~50V, step 为 10V; V_{DS} : 0~50V), 结果见图 11。

开关比 (I_{on}/I_{off}) 是有机场效应晶体管的一个重要性能指标, 表示有机场效应晶体管在导通状态和截止状态下的电流比值, 开关比越大, 有机场效应晶体管的性能越好。

从图 11 可知, 基于 C70 富勒烯单晶薄膜制备的有机场效应晶体管的电子迁移率高达 $0.195 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 为目前基于 C70 富勒烯单晶的 OFETs 的最高值。现有技术中 C70 富勒烯单晶的电子迁移率最高仅 $0.0132 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Chemical Physics Letters. 2022, 807, 140094),

实施例 12

本实施例 12 中, 以实施例 7 的 C60 富勒烯单晶薄膜为基础制备有机太阳能电池。包括如下:

1) 在实施例 7 的 C60 富勒烯单晶薄膜上采用蒸镀法制备一层厚度为 60nm 的 DTDCPB 形成双层结构膜。

2) 在双层结构膜上蒸镀厚度为 10nm 的三氧化钼和 80nm 的银作为顶电极, 获得有机太阳能电池。

3) 在手套箱内用太阳光模拟器照射步骤 2) 得到的有机太阳能电池, 并用半导体参数分析仪获得电流密度-电压 (Current density, J - V) 曲线, 基于 J - V 曲线获得开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})、填充因子(FF)和光电转换效率(PCE), 结果见图 12。

开路电压 (V_{oc}) 是指在没有电流回路 (正负电极断路) 时经过光照后器件产生的电压, 即太阳能电池的最大输出电压, 单位为 V; 短路电流 (J_{sc}) 是指在外加电场为零时, 受光照的器件在形成回路 (正负电极短路) 时所能产生的电流, 即太阳能电池的最大输出电流; 单位为 A/cm^2 或 mA/cm^2 。填充因子 (FF) 是电池具有最大输出功率时的电流和电压的乘积与短路电流和开路电压乘积的比值。能量转换效率 (PCE) 是指太阳能电池将太阳能转化为电能效率。

从图12可知, 基于本申请的高覆盖率富勒烯单晶薄膜制得的有机太阳能电池表现出良好的光伏效应, 光电转化效率可达0.123%, 表明富勒烯单晶薄膜在光电领域具有实际的应用潜力。

实施例 13

本实施例 13 中, 以实施例 1 的 C60 富勒烯单晶薄膜为基础制备有机互补反相器。

1) 在实施例 1 的含 C60 富勒烯单晶薄膜的基底的另一侧生长 1,4,8,11-四甲基-6,13- (三乙基甲硅烷基乙炔基) 并五苯 (TMTES-PEN) 的单晶薄膜。生长方法为与制备实施例 1 的富

勒烯单晶薄膜相同的溶液剪切法，不同点在于溶剂和 TMTES-PEN 形成的混合液的浓度、基底温度和剪切速度分别为间二甲苯、8mg/mL、40°C、50 $\mu\text{m/s}$ 。

2) 在步骤 1) 的含富勒烯单晶薄膜和 TMTES-PEN 单晶薄膜的基底上蒸镀厚度为 80nm 的银电极。

3) 在手套箱中用半导体分析仪测试有机互补反相器的电压转换曲线以及电压增益曲线。

电压转换曲线是输出电压 (V_{out}) 随输入电压 (V_{in}) 的变化而变化的曲线；电压增益 (gain) 的定义可以由公式 $dV_{\text{out}}/dV_{\text{in}}$ 描述。

从图13可知，电压转换曲线（图13b）中发生电压翻转的位置接近理想的电源电压 (V_{DD}) 的1/2处（约为20V），几乎没有电压损失，且当有机互补反相器 $V_{\text{DD}}=40\text{V}$ 时的电压增益 (gain) 可达63.5（图13c）。良好的电压翻转特性表明本申请的富勒烯单晶薄膜具有应用于互补集成电路的潜力。

对比例 1

本对比例 1 与实施例 1 不同点在于，生长温度降低了 10°C，也即生长温度为 25°C，其余均同实施例 1，具体物料和参数见表 1。

采用光学显微镜对对比例 1 得到的薄膜进行形貌表征，结果见图 14。

从图 14 可知，生长温度低导致三相线处溶剂的挥发过慢，从而 C60 富勒烯的成核密度不足，因此没有 C60 富勒烯晶体的生成。

对比例 2

本对比例 2 与实施例 1 不同点在于，生长温度升高了 10°C，也即生长温度为 45°C，其余均同实施例 1，具体物料和参数见表 1。

采用光学显微镜对对比例 2 得到的薄膜进行形貌表征，结果见图 15。

从图 15 可知，生长温度高导致溶剂挥发过快，进而导致三相线处成核密度过高，且晶核有充足的溶质可供生长，最终形成取向混乱、形貌不均匀的 C60 富勒烯晶体。

对比例 3

本对比例 3 与实施例 2 不同点在于，仅仅采用四氯化碳作为溶剂，其余均同实施例 2，具体物料和参数见表 1。

采用光学显微镜对对比例 3 得到的薄膜进行形貌表征，结果见图 16。

从图 16 可知，仅使用四氯化碳作为溶剂时，仅能得到一些面积小且不连续的多边形晶体，这与文献报道的一致(Chem. Commun. 2009, 4803-4805)。而当使用四氯化碳和 3-甲基噻吩的混合溶剂时，可结合六边形晶体和一维晶体的特性，得到兼具高覆盖率和良好取向的条带状

晶体（图 2），覆盖率提高 8 倍以上。该结果表明在富勒烯晶体制备过程中通过溶剂选择可极大地改善富勒烯晶体的形貌，促进其在诸多领域的实际应用。

对比例 4

本对比例 4 与实施例 3 的不同点在于仅仅采用间二甲苯作为溶剂，其余均同实施例 3，具体物料和参数见表 1。

采用光学显微镜对对比例 4 得到的薄膜进行形貌表征，结果见图 17。

从图 17 可知，仅使用间二甲苯作为溶剂时，仅能得到覆盖率低、取向混乱且相互堆叠的一维针状晶体。而当使用间二甲苯与 2-氯噻吩的混合溶剂时，可得到覆盖率高、取向均一的条带状晶体（图 3），覆盖率提高约 5.3 倍。该结果表明了在制备富勒烯晶体薄膜过程中溶剂调控的重要性。

以上的实施例是为了说明本发明公开的实施方案，并不能理解为对本发明的限制。此外，本文所列出的各种修改以及发明中方法、组合物的变化，在不脱离本发明的范围和精神的前提下对本领域内的技术人员来说是显而易见的。虽然已结合本发明的多种具体优选实施例对本发明进行了具体的描述，但应当理解，本发明不应仅限于这些具体实施例。事实上，各种如上所述的对本领域内的技术人员来说显而易见的修改来获取发明都应包括在本发明的范围内。

权利要求书

1. 一种利用气液固三相界面制备富勒烯单晶薄膜的方法，其特征在于，包括如下步骤：
 - 1) 富勒烯和溶剂混合，形成混合液；
 - 2) 采用溶液剪切法使所述混合液中的富勒烯在基底表面结晶生长，获得所述的富勒烯单晶薄膜。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，包括如下技术特征中的至少一项：
 - A1) 所述富勒烯选自 C60、C70、C76、C78、C80 和 C84 中的一种或多种；
 - A2) 所选溶剂选自邻二甲苯、2-甲基噻吩、2-氯噻吩、2-氯呋喃、3-甲基噻吩、2-乙基噻吩、间二甲苯、间二氟苯、氯苯、邻二氯苯、1,2,4-三氯苯、四氢萘、1-甲基萘、二硫化碳、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯化碳、2-甲氧基噻吩、苯乙醚、2-氯-3-甲基噻吩和 2,5-二氯噻吩中的一种或多种；
 - A3) 以混合液的总体积为基准计，所述富勒烯的浓度为 0.2mg/mL~20mg/mL，优选为 0.4mg/mL~10mg/mL；
 - A4) 所述基底的材质选自硅、氧化铟锡、玻璃、石英、蓝宝石、聚酰亚胺和聚对苯二甲酸乙二醇酯中的一种或多种；
 - A5) 所述结晶生长的温度为 20℃~120℃，优选为 25℃~60℃。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述基底上设有润湿层。
4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述润湿层的材质选自苯并环丁烯、聚乙烯醇、交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚苯乙烯、氧化铝、氧化钛、氧化锌、乙氧基化的聚乙烯亚胺、苯基三氯硅烷、金和铝中的一种或多种。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，2) 中，所述溶液剪切法为采用在所述基底上设置剪切工具，使得所述混合液位于所述剪切工具和所述基底之间，并使所述基底或所述剪切工具以一定线速度运行。
6. 如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述剪切工具选自不锈钢光棒、不锈钢线棒、聚四氟乙烯棒、刮刀和涂布头中的一种或多种；
和/或，所述剪切工具和所述基底的间距为 20μm~400μm，优选为 50μm~200μm；
和/或，所述溶液剪切法中的线速度为 1μm/s~1mm/s，优选为 5μm/s~200μm/s。
7. 如权利要求 1-6 任一项所述的制备方法得到的富勒烯单晶薄膜。
8. 如权利要求 7 所述的富勒烯单晶薄膜在光电器件中的用途。
9. 一种光电器件，其特征在于，包括如权利要求 7 所述的富勒烯单晶薄膜。
10. 如权利要求 9 的光电器件，其特征在于，所述光电器件选自有机场效应晶体管、有机太阳

能电池、有机互补反相器、有机电路、有机发光二极管、有机记忆存储器、有机光探测器和有机热电器件中的一种或多种。

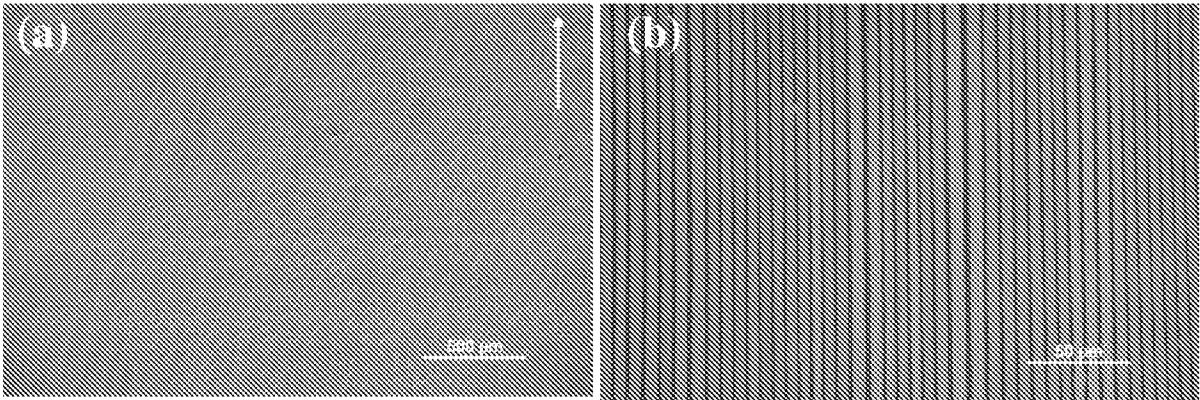


图1

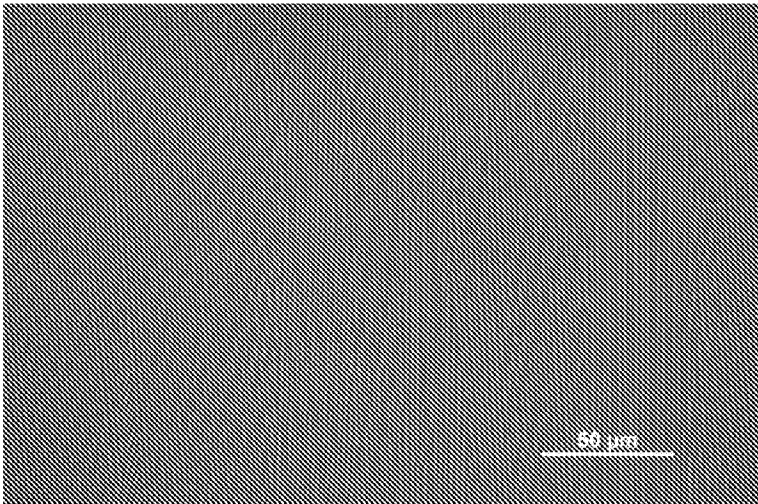


图2

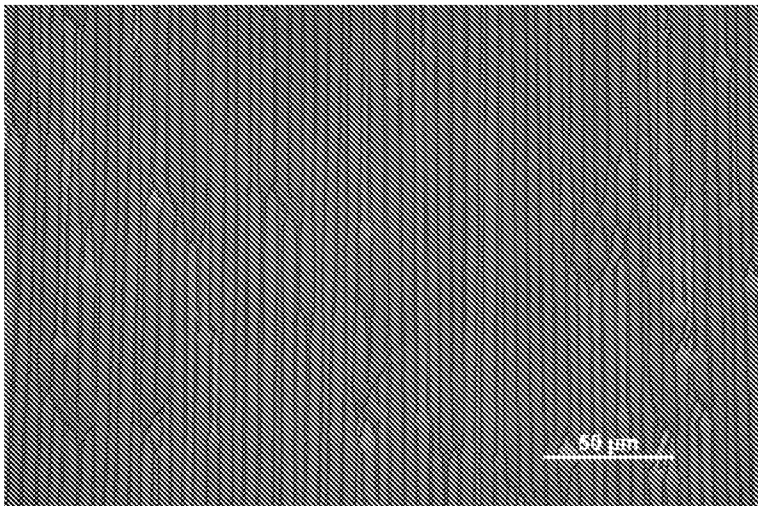


图3

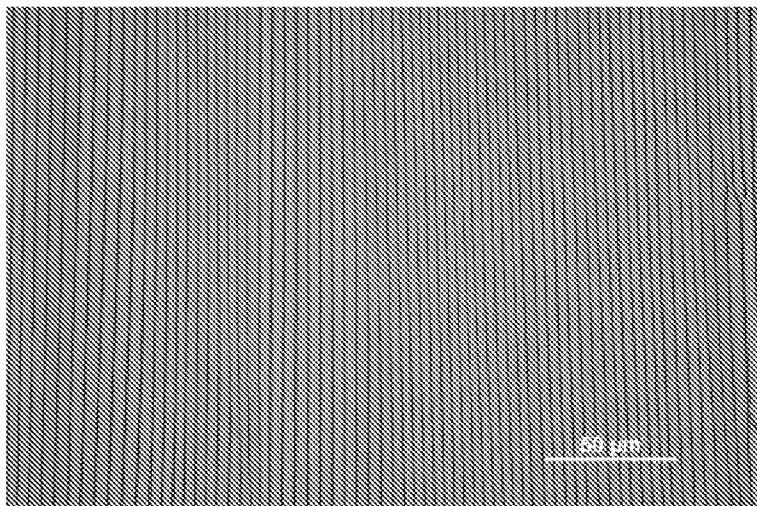


图4

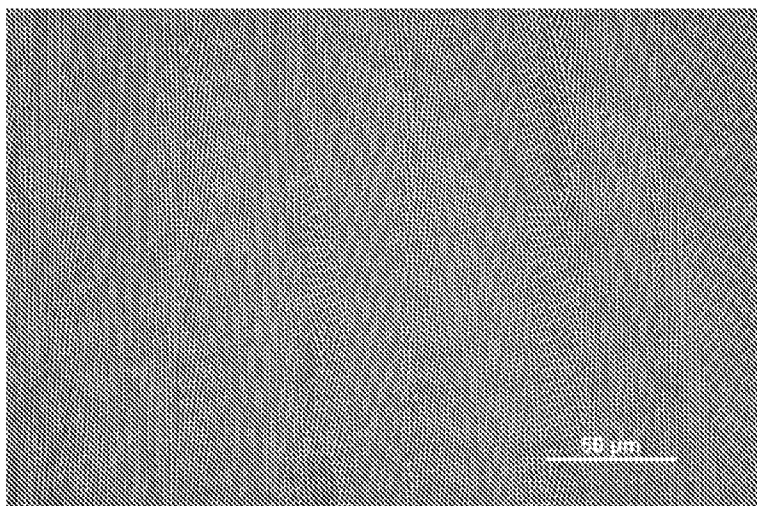


图5

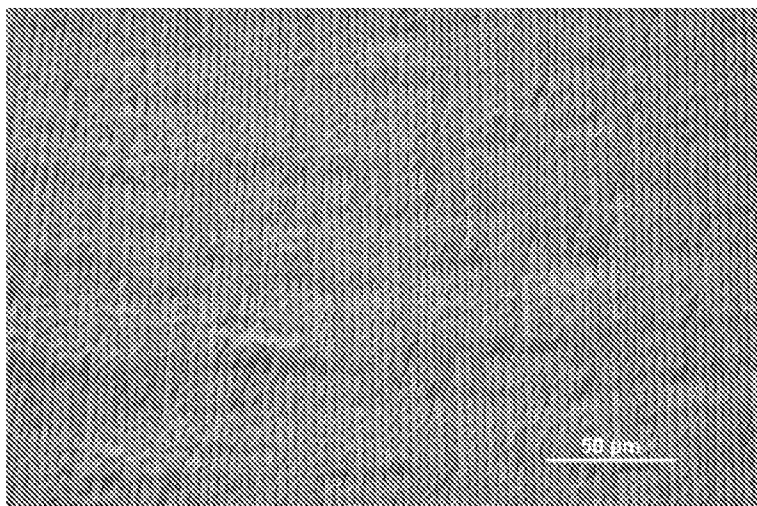


图6

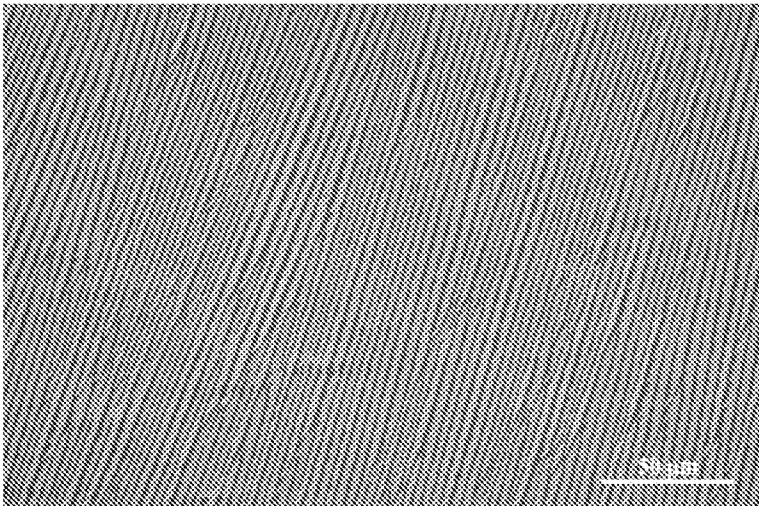


图7

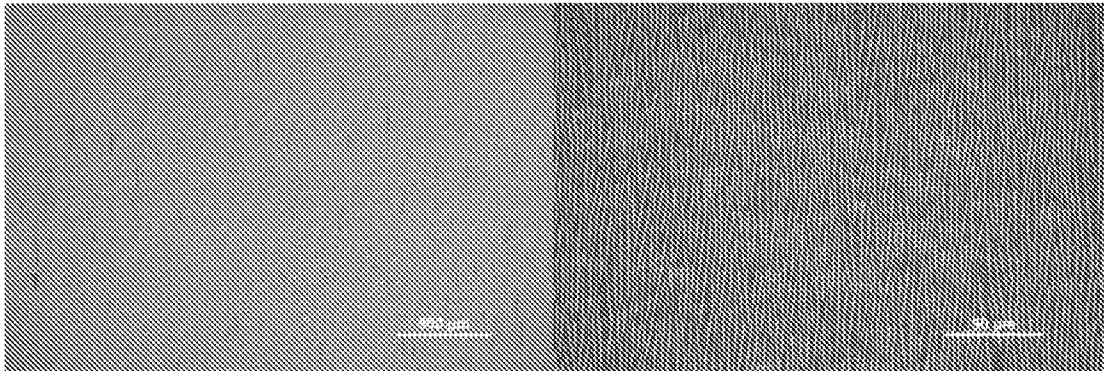


图8

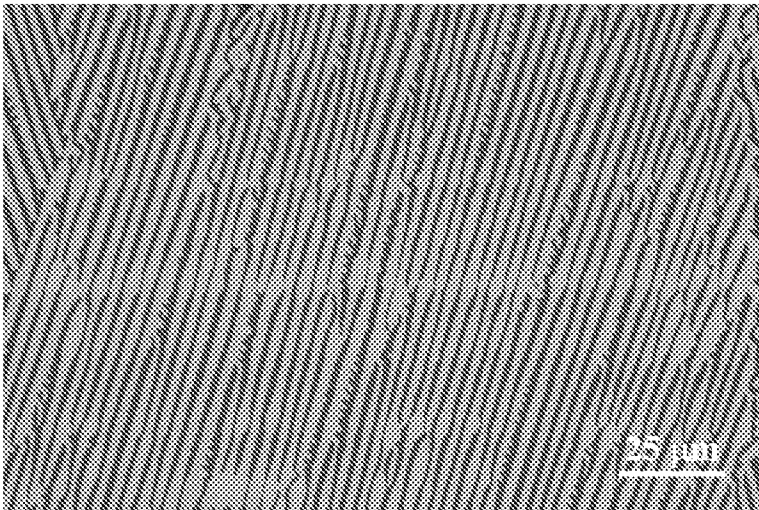


图9

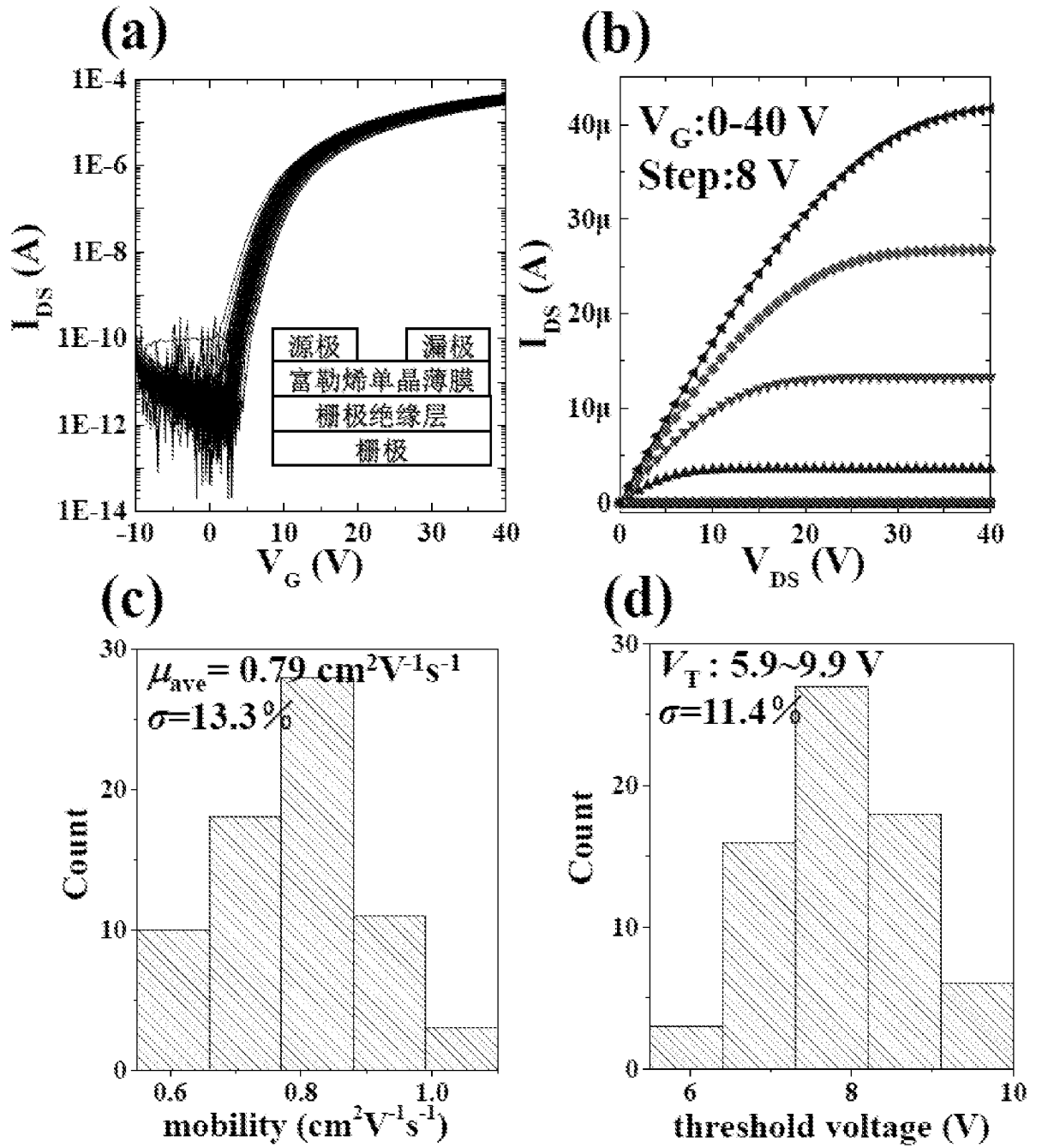


图10

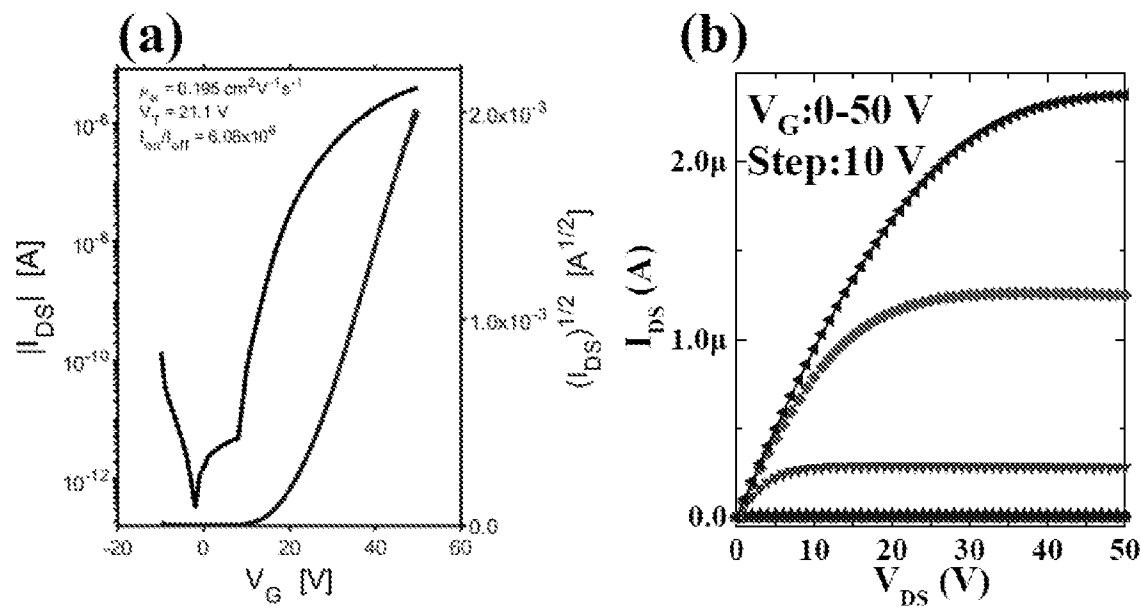


图11

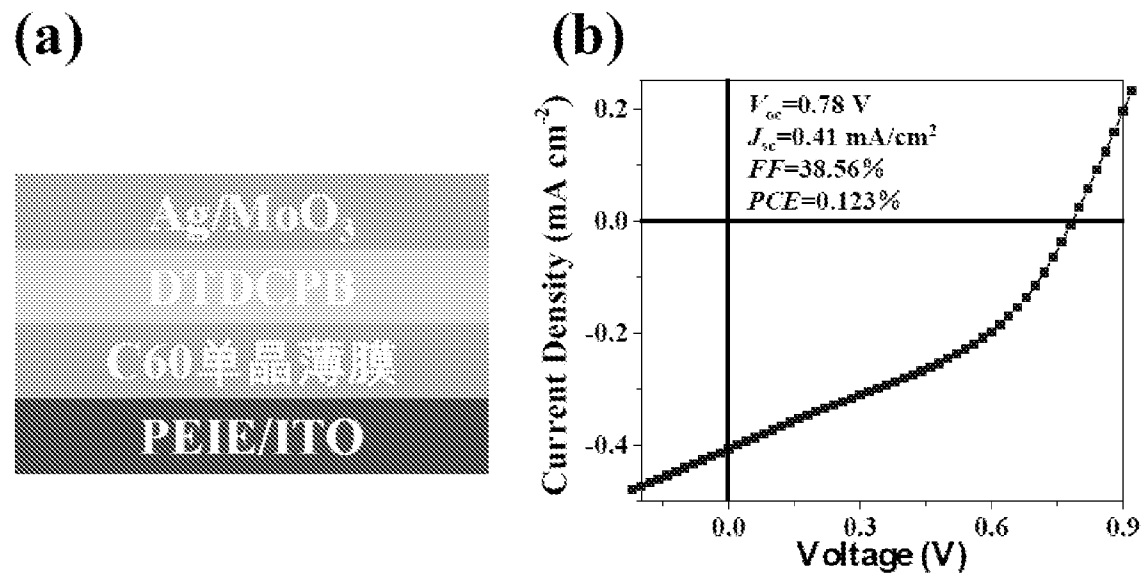


图12

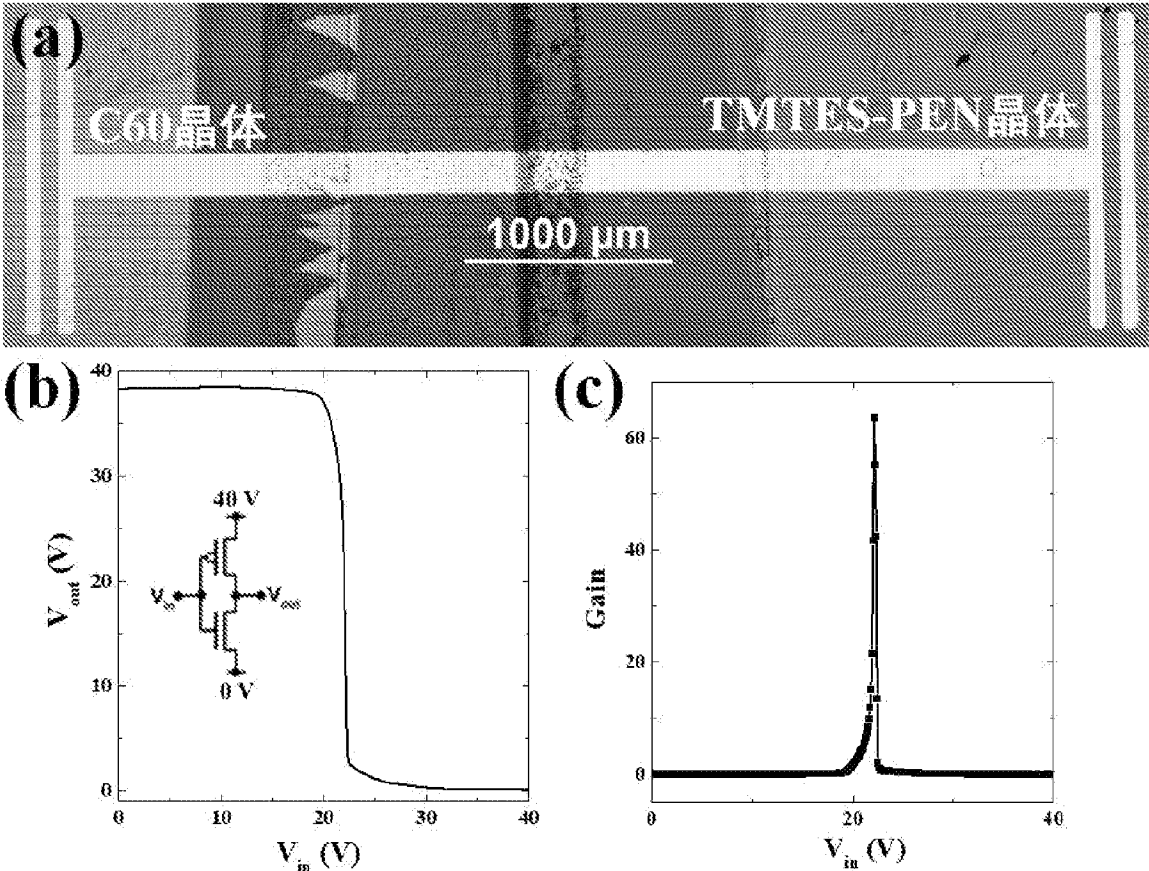


图13

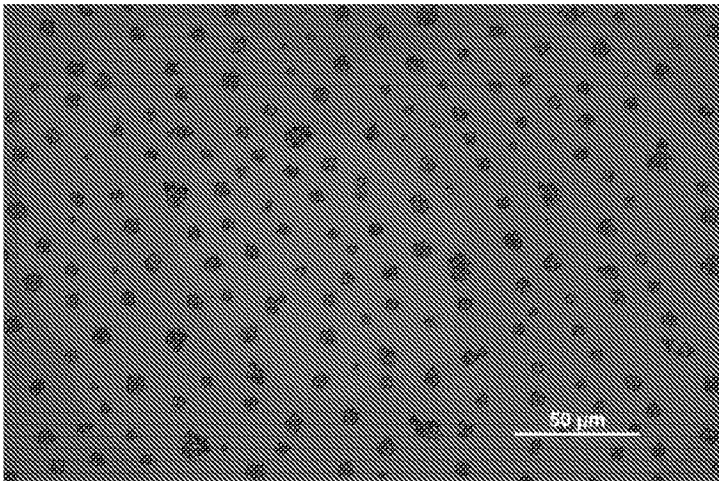


图14

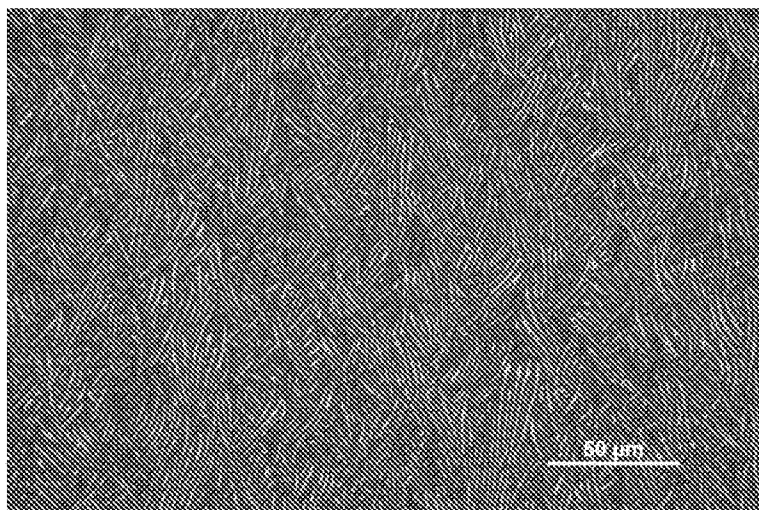


图15

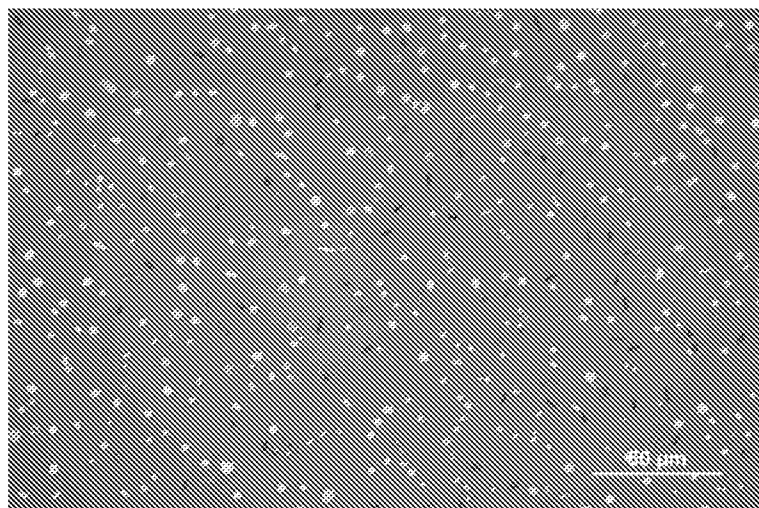


图16

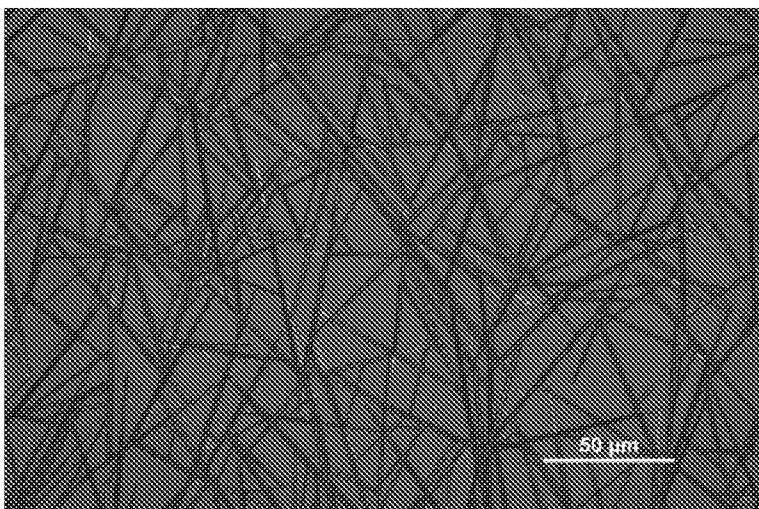


图17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/109278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/02(2006.01)i; C30B7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, DWPI, ENTXT, ISI Web of Science: 富勒烯, 单晶, 晶体, 薄膜, 层, 溶液, 溶剂, 剪切, 纳米带, 纳米条, 奈米带, 奈米条, 浙江大学, fullerene, +crystal+, film?, layer?, solvent, solution, shear+, C60, C70, C76, C78, C80, C84, nano+, ribbon?, strip?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103265011 A (DONGHUA UNIVERSITY) 28 August 2013 (2013-08-28) claim 1	1-10
A	CN 111697134 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 22 September 2020 (2020-09-22) entire document	1-10
A	CN 102234839 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 November 2011 (2011-11-09) entire document	1-10
A	CN 106220463 A (SHANDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 December 2016 (2016-12-14) entire document	1-10
A	CN 102953150 A (QINGDAO UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 March 2013 (2013-03-06) entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2024

Date of mailing of the international search report

29 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/109278

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115849344 A (YANCHENG INSTITUTE OF TECHNOLOGY et al.) 28 March 2023 (2023-03-28) entire document	1-10
A	CN 101139091 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 12 March 2008 (2008-03-12) entire document	1-10
A	CN 116355361 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 30 June 2023 (2023-06-30) entire document	1-10
A	CN 111394794 A (TIANJIN UNIVERSITY) 10 July 2020 (2020-07-10) entire document	1-10
A	US 2014093997 A1 (CHUNG JONG WON et al.) 03 April 2014 (2014-04-03) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/109278

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103265011	A	28 August 2013	CN	103265011	B	21 January 2015
CN	111697134	A	22 September 2020	CN	111697134	B	28 July 2023
CN	102234839	A	09 November 2011	CN	102234839	B	19 March 2014
CN	106220463	A	14 December 2016	CN	106220463	B	09 April 2019
CN	102953150	A	06 March 2013	CN	102953150	B	19 November 2014
CN	115849344	A	28 March 2023	None			
CN	101139091	A	12 March 2008	None			
CN	116355361	A	30 June 2023	CN	116355361	B	29 September 2023
CN	111394794	A	10 July 2020	None			
US	2014093997	A1	03 April 2014	US	2014256085	A1	11 September 2014
				US	9070881	B2	30 June 2015
				KR	20140043649	A	10 April 2014

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2023/109278
A. 主题的分类 C30B29/02(2006.01)i; C30B7/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: C30B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS,CNTEXT,CNKI,VEN,DWPI,ENTXT,ISI Web of Science:富勒烯, 单晶, 晶体, 薄膜, 层, 溶液, 溶剂, 剪切, 纳米带, 纳米条, 奈米带, 奈米条, 浙江大学, fullerene, +crystal+, film?, layer?, solvent, solution, shear+, C60, C70, C76, C78, C80, C84, nano+, ribbon?, strip?		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103265011 A (东华大学) 2013年8月28日 (2013 - 08 - 28) 权利要求1	1-10
A	CN 111697134 A (苏州大学) 2020年9月22日 (2020 - 09 - 22) 全文	1-10
A	CN 102234839 A (中国科学院化学研究所) 2011年11月9日 (2011 - 11 - 09) 全文	1-10
A	CN 106220463 A (山东理工大学) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 全文	1-10
A	CN 102953150 A (青岛科技大学) 2013年3月6日 (2013 - 03 - 06) 全文	1-10
A	CN 115849344 A (盐城工学院等) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 全文	1-10
A	CN 101139091 A (浙江大学) 2008年3月12日 (2008 - 03 - 12) 全文	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2024年3月25日		国际检索报告邮寄日期 2024年3月29日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 杨永康 电话号码 (+86) 010-62084561

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 116355361 A (浙江大学) 2023年6月30日 (2023 - 06 - 30) 全文	1-10
A	CN 111394794 A (天津大学) 2020年7月10日 (2020 - 07 - 10) 全文	1-10
A	US 2014093997 A1 (CHUNG JONG WON等) 2014年4月3日 (2014 - 04 - 03) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/109278

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103265011	A	2013年8月28日	CN 103265011 B	2015年1月21日
CN	111697134	A	2020年9月22日	CN 111697134 B	2023年7月28日
CN	102234839	A	2011年11月9日	CN 102234839 B	2014年3月19日
CN	106220463	A	2016年12月14日	CN 106220463 B	2019年4月9日
CN	102953150	A	2013年3月6日	CN 102953150 B	2014年11月19日
CN	115849344	A	2023年3月28日	无	
CN	101139091	A	2008年3月12日	无	
CN	116355361	A	2023年6月30日	CN 116355361 B	2023年9月29日
CN	111394794	A	2020年7月10日	无	
US	2014093997	A1	2014年4月3日	US 2014256085 A1	2014年9月11日
				US 9070881 B2	2015年6月30日
				KR 20140043649 A	2014年4月10日