

■有机半导体材料的升华精制

用于有机半导体器件的材料需达到器件正常运作所需的纯度。合成的有机化合物中含有反应副产物、未反应原料、催化剂、溶剂等杂质。传统上，这些杂质通过液相重结晶法或色谱法进行去除。针对有机半导体器件，需追求更高纯度。当真空工艺适用时，为抑制有机半导体材料的气体释放，升华精制法尤为适宜。

升华精制法自1950年代起，便与单晶生长法共同作为实现高纯度的工艺手段，被广泛应用于以多环芳烃化合物为代表的分子晶体领域

[1]。

■升华精制的原理

有机化合物依据下图所示相图发生相变（图1）。多数有机化合物在常压下随温度升高依次经历熔解（固态转为液态；图中蓝色箭头）及沸腾（液态转为气态；图中白色箭头）过程。当这些有机化合物在减压状态（真空环境）下升温时，某些物质会发生升华（固态直接转化为气态）（图1中红色箭头）。此外，即使在减压状态下，也有部分物质仍需经过液相才能气化，其过程与常压条件下相同。

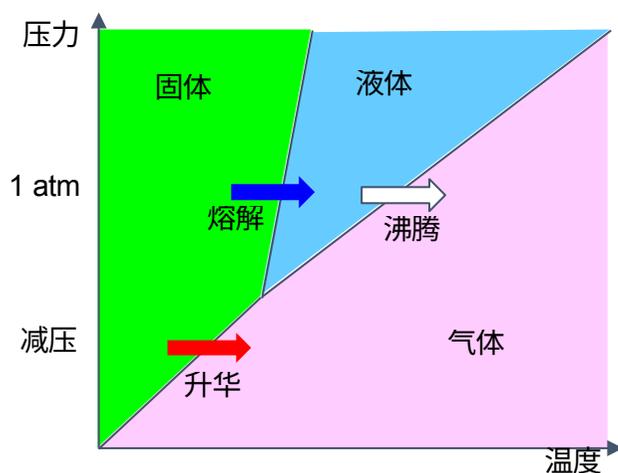


图1. 有机化合物的相图示例

气化分子通过扩散从原料所在位置向真空排气方向输送。为辅助物质输送，有时会使用氮气或氩气作为载气。从起始位置输送的有机分子在设定温度的区域，通过气态向固态的相变（图1中红色箭头反向）实现回收。若存在挥发性杂质，需通过温度控制确保目标物质与杂质充分分离。图2展示了上述升华精制的概念示意图。

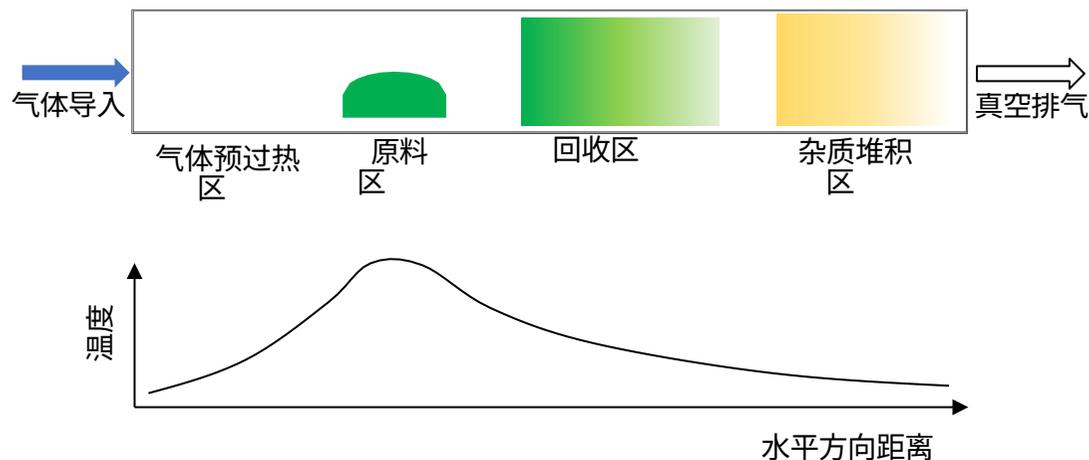


图2. 升华精制示意图

如上所述，在回收区通过温度梯度实现升华回收的方法称为列车式升华法，适用于金属酞菁化合物的精制[2]。

■ 升华精制的实际应用

实际使用的升华精制装置根据目的存在多种类型。在研发阶段，待精制的原料量从1克到1千克不等，装置尺寸由精制量决定。此外，根据材料的热分解温度特性，部分装置需要高真空环境。

温度区域数量则需结合杂质分离需求进行设定。

升华精制装置结构如图3所示。其加热部分由石英玻璃管及内部安装的石英回收管构成。图示案例中，样品放置的加热区由3个加热器组成，真空排气侧的冷却区则包含3个测温区。为防止样品产生的溶剂、杂质、颗粒等直接进入排气系统，在泵与真空系统之间设置了液氮捕集器。排气泵的选型取决于所需真空度，本例中采用涡轮分子泵以实现更低温的升华精制。

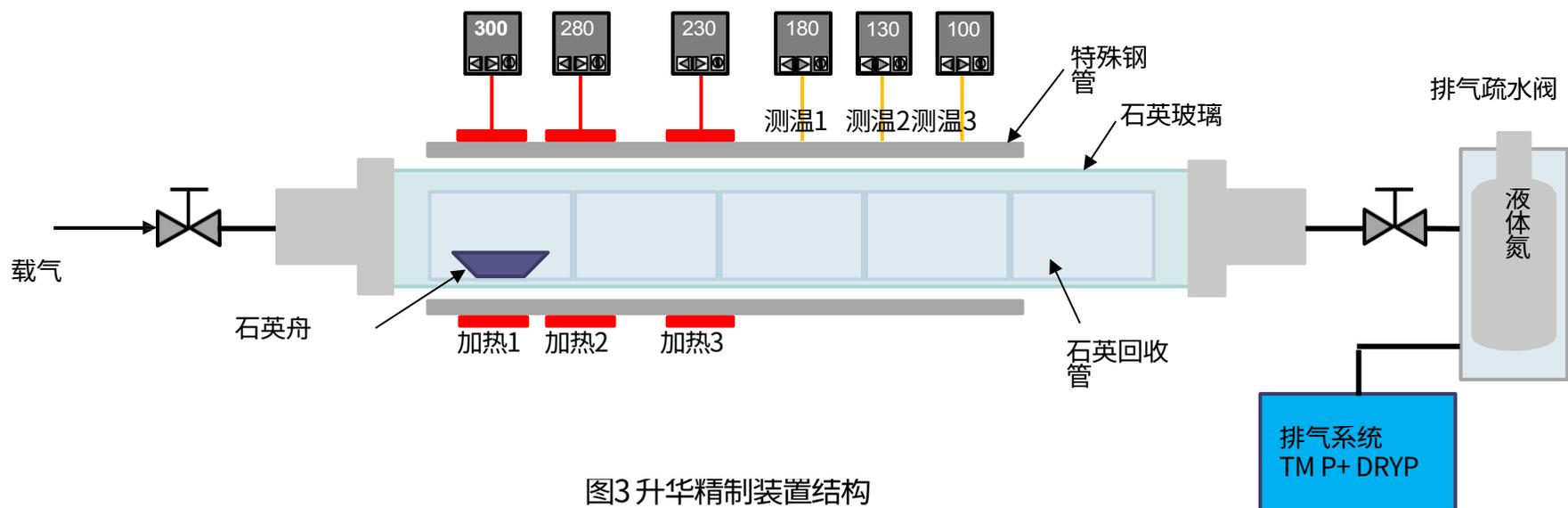


图3 升华精制装置结构

样品回收在低于原料设置区域的温度区进行，但当气相急冷至固相时易形成非晶态，常生成细微颗粒状物质。因此回收区的温度设定需依据材料的热物理特性进行调整。

为进一步提升有机半导体材料纯度，常采用载气进行升华精制。研究表明，在C60材料升华精制过程中，若以氮气作为载气将升华管内压力维持在接近1大气压的水平，可引发管内对流现象，从而促进单晶生长

长度，从而形成数毫米尺寸的C60单晶[3]。随着晶体尺寸增大，杂质含量显著降低，最终获得7N级别的材料。

图4展示了研发用升华提纯装置实例。装置配备内部观察窗以便监测提纯过程。冷阱可采用冷媒浸入式加热器替代液氮，实现-80°C的长期恒温维持。

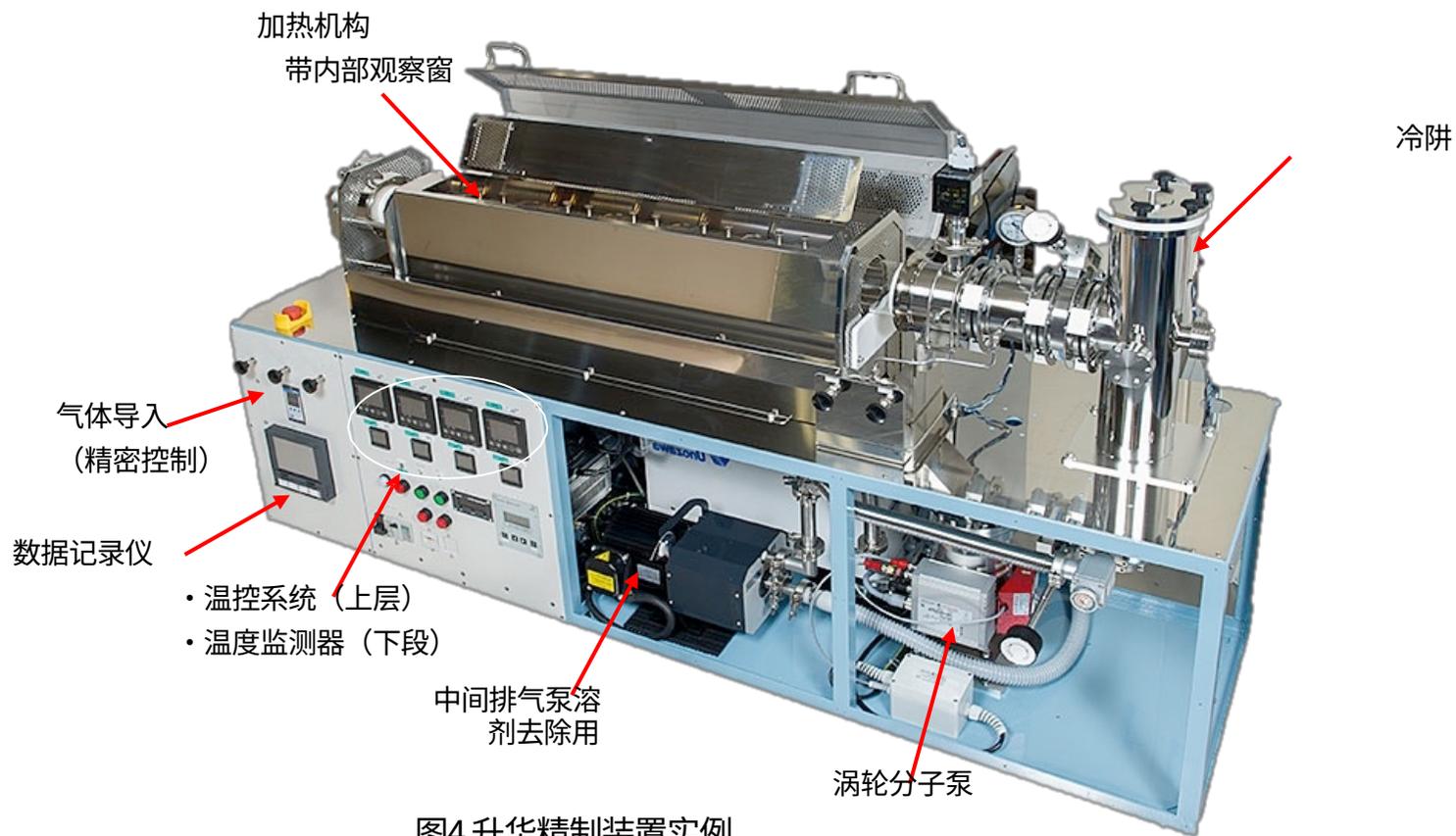


图4 升华精制装置实例

图5展示了采用上述装置进行典型升华精制后石英回收管的状态。

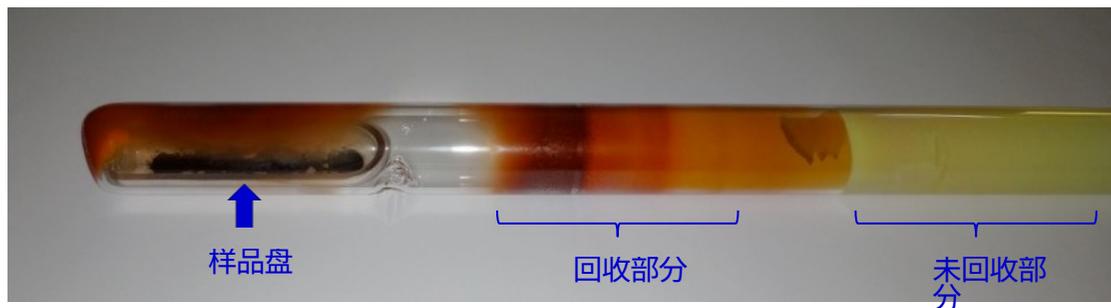


图5. 升华精制后的样品回收管

通过反复进行上述升华精制操作，可实现更高纯度的提升。由于有机半导体材料的迁移率等物理性质会受到杂质（陷阱）的存在显著影响，因此采用升华精制法实现高纯化具有极其重要的技术意义。

□参考文献

- [1] 井口洋夫，《升华法在有机化合物精制中的应用》，《有机合成化学》，**13卷**(1955年) 486页。
- [2] H.J. Wagner, R.O. Loutfy, C-K. Hsiao, J. Mater. Sci., **17** (1982) 2781.
- [3] 平本昌☐，应用物理，**77** (2008) 539.