

Bian ら (Spatially nanoconfined N-type polymer semiconductors for stretchable ultrasensitive X-ray detection, *Nat. Commun.* 2022, 13, 7163) の論文を読んでいたら下記の 3 つのコンセプトの理解が必要なが分かった。(3) の IPN は高分子の基礎事項であり今更紹介する必要が無いと思うが、(1) のナノ空間への導電性高分子の閉じ込め及び (2) の OCSC に関してはそれぞれ本 Column 及び次回の Column 60 で紹介し次いで、Column 61 で上記の論文について紹介する。

- (1) ナノ空間への導電性高分子の閉じ込め
- (2) off-center spin-coating (OCSC)
- (3) 相互侵入型網目構造(IPN)

高分子フィルムの膜厚が 100nm 以下になるとバルクとは異なる種々の「異常」現象が観測される。ガラス転移温度 (T_g) や熱膨張係数がバルクとは異なった値を示す。膜厚が低下するとガラス転移温度が低下する現象の解析から、薄膜は動きやすい表面層、中間のバルク的な層、動きにくい基板界面層からなる 3 層構造をとっていると考えられている(図1) (金谷利治他、*高分子*, 2014, 63, 96; 古賀忠典、*ibid.*, 2014, 63, 99)。また、薄膜の T_g は基板の影響を大きく受け、その影響は 60 nm にも及ぶ。従って、基板と高分子が水素結合などにより相互作用を持つ場合には、膜厚の低下と共に T_g が少し上昇する(J. L. Keddie et al., *Faraday Discuss.* 1994, 98, 219.)。基板の影響が無視できないので自立膜は基板上に作製された薄膜とは異なった物性をもつことになる(Z. Qian et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 2019, 220, 1900062)。これらの減少は 100 nm 以下というナノ空間に高分子が閉じ込められたことによるので高分子の”ナノ空間への閉じ込め”(ナノ拘束空間; nanoconfinement)効果と呼ばれる。

単一高分子に限らずナノ拘束空間でのブレンド薄膜では相分離モルフォロジーがバルクとは異なる現象も観察されている。導電性高分子(CP)に関しても溶液スピコート法で薄膜を形成することが一般的であるが、当然ナノ拘束空間効果が現れるので、薄膜の挙動に関する知見が重要になる。例えば、

CP の空気中での電気伝導度が時間と共に低下する大きな因子の一つとして、モルフォロジーの変化により導電チャネルの切断がある。モルフォロジーの変化に T_g の低下が大きく関与しているとすると、 T_g を上げる工夫をすることにより耐久性を改善することが出来るはずである。

J. Xu ら(2017, Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect, *Science* 2017, 355, 59)はCPと熱可塑性エラストマーである SEBS とを溶液ブレンドして得られる薄膜(膜厚= 35 nm)の機械的及び電氣的性質を厚膜(135 nm)と比較し、それらの違いがモルフォロジーに起因することを見出している。この報告の主眼は薄導電性高分子と SEBS とのブレンド

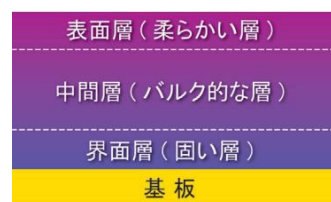


図1 高分子薄膜の3層構造

をナノ空間に閉じ込めることにより高延伸性CPの作製にある。なお、熱可塑性エラストマーのSEBSについてはアロン化成社の技術資料(<https://www.aronkasei.co.jp/elastomer/about/>)に記述されているので以下に引用する。

”スチレン系熱可塑性エラストマーは、ポリスチレン部分(ハードセグメント)と柔らかい性質を与えるポリエチレン・ポリブチレンの部分(ソフトセグメント)をブロック状に共重合させた基本単位構造をもつ。ポリスチレンの末端ブロックとポリブタジエンまたはポリエチレン・ポリブチレンの中間ブロックは化学的に結合されているが、室温では熱力学的に相溶しない。そのため、ポリスチレンの末端ブロックは互いに凝集して極微小粒子(ドメイン)を形成し、均一に分散する。このポリスチレンのドメインは、物理架橋点となり架橋ゴムの架橋点に相当する役割を果たし、SEBSは弾性体としての性質を示す。しかし、140～230℃の射出または押出成形可能な温度ではポリスチレン部分もポリエチレン・ポリブチレンの部分も共に熔融され、熱可塑性樹脂としての流動特性を示す。”

さて、本論文で用いられたCPの(DPPT-TT)びSEBSの化学式は図2に示した。DPPT-TTをCPとして用いたのは高い移動度を示しからであり一方、SEBSは柔らかい熱可塑性エラストマーであるので、この組み合わせが高延伸CPの作製に最適とした。また、高延伸性CPの作製にナノ拘束空間効果を利用した理由として① T_g の低下すは即ちポリマーの非晶相での分子運動が活発になる、② 結晶子の成長が抑制される、という特長があり高延伸性付与には最適である。

まずナノ空間拘束効果を確認する目的でDPPT-TT単独でドロップキャスト法により厚膜(膜厚=135 nm)と薄膜(35 nm)及びナノ空間拘束ブレンド物から取り出したファイバー状DPPT-TTの3種の T_g 及び結晶性を測定し、 T_g 及び結晶性のいずれも厚膜 > 薄膜 > ファイバーの順に低下することからブレンド物のナノ空間拘束効果を確認した。なお、ここで用いたブレンド物の組成はDPPT-TT 30 %, SEBS 70 %であるが、この組成が高延伸性付与に最適なモルフォロジーが得られる。上記したようにフィルム作製に用いた基板もモルフォロジーに大きく影響するが、ここではSiO_xを基板に用い予めoctadecyl-trimethoxysilane (OTS)で表面処理して疎水化している。

一般的に非相溶性ブレンド系においては海-島構造あるいは共連続相のモルフォロジーをとるが、DPPT-TT/SEBSのブレンドの薄膜ではナノ拘束空間効果により図3に示すような3層構造を形成する。その理由の一つとしてDPPT-TT及びSEBS両者の表面エネルギーがそれぞれ33.16及び31.00 J/m²と近い値を示しナノオーダーで混合していることにある。マトリックスであるSEBS中でDPPT-TTは図3 (left)に示すようにフィブリル状(直径: < 50nm)に分散し、このフィブリルのナノ空間に閉じ込められたDPPT-TTは図3 (right)に示す3層構造を持ち、低い弾性率と高い伸びを示す。PDMSの上に塗布したナノ空間拘束ブレンドフィルムは100%延伸してもクラックは発生しないが、比較例のNeat filmは大きなクラックの発生が認められた(図4)。また、移動度に関してはブレンドフィルムは延伸率100%ではほぼ初期の値を保持し、150%、200%の延伸でもその低下は非常に少ない(図5)。DPPT-TTの結晶性が低下しているのに移動度が高いことは、ファイバーを構成している分子鎖が強く凝集していることによる。バルクな結晶性は必ずしも1対1で移動度と関連付けられない。

このグループは新しい印刷法 patterned-blade solution-shearing method とナノ空間拘束効果を

ジョイントさせることにより高い移動度を持った高延伸性 CP をロールツーロールで工業的に製造する方法を開発している (J. Xu et al., Multi-scale ordering in highly stretchable polymer semiconducting films, *Nat. Mater.*, 2019, 18, 594)。さらに、ナノ空間拘束効果を利用して高移動度でかつ生分解性を有する高延伸性 CP の合成にも成功している (H. Tran et al., Stretchable and Fully Degradable Semiconductors for Transient Electronics, *ACS. Cent. Sci.*, 2019, 5, 1884)

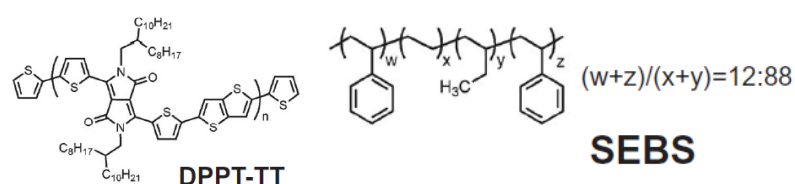


図 2 DPPT-TT と SEBS の化学式

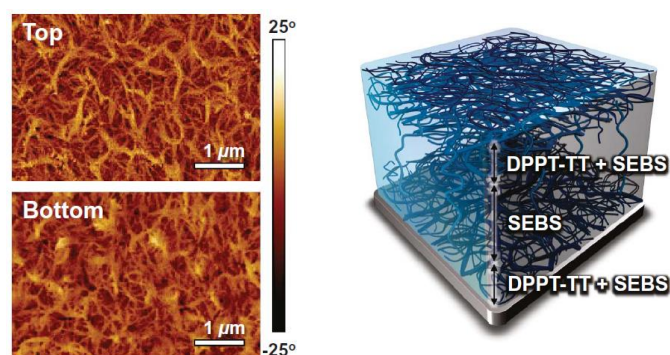


図 3 ナノ拘束空間フィルムの AFM イメージ(left)とモルフォロジーの 3 次元イラスト(right)

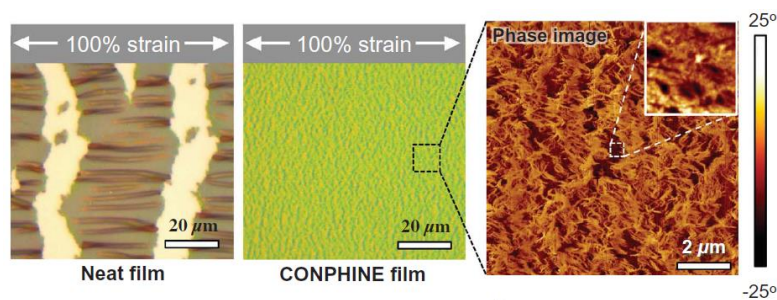


図 4 Neat film と ナノ拘束空間 film(CONPHINE film)の光学顕微鏡イメージ

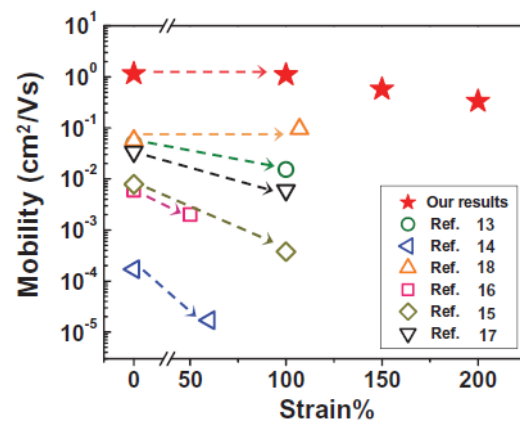


図 5 延伸倍率が移動度に及ぼす影響

以上

(HP のトップへ:<http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>)