Column 60

## Off-Center Spin---Coating 法による異方性導電性高分子の製造

2023年3月3日

Off-Center Spin-Coating (OCSC)法は分子配列した材料の製造法として知られている。配向した導電性高分子 (CP)の製造法としても幾つかの報告があるがまず、Lee ら (Tailored Uniaxial Alignment of Nanowires Based on Off-Center Spin-Coating for Flexible and Transparent Field-Effect Transistors, *Nanomaterials* 2022, 12, 1116)の Si のナノワイヤ(NW)を OCSC 法で配列して いる例を取り上げ、OCSC の基礎について紹介する。通常の SP 法と OCSP 法との違いを Fig.1(a) にさらに、OCSC 法での遠心力及び慣性力の方向を Fig.1(b)に示した。

OCSC による Si-NW の配列に影響を及ぼす主な因子として次の項目が挙げられる。

- ① 溶媒の粘度・沸点:高粘度でかつ高沸点に溶媒が好ましい
- ② 回転立ち上がりの時間:短時間での立ち上がりが好ましい
- ③ 基板と中心からの距離:距離が長い程遠心力が大きくなる

④ 基板の表面エネルギー:溶媒と基板の表面張力が近い即ち、溶媒が基板に濡れる方が摩擦 力が大きくなり配列に有利となる。



Figure 1. Schematic diagrams of the overall spin-coating processes and their effects upon NW alignment: (a) the conventional spin-coating setup (i) and the proposed off-center spin-coating setup (ii) with inset polarized optical microscope images of the as-deposited Si nanowires; (b) the forces involved in the off-center spin-coating mechanism, including Inertial (centrifugal) Force I, due to centripetal acceleration (blue), Inertial Force II (red), due to tangential acceleration, and the resultant force (green)

Kim ら (High-Performance Organic Field-Effect Transistors with Directionally Aligned Conjugated Polymer Film Deposited from Pre-Aggregated Solution, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 8345) はドナー・アクセプター (D・A)型 CP に OCSC 法を適用しフィブリル束を配列させることにより移動 度の向上を図っている。用いた D・A型 CP 及び P3HT の化学式を Fig.2 に示した。ここで、D・A型 CP を用いているのは、平面性があり分子内及び分子間の強い相互作用がありフィブリル形成に有

利でありかつ、OCSC 法によろフィブリルの配列が容易と考えられるためである。比較として用いた P3HT では OCSC 法で得られたフィルムには異方性が認められず移動度も低い。Fig.2(a)には用い た CP の化学式を、Fig.(b)には OCSC 法の概念図を示した。結果を簡単にまとめる。

OCSC で最適距離は中心からの 2cmでそれ以上では異方性の向上は認められない(Fig.3(a))。
因みに回転数は 1500 rpmで膜厚は 30~50 nm であった。

2 異方性が大きく移動度が高いのは P-18 (in DCB)及び DPPT-TT (in CB)であった(Fig.3(b))。
2 日本 (in DCB)であった(Fig.3(b))。

③ P-18 及び DPPT-TT のいずれも溶液中で凝集構造をとる。溶液中でのポリマーの凝集構造形成が大きな異方性発現には必須である。



Figure 2. (a) Molecular structures for DPPT-TT, P-18, P3HT, and P(NDI2OD-T2); (b) schematic illustration for off-center coating method with orthogonal and parallel coated directions from source to drain channels.



Figure 3. (a) Field effect mobility of orthogonal and parallel devices and standard deviation depending on distance from spinning center using DPPT-TT semiconductor and (b) average field effect mobility of each orthogonal and parallel devices at the saturation region.

Wangら (Simultaneous Control over both Molecular Order and Long-Range Alignment in Films of the Donor-Acceptor Copolymer, *Langmuir* 2015, 31, 469) は前記の Kim らと同様に OCSC 法 によりフィブリル束が配列した異方性 D・A 型 CP を得ている。但し、本報告は Kim らの報告と異な り D・A 型 CP とアモルファスポリスチレン(a-PS)とのブレンドを使用している点である。a-PS は分子 及びモルフォロジーの規則性を制御する役割があるとしている。確かに、Wangら(Ordered fibrillar morphology of donor-acceptor conjugated copolymers at multiple scales via blending with flexible polymers and solvent vapor annealing: insight into photophysics and mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 1441)による報告には、平面性があり分子内及び分子間での相 互作用が強い DA 型ポリマーと柔軟性のある a-PS とブレンドすることにより分子鎖の配列したフィブリル束を形成するとある。

さて、Wnagらによる OCSC 法による D・A型 CPの結果を以下に簡単にまとめる。

① OCSC 法での最適距離は 2cm、回転数は 1500 rpmと前記した Kim らの結果と同一である。。

② 用いた D・A 型 CP の PDBT-TT (Fig.4) は強い分子内共役及び主鎖の拡張平面性から溶液中で J-凝集構造を形成し、OCSC 法により配列が進み大きな異方性を示す。

③ 溶媒の沸点及び粘度の上昇と共に異方性が増大する。また、溶媒及び基板それぞれの表面 エネルギーも異方性を決める要因となる。

④ 溶液と空気間及び基盤と溶液間の摩擦及び溶液のレオロジー的性質(ここでは擬塑性流体) が分子鎖の形や動きを決定する。擬塑性流体を用いることにより PDBT-TT ポリマーの絡み合いを 解きほぐしフィブリルの配列を促進する。



Figure 4. Molecular structures for PDBT-TT

Yuanら(Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spincoating method, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 3005)は低分子の有機導電体(C8-BTBT)とPSとのブレ ンド溶液を用い OCSC 法で 43 cm<sup>2</sup>/VS という高い移動度のものを得ている。また、 Huang ら (Highly Effi cient Organic Solar Cells with Improved Vertical Donor-Acceptor Compositional Gradient Via an Inverted Off-Center Spinning Method, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 967)は逆型 OCSC 法により変換効率が 11%の有機薄膜太陽電池を作製している。これは通常のスピンコーティング 法に比較して変換効率が 28%向上している。

以上

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