

Bian ら (Spatially nanoconfined N-type polymer semiconductors for stretchable ultrasensitive X-ray detection, *Nat. Commun.*, 2022, 13, 7163) は、off-center spin-coating (OCSC) 法による CP フィブリルの配列とナノ空間への閉じ込め及び熱可塑性ポリマーとの相互侵入型網目構造 (IPN) の形成等との技術を組み合わせて柔軟性のある超高感度 X 線検出器を作製している。ナノ空間への CP の閉じ込めに関しては Column 59 でまた、OCSC については Column 60 で既に紹介しているので参照して下さい。以下に本論文の骨子をまとめた。なお、用いた CP 及び SEBS の化学式を Fig.1 **b** に示した。

(1) 用いた CP (FIID-CF₃TVT) は基本的にドナー・アクセプター (D・A) 型で N-型とするために電子吸引性の強い CF₃ 基で修飾している。熱可塑性ポリマーである SEBS とブレンドしているのは、移動度の向上に有効な CP のナノ空間閉じ込め、自立的な CP フィブリルの形成及び CP フィブリルの配列及び重要な役割を果たしているばかりか、CP と IPN を形成して機械的強度を大幅に向上させている。なお、SEBS と CP の表面エネルギーはそれぞれ 33.71 mJ/cm² 及び 29.2 mJ/cm² と大差なく、フィブリル生成や IPN 形成に好都合であると考えられる。また、最適な SEBS の添加量は 70 wt% と比較的高い。

(2) OCSC 法の実験条件は中心からの距離は 20~40 mm、回転数は 2000 rpm と Column 60 で取り上げた報告とほぼ同じ条件でまた、フィルム形成後の熱処理温度は 200 °C と比較的高いが、フィルムの保存安定性の向上に寄与していると考えられる。なお、OCSC 法の概念図を Fig.1 **a** に示した。

(3) OCSC で得られたフィルムの膜厚は約 100 nm で、断面は 3 層構造を形成し、表面と基板面はいずれも CP リッチで、中間層は SEBS リッチであり、ポリマーのナノ空間への閉じ込めが起こっていることを示している。通常塗布-乾燥という静的な条件でのナノ空間への閉じ込めは知られているが、スピコートや OCS のような動的なフィルム形成法でもポリマーのナノ空間への閉じ込めが起こることが確認された。Column 60 で CP フィブリルの配列効果がポリマー表面にのみ観察されているのも OCSC 法によるポリマーのナノ空間への閉じ込め効果と推定される。

(4) SEBS の添加は当然のことであるが CP と IPN を形成し延伸性の向上に寄与している。CP 単独フィルムは 50 % の延伸でクラック発生が観察されるが、ハイブリッドポリマーは 100% 延伸でもクラックの発生が認められない。また、分子鎖の配向を向上させ、結晶性の低下を抑制しながらラメラ間のスタック構造を成長させる役割もしている。

(5) ブレンド系の電子移動度は 0.31 cm²/V・s と単独系の 0.47 cm²/V・s に比較して若干低下するが、閾値電圧及びサブスレッショルド特性いずれも大幅に向上する。

(6) ハイブリッドポリマーは窒素ガス雰囲気中では 6 ケ月経過後も FET の電気物性に変化はなかった。空気中では 1 週間後でも FET の電気物性は保持されたが一方、CP 単独系では電気性能が 2 桁低下した。いずれのケースでもハイブリッド系ではモルフォロジーに変化がなく、

SEBS による被覆効果が寄与している。

(7) X線検出感度は従来報告されている高感度検出器と結果して本報告のハイブリッド系が優れている (Fig.2 i)。また、25%延伸の繰り返し回数とドレイン電流及びダーク電流の変化を Fig. 2 i に示したが、1000 回の繰り返しでもほとんど電流値には変化が認められない。

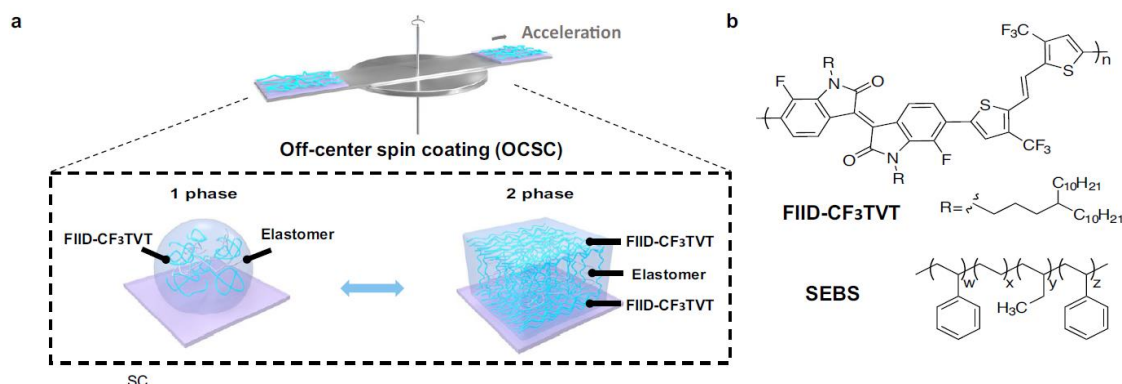


Fig. 1 Achieving highly aligned interpenetrating polymer fiber networks of stretchable n-type hybrid polymer semiconductor films through OCSC method combined with the spatial nanoconfinement effect. (a) Three-dimensional schematic representation of the spatially nanoconfined polymer film with the highly aligned interpenetrating polymer fiber networks through the OCSC method. (b) Chemical structures of the polymer semiconductor FIID-CF₃TVT and SEBS elastomer.

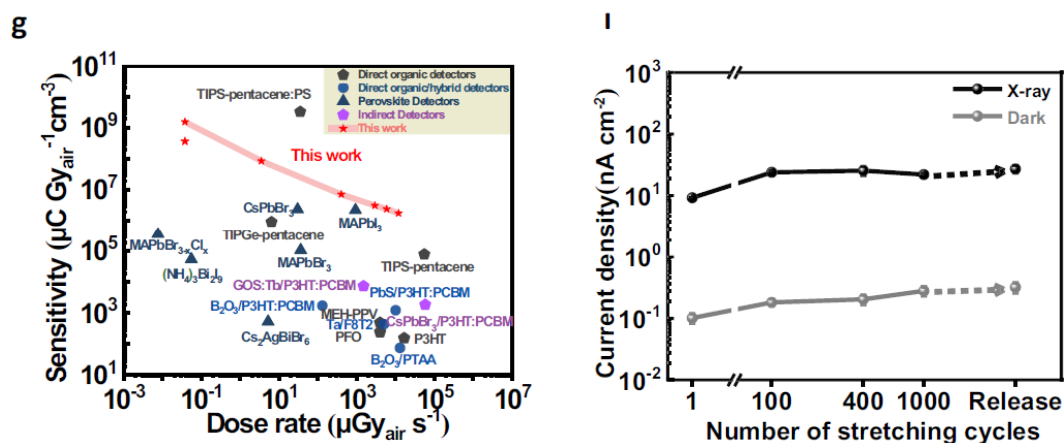


Fig. 2 Intrinsically stretchable X-ray detectors fabricated using the n-type semiconductor films. (g) Performance comparison including the sensitivity (SV) and detection limit of current reported X-ray detectors. (i) X-ray and dark current density of the device measured after 1, 100, 400, and 1000 stretching-release cycles, respectively, at 25% strain parallel to the charge-transporting direction at VDS=60V (VG = 0 V).

以上

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