

導電性高分子(CP)の特長の一つに大面積で均一な膜厚のフィルムを高い生産性で製造できる点にあるが、それが具体化した例は少ない。その試みの一つとして Yang らの水面上に CP を展開する方法がある(A Facile Approach to Improve Interchain Packing Order and Charge Mobilities by Self-Assembly of Conjugated Polymers on Water, *Adv. Sci.*, 2018, 5, 1801497)。この AOW(self-assembly of conjugated polymers on water)法は次のような特徴を持つ。

- (1) AOW 法によって得られる CP の自己組織化膜はコーヒースティン現象と同じスティックスリップ現象によって得られ、高結晶性でかつ高移動度である。
- (2) 疎水性の CP は基板の水とポリマー鎖との接触面を最小にするために基板に対して edge-on 構造をとる。
- (3) 生成する CP の結晶性には CP を溶解する溶媒の種類の影響が大きい。

このように AOW 法を用いて良好な性能を持った CP 膜を製造することが出来るが、連続生産は難しい。次に紹介する粘稠な有機溶媒上に CP 溶液を展開する FTM(floating film transfer method)は連続生産が可能と考えられる。Pnadey ら(Recent progress in the macroscopic orientation of semi-conducting polymers by floating film transfer method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2022, 61, SB0801)の用いた FTM の概念図を Fig. 1 a.に示した。基板である粘稠な有機溶媒上に CP 溶液を展開させると、図の青線で囲った領域では、溶液が拡散する方向と直角方向にフィブリル状 CP が配列する。CP に作用する力を Fig. 1 b.の様に解析し、以下の結果を得ている。

- (1) CP の配列の程度は、基板の液体の温度と粘度及びポリマー溶液の濃度に大きく影響される。
- (2) 液体基板の濃度と温度及びポリマーを溶解させる溶媒の濃度とその組成などの成膜条件を最適化することにより cm^2 単位の配向した CP フィルムを製造することが出来る。

これらの結果を踏まえ Pandey ら(Extreme Orientational Uniformity in Large-Area Floating Films of Semiconducting Polymers for Their Application in Flexible Electronics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 38534)は改良したフィルム製造装置(Fig.2 b.)を用いて均一な膜厚を持った面積が 40 cm^2 の一軸配向した CP (異方性 = 8.9)を製造している。

さらに、Pandey ら(Unidirectionally Aligned Donor-Acceptor Semiconducting Polymers in Floating Films for High-Performance Unipolar n-Channel Organic Transistors, *Adv. Electron. Mater.*, 2023, 9, 2201043)は代表的な N-型 CP である P(NDI2OD-T2)に FTM を適用して一軸配向した高規則性 N-型 CP 膜を作製し、以下の結果を得ている。

- (1) フィルムはポリマーの配列方向に凝集したナノフィブリル構造を持ち、凝集したナノフィブリルの太さは、CP の溶解溶媒であるクロロホルム(CF)に若干のクロロベンゼン(CB を添加すること

により大幅に増加し、幅が $\approx 100\text{--}200\text{ nm}$ で長さが μm サイズの配向フィブリルの凝集体を形成する。FTM でのフィルム形成過程での CP のリオトロピック液晶挙動及び CB 添加による CP の凝集促進の効果による。

(2) 生成する CP は大部分が edge-on 構造をとる。

(3) CF/CB 混合溶媒を用いて作製した膜の μ_e の最大値は $0.78\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ で、スピンのコーティング法などで得られる等方配向膜より優れている。これは、LUMO 準位の低下による注入障壁の低下によると考えられる。

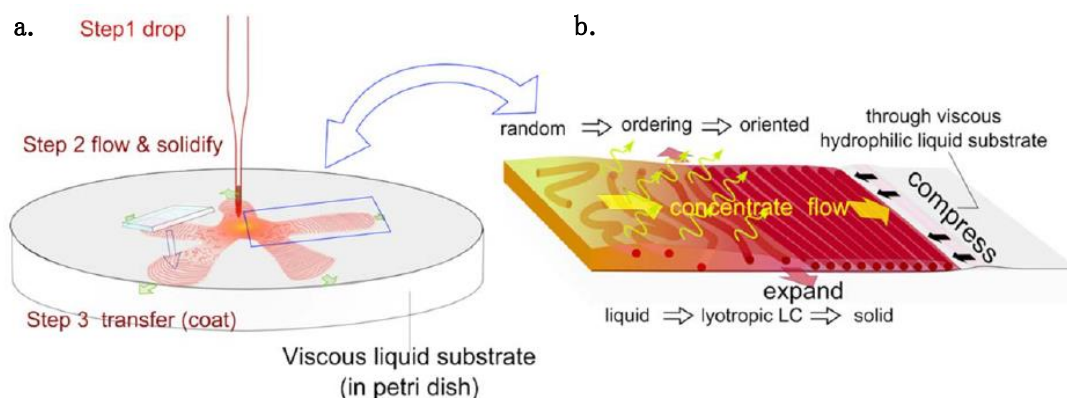


Fig. 1. Schematic illustration of floating film transfer method and associated possible mechanism for orientation in FTM.

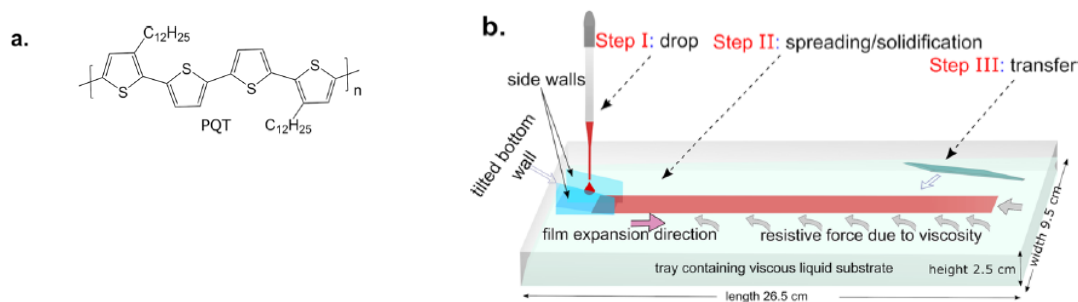


Fig. 2. (a) Chemical Structure of PQT. (b) Schematic of the unidirectional floating film transfer method.

以上

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