

Meniscus-Guided Printing (MGP) 法による導電性ポリマーの配向に関しては既にいくつかの報告がある¹⁾。Column92 で紹介した Qian ら²⁾によるブレード印刷法による超高導電 PEDOT:PSS も典型的な例である。MGP 法では印刷速度によって 2 つの領域に分割されるとするのが一般的である。 $\mu < 1$ mm/s 以下の遅い速度では得られるフィルムの膜厚は速度に反比例し、それより早い速度では膜厚は速度に比例する。前者は蒸発領域、後者は Landau-Levich (L-L)領域と呼ばれる。蒸発領域では析出するポリマーはコーヒーステインと同様に無配向であるが、L-L 領域では配向した高い結晶性のポリマーが得られる。Qian らの超高導電 PEDOT:PSS の製造の際の印刷速度は 5~25 mm/s の範囲で L-L 領域に該当し配向した PEDOT:PSS が生成しているが、基板とブレード間の距離が最も重要であるとしている。

一方、Park ら³⁾はドナー・アクセプター型の導電性ポリマーをモデルとし、シミュレーションによりブレード印刷の際の印刷速度とポリマーの平面性との関係を求め、蒸発領域から L-L 領域に変化する転移領域を含め 3 つの領域に分類できることを示した(Fig.1)。転移領域ではポリマーの平面性が最も高く共役系も最も長くなるというシミュレーション結果を得ている(Fig.2)。この相関は実験結果とも良い一致を示す。

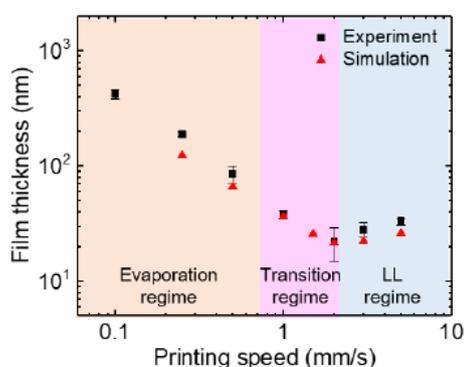


Fig.1 Comparison between experimentally measured (black squares) and simulated (red triangles) film thicknesses as a function of printing speed. Regions of the plot corresponding to evaporation, transition, and LL regimes are colored orange, pink, and blue, respectively.

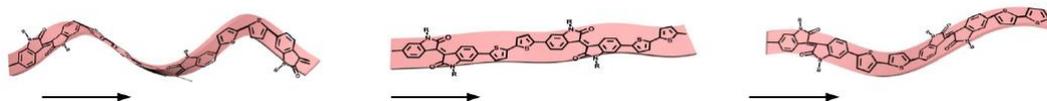


Fig.2 Schematic of PII-2T polymer conformation change across three regimes.

Zhang ら⁴⁾は PEDOT:PSS 水分散媒系へブラシ(刷毛)印刷法(Fig.3)を適用し、印刷速度が PEDOT:PSS の電気伝導度へ及ぼす影響を検討し、転移領域で電気伝導度が最も高くなるという結果を得ている。PEDOT:PSS を用いた Qian らの結果とは異なりドナー・アクセプター型の導電性ポリマーを用いた Park らの結果と同様の結果である。以下に Zhang らの結果を紹介する。

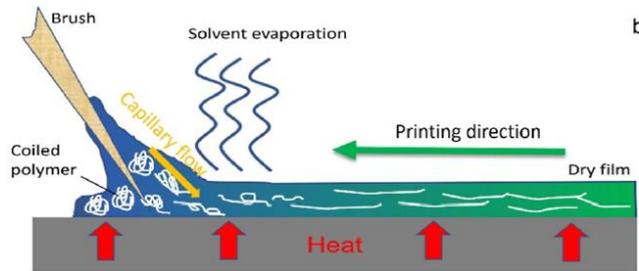


Fig. 3 Sketch of stretching polymer chains under the effect of brush printing

1. 印刷速度とフィルムの膜厚及び電気伝導度関係

印刷速度と膜厚の関係は3つの領域に分類される。転移領域では膜厚が最も薄く(Fig.4 a)、電気伝導度は900 S/cmと最も高くなる(Fig.4 b)。スピコート(SC)法及びドロップキャスト(DC)法で得られる電気伝導度はそれぞれ400 S/cm及び600 S/cmで、ブラシ印刷法の900 S/cmに及ばない。

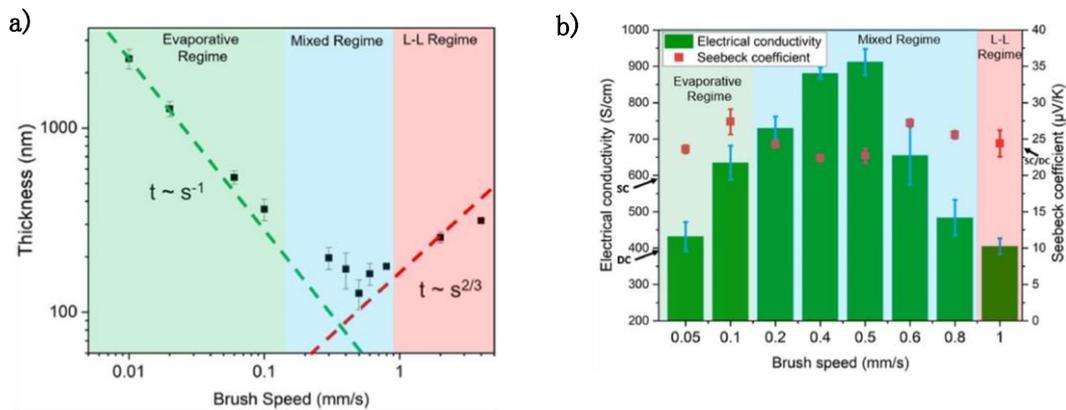


Fig.4 (a) Measured film thickness t as a function of brush speed s (log-log scale). The dashed lines correspond to the theoretical models for the evaporative and Landau-Levich (L-L) regimes defined for other meniscus-guided techniques. (b) Electrical conductivity and Seebeck coefficient for different brush speeds. A spin-coated (SC) film and a drop-casted (DC) film are used as references.

2. 印刷速度が PEDOT:PSS の高次構造に及ぼす影響

ラマン吸収スペクトルから得られた印刷速度と膜の異方性の関係を DC 法で得られたものを基準に Fig.5 に示した。転移領域の異方性が他の2つの領域のいずれよりも大きく、配向度が高いことが分かる。印刷速度が $\pi-\pi$ 層間距離に及ぼす影響については Fig.6 a に示した。転移領域の印刷速度である 0.8 mm/s でもっとも小さい値を示したが、この値は SC 法で得られるものより若干大きいものの、DC 法で得られ値より大幅に小さい。また、Fig.6 b には印刷速度と paracrystallinity と

の関係を示した。転移領域の 0.5 mm/s で最も低い値を示し、その値は SC 法及び DC 法よりも小さく、結晶性が高いことを示している。

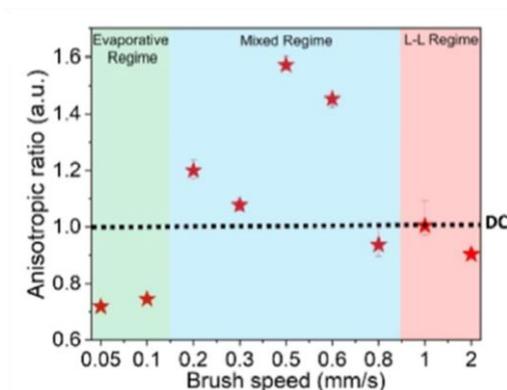


Fig. 5 Anisotropy ratio of the $C_{\alpha} = C_{\beta}$ Raman peak intensity between parallel and perpendicular brushing directions versus brush speed. A drop-casted (DC) sample was used as an isotropic reference.

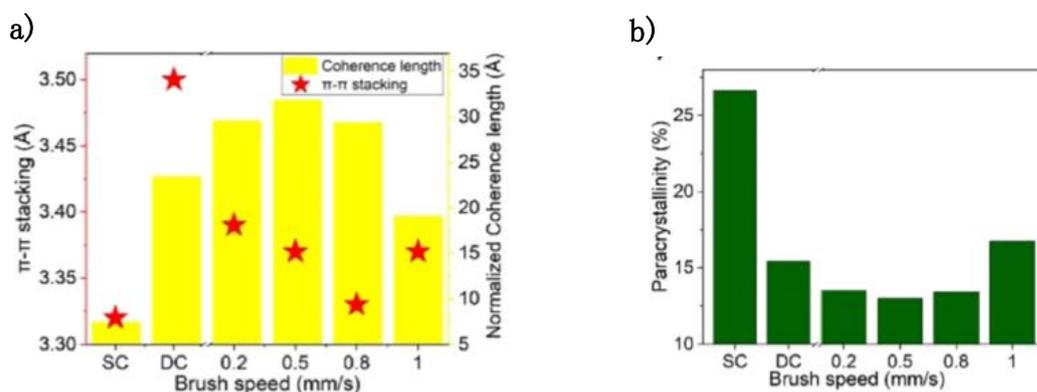


Fig. 6 (a) $\pi-\pi$ stacking distance and normalized coherence length and (b) paracrystallinity of films printed at different speeds (0.2, 0.5, 0.8, 1 mm/s) and reference spin-coated and drop-casted samples.

3. 上記の結果を踏まえてブラシ印刷速度が PEDOT:PSS のモルフォロジーに及ぼす影響のモデルとして Fig.7 のようなスキームを提案している。

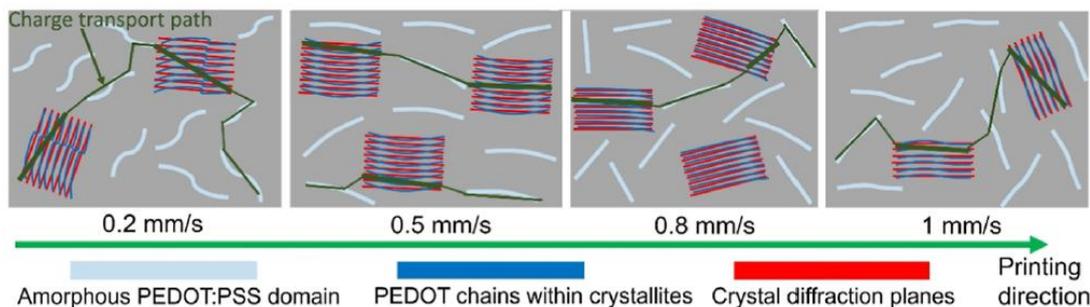


Fig. 7 Schematic depicting the full morphology (both crystalline and amorphous phase) of PEDOT:PSS films brushed at different speeds (red, dark blue, and light blue represent the position of the crystal diffraction planes, PEDOT chains within crystallites, and amorphous PEDOT:PSS domains; dark green indicates likely charge transport paths, with thicker lines representing easier transport).

文 献

- 1) 例えば、G. Qu et al., Flow-Directed Crystallization for Printed Electronics, *Acc. Chem. Res.* 2016, **49**, 2756, X. Gu et al., The meniscus-guided deposition of semiconducting polymers, *Nature Commun.*, 2018, **9**, 534 等
- 2) X. Qian et al., Metal-Like Conductivity in Acid-Treated PEDOT:PSS Films: Surpassing 15,000 S/cm, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2025, **17**, 17164
- 3) Park et al., Tuning conformation, assembly, and charge transport properties of conjugated polymers by printing flow, *Sci. Adv.* 2019, **5**, eaaw7757
- 4) B. Zhang et al., Brush and Dry: A Posttreatment-Free Simple Process to Pattern PEDOT:PSS Films with Enhanced Thermoelectric Performance via Shear Flow-Induced Morphology Tuning, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2025, **17**, 20236

以上

HP のトップページへ: <https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>