

# Accounts of Materials & Surface Research

## Having Been Fascinated by Aligned Poly(tetrafluoroethylene) Surfaces : their Unique Orientating Ability

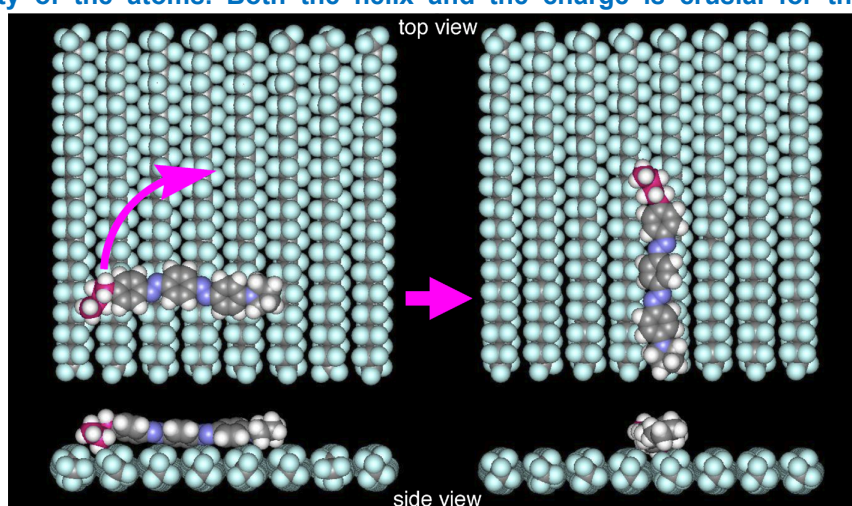
Toshihiko Tanaka\*

Department of Chemistry and Biochemistry, Fukushima College, National Institute of Technology,  
30 Aza-Nagao, Taira-Kamiarakawa, Iwaki, Fukushima, Japan  
3116566701@jcom.home.ne.jp

The oriented growth of materials on an aligned poly(tetrafluoroethylene) [PTFE] surface is reviewed and discussed with respect to the unique specialty of PTFE. The surface is prepared by a friction transfer or a rubbing procedure, and can orient not only various kinds of deposited materials on it but also shows remarkable degrees of uniaxial orientation for some typical linear conjugated molecules. There have been no such kind of versatile substrates for the oriented growth of solid thin films. The fair correlation between experiments and molecular dynamics simulations demonstrates that its unique orientating ability is due to “atomic groove epitaxy” where the molecules of the materials are trapped along the shallow grooves between adjacent PTFE chains as shown in the figure below. The grooves are formed through the intrinsic helix due to PTFE fluorine atoms and are negatively charged as well because of the strongest electronegativity of the atoms. Both the helix and the charge is crucial for the remarkable degrees in the simulations, and hence the epitaxy is also one aspect of the unique specialty. Furthermore, oriented J-aggregates are often prepared on the surface from some dye molecules.

**Keyword:**

poly(tetrafluoroethylene),  
oriented growth, thin film,  
atomic groove epitaxy



Toshihiko Tanaka was born in Kyoto in 1958 and graduated Osaka University in 1982. After taking a master degree from the graduate school of engineering science of the university in 1984, he joined Sumitomo Chemical Co. Ltd., and had been working there as a researcher or a manager until 2013. One of his activity was the development of “superanisotropic optical materials”, which was one of ASET national projects of NEDO under METI management, and he was the leader of ASET Sumitomo Chemical Laboratory at that time. He obtained a Ph.D. degree on science from the university in 2002. He retired the company and moved to the Fukushima College of NIT as a professor to encourage its students a few years after the famous nuclear disaster near it. He also has been a visiting scientist of Riken from 2017. His research interest includes nanodiamonds and processes for aligning materials in thin solid films. He published more than 30 articles and 70 patent applications.



# テフロンの表面に魅せられて -配向成長を誘起する基板としての特異な能力-

田中利彦

福島工業高等専門学校物質工学科

## 1. 1991年

約四半世紀前、ネイチャー誌にテフロン®[ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)]表面を基板とした薄膜の配向成長についてのジャン・クロード・ヴィットマン博士[Fig.1]とポール・スミス博士の論文が掲載された。<sup>1)</sup>この超一流学術商業誌の記事としてはそれほど顕著な注目を浴びた訳ではないにも関わらず、その内容に惹きつけられ、以来今日まで飽きもせずこの現象を追い続けてきた。嘲笑を覚悟のうえでその概要と最近の結果を記し、賢明なる諸兄の意見を求めたいと思う。なぜなら実験室でも台所でもおなじみの、この代表的スペシャリティーポリマーの構造と機能の際だった個性と面白さをも示す例でもあると思うからだ。その表面の顕著な撥水性や非粘着性は本誌読者の皆様にはお馴染みに違いない。

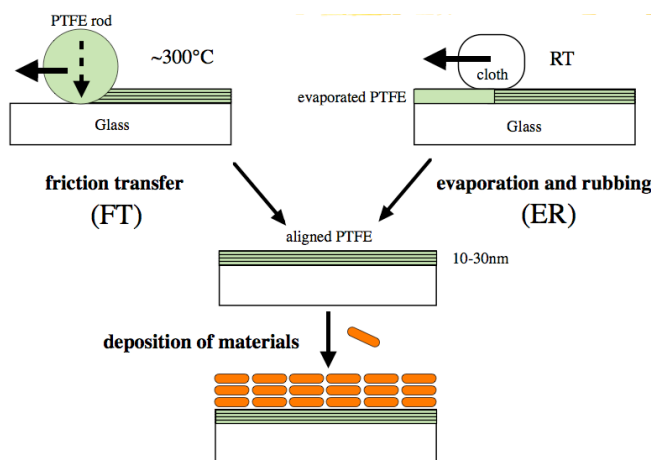
25年前この論文に出会った当時、私は民間企業に所属し実用を狙う立場からとりわけ有機分子を薄膜中で配向させるプロセスに関心があった。それまで導電性高分子や液晶材料の応用研究をしていたが、有機の発光素子やトランジスタあるいは非線形光学材料にも興味があり、配向によってそれらに求められる機能たとえば半導体としての特定の方向における



**Figure 1.** Dr. Jean-Claude Wittman at his laboratory in Strasbourg in 2002. He was the director of the laboratory at the time.

荷電キャリア輸送性を、著しく改善させることが出来ると考えたからだった。もちろんそれは私だけに限った独創では無かったが、最近ではむしろ公然となって来たと思われる。たとえばネイチャー・マテリアル誌は2013年に有機半導体における配向制御技術の論文を三報同時に掲載し、その論評をしている。<sup>2-5)</sup>有機半導体材料を堆積する基板の表面に細工をすることで配向させ性能が向上するのは、工業的にとても合理的である。

ヴィットマン＝スミス論文では、摩擦転写(friction Transfer: FT)で作成したPTFEの高配向薄膜上で様々な物質がPTFEの影響を受けて配向する。転写時の摩擦方向にPTFE分子鎖は薄く(10~30 nm)配向結晶化し、その上にたとえば細長い分子を堆積すれば、その分子長軸はPTFE分子鎖に平行になる[Fig.2]。しかし、なぜこの報告にこれほどまで長期間に渡って惹かれたのだろうか？それは応用目的というよりもむしろ素朴な好奇心に由来する。四年ほど前今の小さな学校に移り原点に帰って理由を整理することが出来た。



**Figure 2.** Two typical processes, FT and ER, for the oriented growth on aligned PTFE layers.<sup>1,10)</sup>

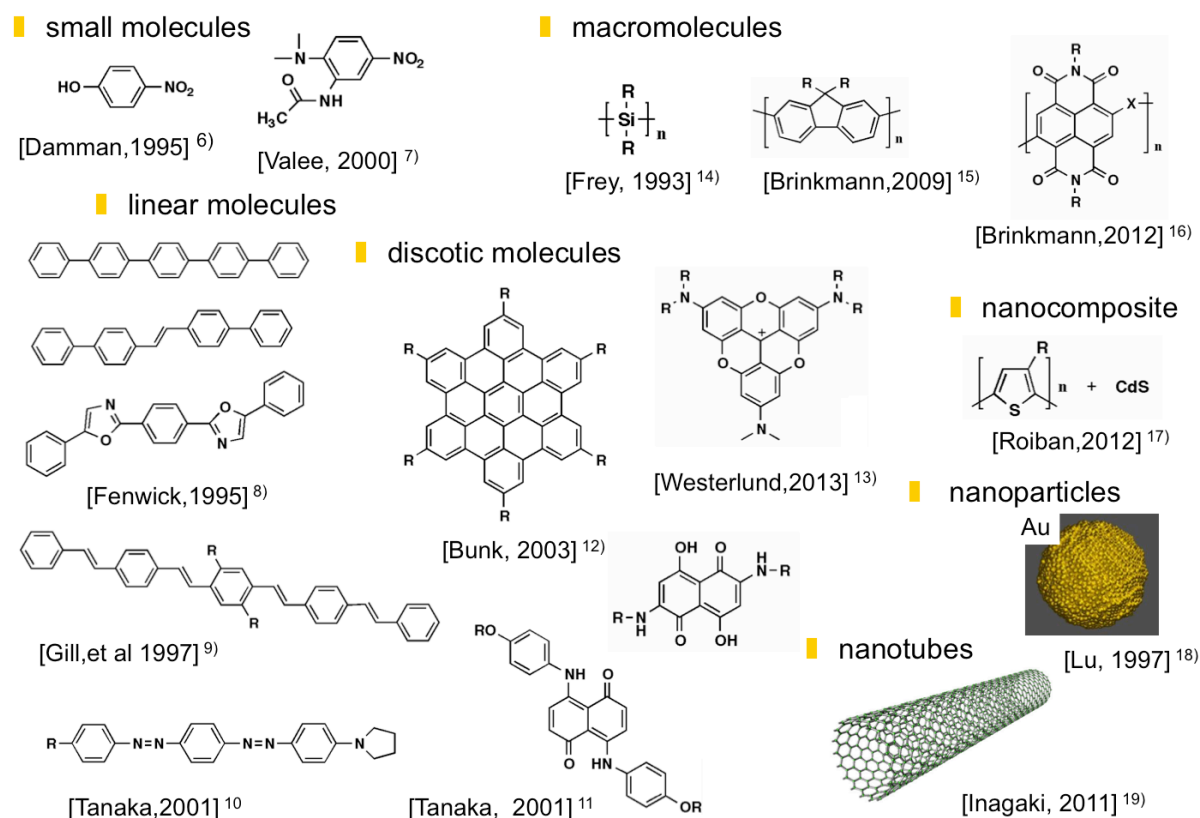


Figure 3. Part of the various materials oriented on aligned PTFE layers.<sup>6-19)</sup>

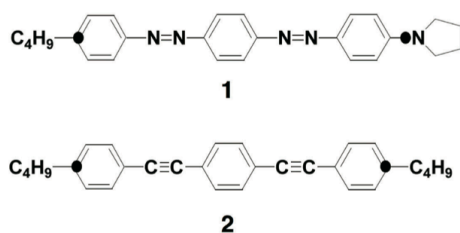
## 2. 広い適応範囲と顕著な効果

まず第一に配向する材料が多岐にわたり適用範囲が極めて広いからであった。その論文には既に5種[有機低分子、無機結晶、液晶、モノマー、高分子]、合計21個の物質が挙げられていたが、その後の論文発表に示された物質はさらに多岐に渡っている[Fig.3]<sup>6-19)</sup>。有機分子の形状から見れば、置換フェノール程度の小分子、オリゴマーに代表される多数の線形分子、ヘキサベンゾコロネン、<sup>12)</sup>トリアングレニウム化合物<sup>13)</sup>のような板状分子があり、分子の大きさから云えば高分子も多岐に渡り、さらには複合材料、<sup>17)</sup>ナノ粒子、<sup>18)</sup>ナノチューブ<sup>19)</sup>の配向制御の報告も最近出てきた。なかには物質の分子や結晶の向きではなく、物質たとえばブロック共重合体や筋肉収縮に拘わるモーター蛋白の運動の方向を揃える作用もあるし、<sup>20)</sup>生きている細胞の形態を制御するという研究まであった。<sup>21)</sup>

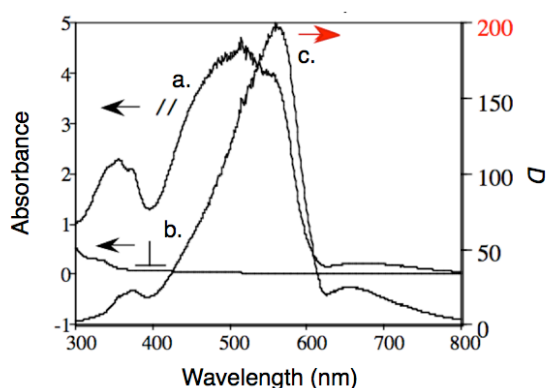
これほど適用範囲の広い配向成長基板というのは珍しい。すでにアルカリハライドの単結

晶の劈開面<sup>22-27)</sup>やポリイミドをラビングした液晶用配向膜<sup>28-29)</sup>を基板に用いる配向成長の研究は報告がある。しかしこのように多岐に渡る物質の配向の報告がある配向成長の基板を私は他に知らない。当初はそれほど意識していなかったが、25年経つとそのことがはっきりと判る。

第二に配向を誘起する効果が非常に強い。その事を特に認識したのは、高度に配向して高い異方性を示す顕著で印象的な例を見つけた時だった。<sup>10)</sup>日本感光色素(株)で液晶用二色性色素として開発された細長いポリアゾ色素 **1**[Fig.4]を配向した PTFE 基板に蒸着して膜厚 100nm 程度堆積させる。後述するようにこの時分子長軸は PTFE 分子鎖と平行に配向するが、特にこの置換誘導体はとりわけ高い配向秩序度を示した。またベンゼン環とアセチレンが交互に結合したトリフェニルジアセチレン化合物 **2** も、同様の方法で堆積すると高い配向秩序度を示す。<sup>30)</sup> いずれも直線的で細長い線形の共役系分子であった。



**Figure 4.** Linear molecules **1** and **2** showing remarkable  $S_{exp}$  degrees on aligned PTFE layers. The molecular directions in the MD models are defined as the lines between the two closed circle dots for each case.<sup>10,30)</sup>



**Figure 5.** The polarized absorption spectra for **1** on aligned PTFE layers : a) the light polarization parallel to aligned PTFE chains; b) that perpendicular to those; and c)  $D$  spectrum.<sup>10)</sup>

一般にこのような線形の分子が膜面内で一様に配向すれば、偏光方向による吸収の差つまり二色性が発生し二色比  $D$  は以下の式で表される。

$$D = A_0/A_{90} \quad (1)$$

ここで、 $A_0$  は膜に垂直に入射した光の偏光方向を吸光度が極大になる方向に合わせた場合に観測される吸光度、 $A_{90}$  は偏光方向をこの吸光度極大の方向に対し垂直にした場合に観測される吸光度である。それぞれの吸光度は一般に吸収極大波長 ( $\lambda_{max}$ ) における値を用いる。二色性は分子の吸収の遷移モーメント  $\mathbf{M}$  がこの極大方向に配向したことに起因す

る。PTFE 基板上ではこの極大方向は PTFE 分子鎖に通常平行である事が多い。

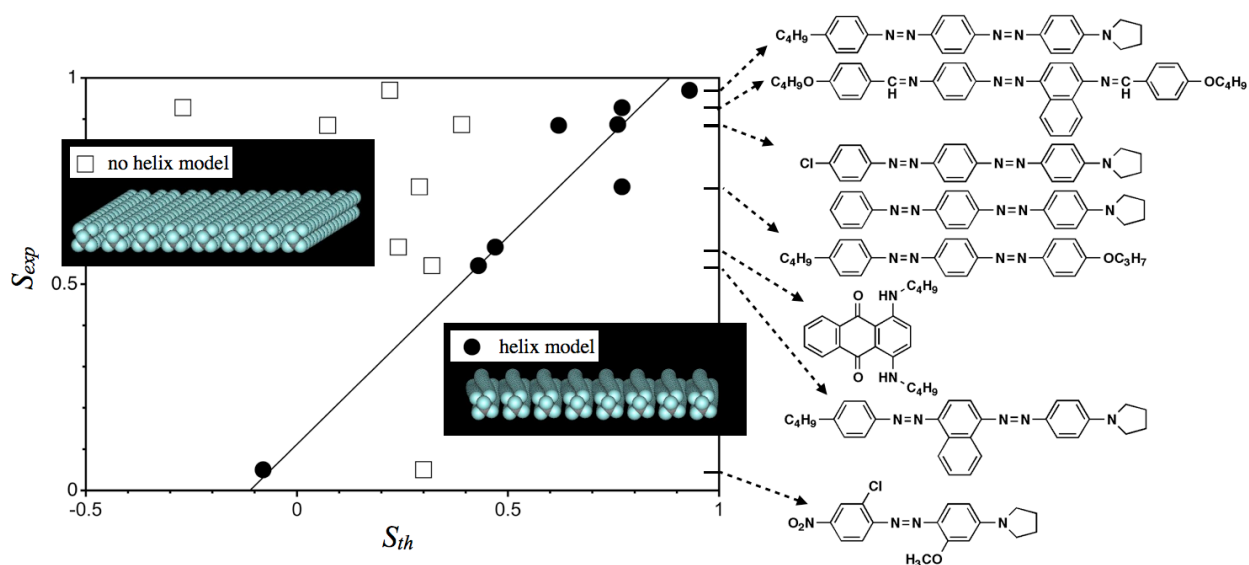
線形分子では  $\mathbf{M}$  の方向と配向を定める分子長軸方向のなす角が小さく、これを0と近似することで配向秩序度  $S_{exp}$  は下記式で近似できる。

$$S_{exp} = (D - 1)/(D + 2) \quad (2)$$

**1** の  $D$  はこの色素を摩擦転写法 (FT) で作成した PTFE 膜上に堆積した場合よりも、PTFE の蒸着膜をラビングする方法 (蒸着摩擦法, Evaporation and rubbing; ER)<sup>10)</sup> [Fig.2] で作製した基板を用いる事で向上して最大130にもなり、 $S_{exp}$  は0.98に達する。[Fig.5]。一方、分子 **2** は可視領域に光吸収を持たないが、パラフェニレンやアセチレンの伸縮振動に由来する赤外吸収ピークが高二色性を示し前者から  $D=55$ 、 $S_{exp}=0.95$  が得られる。<sup>30)</sup> こほれど  $S_{exp}$  や  $D$  が高い有機薄膜は珍しい。PTFE が配向を誘起する能力は強いと考えられる。

この能力の強さは高分子材料を堆積した場合でも報告されている。超高分子量ポリエチレン、芳香族ポリエステル共重合体(ベクトラ®)、フッ素化エチレンプロピレン共重合体(FEP)、についても類似の摩擦転写が出来るので、それらを基板として、6種の物質(ポリ-ε-カプロラク톤、ポリパラキシレン、アルキルシアノビフェニル液晶、ポリアニリン、ポリパラフェニレンテトラフタルイミド、トリコサン)を堆積してPTFE摩擦転写基板の場合と比較すると、6種すべてにおいてPTFE上での配向成長の効果が勝っている。<sup>31)</sup>

とりわけ不思議だったのはこういった広い適用範囲や強い配向誘起効果が、なぜテフロンという顕著に濡れにくかつ化学的に不活性な材料で観測されるのかという点であった。強い配向誘起効果が基板と堆積分子間の相互作用の強さに起因するなら、両者の濡れにも通じるべき親和性はむしろ強い。この矛盾にむしろ何か現象の本質があると感じた。それを解き明かしたいという動機が一貫していた。



**Figure 6.** The simulated uniaxial orientation orders  $S_{th}$  by two model PTFE surfaces (helix and no helix) vs.  $S_{exp}$  and the 8 molecules for these data.<sup>32)</sup>

### 3. 原子溝エピタキシ

約十年の歳月を経て、ようやく解明が進んだ。分子動力学(MD)モデルにより、PTFE表面の分子鎖間に出来る僅かな溝が、吸着した細長い分子を捕捉し鎖の方向に配向させる原子溝効果(Atomic Groove Effect)<sup>32)</sup>を発揮し、いわば原子溝エピタキシ(Atomic Groove Epitaxy)が起こっている事が判った。

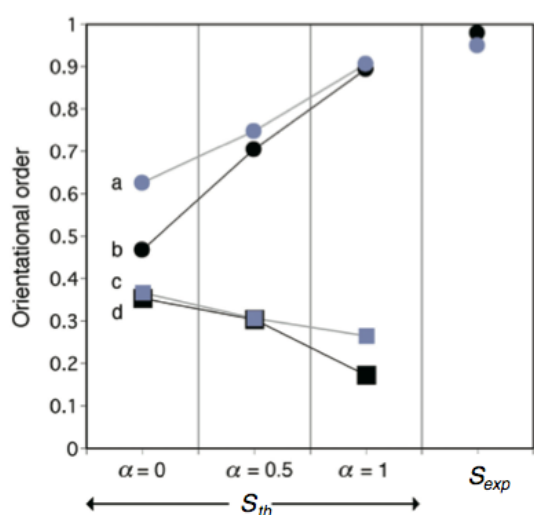
一個の線形分子を8本のPTFEオリゴマーからなるモデル上に置いて運動を見ると、その際上記の溝によって配向が起こる[表紙図]。8種の分子を同様に摩擦転写して作成した配向PTFE基板上に蒸着した時の一軸の配向秩序度  $S_{exp}$  は、このモデル計算による配向秩序度  $S_{th}$  と明らかな相関を示し、モデルの妥当性を裏付けた[Fig.6、●]。

その後のコンピュータの進歩により、最近はより精度の高い解析も可能になってきた。計算速度の著しい向上を生かして多数回の計算を行い、5種の初期配置[たとえば Fig.10、右上、PTFE分子鎖方向に平行から面内に45度ずつ変えている]毎に5回、都合25回程度の計算の平均値を用いることで、精度を向上させることが出来る。毎回のシミュレーション開始時に与えられる初期のエネルギーは乱数で与えられるために、各ランの結果にはばらつきが生じる。計算開始から50~1000ピコ秒くら

い待つ、全エネルギーと配向の変化がほぼ平衡になるので、そこで50~1000ピコ秒くらいの期間で配向秩序度  $S_{th}$  の時間平均を計算するが、これを多数回繰り返してさらに平均を取れば再現性が出てくる。その事によって分子末端にある置換基のわずかな変化による配向度の変化も予測できることが次第に判ってきている。たとえば、1の分子末端のアルキル鎖長  $n$  を、は水素置換の0から8まで1つつ増やし、さらに飛んで12と、10種類の誘導体と比較すると、 $n=4$ のブチル基(分子1)で極大の  $S_{exp}$  を示し、それより大きくても小さくても減少するが、シミュレーションでも  $S_{th}$  は同様に  $n=4$  で極大を示す。<sup>33)</sup>これくらいの予測精度があると言う事は、この原子溝効果が主たる配向機構であるという事を裏付けただけでなく、このシミュレーションでPTFE上でよく配向する分子を設計する事も可能という事を示している。さらに初期配置あたり25回にラン数を増やして合計125回の平均を使ってさらなる精度向上も出来つつある。初期の頃は今よりも計算速度がはるかに遅く、このような多数回計算はとて出来なかった。

この原子溝効果は、PTFE固有のユニークな現象であると考えられる。なぜなら全フッ素置換によって強い負電荷を帯びた溝が表面に形成されているからである。PTFEではフッ素同

士の立体障害によって弱いヘリックスが生じていることが知られており、<sup>34)</sup>このため分子鎖にはフッ素原子からなる峰状の部分が走っており、隣り合った分子鎖上の峰と峰の間に、溝が形成されている[Fig.6、●]。この溝は実際に原子間力顕微鏡の高分解像<sup>35)</sup>によっても確かめる事が出来る。このヘリックスをモデル上で強引にほどいてポリエチレンと同じようなジグザグ構造にすると、溝は小さく浅くなってしまふ[Fig.6、□]。そしてこのような人工的モデルを使って前記の動力学計算を行うと原子溝効果は消失し、もちろん実験結果との相関も失われてしまう。さらに考慮すべきことはこの溝がフッ素の最強の電気陰性度によって負電荷で覆われている事である。そのため芳香族などの負電荷を帯びた部分とは斥力が、また反対に水素など陽電荷を帯びた部分とは引力が働く。分子動力学計算に使った電荷をモデル上で意図的に減少させると、上記の電氣的引力ないし斥力の効果が小さくなるが、このとき分子 **1** や **2** の高い  $S_a$  が低下する。<sup>30)</sup>ここで  $\alpha$  は、電荷の減少率を表す。**1** でも **2** でも、 $\alpha$  が1で通常のヘリックスモデルを使えば、実験  $S_{exp}$  に近い  $S_a$  が計算されるが、この電荷を失うと ( $\alpha=0$ ) 配向度は、大きく低下する[Fig.7ab]。



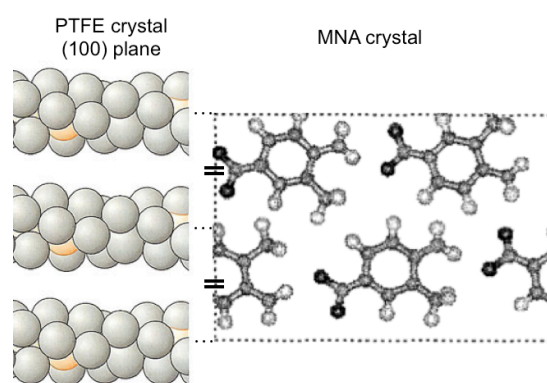
**Figure 7.** The dependence of  $S_{th}$  on  $\alpha$ : a) molecule **2** on the helix model and its  $S_{exp}$ ; b) molecule **1** on the helix model and its  $S_{exp}$ ; c) molecule **2** on the no helix model; d) molecule **1** on the no helix model.<sup>30)</sup>

また原子溝効果が働いた時の分子 **1** や **2** のポテンシャルエネルギー変化に対する電荷の寄与を見積もると、原子溝効果全体の 1/3 程度あった。<sup>30)</sup>

電気陰性度最強の全フッ素置換がもたらしたヘリックスが負帯電した溝を作るのであるから、これは PTFE 固有で他の物質で容易にこういった溝が実現できるとは思えない。何か他の方法でこのような大きさや深さを有しかつ強い負電荷を帯びた溝が出来るだろうか。そういった材料が他に簡単に見つかるであろうか？この電荷が反対に陽電荷となっても、あるいは陰陽両方の混在であっても別種の配向効果は示すかも知れないが、それは PTFE が示すものとはかなり違うだろうと考える。

この効果が見つかるまで、PTFE の FT 膜について主に二つの配向機構が提唱されて来た。一つは古典的なエピタキシ<sup>6,7)</sup>であり、もう一つはグラフォエピタキシ<sup>14,36)</sup>である。両者は原子溝エピタキシと近縁の関係にあるが正確には別のメカニズムである。

前者においては PTFE と配向成長する物質の間になんらかの格子定数の一致を要件とするが、実際には厳密なものではなく、格子定数の一部が一致しているに過ぎない。たとえばパラニトロフェノールでは  $c$  軸が PTFE 分子鎖に平行で、 $b$  の3倍が PTFE の  $b$  の2倍と一致するという部分的で半端な一致である。<sup>6)</sup>こ



**Figure 8.** A top view of the lattice match model between methyl nitroaniline (MNA) and PTFE at their interface: the sheet plane corresponds to be the contact plane.<sup>37)</sup>

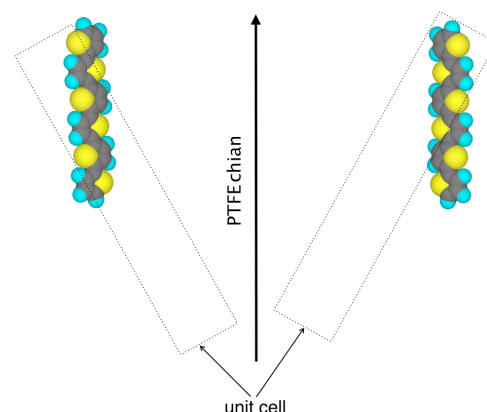
の程度の一貫が果たして決定的な意味を持っているかは、私は見直すべきだと思います。得られるエネルギー利得が大きいとは思えない。ある方位だけに限定されているし、最小公倍数になっている箇所以外は、むしろ格子は整合していない。格子整合とはいってもシリコンやガリウムヒ素のヘテロエピタキシとは全く次元が違うと思う。

4-メチル-2-ニトロアニリンの場合<sup>37)</sup>の格子整合の関係を見ていると、溝に分子が乗っている位置で描くとむしろ関係が判りやすいので [Fig.8]、これら整数倍の関係も本質は溝への分子の整合ではないかと思えてくる。結局一方位だけの整合というのは、溝と分子の立体的な整合なのではないだろうか？

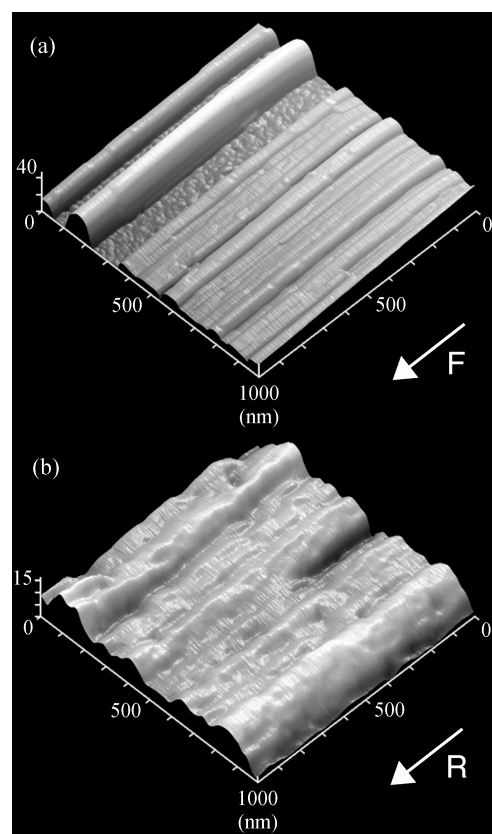
ヴァイトマンの報告したオリゴチオフエンの解析もこのような見方を裏付ける。<sup>38)</sup> 配向 PTFE 上に堆積したオリゴチオフエンの組織は、二種の結晶方位の競合による双晶のヘリンボーンとなるが、これは分子長軸が PTFE 分子溝と平行となるという関係になり、彼の主張する格子整合よりむしろ原子溝エピタキシによって生じる分子配向をみたく2種の結晶方位が競合していると私は考える [Fig.9]。

もう一つのグラフォエピタキシは PTFE のナノレベルの構造から推定されているもので、むしろこれを否定することは難しかった。特に FT 法による PTFE では摩擦方向にのびた多数の溝と峰による縞状の直線的な構造が出来ているからだ [Fig.10a]。<sup>35)</sup> ライン・スペースなどのある方向だけの直線形状を含む凹凸が、分子レベルよりも少し大きい数 nm くらいから 1 μm くらいまでの周期で形成されるのがこの機構が働く原因だと考えられている。

しかしながら前述の分子 **1** の結果はこの機構に否定的であった。なぜなら ER 法による PTFE 基板はこのような直線的構造ではなく、もっとゆるやかに湾曲隆起 [Fig.10b]<sup>39)</sup>し、また不規則なでこぼこもあるにもかかわらず少なくとも同等以上の配向度の結果を示しているからだ。たとえば前述の通り [Fig.5] は、ER 法基板で得られた物であり、FT 法による PTFE では  $D$  は 80 にとどまる。<sup>10)</sup> この主たる原因は



**Figure 9.** The two symmetric unit cell directions observed for sexithiophene (6T) in its oriented films on aligned PTFE: the long axis of 6T molecules is oriented in the PTFE chain direction.<sup>38)</sup>



**Figure 10.** AFM 3D images of aligned PTFE layers: (a) a FT layer; and (b) an ER layer. F and R indicate the sliding directions at FT and at rubbing, respectively.<sup>39)</sup>

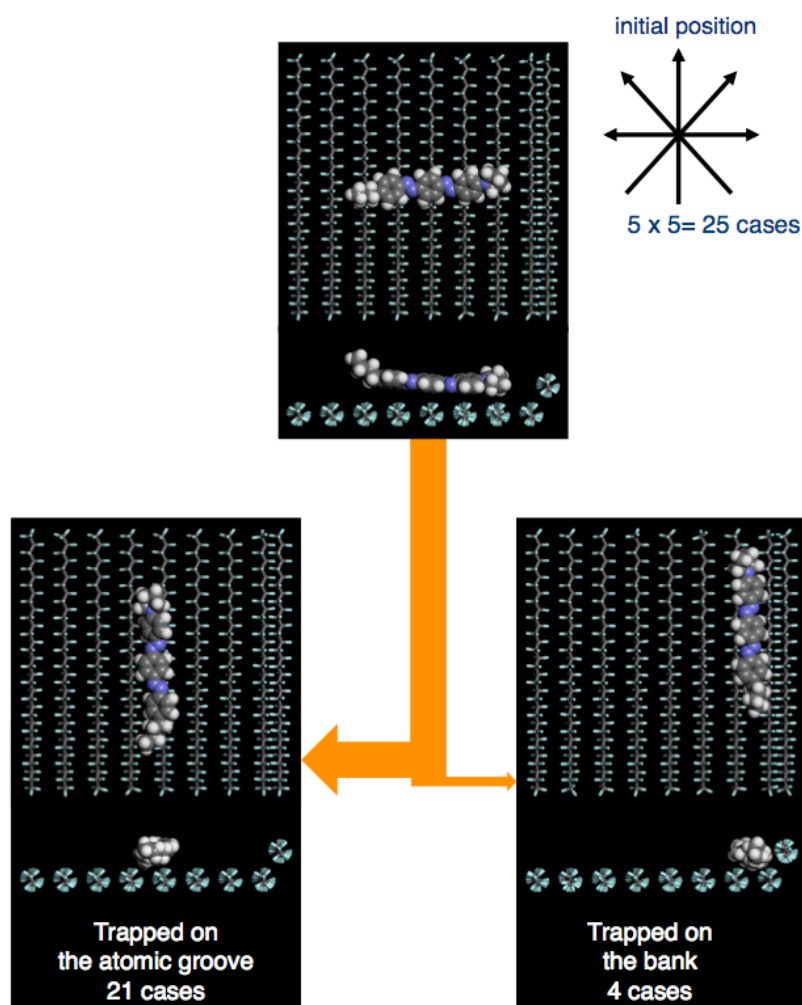
Fig.5a の左上に見られるように PTFE が付いていない部分も縞状に存在するからである。も

しグラフォエピタキシならば Fig.5b の不規則なでこぼこでは高い配向度は期待出来ない。したがってもっと微細なレベルの構造、分子溝エピタキシあるいは分子のステップによるグラフォエピタキシと思われる。

さらにモデル計算によって分子のステップによるグラフォエピタキシにも思ったほどの効果がない事が最近解ってきた。たとえばさきほどのモデルの端に一本追加し、隆起したバンクを作って同様の計算を行っても[Fig.11]、バンクが遥かに強い捕捉作用を有するにも関わらずむしろ先に原子溝に捕捉される場合(21/25)が多い。もちろん計算時間をどんどん延ばしてゆけば、その率は下がるであろうが、実際にはそれまでに結晶核が出来てそこから成長が進んでしまうと推定される。

このモデル計算はおそらく結晶核ができる寸前のわずかな時間に相当していると推定している。蒸着源から真空中を飛行して来た分子は、PTFE 基板上をしばらく遊歩し次第にその運動エネルギーを減じて、次に結晶成長核を形成し始める。膜が結晶性ならば、その核の方位が結晶の配向を支配するはずであるから、核が原子溝に捕捉された分子から生成するならば、結局その分子の方位が全体の配向も支配する。ここで原子溝に捕捉された分子はいわゆる臨界核に相当すると考える。

線形分子で実証したこの原子溝効果が、25年間多数の論文で示されたさまざまな条件や材料での配向成長にもあまねく適用できるかについては当然課題があるが、影響を無視する事も考えにくい。



**Figure 11.** Snapshots from MD simulations for **1** on an aligned PTFE layer with a edge molecular bank .



高分子やナノ粒子あるいは生きた細胞などの大きな分子や組織の場合、グラフォエピタキシは必ずある程度効いていると考えるべきだろう。大きな分子の一部がかならず縞状の峰や溝に接しているはずだからだ。先のモデル計算のように遊歩してバンクに到達するのではなく、初めからどこかがバンクと接していても効果が無いとは思えない。しかしそれらの場合でも原子溝効果と相当競合しているように思えてならない。結局、原子溝とナノレベルの溝や峰の両方を持っている事が、PTFE の適応力の広さの本質だとわたくしは考える。

多くのディスコティック分子でも、ディスク面が膜面水平からある程度立ち上がり傾斜してエッジオンになった状態で、エッジが原子溝に捕捉されてエピタキシは生じていると思う。たとえばチタニウムフタロシアニンを蒸着して形成した薄膜を解析した研究では、同面が基板に対して約60度傾き、エッジオンで配向していると推定されている。<sup>40)</sup> おそらく多くのディスコティック分子ではこのような形で平面分子のエッジが多少立って原子溝効果が働くと考え。実際、ヘキサベンゾコロネン<sup>12)</sup>でもトリアングレニウム化合物<sup>13)</sup>でも、配向はエッジオンである。ただし平坦なだけの面から分子面

は傾斜しにくいので、その意味では PTFE のバンクやステップも作用している可能性が大きい。バンクやステップなどのより大きな段差の所で分子面がある程度傾斜した状態を支える事が出来る。

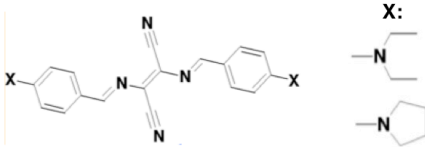

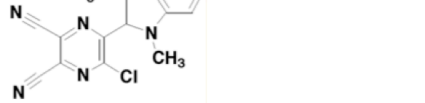
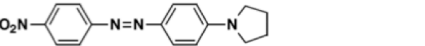

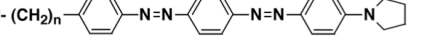

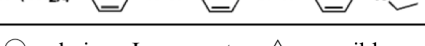
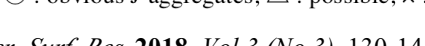
結局わたくしは原子溝こそが当初の疑問の本質的な答えであると信じる。ナノレベルの溝を作る事は、ポリイミドでもポリエチレンでもあるいはシリコンでも出来るが、強い負電荷を帯びた原子溝を作る事は容易とは思えない。結局ユニークな物性は、ユニークな構造によって説明される。フッ素だから独特のヘリックスが生じて溝ができ、それが強い負電荷で覆われる。この点以外にテフロンだけが示す配向基板としての特異性を説明可能な要素があるとは思えない。仮に場合によってグラフォエピタキシが協働作用しているとしても、特徴を決めたのは原子溝に違いない。

#### 4. J 会合体の誘起と配向

思わぬ副産物があった。それはテフロン表面で J 会合体がしばしば生成し配向する事が判った事である。

J 会合体は古くから知られるが現在でも魅力的なナノ材料であると言える。<sup>41-44)</sup> 会合体中のエキシトン是非局在化し<sup>45)</sup>、吸収スペクトルが

Table 1. Dye molecules forming oriented J-aggregates on aligned PTFE layers.

Dye	#	Substrate			$\Delta\lambda$ (nm)	<i>D</i>	Ref.
		Glass	FT	ER			
	3	○	○	○	76~85	40	39),70)
	4	○	○	○	78	4.2	71)
	5	×	△	○	74	6.9	71)
	6	△	○	△	101	2.5	72)
	7	×	○	△	117	22	73)
	8	×	○	○	81	33	33)
	9	×	○	○	71	19	33)
	10	×	○	○	73	29	33)
	11	×	○	○	112	17	10)

○ : obvious J-aggregates, △ : possible, × : no J-aggregates

著しく狭帯化するなど、さまざまな魅力的な効果が生じる。そのうちこの狭帯を活用した写真感光材の色素増感技術への応用は銀塩写真をカラー化することに多大な貢献をしたが、電子写真への移行によってその市場をほぼ失って久しい。しかしながら特に非線形光学分野においては、大きな非線形光学定数や高速応答性を活用しようとする研究がある。<sup>46-50</sup>レーザー発振を狙った研究も多い。<sup>51-54</sup>典型的な鎖状の構造モデル[Fig.12c]を、キャリアの移動経路と考え有機半導体としての利用も検討されている。<sup>55-57</sup>

応用を考える時、J会合体も材料中で一様に一軸配向していることが好ましい。たとえばレーザーはそもそも偏光しているので、非線形光学やレーザー発振においては光の偏光方向にJ会合体の遷移モーメントが一致していることが望ましい。このためさまざまな配向技術によってJ会合体の巨視的配向が検討されて来た。垂直スピニング、<sup>60</sup>エレクトロスピニング、<sup>59</sup>溶液の異方性蒸発、<sup>60</sup>磁場、<sup>61-63</sup>ラングミュア膜、<sup>64-65</sup>単結晶表面への吸着<sup>66</sup>レーザーによる微小固定<sup>67</sup>による配向の報告がある。しかしながら一例を除いてその配向度は低く、 $D$ が10を越える例は一例に過ぎなかった。知りうる限り、石膏の結晶面にラングミュア膜を堆積して形成したシアニン色素が示した $D=20$ <sup>66</sup>が最高で、これを越える値は知られていなかった。またほとんどがシアニン色素であって他の化合物の報告例は稀であった。

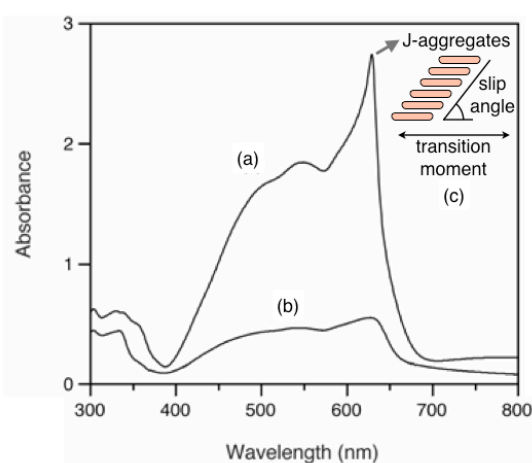
Table.1 に ER ないし FT 法基板上で J 会合体が確認できた9種の色素化合物をまとめた。J会合体は通常鋭い特徴的な吸収ピークが、溶液中の吸収極大波長から少なくとも70 nm 以上長波長シフト( $\Delta \lambda$ )して現れる。基板の種類は J 会合体の生成に大きく影響している。ガラス上でも出来る場合もあるがもちろん面内配向はしない。FT 法と ER 法の結果は色素 5 と 6 で逆になっていて、一般的優位はいずれにも認められない。アゾ色素やビスアゾメチン色素から高配向度の J 会合体も得られ、最高  $D=40$ <sup>39</sup>に達する値も得られている。

これら会合体の吸収ピークは他成分のピー

クとも重なっているので吸収スペクトルのデコンボリューションを行い、会合体だけの  $D$  を見積る事が出来る。通常薄膜の堆積につれ、大きく長波長シフトした鋭い会合体吸収ピークが現れるが、短波長側に会合体を形成していない分子等のピークが相当残っている。たとえば色素 7<sup>73</sup>もこのような分析を行うと少なくとも39を越える大きい  $D$  を本来は有する事が判る。

しかし J 会合体の  $D$  値は必ずしも分子の配向度秩序度だけで得られたと限らない。J 会合体膜の  $D$  値は各々の会合体の配向方向のばらつきにだけに依存するからだ。ここで各会合体中のエキシトン是非局在化しているので、会合体が形成されれば構成する各分子のわずかな運動や方向のばらつきを平均化(motional narrowing)<sup>74</sup>したある一つの方向に遷移モーメントを有する[Fig.12c]。したがって J 会合体の遷移モーメントのばらつきは分子各々の遷移モーメントのばらつきよりも統計的に格段に小さく、大きな  $D$  値を与え易い。

前述の吸収ピークの重なりは、残念ながら J 会合体が薄膜中に部分的に出来た事を示す。こういう混合膜では会合体固有の優れた性質を利用しにくい。たとえば吸収スペクトルは全体としては狭帯域に出来ず色純度は高いとは言えない。レーザーへの応用の障害となる蛍光消光<sup>75</sup>が起こっている事もこの混合に起因



**Figure 12.** The polarized absorption spectra for 3 on aligned PTFE layers : a) the light polarization parallel to aligned PTFE chains; b) that perpendicular to those; and c) a typical chain model of J-aggregates.<sup>39)</sup>

すると思われる。しかしこういう J 会合体を使う方法もあるかも知れない。

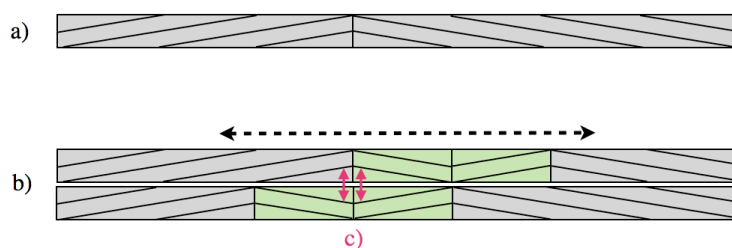
というのはこれら J 会合体が PTFE との界面に局部的に出来たと思われるデータが最近得られたからである。偏光顕微鏡に J 会合体の吸収に合った波長の干渉フィルターを装着し、1000倍程度の高倍率で、PTFE 上に成長した分子 **7** [Table.1] のグレインの周辺部分に J 会合体が偏在している像を観測出来た。

もしこの局部的に高濃度に存在する J 会合体を利用出来るなら、会合体の優れた特性たとえば半導体や非線形光学材料としての性能が現れてくる可能性もある。成長場所を意図的に選び J 会合体を作りたい。ビスアゾメチン色素の一つ分子 **3** [Table.1] を ER 基板上で配向させた膜を活性層に用い電界効果トランジスタを作ることが出来ているが、<sup>57)</sup>この素子のソースドレイン間に J 会合体を局所形成出来れば、会合体特有の鋭い吸収ピークに相当する色感度特性を示すフォトトランジスタとなるはずだ。カラーフィルターを使用しなくてもカラー撮像素子を作ることが出来るかも知れない。しかしそのためには、この局所的な生成現象をもっと詳細に調べる必要がある。引き続き解析を進めている。

## 5. 結論と課題

PTFE の表面に出来る僅かな原子溝が配向成長をもたらす主原因である事は間違いないと考える。その意味で当初の疑問はほぼ解かれたと考える。しかしながら実はさらに考慮すべき重要な問題も残されている。

それは PTFE 表面のフッ素原子の運動である。実際の PTFE 分子鎖は、ヘリックスを巻く方向が反転するいわゆるヘリックス・リバーサル・ディフェクト<sup>76-79)</sup> [Fig.13a]を有し、それらが静止せず、常温でも盛んに移動していることが知られている。ストローブル博士らは、FT 法の配向 PTFE 薄膜のヘリックス・リバーサル・ディフェクトの運動の詳細を明らかにしている。<sup>80)</sup> FT 膜は結晶性が高く、配向が揃っているので、解析し易いと考えられる。19°C 以上の中間相および 30°C 以上の高温相において一個のディフェクトが単独でソリトンとして移動する形式ではなく、隣り合う分子鎖上の 2~4 個のヘリックス・リバーサル・ディフェクトが集まった局所構造(ツイン・ヘリックス・リバーサル・ディフェクト)が移動している事が示唆された [Fig.13b]。また中性子線回折等によって、この運動の周波数は高温相で 10 から 100GHz であると見積もられたので、10~100ピコ秒でフッ素の再配向が起こっていることになる。これは、前記 MD 計算における原子溝への捕捉現象の速度に相当する。高温相の温度 (> 30°C) はモデル計算の仮定 (25°C) や蒸着条件よりわずかに高いが、最表面層の原子の運動性はやや高いと思われるので、これらの条件でもかなりの速度で動いているのではないだろうか。又蒸着時には加熱された蒸着源からかなりの赤外線が基板に照射されているので、基板近傍を熱電対などで計測して常温であっても、実際の最表面層局所の温度は多少上昇して少なくとも 30°C を超える可能性もある。



**Figure 13.** Motion of helix reversal defects in neighboring two PTFE chains: a) a single helix reversal defect; b) a probable twin-helix reversal defect consisting of four reversals; and c) an enlarged atomic groove induced by the twin-helix reversal defect. <sup>80)</sup> Oblique lines mean ridges of fluorine atoms on PTFE chains, thus forming atomic grooves between adjacent chains.

一方低温相 (<19°C) には右左のヘリックスの配列組織<sup>81)</sup>が見られるが、FT 膜の中間相でも隣接する分子鎖の左右が交互に並んでいると示唆する報告<sup>82)</sup>もある。

現在のモデル計算にはヘリックスの運動も逆に交互配列も組み込まれていない。もしモデルの予測精度を根拠に、原子溝効果の本質が今のモデルに余すところなく表現されているならば、これらを考慮しても意味がない。しかし次の問題は考慮に値する。

実はモデルでのヘリックスの量は X 線結晶構造解析等で得た値 (高温相 15/7, 低温相 13/6) よりも少なくする (60/29) 方が、予測計算精度が多少向上することが判っている。<sup>32)</sup>これはモデルの単純な解釈を難しくするが、実際にこれまでこのモデル構造を使って来た。今まで論文を受理して貰うために、込み入った議論を避けてきたことを白状するが、これはむしろフッ素の高速運動を反映しているのかも知れないと考えてきた。原子溝に捕捉される際にヘリックスの運動があるなら、フッ素原子の位置は時間平均的にはぼやけて形状は実質的には構造解析等で得たものとは同じとは言えない。

しかしそれだけに限らず、配向現象そのものをこのヘリックス運動が促進しているということはないであろうか? Fig.13b のディフェクト近傍には、ヘリックスの反転に伴いやや溝が僅かに広く深い場所が出来る [Fig.13c]。ここでは反転が対称に向かい合っているために、隣り合った PTFE 分子鎖上のフッ素原子が連なった峰は相互の距離が広がる。そうすると原子溝はこれらディフェクトの運動に伴って時折変形して広く深くなる運動を繰り返している事になる。そういう機会に、分子が溝に捕捉され易いということはないだろうか? ある種の触媒となり速度論的效果があっても良さそうである。もしもこういったヘリックス運動に伴う速度論的效果があったら、ますますこの配向成長基板としての特異な性質は PTFE に固有の大変ユニークな特徴である事がはっきりする。

冷媒の開発途上プランケット<sup>83,84)</sup>によって偶然発見されたテフロンが産業でも実験室でも

あるいは家庭でも独特の働きをしていることは周知の通りである。<sup>85)</sup>スペシャリティポリマーと呼べるものはいくつも有るが、これほど個性の際だったものは無いと思う。

その際だった個性の物理的な本質はすべてが明らかであるとは言いがたい。たとえば CF 結合が極めて強固であることがその類い希なる化学的安定性の起源であるとされるが、<sup>86)</sup>そういうこれまでの通説で説明が難しい現象は幾つもあるように思われる。リチウム電池の極剤のバインダー<sup>87)</sup>に使われるのは一体何故であろうか? リチウムと反応<sup>88)</sup>する事もあるのに、電極活物質、導電材、等を接着する機能をよりにもよってあの非粘着性のテフロンが担っているというのは解せない。わたくしの頭が堅いのであろうか? 実は新しい研究テーマに最近かなり興味移って来ているが、最後までテフロンからは卒業できないかも知れないと思う。

## 6. 謝辞

共同研究者とりわけ次に挙げる6名の貢献に深謝する: 石飛昌光博士 [住友化学(株)]、松本真哉博士 [横浜国立大学]、青山哲也博士 [理研]、ジャン・シャルル・リヴィエル博士 [杭州大学]、小林隆史博士 [大阪府立大]、松岡賢博士 [京都女子大学、故人]。今回はあえて一人称単著で過去を振り返って纏めた経緯があった事を申し添えたい。またシャルル・サドロン研究所 (仏ストラスブール) のジャン・クロード・ヴィットマン博士、ベルナルド・ロッツ博士、マルタン・ブリンクマン博士との有益な議論に感謝する。さらに偏光顕微鏡観察実験におけるカールツアイスマイクロスコーピー東京の田中亨、三浦直之両氏の御協力御助言に感謝する。本研究の一部は、経済産業省 (METI) のプロジェクト「超先端電子技術開発促進事業」の一環として技術研究組合超先端電子技術開発機構 (ASET) が新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託により実施した。又、現在 (独) 日本学術振興会より科学研究費助成事業 (課題番号: JP17K4996) の支援を受けている。そして本誌への投稿を薦めて下さった金子克美先生 (信州大学) に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) J.C. Wittmann, P. Smith, *Nature*, **1991**, 352, 414-417.
- 2) A. Facchetti, *Nature Mater.*, **2013**, 12, 598-600.
- 3) B.G. Kim, E. J. Jeong, J. W. Chung, S. Seo, B. Koo, J. Kim, *Nature Mater.*, **2013**, 12, 659-664.
- 4) Y. Diao, B. C-K. Tee, G. Giri, J. Xu1, D. H. Kim, H. A. Becerril, J. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Nature Mater.*, **2013**, 12, 665-671.
- 5) N. D. Treat, J. A. N. Malik, O. Reid, L. Yu, C. G. Shuttle, G. Rumbles, C. J. Hawker, M. L. Chabinyc, P. Smith, N. Stingelin, *Nature Mater.* **2013**, 12, 628-633.
- 6) P. Damman, M. Dosiere, P. Smith, J.C. Wittmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1117-1120.
- 7) R. Vallée, P. Damman, M. Dosiere, E. Toussaere, J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112(23), 10556-10563.
- 8) D. Fenwick, K. Pakbaz, P. Smith, *J. Mater. Sci.*, **1996**, 31, 915-920.
- 9) R.E. Gill, G. Hadziioannou, P. Lang,; F. Garnier, J.C. Wittmann, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 331-334.
- 10) T. Tanaka, Y. Honda,; M. Ishitobi, *Langmuir*, **2001**, 17, 2192-2198.
- 11) T. Tanaka, M. Matsuoka, *Thin Solid Films*, **2001**, 93, 148-153.
- 12) O. Bunk, M. M. Nielsen, T. I. Sølling, A. M. Craats, N. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2252-2258.
- 13) F. Westerlund, H.T. Lemke, T. Hassenkam, J. B. Simonsen, B.W. Laursen, *Langmuir*, **2013**, 29, 6728-6736.
- 14) H. Frey, S. Sheiko, M. Moiler, J.C. Wittmann, B. Lotz, *Adv. Mater.*, **1993**, 5(12), 917-919.
- 15) M. Brinkmann, N. Charoenthai, R. Traiphol, P. Piyakulawat, J. Wlosnewski, U. Asawapirom, *Macromolecules* **2009**, 42, 8298-8306.
- 16) M. Brinkmann, E. Gonthier, S. Bogen,; K. Tremel, S. Ludwigs, M. Hufnagel, M. Sommer, *ACS Nano*. **2012**, 6, 10319-10326.
- 17) L. Roiban, L. Hartmann, A. Fiore, D. Djurado, F. Chandezon, P. Reiss, J.-F. Legrand, S. Doyle, M. Brinkmann, O. Ersen, *Nanoscale* **2012**, 4, 7212-7220.
- 18) A.H. Lu, G. H. Lu, A. M. Kessinger, ; C. A.Jr. Foss, *J. Phys. Chem.B* **1997**, 101, 9139-9142.
- 19) K. Inagaki, M. Sano, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 295-297.
- 20) H. Suzuki, K. Oiwa, A. Yamada, H. Sakakibara, H. Nakayama, S. Masiko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 3937-3941.
- 21) V. R. Kearns, P. J. Doherty, G. Beamson, N. Martin, R. L. Williams, *J. Mater. Sci.: Mater Med.*, **2010**, 21, 2213-2226.
- 22) Y. Ueda, M. Ashida, *J. Electron Microsc.*, **1980**, 29(1), 38-44.
- 23) H. Hoshi, Y. Maruyama, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69(5), 3046-3052.
- 24) A. Koma, *Prog. Cryst. Grow. Charact.*, **1995**, 30, 129-152.
- 25) D. Schlettwein, A. Back, B. Schilling, T. Fritz, N. R. Armstrong, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 601-612.
- 26) K. Noda, K. Ishida, T. Horiuchi, K. Matsushige, A. Kubono, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86(7), 3688-3693.
- 27) D. Schlettwein, K. Hesse, H. Tada, S. Mashiko, U. Storm, J. Binder, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 989-995.
- 28) T. Manaka, K. Taguchi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, part1(8), 4910-4911.
- 29) G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4490-4495.
- 30) T. Tanaka, M. Ishitobi, *Chem. Lett.* **2018**, 47(1), 55-58.

- 31) T. Tanaka, M. Ishitobi *J.Phys.Chem. B* **2002**, *106*, 564-569.
- 32) F. Motamedi, K.I. Ihn, D. Fenwick, J.C. Wittmann, P. Smith, *J. Polym. Sci.: Part B*, **1994**, *32*, 453-457.
- 33) T. Tanaka, M. Ishitobi, T. Aoyama, H. Umezawa, *submitted for publication*.
- 34) C.W. Bunn, E.R. Howells, *Nature* , **1954**, *174*, 549-551.
- 35) H. Hansma, F. Motamedi, P. Smith, P. Hansma, J.C. Wittmann *Polym. Commun.* **1992**, *33*, 647-649.
- 36) H.I. Smith, M.W. Geis, C.V. Thompson, H.A.J. Atwar, *Cryst. Growth*, **1983**, *63*, 527.
- 37) R. Vallee, P. Damman, M. Dosiere, E. Toussaere, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6701-6709.
- 38) J.C. Wittmann, C. Straupe , S. Meyer, B. Lotz, P. Lang , G. Horowitz , F. Garnier, *Thin Solid Films* **1997**, *311*. 317-322.
- 39) T. Tanaka, M. Satoh, M. Ishitobi, T. Aoyama, S. Matsumoto, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1170-1172.
- 40) M. Brinkmann, J.C.Wittmann, M. Barthel, M. Hanack, C. Chaumont, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 904-914.
- 41) E. E. Jelly, *Nature*, **1936**, *138*, 1009-10.
- 42) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- 43) J-aggregates; T. Kobayashi, Ed. World Scientific: Singapore, **1996**.
- 44) F. Wurthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Moller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3376-3410.
- 45) M. Kasha, Molecular Excitons in Small Aggregates. In *Spectroscopy of Excited State*; Bardolo, B. D., Eds.; Plenum Press: New York, **1976**; pp 345-355.
- 46) Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *126*, 209-210.
- 47) F. C. Spano, S. Mukamei, *Phys. Rev. A* , **1989**, *40*, 5783.
- 48) A. E. Johnson, S. Kumazaki, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 511-515.
- 49) H. Fedder, J. Knoester, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* ,**1993**, *98*, 6564-6566.
- 50) Y. Sato, M. Furuki, M. Tian, I. Iwasa., L. S. Pu, S. Tatsuura, *Appl. Phys. Lett.* , **2002**, *80*, 2254-2256.
- 51) D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, S. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 3316-3319.
- 52) C.E. Finlayson, G. V. Parakash, J. J. Baumberg, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 41110-1-3.
- 53) P. Michetti, G. C. La Rocca, *Phys. Rev. B* , **2009**, *79*, 35325-1-6.
- 54) M. S. Bradley, V. Bulovic, *Phys. Rev. B* , **2010**, *82*, 33305-1-4.
- 55) A. R. Tameev, A.V. Vannikov, H.F.M. Schoo, *Thin Solid Films*, **2004**, *451-452*, 109-111.
- 56) J. C. Ribierre, M. Sato, A. Ishizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, S. Matsumoto, M. Uchiyama and T. Aoyama, *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 999.
- 57) J.C. Ribierre, Y. Yokota, M. Sato, A. Ishizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, A. Muranaka, S. Matsumoto, M. Uchiyama, T. Aoyama, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 36729-36737.
- 58) K. Misawa, T. Kobayashi, *Nonlinear Opt.* , **1995**, *14*, 103.
- 59) K. Misawa, H. Ono, K. Minoshima, T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *63*, 577-579.
- 60) D. Gulen, O. Atasoylu, S. Ozcelik, *Chem. Phys.* , **2009**, *355*, 73.
- 61) M.M. Demir, B. Ozen, S. Ozcelik, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 11568-11573.
- 62) K. Takazawa, Y. Kitahama, Y. Kimura, *Chem. Commun.*, **2004**, 2272-2273.
- 63) I.O. Shklyarevskiy, M. I. Boamfa, P.C.M. Christianen, F.Touhari, H. van Kempen, G. Deroover, P. Callant, J. C. Maan, *J. Chem.*

- Phys.*, **2002**, *116*, 8407–8410.
- 64) I. O. Shklyarevskiy, P.C.M. Christianen, E. Aret,; H. Meeks, E. Vlieg, G. Deroover,; P. Callant, L. V. Meervelt, J. C. Maan, *J. Phys. Chem.B*, **2004**, *108*, 16386–16391.
- 65) Y. Kitahama, Y. Kimura, K. Takazawa, *Langmuir*, **2006**, *22*, 7600–7604.
- 66) G. R. Bird, G. Debuch, D. J. Mobius, *J. Phy. Chem.*, **1977**, *81*, 2657–2663.
- 67) Y. Tabe, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 1191–1193.
- 68) N. Miyamoto, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6949–50.
- 69) Y. Tanaka, N. Yoshikawa, T. Asahi, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *91*, 41102-1-3.
- 70) T. Tanaka, S. Matsumoto, T. Kobayashi, M. Satoh, T. Aoyama, *T. J. Phys.Chem. C*, **2011**, *115*, 19598-19605.
- 71) T. Tanaka, M. Ishitobi, T. Aoyama, S. Matsumoto, *Chem. Lett.* **2015**, *44(4)*, 462-464.
- 72) T. Tanaka, M. Ishitobi, T. Aoyama, S. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 34-36.
- 73) T. Tanaka, M. Ishitobi, T. Aoyama, S. Matsumoto, *Langmuir*, **2016**, *115*, 19598-19605.
- 74) E.W. Knapp, *Chem.Phys.*, **1984**,*85*,73–82.
- 75) T. Kobayashi, S. Matsumoto, T. Tanaka, H. Kunugita, K. Ema, T. Aoyama and T. Wada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 1726.
- 76) R.G. Brown, *J. Chem. Phys.*, **1964**, *40*, 2900-2909.
- 77) J. J. Weeks, I. C. Sanchez, R. K. Eby, C. I. Poser, *Polymer*, **1980**, *21*, 325-331..
- 78) P. Corradini, G. Guerra, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1410-1413.
- 79) E. S. Clark, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **1967**, *1*,795-800.
- 80) M. Kimmig, G. Strobl, , B. Stuhn *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2481-2495.
- 81) F. J.Boeri, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*,3667.
- 82) D.W. Breiby, T.I. Sølling, O. Bunk, R. B. Nyberg, K. Norrman, M. M. Nielsen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2383-2390.
- 83) R. J. Plunkett, *U.S. Patent* 2230654, **1941**.
- 84) *The Fluoropolymers Division Newsletter*, **1994**, Summer, 1-2.
- 85) J. G. Drobny, *Technology of Fluoropolymers*, 2nd ed., CRC Press, **2008**.
- 86) R. D. Chambers, “General Discussion of Organic Fluorine Chemistry” in *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell Publishing, Oxford, **2004**, Chap. 1, pp. 1-5.
- 87) <http://www.mtixtl.com/PolytetrafluoroethylenePTFECondensedLiquidBinderforLi-ionBattery.aspx>
- 88) M. Winter, K.C. Moeller, J.O. Besenhard, ” Carbonaceous and Graphitic Anodes” in *Lithium Batteries: Science and Technology*, ed. by G.A. Nazri and G. Psstoia, Springer, **2003**, pp.160.