

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：52101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420033

研究課題名(和文)高密度ナノ有機半導体薄膜創製における等方加圧の最適化と層界面密着強度の改善

研究課題名(英文) Optimization of Isostatic Press Conditions and Improvement of Interfacial Adhesion Strength to Create Highly Densified Nano Organic Semiconducting Films

研究代表者

金成 守康 (KANARI, Moriyasu)

茨城工業高等専門学校・電子制御工学科・准教授

研究者番号：70331981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、低分子・高分子有機半導体薄膜の等方加圧(IP)処理において、膜作製や加圧の条件を最適化して処理技術を確立することにある。すべての低分子膜は、IP処理によって高密度化、高強度化した。高密度率は、メタフリーフthalocyanine膜の40%からペンタセン膜の8.4%の範囲で種類によって異なり、結晶粒形状と凝集状態から算出される空孔率とよく一致した。2つの高分子薄膜は、IP処理によって15%以上高密度化した。PMMA膜は、アスコートの押込み硬さ0.26 GPaがIP処理によって40%高くなった。PEDOT/PSS薄膜は、有機溶媒の添加によって高密度化した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aim to establish an isostatic press (IP) method, by which low-molecular-weight and polymeric organic thin films are wholly densified and strengthened, and optimize conditions of coating and pressing pressure. All the low molecular films have been successfully densified by the IP method. Densifying rates of the films ranged from 40% of metal-free phthalocyanine films to 8.4% of pentacene films depending on their grain shapes and aggregation conditions. Two polymeric films also have densified over the rate of 15%. The indentation hardness of as-coat PMMA films was improved by a rate of 40% with the IP method. PEDOT/PSS films have been densified by adding an organic solvent into the pristine solution.

研究分野：ナノ材料力学。特に、ナインテンション法を用いた薄膜等の材料の力学的性質の評価。

キーワード：有機半導体 空孔 等方加圧 密度 弾性率 硬さ 曲げ強度 高分子材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 学術的背景

有機薄膜の研究は、Tang ら¹⁾が Alq₃ を発光材料に用いて高効率な低分子有機 EL 素子を作製したことから実用化に向けて盛んに研究が行われるようになった。有機半導体実用化の直近の課題は、有機薄膜の電気特性にある。例えば、実用化に必要な有機太陽電池の変換効率は 15 % 以上とされるが、低分子有機薄膜において 5.3 % 程度²⁾が報告されているにすぎない。電気特性を改善する既存の研究としては、高性能な材料の探索、精製による材料の高純度化、コーティング方法・加熱等による分子結合・配向状態の制御などがあるが、本課題のように、膜の内部にある空孔を圧壊して高密度化することに着目した研究はない。

(2) 本研究の経緯

研究代表者は、有機半導体薄膜の力学特性について以下の研究を行った。

ナインテンション(NI)試験法を用いて低分子有機半導体薄膜の変形挙動・弾性率・硬さなどの力学特性が高分子材料や金属と比べて特徴的であることを初めて明らかにした³⁾。研究代表者は、前記研究を遂行する過程で、有機薄膜の力学特性が表面エネルギーに密接に関連していること、及び、ペントゲン FET の曲げ試験⁴⁾で測定されたひずみ増加に対する移動度の変化が慣習的な半導体特性予測式に合致しないことを見出した。その結果、真空蒸着法などによってコーティングされた有機薄膜中では、ナノスケールの空孔が膜の真密度と電気特性・力学特性を低下させる可能性があること、及び、その空孔を等方加圧(IP)処理を用いて圧壊して膜密度を向上することによって、薄膜の特性を改善する研究を着想した。このため、平成 22-24 年度に科学研究費補助金を得て、IP 処理による低分子有機薄膜の高密度化・力学特性改善に関する基礎的研究を行い、検証した。

真空蒸着でコーティングする有機半導体デバイス内に空孔・密着不良が形成されるイメージを図 1 に示す。加熱・昇華したナノメートルサイズの蒸着粒子は、予め金属電極がスパッタリングされた基板上で熱運動により十分に拡散・放出した後、定

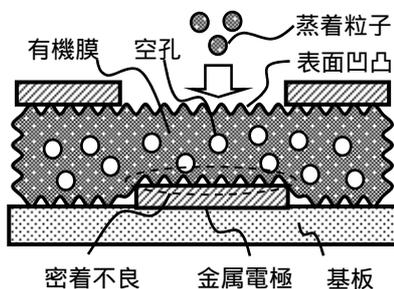


図1 低分子有機半導体デバイス内にある空孔と密着不良のイメージ (FET)。

着する。蒸着粒子は、蒸発源から基板上に移動する際に、加熱昇華による浮遊力以外の力は受けない。このため、蒸着粒子大きさ程度の空孔と表面凹凸が薄膜内部、及び表面に形成される。

研究代表者は、加圧の効果が最も期待できる軟質なメルクリン-700(H₂Pc)薄膜について IP 処理前後の膜厚、表面エネルギー、力学特性を比較した結果、加圧によって 40 % 以上の高密度化が達成されたことを検証した⁵⁾。研究代表者らの研究から着想を得た Matsushima ら⁶⁾は、IP 処理した H₂Pc 薄膜のホール移動度が 2,000 倍向上することを示した。研究代表者は、低分子薄膜に関する加圧効果を検証する過程で膜内部の空孔に加えて膜積層界面にある密着不良についても加圧によって圧壊する可能性があることを着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、すでに高密度・高強度化の発現が検証された低分子有機薄膜の IP 処理において、高分子を含む薄膜についての加圧力・雰囲気温度条件の効果を調査・最適化して IP 処理技術を確立することにある。さらに、IP 処理は、膜内部のナノスケールの空孔を均一に押し潰すことによって薄膜の高密度化を達成すると同時に膜の表面凹凸を半減できることから、積層化した半導体デバイスの導電特性劣化を引き起こす層間密着不良を低減する効果が期待できる。このため、前記の目的に加えて、積層化デバイスの密着性を改善できることを検証するために表面エネルギー・平滑化への加圧条件の影響を調べる。

(1) 研究期間内の目標

本研究期間内の目標を以下に列記する。

数種類の低分子有機薄膜について、IP 処理を実施して効果を包括的に検証すると共に、材料間の加圧効果の違いを調べる。

いくつかの有機薄膜の降伏応力は装置の最大圧力 200 MPa に匹敵するため、室温での高密度化が困難であることが懸念されるが、ガラス転移温度以上での加熱により軟化し降伏応力を下げることができる。雰囲気温度が有機薄膜の高密度化に与える影響を調べる。

スピンコート法で作製される高分子有機薄膜について、加圧力・雰囲気温度を最適化する。

積層化デバイスの層間密着性を改善できることを検証するために表面エネルギー・平滑化への加圧条件の影響を調べる。

(2) 研究の学術的特色・独創性・波及効果

近年、加圧処理により高分子有機薄膜の電気特性を改善する研究が試みられている。Shih ら⁷⁾は、高分子(P3HT:PCBM)を原材料として作製した有機太陽電池デバイスに対して、パターン化されたシリコン型でナノインプリント加圧処理を行った結果、エネルギー変換効率が最大 50 % 向上することを示した。Shih らは変換効率向上が分子配向性の改善に起因すると結論付け

ているが、研究代表者らの研究から高密度化の影響が強く示唆される。また、ナイフプリントの平板加圧は、図2に示すように不均一な圧力分布であることから、有機膜の膜内部にある空孔・界面密着不良を一様に圧壊・高密度化することが困難である。例えば、典型的な有機FET⁴⁾は、チャネル長100 μm × 有機膜厚100 nmである。平板/有機膜表面間に角度1/100の傾きが生ずることは実用的に十分あり得るが、その場合のチャネル両端間の高低差1 μmは有機膜厚の10倍となり部分接触と不均一圧力分布を生ずる。本研究で採用するIP処理では、有機膜表面にすべての方向から均一な圧力を付加できるため、内部空孔・界面密着不良が一様に圧壊され膜を均一に高密度化できる。

また、有機薄膜の表面粗さが電気特性に及ぼす影響は、多層膜の層間や基板間での導電性に関連して指摘されている。Zengら⁸⁾は、亜鉛ワカシアニオン(ZnPc)/フラーレン(C₆₀)を共蒸着層として用いた有機太陽電池について、2種類の下地処理の影響を比較した結果、ZnPc/C₆₀下地層結晶粒の均一性・配向性(表面粗さ)に起因して光電子変換効率が向上することを示した。

平板加圧や下地層表面粗さによって有機膜の電気特性を改善できることが指摘されている一方、本研究のようにIP処理を用いて膜内部の空孔、表面・界面凹凸を同時に圧壊して膜の高密度化と層界面密着性の改善を目的とする研究は、研究代表者の知る限りなく、オリジナリティが高い。

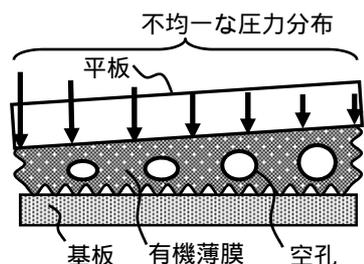


図2 平板加圧の不均一圧力分布。

3. 研究の方法

研究は、第一に、数種類の低分子膜の加圧特性を包括的に調べ(常温/加熱)、次に、2種類の高分子薄膜のコーティング条件を最適化して、加圧特性を調べた。低分子膜については、材料間の加圧特性の違いと加熱の影響を検証して結晶粒配列と力学特性の関係を調べた。高分子薄膜は、スピンコート法を用いて溶液を基板の上に薄膜化してコーティングするが、NI試験に供するために1 μm程度に膜厚を制御して加圧する必要があることから溶液濃度・回転速度・乾燥条件について最適化試行した。最適化された条件を用いて厚膜の高分子膜を作製後、加圧による高密度化を検証した。

(1) 低分子膜の加圧

購入した銅ワカシアニオン(CuPc)・ZnPc、Alq₃の低分子有機原材料粉末(シグマアルドリッチ)は、予め水洗浄したガラス基板の上に真空蒸着装置を用いて厚さ1 μmとなるように蒸着速度を制御しコーティング³⁾した。IP処理は、図3に示すように、加圧水と薄膜との接触を避けるためにポリシリカ袋内に真空パックした試料を圧力容器内に設置し圧力200 MPaで加圧した。室温のIP処理では十分な高密度化の効果が得られない硬い膜等に対しては、ヒーター内で温度80に圧力容器ごと加熱保持して膜を軟化しながら加圧した(温間等方加圧, WIP)。膜厚と表面粗さを走査型プローブ顕微鏡(SPM)で測定した。薄膜の高密度化・硬さ・弾性率・曲げ強度の変化を調べるために、NI試験³⁾した。

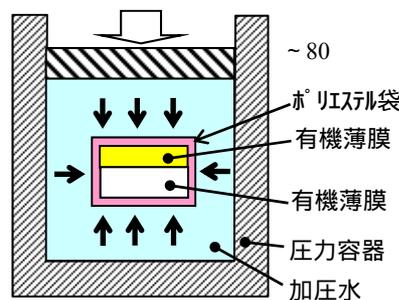


図3 有機薄膜のIP処理。

(2) 高分子膜のコーティング最適化と加圧

高分子材料には、汎用性を考慮して電気絶縁性のポリメタクリル酸メチル(PMMA)と導電性のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS)を用いた。PMMAは、有機トランジスタのゲート絶縁膜に用いられ、PEDOT/PSSは、有機EL・有機太陽電池膜の正孔注入層や電極として用いられる。購入したPMMA粉末(シグマアルドリッチ)は、アセトン有機溶媒に濃度4wt%で溶解し原液とした。2種類のPEDOT/PSS原液をガラス基板の上にコーティングした。すなわち、購入した1.3wt%のPEDOT/PSS水溶液(シグマアルドリッチ)のガラス基板への濡れ性を高めるために界面活性剤を添加した原液を用いた膜(活性剤膜)と高沸点有機溶媒をさらに添加した原液を用いた膜(溶媒膜)である。高分子薄膜のコーティングには、図4に示すスピンコート(ミカ MS-A100)を用いた。予め、水洗

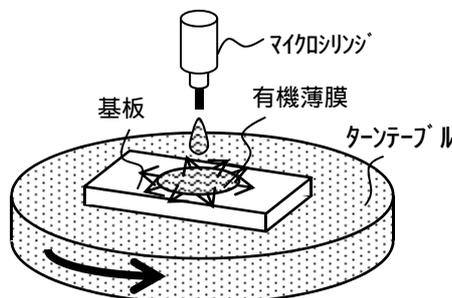


図4 高分子薄膜のスピンコート。

浄とソノ洗浄したガラス基板は、ローターに固定され、300 rpm で回転した。原液は、基板上の一定高さ(約 15 mm)からマイクロシリンジで滴化した。乾燥は、PMMA はスピンドル乾燥とし、PEDOT/PSS はヒーター中に温度 180 °C で 10 分間加熱した。

作製された高分子膜は、低分子膜と同様に圧力容器内に設置し 200 MPa で加圧した。PMMA は SPM 測定と NI 試験を行い、PEDOT/PSS は SPM 測定を行った。

4. 研究成果

(1) 低分子膜の IP 処理

図 5 は、代表的な低分子薄膜(H₂Pc、ペンタセチン、CuPc)について IP 処理前後に測定した SPM 像である。すべての薄膜の処理後において、処理前に観察されていた空孔が消えて無くなったか、あるいは、極少化している。その一方で、膜厚の減少から算出された IP 処理前後における高密度化率は、H₂Pc と Alq₃ が約 40%、CuPc と ZnPc が約 15%、ペンタセチンが 10% 未満の概ね 3 つに大別される。これら材料間における高密度化率の違いは、各薄膜の結晶粒の形状とその凝集状態から理論的に予測

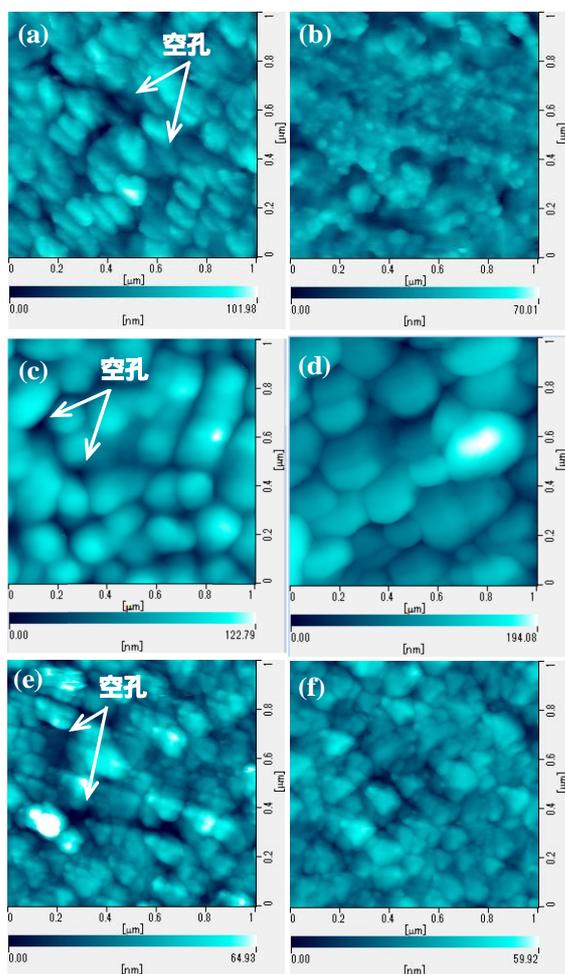


図 5 IP 処理前後の表面 SPM 像. H₂Pc の処理前(a)と後(b)、ペンタセチン(c)(d)、CuPc(e)(f) .

されることが分かった。すなわち、球状/円柱体状の結晶粒が均一に配列する H₂Pc と Alq₃ の空孔率は、球体におけるアパルク充填構造で予測される 36.4%から単純立方構造の 47.6%の範囲にある。また、概ね球状の結晶粒が粒径分布を持って配列する CuPc と ZnPc の空孔率は 22%以下に減少し、円柱状の結晶粒が基板に垂直/平行に配列するペンタセチンの空孔率は 9.3%と予測される。

すべての低分子薄膜において、IP 処理によって力学的性質が向上した。弾性率の上昇率は、最大の H₂Pc : 2.3 倍から最小のペンタセチン : 1.29 倍の範囲にあった。また、硬さの上昇率は、最大の H₂Pc : 2.8 倍から最小のペンタセチン : 1.1 倍の範囲にあった。薄膜の中で、H₂Pc 薄膜が最も IP 処理による効果が大い一方、ペンタセチン薄膜が最も小さい。また、アパルクの H₂Pc 薄膜の弾性率は、 $E_{IT} = 4.88$ GPa と最も低く、同ペンタセチン薄膜は、 $E_{IT} = 15.2$ GPa と最も高い。両薄膜の粒径は、概ね 100 nm 程度と違いはないことから、これらの薄膜間で力学特性の改善効果の違いは、主としてそれぞれの空孔率に依存している。また、ペンタセチンの弾性率・硬さが最も高い原因は、その結晶粒が基板に垂直(圧子の押し込み方向)に立った円柱状結晶であり、繊維強化複合材にみられるような基板垂直方向で結合が強い異方性を持つためであると推測される。空孔率、結晶の異方性の他に、Alq₃ 薄膜は、空孔率が高いにも関わらず硬さが高かった。これは、アパルクの Alq₃ 薄膜の結晶粒径は 30 nm と他の薄膜に比べて小さいことから、結晶粒径の減少に従って降伏強度が上昇することを表したホールパッチの関係⁹⁾によって説明される。

CuPc 膜とペンタセチン膜について WIP 処理を行った。その結果、膜厚の減少によって高密度化が確認された一方で、室温での冷間等方加圧(CIP)処理に比べて硬さが低下した。特に、ペンタセチン膜においては、アパルク膜より柔らかくなった。この硬さの低下は、膜の温度安定化のために一定時間(8 時間程度)ヒーター中で加熱したために、再結晶が起きたと推定される。すなわち、アパルク状態でアパルク構造な有機分子は、再結晶によって規則的な分子配列になったために硬さが低下した。また、圧子の押し込み方向に配向軸を持つペンタセチンでは、再結晶化によって配向方向の結合が弱まったと考えられる。

なお、SPM 測定から、すべての低分子薄膜における表面凹凸は、IP 処理後に小さくなっていることから、膜と基板界面に形成される凹凸・空孔を極少化することができると結論付けられる。

(2) 高分子膜の IP 処理

図 6 は、IP 処理前後で測定した PMMA 膜の 3 次元化した SPM 像であり、処理前に表面全体に均一分布していた凹凸が、処理後に局所化している。これは、アパルクの PMMA 膜中では、表面下に空孔がある疎な部分と空孔がなく密な部分が局在しており、IP 処理に

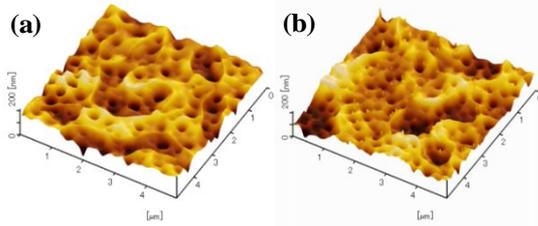


図6 IP処理前(a)後(b)のPMMA表面SPM像。

よって空孔が圧壊されて顕在化したものと推定される。断面形状測定と押し込み法による膜厚測定から、600-700 nm あったアスコート膜の膜厚は、加圧処理によって20%以上減少し膜が高密度化した。加えて、IP処理前後で膜の力学特性が、高くなったことを確認した。図7は、NI試験で測定した押し込み硬さ H_{IT} を各荷重の押し込み深さ h_a / 膜厚 t に対してプロットしたものである。図より算出されるアスコート膜の硬さ 0.26 GPa は、IP処理後に40%高くなった。これらの研究結果から、PMMA膜内部の空孔がIP処理によって圧壊され、膜が高密度化・高強度化したと結論付けられる。

図8は、2種類のPEDOT/PSS薄膜について、IP処理前後に測定されたSPM像である。活性剤膜は、処理前後で結晶粒等の表面凹凸に概ね変化が無いことが分かる。また、膜厚も変化しなかった。その一方、溶媒膜では、アスコート膜で観察された粒径約50 nmの結晶粒が加圧によって押し潰されて無くなると共に、アスコート膜の膜厚250 nmがIP処理によって15%減少して高密度化されたことを確認した。PEDOT/PSSは、導電性のPEDOTを親水性のPSSによって殻状に覆うことによって水溶液中に均一分散される。活性剤膜では、PSSが大気中の水分を膜中の空孔内に約20%¹⁰⁾吸収し加圧効果が得られなかった。溶媒膜では、有機溶媒がPSS殻を部分的に除去することによって膜中にある空孔への水吸収を防いだ結果、IP処理によって空孔が圧壊されたと結論付けられる。

なお、SPM測定から、2つの高分子薄膜における表面凹凸は、IP処理後に小さくなっていることから、膜と基板界面に形成される凹

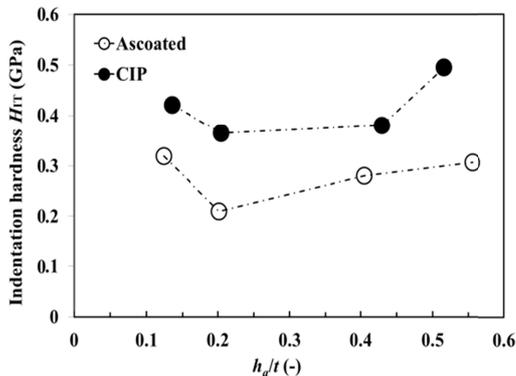


図7 IP処理前後の押し込み硬さ。

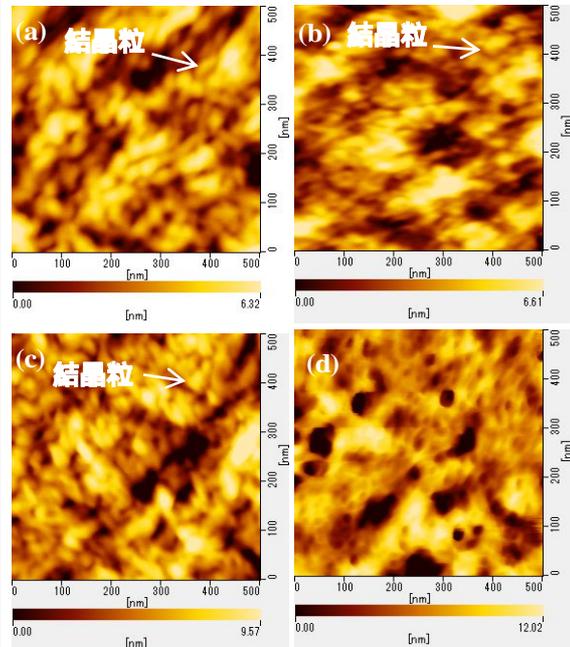


図8 IP処理前後のPEDOT/PSS表面SPM像。活性剤膜の処理前(a)と後(b)。溶媒膜(c)(d)。

凸・空孔を極少化することができる結論づけられる。

(3) まとめ

有機半導体薄膜のIP処理について、低分子膜の包括的な加圧特性を調べ比較した。また、最適化した原液を用いてスピンコートした高分子膜について加圧処理効果を検証した。

すべての低分子膜は、IP処理によって高密度化、高強度化した。その一方で、高密度化の比率は、H₂Pcの40%からペンタセンの10%未満の範囲で薄膜の種類によって異なり、アスコート状態での結晶粒の形状と配置状態から算出される空孔率とよく一致した。また、薄膜の力学特性は、空孔率が高いほどIP処理によって改善されたが、結晶粒の微細化によるホール-ペッチ効果や分子配向に基づく異方性も影響した。ペンタセンとCuPc薄膜についてWIP処理を行った結果、加圧前に長時間薄膜を高温に保持したことによって再結晶を起こして軟化した。

2種類の高分子膜は、IP処理によって15%以上高密度化した。PMMA薄膜は、アスコートの押し込み硬さ0.26 GPaがIP処理によって40%高くなった。水溶液に界面活性剤のみを添加した原液からコートされたPEDOT/PSS薄膜(活性剤膜)は、IP処理によって高密度化しなかった一方、界面活性剤と高沸点有機溶媒を同時に添加した原液からコートされた溶媒膜は高密度化した。活性剤膜では、導電性のPEDOTを殻状に覆っているPSSが大気中の水分を膜中の空孔内に約20%吸収し加圧効果が得られなかった。溶媒膜では、有機溶媒がPSS殻を部分的に除去することによって膜中にある空孔への水吸収を防いだ結果、IP処理によって空孔が圧壊されたと結論付

けられた。

低分子および高分子の薄膜において、その表面凹凸は、IP処理後に小さくなっていることから、膜と基板界面に形成される凹凸・空孔を極少化することができるかと結論づけられた。

<引用文献>

- 1) C.W. Tang and S.A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915(1987).
- 2) K. Sakai and M. Hiramoto: Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 491, pp. 284-289(2008).
- 3) M. Kanari, Y. Karino, and T. Wakamatsu: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 11, pp. 8249-8255(2005).
- 4) T. Sekitani, Y. Kato, S. Iba, H. Shinaoka, T. Someya, T. Sakurai, and S. Takagi: Appl. Phys. Lett., Vol. 86, 073511(2005).
- 5) M. Kanari, T. Wakamatsu, R. G. G. Fatt, and I. Ihara, Appl. Phys. Express, Vol. 4, 111603(2011).
- 6) T. Matsushima, Y. Esaki, and C. Adachi: Appl. Phys. Lett. Vol. 105, 243301 (2014).
- 7) C. F. Shih, K. T. Hung, J. W. Wu, C. Y. Hsiao, and W. M. Li: Appl. Phys. Lett. Vol. 94, 143505(2009).
- 8) W. Zeng, K. S. Yong, Z. M. Kam, F. Zhu, and Y. Li: Appl. Phys. Lett.: Vol. 97, 133304(2010).
- 9) 例えば、日本材料学会編, “材料強度学”, p.49(1986).
- 10) J. Zhou, D. H. Anjum, L. Chen, X. Xu, I. A. Ventura, L. Jiang and G. Lubineau, J. Mater. Chem. C, pp. 9903-9910(2014).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

A. Ide, T. Wakamatsu, I. Ihara, and M. Kanari: “Mechanical Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films Densified by Cold and Warm Isostatic Press Processes”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, In Press.

金成 守康, 寺田 有汰, 長野 陽平, 若松 孝, 井原 郁夫: ”等方加圧処理により高密度化された Alq₃ 低分子有機半導体薄膜の力学的性質”, 材料試験技術, 査読有, Vol. 60, pp. 84-88(2015).

M. Kanari, Y. Terada, Y. Kumagai, F. Sugauma, I. Ihara, T. Wakamatsu: “Mechanical Properties and Densification Behavior of Pentacene Films Pressurized by Cold and Warm Isostatic Presses”, Org. Electron., 査読有, Vol. 16, pp. 126-132(2015),

<http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.10.046>.

M. Kanari, M. Kunimoto, I. Ihara, and T. Wakamatsu: “Effects of Annealing on the Mechanical Properties of Pentacene and Tris(8-hydroquinoline) Aluminium Films”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, Vol. 599, pp. 30-35(2014),
<http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2014.935916>.

[学会発表](計4件)

A. Ide, T. Wakamatsu, I. Ihara, and M. Kanari: “Mechanical Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films Densified by Cold and Warm Isostatic Press Processes”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, Fukuoka(Japan), Sept. 4-7, PR233(2016).

川崎 祐久, 小山内 佳彦, 澤島 淳二, 若松 孝, 金成 守康: “ケット® 0tでコーティングされた高分子半導体薄膜の等方加圧特性”, 第24回茨城講演会講演論文集, Aug. 26, 茨城大学日立キャンパス(茨城県日立市), pp. 57-58(2016).

寺田 有汰, 長野 陽平, 若松 孝, 井原 郁夫, 金成 守康: “等方加圧処理により高密度化された Alq₃ 低分子薄膜の力学特性”, 第75回応用物理学学会学術講演会予稿集, Sep. 17-20, 北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市), 18a-A2-3 (2014).

寺田 有汰, 熊谷 裕太, 若松 孝, 井原 郁夫, 金成 守康: “等方加圧処理により高密度化されたペンタセンの低分子薄膜の力学特性”, 第61回応用物理学関係連合講演会予稿集, Mar. 17-20, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市), 18a-PA5-3(2014).

6. 研究組織

(1)研究代表者

金成 守康 (KANARI, Moriyasu)
茨城工業高等専門学校・電子制御工学科・准教授
研究者番号: 70331981