

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：55301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05777

研究課題名(和文)フレキシブル有機半導体の屈曲性改善と評価手法の構築

研究課題名(英文)Improving the flexibility of organic semiconductor thin films and establishing the evaluation method

研究代表者

小林 敏郎 (Kobayashi, Toshiro)

津山工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：70563865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の最終的な目的は、ウェアラブルコンピュータ、フレキシブルテレビ等に用いられる有機ELディスプレイや有機半導体の屈曲性を改善することである。これまで、有機薄膜は屈曲性に富むと考えられてきたが、割れやすい材料があることを世界で初めて報告し、割れやすい材料に置換えたり、割れやすい材料と割れにくい材料の混合層で置換える素子構造を提案してきた。本研究では、(a)発光または動作させながら歪を加えて素子性能を測定する性能評価手法(装置、試験片形状、温度依存性)、(b)ナノインデントを用いた変形特性(応力-歪線図)の測定手法の、塗布タイプの高分子系有機EL材料や有機太陽電池用材料への展開、を検討した。

研究成果の概要(英文)：The ultimate goal of this research is to improve the flexibility of organic EL displays and organic semiconductors used in wearable computers, flexible televisions and the like. So far, organic thin films have been thought to be rich in flexibility, but we have reported that there are fragile materials at the first time in the world, and have proposed the improved device structures in which that the fragile materials are replaced with difficult-to-break materials or replaced mixed layers of fragile materials and fragile materials. In this research, (a) Performance evaluation method (device, specimen shape, temperature dependence) that measures the performance by adding distortion while emitting or operating, (b) The application of nano-indenter method to estimate the stress-strain curve of the wet process type polymeric organic EL materials and organic solar cells, were investigated.

研究分野：設計工学

キーワード：有機EL 有機半導体 設計工学 薄膜 割れ 剥離 屈曲性 温度依存

### 1. 研究開始当初の背景

有機半導体を利用した有機 EL ディスプレイや照明は、ガラス基板を用いる方式は商品化され、さらに、プラスチック基板などを用い、ある程度の曲げ可能なパネルの製作についても実用レベルに近づきつつある。

### 2. 研究の目的

本研究の最終的な用途は、ウェアラブルコンピュータ、フレキシブルテレビ等多岐にわたるもので、イノベーションにより生活様式を変革させる可能性を有する。これまで、有機物は折曲性に富むと一般的に考えられ、フレキシブル半導体素子に適用されてきたが、申請者は高分子薄膜でも、割れやすい材料があることを世界で初めて報告し、割れ難い材料に置換えたり、割れやすい材料と割れ難い材料の混合層で置換える素子構造を提案し、特許も出願済みである。技術を普及させるためには評価手法を確立し、さらに低分子系の有機 EL 用材料だけではなく、塗布タイプの高分子系有機 EL 材料や有機トランジスター材料への展開可能性の検討と、ビジネスモデルの策定が必要である。本研究では、評価装置の試作、評価手法の確立、適用材料系範囲の拡大を行い、フレキシブル有機半導体の屈曲性の改善手法を構築する。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 概要

本研究では、(a) 発光あるいは動作させながら歪を加えて素子性能を測定する性能評価手法(装置、試験片形状、温度依存性)の確立、(b) ナノインデントを用いた変形特性(応力-歪線図)の測定において AFM 法を用いた検証・高精度化を行うとともに、未着手であった塗布タイプの高分子系有機 EL 材料や有機トランジスターへの展開を図る。

#### 3.2 実施内容

##### (1) 低延性層の把握と改善策

(a) 発光あるいは動作させながら歪を加えて素子性能を測定する性能評価手法(装置、試験片形状、温度依存性)を確立するために、図 3.1 に示す試験片構造を考案・試作するとともに、図 3.2 に示す温度調整、湿度管理、歪み付与機構付きの試験装置を試作・検証する。

(b) また、図 3.3 に示す延性の改善が期待できる素子構造について、発光させながら歪みを与え、発光特性と歪みの関係を測定し、耐折曲げ性の改善を確認するとともに、測定手法を形式知化する。

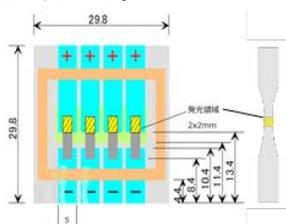


図 3.1 発光素子に歪を付与する試験片

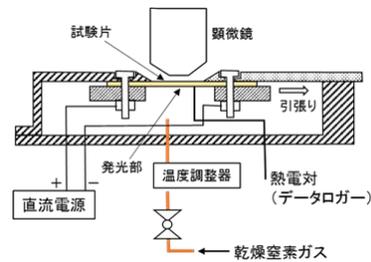


図 3.2 発光素子に歪を付与する試験装置の模式図(温度調整、湿度管理、歪み付与機構付き)

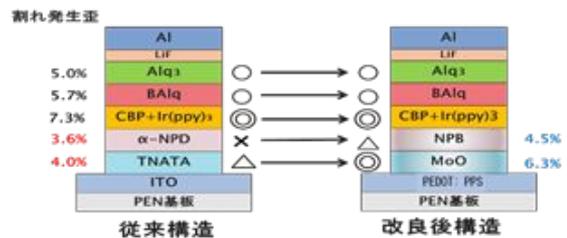


図 3.3 先行研究の技術を用いて作製した発光素子構造の一例

### (2) 有機薄膜の変形特性の把握

Roll-to-Roll 方式の製造装置の張力(歪)設定・制御のためには、有機薄膜の変形特性(応力-歪線図)が必要である。先の実験では O-P 法を用いているが、産総研の三宅らによると、OP 法では、塑性変形の著しい材料に対しては、圧子と試料の接触面積の算出結果に大きな誤差を生ずる場合がある。また、圧子の形状を変えた測定によって、塑性域の精度も向上する。したがって、産総研で開発された AFM 法を用いて、検証を行いダブルチェックを行うとともに、高分子系と呼ばれる塗布法で作製する有機 EL 素子や有機トランジスターなどの高分子薄膜についても測定を行い、塗布法で作製する高分子系の有機 EL 素子薄膜の組み合わせについても適用可能か否かについて評価する。

### 4. 研究成果

#### 4.1 評価装置の試作

図 4.1 に示す温度調整、湿度管理、歪み付与機構付きの試験装置を試作することにより、次項以下のデータを取得することが出来た。

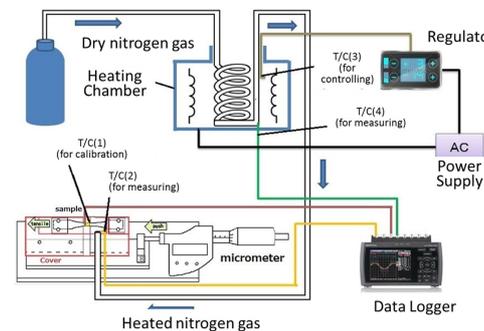


図 4.1 試作した評価装置の模式図

#### 4.2 割れ特性の温度依存性

世界で初めて、有機半導体用高分子薄膜の割れ発生限界歪みの温度依存性について検討し、常温より 54 で割れ難い材料( $Alq_3$ 、図 4.2)と、割れ易い材料(PVK(塗布タイプ)、NPD、spiro-NPD、図 4.3)があることを示した。

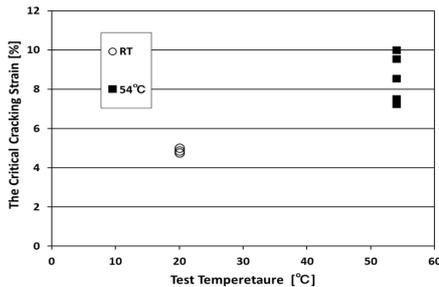


図 4.2 割れ発生限界歪みの温度依存性 (常温より 54 で割れ難い材料( $Alq_3$ ))

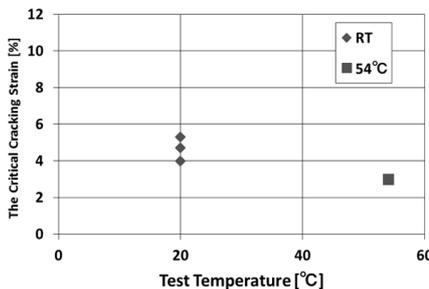


図 4.3 割れ発生限界歪みの温度依存性 (常温より 54 で割れ易い材料(NPD))

また、割れの形態も常温での単線型から 54 では分岐型をとったものもあり、これまでに報告がなく、また予想されなかった結果であったため、超音波顕微鏡を用いた解析などを用いて、薄膜の割れに加え、密着力に起因する剥離を交えた損傷メカニズムを提案した。(図 4.4、図 4.5)

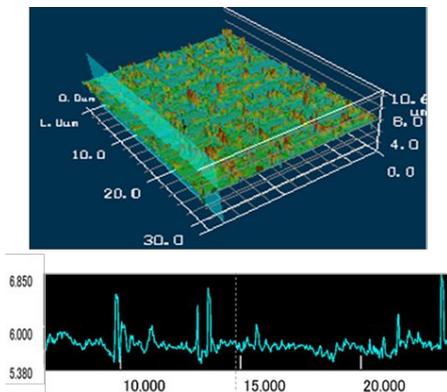


図 4.4 超音波顕微鏡を用いた薄膜の割れ、剥離の解析結果

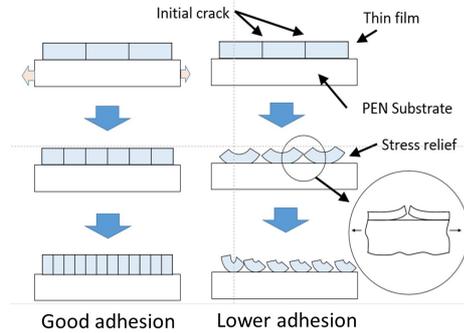


図 4.5 提案した薄膜の割れと密着力に起因する剥離を交えた損傷メカニズムの模式図

#### 4.3 発光させながら歪みを付与し発光特性と歪みの関係取得

発光あるいは動作させながら歪を加えて素子性能を測定する性能評価手法を検討した。図 4.6 に示す 3 種類の素子構造を試作し、ガラス基板上的ものは図 4.7 のように発光することが確認できた。しかし、図 3.1 に示す、フレキシブル基板上に作製した引張り試験用の試験片の一部は発光が確認できたが、図 4.1 に示す装置に取り付けた段階では断線あるいは短絡していた。

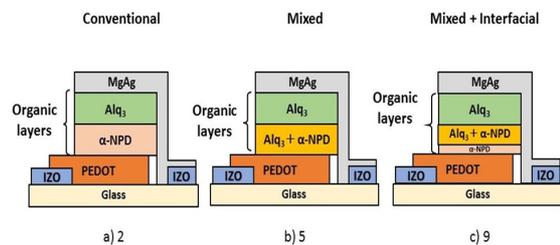


図 4.6 試作した発光素子構造

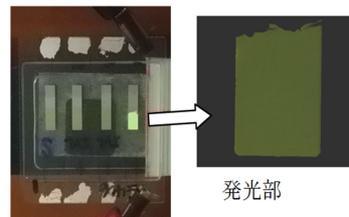


図 4.7 発光特性の確認結果

図 4.6 の発光素子の模式的な鳥瞰図を図 4.8 に示す。種々の解析の結果、透明電極 (PEDOT:PSS) 陽極層の形成時に図 4.9 に示すような  $1\mu\text{m}$  以上の段差が発生し、条件を改善しても  $300\text{nm}$  程度にしかならず、この段差の存在により、最上層の金属陰極が短絡したり断線することが明らかとなった。

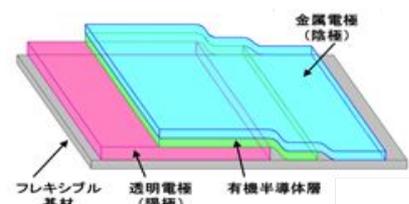


図 4.8 発光素子 (図 4.6) の鳥瞰図

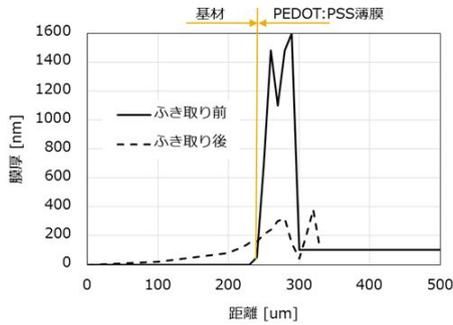


図 4.9 透明電極 (PEDOT:PSS) 陽極層のパターン端部の段差形状測定結果

したがって、透明電極 (PEDOT:PSS) 陽極層の形成においては、インクジェット方式などのパターン形成方法の適用が必要であることが判明した。

#### 4.4 有機薄膜上の金属薄膜の特性

前項の検討を行うなかで、次のような予期せぬ新しい知見を得ることができた。すなわち、金属電極は十分な屈曲性を有すると考えられてきたが、真空蒸着で有機薄膜の上に形成された金属薄膜は比較的容易に割れが発生することを明らかにした。図 4.10 は PEN (ポリエチレンナフタレート) 基板上に作製された有機材料 (CBP) と金属材料 (アルミニウム) の 2 層構造薄膜の引張り試験結果である。付加歪み 3% から抵抗が増加すなわち割れが発生し始め、5% 程度で断線するものがあることがわかる (図 4.11)。(本現象については、H29 年度の競争的資金「特別電源所在県科学技術振興事業」で、詳細解析を行うとともに、改善手法について検討した。)

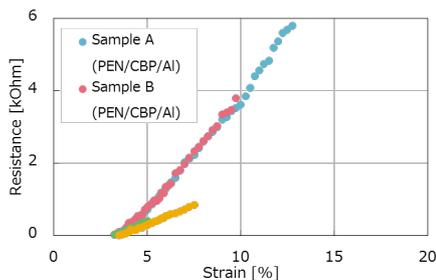


図 4.10 付加歪と電気抵抗の関係 (PEN 基板/CBP 膜/Al 膜)

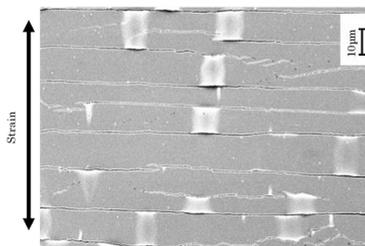


図 4.11 歪付加時に Al 薄膜に発生した割れ (PEN 基板/CBP 膜/Al 膜)

#### 4.5 ナノインデントを用いた変形特性 (応力-歪線図) の測定

塗布法で成膜したりん光素子のホスト材料である高分子系の PVK (ポリビニルカルbazol) 薄膜および蒸着法で成膜した低分子系の CBP 薄膜の機械的性質を、ナノインデントを用いて測定、解析し、次の結果を得た。(1) ナノインデント法における圧子押し込み後の反力-逆変位曲線から求めた縦弾性係数は、PVK が 9.3MPa、CBP が 9.5MPa であった。これらの値は、これまでに真空蒸着法で作製した低分子系有機薄膜 Alq<sub>3</sub> と  $\alpha$ -NPD の値 12.5MPa および 13.5MPa よりも 30% 以上低く、相対的に軟らかいことがわかった。(2) ナノインデント法における圧子押し込み時の荷重-変位曲線から推定した弾塑性変形特性は、PVK、CBP とともに、加工硬化指数  $n$  がそれぞれ 0.0007、0.003 と小さく、弾完全塑性体 (Elastic perfect plastic body) に近い特性を示すことがわかった。(図 4.12)

(3) これまでの低分子系有機薄膜 (Alq<sub>3</sub>、 $\alpha$ -NPD) の  $n$  がそれぞれ 0.658、0.722 で、弾硬化塑性体 (Elastic plastic body) であったことから鑑み、PVK、CBP が相対的に割れ難い理由は、相対的に軟らかく、変形後も硬化し難いためであると考察することが出来る。

(4) なお、AFM 法を用いて検証・高精度化を行う計画であったが、本研究では 1 回の測定で多数のデータが得られる連続剛性測定法を適用し、測定回数も 10 回程度行うことにより、高度な AFM の装置を用いて時間を要する実験を行うよりも合理的に測定、解析が可能であることがわかった。

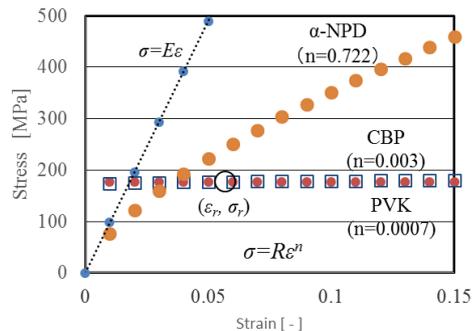


図 4.12 圧子押し込み時の荷重-変位曲線から推定した弾塑性変形特性

#### 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 1 件)

- (1) T. Kobayashi, M. Munkhtsog, Y. Utsumi, H. Kanematsu and T. Masuda, Measuring Temperature Dependence of Critical Cracking Strain of Thin Films for

Organic Light Emitting Diode, Advanced Experimental Mechanics, Vol.2, (2017), pp.128-133. [査読有り]  
https://doi.org/10.11395/aem.2.0\_128  
(オープンアクセス 国際共著)

[学会発表](計 8 件)

- (1) ○ T. Kobayashi, M. Munkhtsog, Y. Utsumi, H. Kanematsu, and T. Masuda, Ductility of Thin Films Constituting Organic Light Emitting Diodes, 33rd European Conference on Surface Science (ECOSS-33), 27Aug.-1Sep (2017), Szeged, Hungary (国際学会)
- (2) T. Kobayashi and ○ H. Okita, Delamination of organic and metal thin films on PEN substrate, The Irago Conference 2017, 01-02, Nov., (2017), Tokyo, Japan (国際学会)
- (3) ○ 小林敏郎, 岡田真, 内海裕一, 兼松秀行, 柘田剛, 有機半導体薄膜の引張試験時の圧縮歪に起因する座屈剥離現象, 有機 E L 討論会第 24 回例会, 2017 年 6 月, N H K 放送技術研究所, 東京
- (4) ○ T. Kobayashi, M. Munkhzul, Y. Utsumi, H. Kanematsu, and T. Masuda, Measurement of Critical Cracking Strain of Organic Thin Films Prepared by Wet Coating Process, 14th European Vacuum Conference (EVC-14), June 6-10th, (2016), Portoroz, Slovenia (国際学会)
- (5) ○ T. Kobayashi, M. Munkhzul, Y. Utsumi, H. Kanematsu, and T. Masuda, Temperature Dependence of Critical Cracking Strain of Thin Films for Organic Light Emitting Diode, The 11th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (11th ISEM'16), Nov.1-4<sup>th</sup>, Ho Chi Minh, Vietnam (国際学会)
- (6) T. Kobayashi and ○ T. Kinoshita, Influence of strain on Electrical resistance and Deformation of the Materials for Cathode and Anode of OLEDs, The Irago Conference 2016, 01-02, Nov.2016, Tokyo, Japan (国際学会)
- (7) 岡本文司, ○ 小林敏郎, 内海裕一, 兼松秀行, 柘田剛, 有機 E L 半導体用薄膜の割れ発生限界歪の評価事例, 有機 E L 討論会 第 22 回例会, 2016 年 6 月 23-24 日, 東工大, 東京
- (8) ○ 小林敏郎, 内海裕一, 兼松秀行, 柘田剛, フレキシブル有機 EL 用高分子薄膜の弾性係数の計測, 有機 E L 討論会 第 23 回例会, 2016 年 11 月 17-18 日, 富山市民プラザ, 富山

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 敏郎 (KOBAYASHI, Toshiro)  
津山工業高等専門学校・総合理工学科・教授  
研究者番号: 70563865

(2) 研究分担者

( )  
研究者番号:

(3) 連携研究者

( )  
研究者番号:

(4) 研究協力者

内海 裕一 (UTSUMI, Yuichi)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 80326298

兼松秀行 (KANEMATSU, Hideyuki)  
鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・教授  
研究者番号: 10185952

John. S. Colligon (COLLIGON, John)  
Huddersfield University・School of Computing and Engineering・Emeritus Professor

柘田剛 (MASUDA, Tsuyashi)  
Q-Light・取締役社長