

令和元年6月11日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13651

研究課題名(和文) 応力発光を利用したポリマーMEMSの構造信頼性新規評価体系構築への挑戦

研究課題名(英文) A novel scheme of structure reliability for polymer MEMS and stress sensing by mechanoluminescence

研究代表者

神谷 庄司 (Shoji, Kamiya)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00204628

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は機械的な負荷を伴う電子デバイスの機械的信頼性を確保するため、PENフィルム上に作製した有機薄膜トランジスタの曲げ試験を実施し、曲げひずみとIV特性との関係および素子破壊に至る限界点を評価した。トランジスタのチャンネルに対して水平方向または垂直方向に曲げたとき、曲げひずみの増加に伴ってトランジスタの電流値は減少傾向を示した。素子の破壊の限界点はひずみ9.8%であり、有機半導体層の分断またはリーク電流の2つの故障モードが存在することを確認した。応力発光体をフィルム表面に塗布することで、曲げ負荷によって生じる亀裂の伝播や破壊点を可視化・検出する手段としての有効性を実験的に確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

曲げる電子ペーパーや折りたたみディスプレイのように柔軟性をもつ電子デバイスの実用化が期待される中、これら製品を安全に設計・運用するにはデバイスの機械的負荷に対する電気特性変動や故障に至る限界点の評価が重要であり、本研究では高分子フィルム上に製作した有機薄膜トランジスタの曲げ試験により素子の曲げひずみと電気特性劣化を評価し、さらに電子顕微鏡観察下で曲げ試験を実施することで曲げ負荷に伴う素子の損傷過程についても明らかにした。また機械的な負荷をかけるデバイスの破壊や損傷の可視化・検出方法として応力発光体が有効な手段であることを実験的に確認した。

研究成果の概要(英文)：The aim of the study is to evaluate the relationship between bending strain and IV characterization of organic thin film transistor on PEN film under bending load for mechanical reliability of flexible electronics device. When the organic transistor was bend toward the parallel and perpendicular to the channel, current value decreased in proportion to the bending strain. The breaking point is reached at 9.8% strain. We found that the two failure modes which are the crack propagation of semiconductor layer and leak current. We also demonstrated that the method of visualization of crack propagation and fracture point based on mechnoluminescence was effective for flexible device under mechanical loading.

研究分野：材料力学

キーワード：有機薄膜トランジスタ フレキシブルデバイス 曲げ試験 電気特性変動 電子顕微鏡 その場観察 応力発光体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

フィルム上に極薄の電子回路を形成したフレキシブルデバイスが注目されている。「曲げられる」ディスプレイや太陽電池などが研究開発されており、薄い、軽い、形状変化に富むといった特徴から、通信機器や医療分など様々な分野での活用が期待されている。特にトランジスタにフレキシブル性をもたせた有機薄膜トランジスタの研究が盛んに行われており、従来シリコンで形成していた半導体層を有機物に代替した有機半導体が開発されている。有機半導体は従来のシリコン半導体と比べてキャリア移動度が見劣り、トランジスタの性能としては不十分と問題視されていたが、近年、キャリア移動度が高い有機半導体が開発できるようになり、キャリア移動度の問題は解消されつつある。一方で、有機トランジスタを利用したデバイスは、形状変化に富む特徴を活かして屈曲変形を伴った利用環境が想定されるため、製品実用化には屈曲変形に強いデバイスを設計・製作する必要がある。ゆえに、デバイス屈曲時の機能変化や機能を損なう変形の限界点を知ることが重要である。

2. 研究の目的

本研究は、高分子シートに有機薄膜トランジスタの素子を形成したフレキシブルデバイスを用いて、U字曲げ変形におけるデバイスの機械・電気特性を同時測定して定量的に評価した。また電子顕微鏡に曲げ試験機を設置して、有機トランジスタの曲げ変形の過程をその場観察して、その破壊機構を明らかにした。さらに、メカノルミネッセンス素子を利用して、曲げ変形における素子の破壊を可視化する手法について検討した。

3. 研究の方法

(1) 試験片

試験片は厚さ 125 μm の PEN (Polyethylenephthalate) フィルム上に有機トランジスタの素子を作製し、長さ 20mm、幅 10mm の長方形形状に切り出したものを試験片とした (図 1 左)。トランジスタの構造は、ゲート電極上に絶縁膜を挟んでソース/ドレイン電極が平行に配置されており、試料中央にはソース/ドレイン電極を繋ぐように有機半導体層が形成されている (図 1 右)。次に試料の作成方法を述べる。PEN フィルムとゲート電極との密着強度を高めるため、スピコート法を用いて厚さ 200nm の架橋 PVP (Poly 4-vinyl-phenol) を塗布した。その後、ゲート電極として Al を 30nm 真空蒸着させ、パリレン-SR を堆積させて絶縁層を形成した。試料を 130 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間焼成後、インクジェットプリンタ (Fujifilm Dimatix DMP-2831) を用いて Ag 粒子のソース/ドレイン電極を作成し、再度 150 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間焼成した。最後に有機半導体層となる Dif-TES-ADT をドロップキャスト法で塗布し、窒素環境下において 150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分焼成した。有機半導体層の厚さは 50nm でチャンネル幅 W は 1mm である。

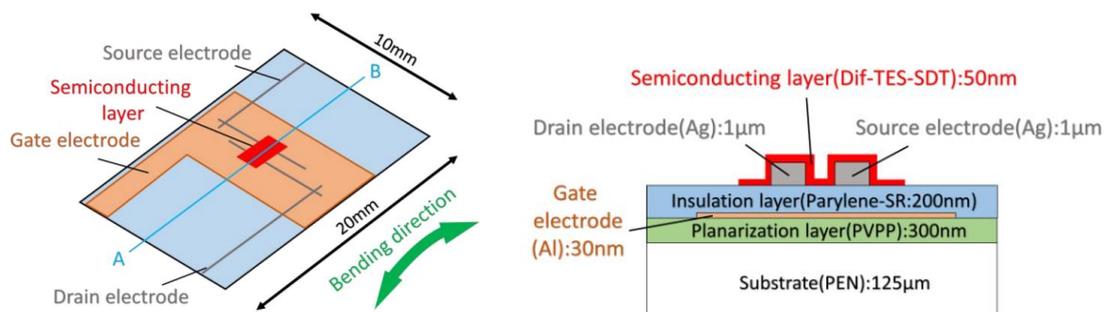


図 1 試験片の概要 (左)、試験片の断面図 (右)

(2) 試験機と試験方法

トランジスタ素子の機能を損なう限界点を評価するため、試験片を完全に折り曲げることが可能な曲げ試験機を作製した。曲げ試験機の外観を図 2 (左) に示す。本試験機は、端部のダイヤルを手動で回転させ、左右ねじのステージ上の壁面を開閉することで、図 2 (右) に示すように壁面間に設置した試験片を屈曲変形させることができる。壁面上部における壁間距離 D として、10mm から 0mm まで 1mm 刻みで変化させながら試料を曲げ、各壁間距離 D における試験片の電気特性を半導体パラメータアナライザ (4200-SCS, KEITHLEY) によって測定した。

試験片の曲げ変形は、壁間距離 D における試料の曲形状をひずみ量 ε で評価した。ひずみ量 ε は、曲率半径 R と試験片厚さ t との間に $\varepsilon = t/2R$ の関係がある。曲率半径 R は、レーザー変位計 (LJ-V7060, KEYENCE) を用いて、各壁間距離 D における試験片の曲形状を測定した。また試験片の電気特性は以下の条件で測定した。ソース/ドレイン間電圧は -20V に固定し、ゲート電圧値を 20V から -20V まで掃引したときのドレイン電流値を測定した。試験片の曲げ方向はチャンネルと平行方向の曲げ、チャンネルと垂直方向の曲げについて検討した。

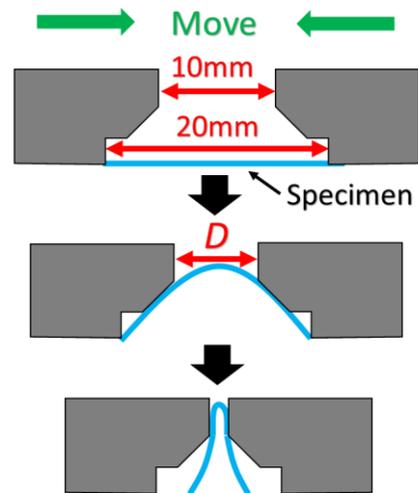
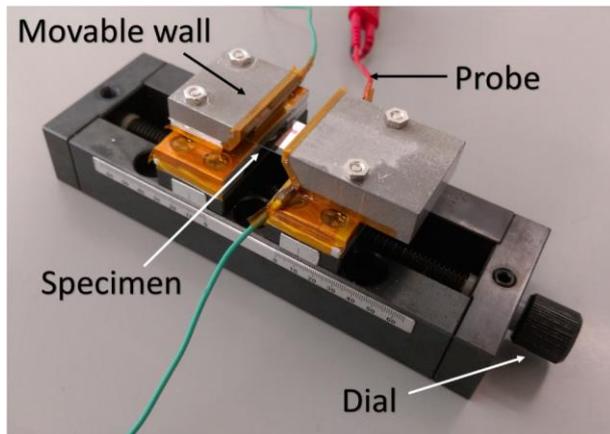


図 2 曲げ試験機（左）と壁面を利用したフィルムの曲げ試験方法（右）

(3) 応力発光体の塗布と観察方法

曲げ負荷の状態を可視化するため、応力発光体として、蓄光材であるアルミン酸ストロンチウムに希土類のユーロピウム Eu を添加した発光体 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$) を用いた。粉末状の発光体をエポキシ樹脂に混ぜた応力発光塗料 (ML-F2ET-3、堺化学工業株式会社) を使用して、スピコートにより PEN フィルムに応力発光塗料を塗布した。スピコートによる応力発光体の膜厚と回転数の関係を図 3 に示す。スピコートは 2 ステップによる回転条件として、1 ステップは 5 秒 500rpm に固定し、2 ステップは 30 秒固定で回転数を 500~4000rpm の間で変化させた。塗料の膜厚が大きくなると、曲げ試験時の試験片の曲げひずみが相対的に大きくなるため、本研究では 1000rpm 以上の条件を採用した。

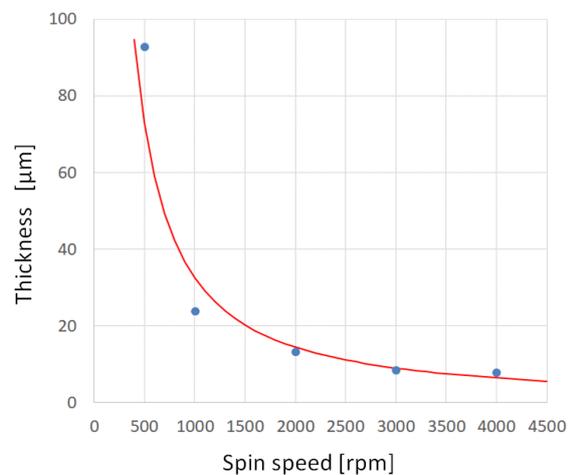


図 3 スピコートを用いた応力発光体の膜厚と回転数

図 2 と同様に曲げ試験機の壁の間に試験片をセットし、発光体に LED 照明を 10 秒あてて蓄光させた。暗室状態にした後、壁間距離が 10mm から 1mm 以下になるまで送りダイヤルを回して、試験片が完全に屈曲するまで実験を行った。試験片の変形時の発光の挙動は一眼レフカメラ (D700, Canon) の動画撮影により行った。なお暗室状態の直後は、発光体から LED 照射で励起された後の発光、残光が観察されるため、残光が消えてから曲げ試験を行った。残光時間や残光の輝度は発光塗料の膜厚に比例する。

4. 研究成果

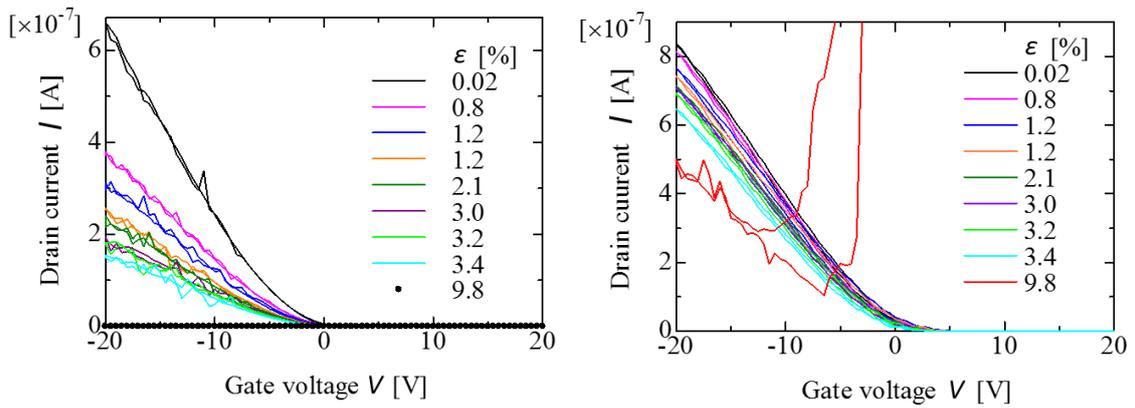
(1) 曲げひずみとトランジスタ特性

試験片の曲げひずみ ϵ におけるトランジスタ特性を図 4 に示す。グラフの横軸をゲート電圧、縦軸をドレイン電流として示した。図 4(a)より、チャンネルと平行方向に曲げた場合、ひずみが大きくなるにつれてドレイン電流値は減少する。歪 9.8% でドレイン電流値はほぼ零となり、この時点でデバイスの機能が損なわれたと判断した。図 4(b)より、チャンネルと垂直方向に曲げた場合、ひずみが大きくなるにつれてドレイン電流値が減少した。ひずみ 9.8% で漏れ電流が発生し、トランジスタのスイッチングとしての機能が損なわれたと判断した。

これらより、チャンネルに平行あるいは垂直のどちらに曲げた場合においてもドレイン電流値は減少傾向を示し、トランジスタ素子の機能を失う限界点はひずみ 9.8% であることが分かった。また曲げ方向によって、トランジスタ素子が通電しなくなる場合と通電状態 (もれ電流) の 2 種類の破壊モードの存在を確認した。

(2) 曲げ試験後の試験片表面の SEM 観察

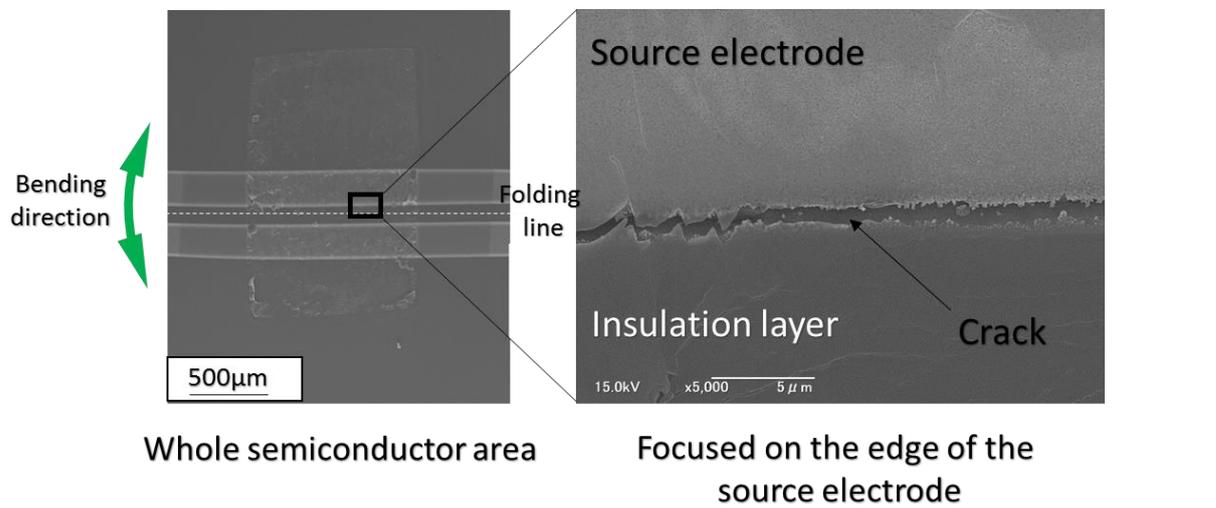
トランジスタの電気特性に大きな変化が起こったとき、試料の表面にどのような現象が起きているか調べるため、トランジスタ特性が損なわれたところで試験片を試験機から取り外して、走査型電子顕微鏡 (SEM、JIB-4600F, JEOL) で観察した。チャージアップを防ぐため、試料は白金コート (JFC-1600、オートファインコート、日本電子) を施した。チャンネルに平行/垂直に曲げた試験片の SEM 画像を図 5(a)、図 5(b)にそれぞれ示す。



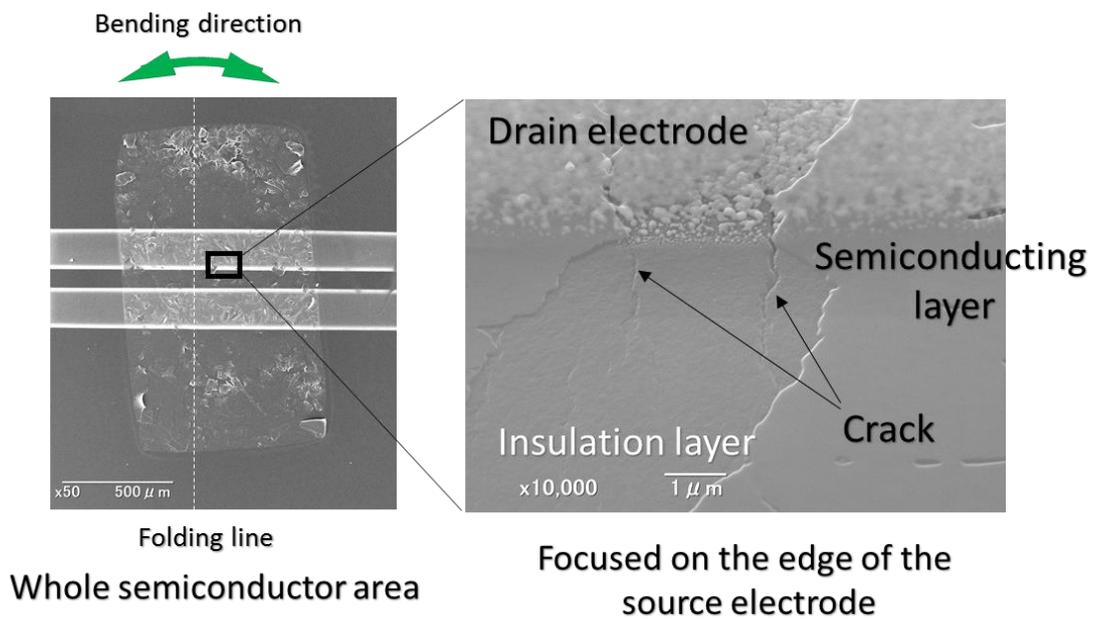
(a) チャンネルと平行方向に曲げた場合

(b) チャンネルと垂直方向に曲げた場合

図 4 曲げひずみと有機トランジスタの IV 特性



(a) チャンネルと平行方向に曲げた場合



(b) チャンネルと垂直方向に曲げた場合

図 5 曲げた試験片表面の SEM 画像

図 5(a)より、チャンネルと平行方向に曲げた場合は、ソース電極の縁に沿って亀裂が伸びており、これが半導体層を分断していることが確認された。曲げひずみの増加にしたがって、ソー

ス/ドレイン電極の縁に沿った亀裂が半導体層を分断し、キャリアの移動を妨げたことが、図 4(a)においてドレイン電流値がほぼ零になった原因と考えられる。図 5(b)より、チャンネルと垂直方向に曲げた場合は、絶縁層とゲート電極に複数の亀裂の存在が確認されており、曲げひずみによって生成された欠陥を介して電気伝導し、回路が短絡したことが図 4(b)において漏れ電流が発生した原因と考えられる。

(3) SEM 内曲げ試験その場観察

曲げ試験における有機トランジスタの性能劣化挙動と素子の損傷との関連を明らかにするため、曲げ試験と操作電子顕微鏡とを連携させて材料組織変化との相関性を調査した。図 6 に曲げ負荷に伴い生じるトランジスタ部の損傷過程の SEM 画像を示す。これより、ひずみ 2~3%までの変形においては半導体部ならびに Ag 電極部に明らかな変化は見られなかったが、ひずみ 3.1%の曲げ変形時に半導体ドメイン内部に亀裂が生じていることを確認した。明瞭な破壊が観察される前に曲げ負荷におけるドレイン電流の減少は、Ag 電極との接触抵抗の変化と考えられる。ひずみ 7.8%の負荷においては、ドメイン内に新たに多数の亀裂が生じ、すでに発生していた亀裂は進展、開口している。ただし、完全に亀裂がドメインを横断することではなく、残る有機半導体部が十分伸びることで一部つながったままの状態が多く見られた。このようにごく一部に存在するチャンネルパスによって初期状態より劣化したトランジスタ特性が確保されていると考えられる。

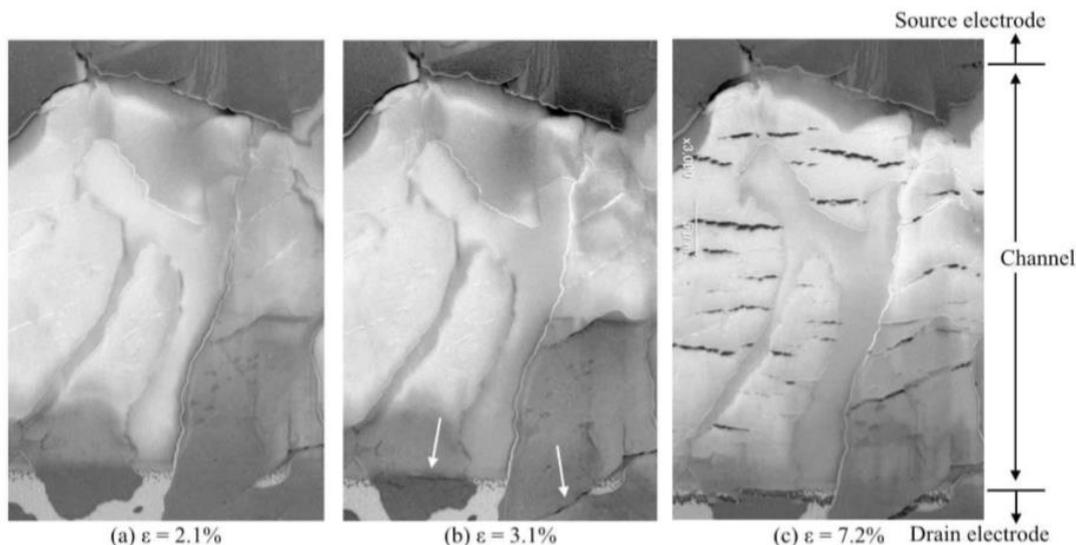


図 6 曲げひずみ増加に伴う半導体層表面の損傷過程

(4) 応力発光体による曲げ負荷の可視化

曲げ変形させた試験片の応力発光の挙動の観察結果を図 7 に示す。試験開始から 6 秒間は曲げ変形に伴い、試験片全体から間欠的なストロークに比例した発光が観察された。その後、6 秒から 6.4 秒間に試験片の局所的な部分から亀裂伝播に似た発光挙動が観測された。曲げ試験後に試験片の観察から剛性の不連続部が曲げによって損傷しており、本損傷が引き起こされた様子が発光として検出されたと考えられる。今後、応力と輝度の数値化などが必要であるが、構造物の変形状態や損傷箇所の検出に発光塗料を用いた評価は有効と考えられる。

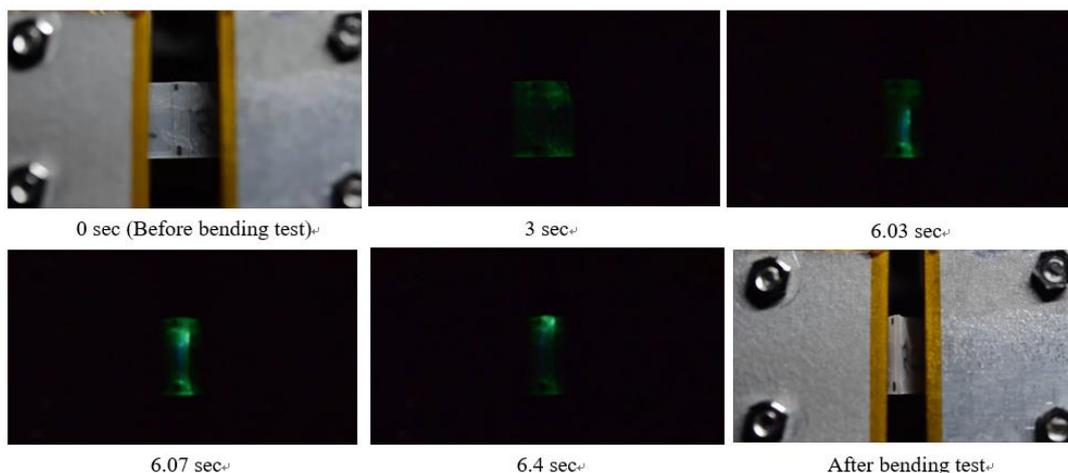


図 7 応力発光体を用いたフィルムの曲げ負荷の可視化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 5 件）

- ① 宍戸信之、泉隼人、関根智仁、杉山裕子、神谷庄司、小金丸正明、印刷有機薄膜トランジスタの曲げ変形による損傷と電気特性変動、日本機械学会 2018 年度年次大会、2018.
- ② 神谷庄司、泉隼人、関根智仁、杉山裕子、芳賀庸子、宍戸信之、小金丸正明、フレキシブル基板上に印刷された銀粒子配線の曲げ疲労損傷挙動とその評価、日本機械学会 2018 年度年次大会、2018.
- ③ H. Izumi, Y. Haga, Y. Suematsu, N. Shishido, S. Kamiya, Bending Durability of Organic Thin Film Transistor and Stress Sensing using Mechanoluminescence, The 9th Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT2018), 2018.
- ④ 泉隼人、芳賀庸子、宍戸信之、神谷庄司、応力発光を用いた積層構造フィルムの屈曲変形に伴う損傷挙動の評価、日本機械学会東海支部第 67 期総会・講演会、2018.
- ⑤ 宍戸信之、末松祐一、泉隼人、神谷庄司、フレキシブル有機トランジスタの曲げ変形による性能劣化モードのその場観察、日本機械学会 2017 年度年次大会、2017.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

(2) 研究協力者

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。