

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：55301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K03901

研究課題名（和文）フレキシブル有機半導体素子の座屈剥離損傷防止技術および評価・設計手法の確立

研究課題名（英文）Establishment of buckling peeling damage prevention technology and evaluation/design method for flexible organic semiconductor devices

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・嘱託教授

研究者番号：70563865

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、産業界で問題となっているフレキシブル有機半導体素子の剥離損傷（バッキング）防止技術および評価・設計手法について検討し、以下の結論を得た。屈曲性試験機を設計・試作し、厚さ0.1mmのPET基板上に製膜した電極用のAlおよびAg合金薄膜を用いて屈曲試験を行い、座屈剥離の生じる条件を把握した。Ag電極層の剥離強度は、下層がAlq3の場合は5[N]以上であるが、CBPでは1[N]と低強度であり、Caなどの中間層を挿入することにより、剥離強度は3～5[N]に改善できることが分かった。剥離（しわ）発生現象は座屈の式で略説明可能な見通しを得た。なお、実験値は計算値よりも少なかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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、社会的な意義としては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。さらに、これまで、素子の発光効率や寿命などの電子工学的な取り組みは行われてきたが、屈曲性の改善や評価手法といった機械工学的な取り組み事例は少く、薄膜の機械的評価手法を有機電子素子に展開する電子工学、機械工学、有機化学などの境界領域に関する研究で、学際的な取り組みに学術的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we examined the delamination damage (buckling) prevention technology for flexible organic semiconductor elements, which has become a problem in the industry, and evaluation and design methods, and obtained the following conclusions. We designed and prototyped a flexural tester, and conducted flexural tests using Al and Ag alloy thin films for electrodes formed on PET substrates with a thickness of 0.1 mm, and grasped the conditions for buckling and peeling. The peel strength of the Ag electrode layer is 5 [N] or more when the lower layer is Alq3, but it is as low as 1 [N] with CBP. It was found that it can be improved to ~5 [N]. We obtained a prospect that the delamination (wrinkle) phenomenon can be roughly explained by the equation of buckling. In addition, the experimental value was smaller than the calculated value.

研究分野：設計工学

キーワード：OLED Delamination Flexible semiconductor, Compressive strain

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の商品は普及段階であり、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やスマートフォンも限定的な条件では商品化が始まりつつある。

しかし、「曲げ半径には制限がある」、「屈曲性試験結果後に縞状の損傷が観察される」などとの報告があり、原因は「構成層の割れ」が考えられた。著者らはこれまで、主として PEN などの薄いプラスチック基板上に有機膜半導体膜を形成して「引張試験」によって有機膜半導体膜の割れ性を評価し、折曲性に富むと一般的に考えられる有機薄膜でも、ガラスのように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てきた。

一方、「引張試験」による有機膜半導体膜の割れとともに、引張り方向に垂直な方向の圧縮歪によって生じる皮膜の剥離に関する成果を国内、海外の学会で発表したところ、数社の企業から、フレキシブルディスプレイ関係では、製品の屈曲試験時に生ずる「構成層の剥離」も問題となっており、現象の解明と対策が必要との情報が得られた。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、ウェアラブルコンピュータ、フレキシブルディスプレイ等の生活様式を変革させる可能性を有する機器に用いられるフレキシブル有機半導体素子の屈曲性の向上である。

本研究では、産業界で問題となっているフレキシブル有機半導体素子の剥離損傷（バックリング）防止技術および評価・設計手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

3.1 概要

本研究においては、以下の 3 点について検討する。

剥離損傷（バックリング）の評価手法の確立

剥離損傷に及ぼす有機材料、密着力の影響の検討ならびに防止手法の提案

力学モデル解析による圧縮曲げ変形時の剥離メカニズムの解明と力学設計手法の構築

3.2 実施内容

剥離損傷（バックリング）の評価手法の確立

企業で実施されている屈曲性試験（図 3.1）は、繰り返し曲げ変形を加える方法で、条件にもよるが、素子の圧縮変形（弾性、塑性）、疲労損傷、構成層界面のせん断変形などの要素を総合的に含んだ実用的、総合的な評価法である。しかし、屈曲試験での損傷が、素子の割れや断線によるものなのか構成層界面

の剥離に起因するものなのかは明確ではない。したがって、著者らが実施してきた引張試験に加えて密着力評価試験（図 3.2）を加えて、割れや剥離が単独に評価できる要素評価手法と総合評価手法である屈曲試験の関係を整理する。また、損傷の程度を非破壊あるいは破壊によって検知・確認する必要があるため、静電容量変化を測定する方法ならびに断面観察試験片の作製方法についても検討した

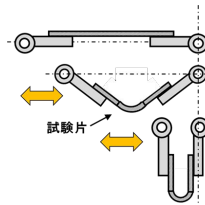


図 3.1 屈曲性試験法

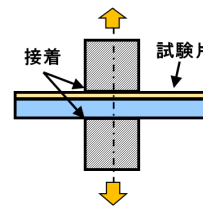


図 3.2 密着力試験法

剥離損傷に及ぼす有機材料、密着力の影響の検討ならびに防止手法の提案

の成果に基づき、有機半導体材料あるいは金属電極層を種々変化させ、さらに密着力向上のために種々の「活性金属インサート層」を挿入し、剥離損傷の防止手法を提案する。

力学モデル解析による圧縮曲げ変形時の剥離メカニズムの解明と力学設計手法の構築

構成層の剥離現象解析を行って剥離の力学的メカニズムを整理するとともに、引張試験、密着力評価試験の解析も行い、各々の試験法の力学的な相関を整理する。さらに、上記の、で取得した実験データと一連の解析結果の整合性を考察し、力学設計手法を構築するための基礎固めを行う。

4. 研究成果

4.1 剥離損傷（バックリング）の評価手法の確立

(1) 小型屈曲性試験装置の試作検証

従来の装置では、屈曲試験中に試験片を取り外さなければ損傷が顕微鏡観察できず、脱着時に新たな損傷が生じる可能性があったが、図 4.1 に示す小型装置を試作し、試験中に試験片を取り外さなくとも観察可能とした。図 4.2 に試験片への屈曲負荷状況を示す。本試験装置を用いることにより、4.3 節の屈曲試験データの取得が高信頼性で可能となった。

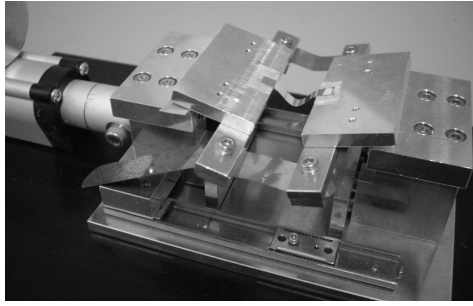


図 4.1 試作した小型屈曲性試験装置

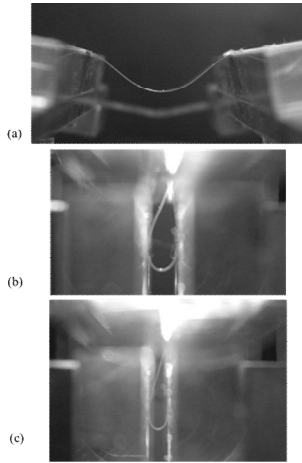


図 4.2 試験片への屈曲負荷状況
(a) 1%, (b) 5%, and (c) 10%

(2) 剥離損傷に及ぼす有機材料、密着力の影響の検討ならびに防止手法の提案

図 4.3 に示す方法により、密着力を定量化することにより 4.2 節の剥離損傷に及ぼす有機材料、密着力の影響のデータが取得可能となった。

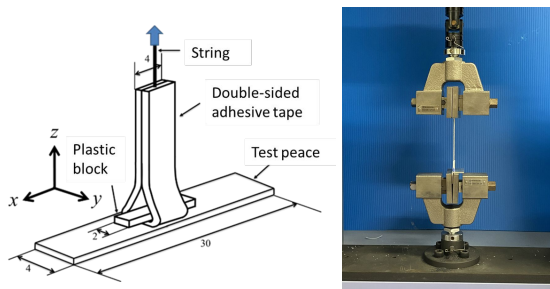


図 4.3 密着力測定試験法

(3) 剥離損傷の非破壊的検出方法の検討

図 4.4 の示すように静電容量の変化に及ぼす屈曲回数の影響を検討し、繰り返し屈曲時の剥離損傷の進展度合いが定量化できる見通しを得た。

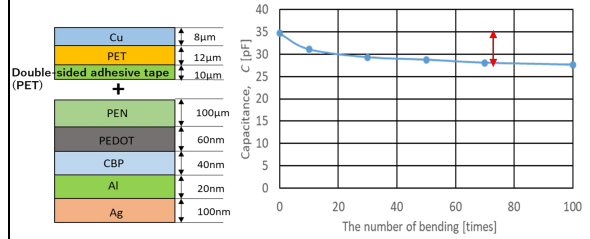
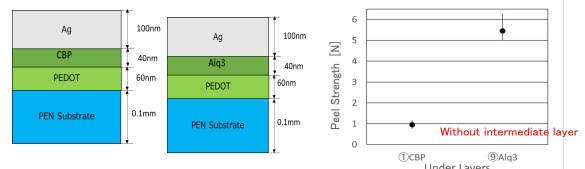


図 4.4 剥離損傷の非破壊的検出試験片の断面構造ならびに非破壊的検出試験結果の一例

4.2 剥離損傷に及ぼす有機材料、密着力の影響の検討ならびに防止手法の提案

陽極層 PEDOT/PPS、下層の有機材料として PEDOT/PPS、 Alq_3 または CBP、金属電極層（陰極）として Ag を PEN 基板上に積層し、剥離試験を行い、インサート層が主に剥離強度に及ぼす影響を調べ、次の結果を得た。下層が Alq_3 の場合、Ag 電極層の剥離強度は 5 [N] 以上であったが、下層が CBP の場合、剥離強度は約 1 [N] と低かった（図 4.5 参照）。Ag 電極層と下層の間にインサート層（LiF、Ca、Mg、Al）を挿入すると、下層が CBP の場合に剥離強度が 3~5 [N] と大幅に向上した（図 4.6



参照。しかし、下層が Alq_3 の場合は、剥離強度は 3~5 [N] であり、インサート層を挿入しても剥離強度は向上しなかった。

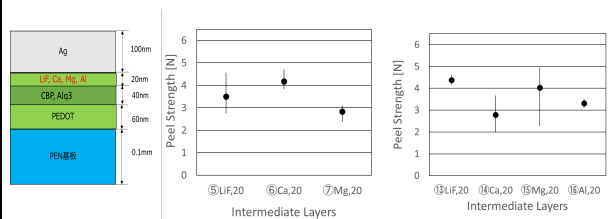


図 4.5 密着力に及ぼす下層の有機材料 (Alq_3 または CBP) の影響

図 4.6 密着力に及ぼすインサート材料 (LiF、Ca、Mg、Al) の影響

4.3 力学モデル解析による圧縮曲げ変形時の剥離メカニズムの解明と力学設計手法の構築

PEN 基板 / PEDOT Alq_3 / MgAg、PEN 基板 / PEDOT / CBP / MgAg などの試験片を湿式プロセスおよび真空プロセスを用いて作製し、圧縮曲げ試験を行った。その結果、剥離による

縞の本数は、圧縮歪みが1%以上では一定値または減少傾向を示し、縞の最小幅は大きくなるものの、縞の最大幅は増加する傾向にあることがわかった(図4.7~図4.9参照)。大きくは変化しなかった。これは、圧縮歪みの増加に伴い、最初に発生した縞の幅が広がり、隣接する縞と融合するためと考えられる。

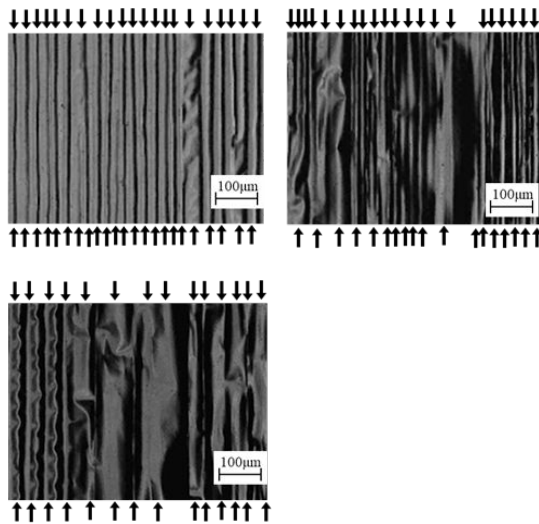


図4.7 圧縮ひずみ1%(上) 5%(中) 10%(下)で5回曲げた後の表面のシワをレーザー顕微鏡で観察した例(矢印はシワとしてカウントした筋)
試料: PEN/PEDOT/CBP/MgAg

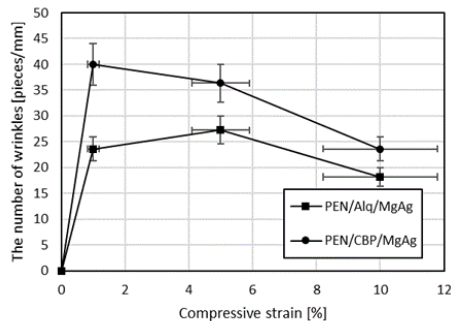


図4.8 5回曲げ後のしわ数に及ぼす下地層と付加ひずみの影響

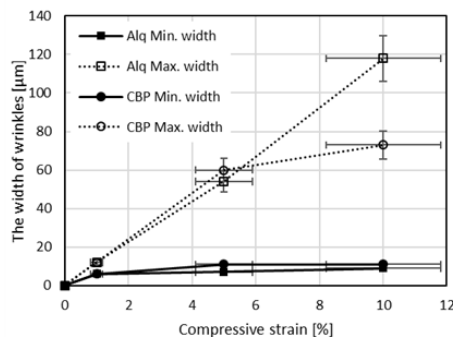


図4.9 5回曲げ後のしわの最大幅と最小幅に及ぼす下層と適用ひずみの影響

金属層の厚さがシワの形成に及ぼす影響を調査するために、PEN基板 / PEDOT / Alq₃ / Agの層構造を使用した一連の屈曲試験を、厚さ50 nm、100 nm および200 nm 3つのAg層で実行しました結果を図4.10に示す。金属層の厚さが増加するにつれて、しわの数は減少し、すなわちしわ間の間隔が増加する。オイラーの柱の両端固定柱の座屈臨界荷重は、

$$F = \frac{n\pi^2 EI}{L^2}$$

ここで、 F は許容荷重、 n は終端条件を考慮する係数(両端固定: $n = 4$)、 E は弾性率、 L は柱の長さ、 I は慣性モーメントである。式を変形すると、長方形の断面を持つ梁($I = bh^3/12$)の場合、次の式が得られる。ここで、 b は梁の幅、 h は梁(金属層)の厚さ、 ϵ は梁のひずみである。梁の長さ、つまりしわの間隔は金属膜の厚さに比例する。

$$L = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1}{3\epsilon}} h$$

実際の膜厚 $h = 0.2 \mu\text{m}$ 、ひずみ $\epsilon = 0.01$ を代入すると、しわの数は276個/mmとなり、図のCBP下地層の実験値40個/mmに比べて数倍大きい。これは、付加されるひずみが座屈の臨界ひずみより大きく、さらに塑性領域においては金属膜がポリマー基材に接着力で支持されているため、実際に観察されるしわの数は計算式から推定される座屈数よりも少ないと考えられる。

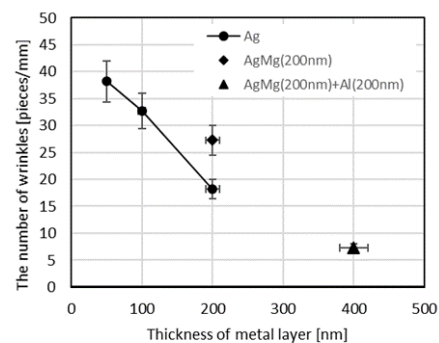


図4.10 しわの数に及ぼす金属薄膜の厚さの影響

4.4 結果のまとめ

本研究では、産業界で問題となっているフレキシブル有機半導体素子の剥離損傷(バックリング)防止技術および評価・設計手法について検討し、以下の結論を得た。

剥離損傷(バックリング)の評価手法の確立

屈曲性試験機を設計・試作し、厚さ0.1mmのPET基板上に製膜した電極用のAlおよびAg合金薄膜を用いて基本的な屈曲試験を行い、座屈剥離の生じる条件を把握した。その

結果、材料力学的な簡易解析によって、座屈剥離数におよぼす皮膜の厚さ、皮膜材質の影響が理論的に説明できる見通しを得た。また、圧縮曲げひずみの増大とともに座屈剥離数が増加しピーク値を示した後、減少し、逆に座屈剥離の間隔は増大する現象を実験により見出した。以上より、計画どおり、実験装置、条件、現象把握が出来たため、剥離損傷（バックリング）の評価手法はほぼ確立できたと考えられる。さらに、静電容量測定によって非破壊的に剥離の程度が定量化できることが確認できた。

剥離損傷に及ぼす有機材料、密着力の影響の検討ならびに防止手法の提案

Ag 電極層の剥離強度は、下層が Alq₃ の場合は 5[N] 以上であるが、CBP では 1[N] と低強度である。また、中間層として、Ag 電極層と下層の間に中間層 (LiF、Ca、Mg、Al) を挿入した場合、下層が CBP の場合は、剥離強度は 3~5[N] に大きく改善されたが、下層が Alq₃ の場合は、中間層を挿入することによって剥離強度は逆に低下することがわかった。また、Ag 電極層の厚さの影響は顕著ではない。

力学モデル解析による圧縮曲げ変形時の剥離メカニズムの解明と力学設計手法の構築

剥離（しわ）発生現象は座屈の式で略説明可能な見通しを得た。なお、実際に観察されるしわの数は計算式から推定される座屈数よりも少なく、これは、付加されるひずみが座屈の臨界ひずみより大きいこと、さらに塑性領域においては金属膜がポリマー基材に接着力で支持されているためと推定される。さらに、伸縮性の大幅な改善期待できる特殊な曲げ構造（三浦折り）の製造プロセスを考案し、構造の原理実証を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) T. Kobayashi, H. Furumoto, S. Nagasawa, H. Kanematsu, I. C. Gruescu and Y. Utsumi, Cracking of Aluminum and Silver Alloy Thin Films on Polymer Thin Films, *Advanced Experimental Mechanics*, Vol.4 (2019), pp.115-120. [査読有り]
https://doi.org/10.11395/aem.4.0_115
(オープンアクセス 国際共著)
- (2) T. Kobayashi, H. Furumoto, A. Yamaguchi, H. Kanematsu, I. C. Gruescu, Observing the Delamination Interface in Multi Layered Thin Films with a MgAg Alloy Top Layer and Organic Semiconductor under Layers on a Flexible Substrate, *Advanced Experimental Mechanics*, Vol.5 (2020), p.151-156.
[査読有り]
https://doi.org/10.11395/aem.5.0_151
(オープンアクセス 国際共著)
- (3) T. Kobayashi, S. Nagasawa, H. Furumoto, I. C. Gruescu, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi, Delamination Behavior in Compression Bending Test of Organic Semiconductor Device, *Advanced Experimental Mechanics*, Vol.8

(2023), accepted.

[査読有り]

(オープンアクセス 国際共著)

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) O.T. Kobayashi, H. Furumoto, A. Yamaguchi, H. Kanematsu and I. C. Gruescu, Damage of Metal Thin Films Deposited on Polymer Thin Films, 14th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM), 1-4 November, 2019, Tsukuba, Japan
- (2) O.R. Ogasawara, T. Kobayashi and S. Nagasawa, Effect of Layer Structure on Buckling Damage of Organic Light Emitting Diode, The Irago Conference 2019, 29, Oct. 2019, Tokyo, Japan
- (3) O.I. Maruyama, T. Kobayashi and S. Nagasawa, Experimental study on peel strength of organic light emitting diode thin films, The Irago Conference 2019, 29th Oct. 2019, Tokyo, Japan
- (4) O.M. Doi, T. Kobayashi and S. Nagasawa, Effects of Material Properties and Adhesive Strength on Compression Damages of Thin Films Constituting Organic Light Emitting Diode, The Irago Conference 2019, 29th, Oct. 2019, Tokyo, Japan
- (5) O.I. Nagami, T. Kobayashi, H. Furumoto, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Kanematsu and I. C. Gruescu, Examining a structure and manufacturing method of flexible organic light emitting diode device sheet that can expand and contract in two dimensions, 第30回日本MRS年次大会 横浜, 12/9-11 2020, (On-line)
- (6) M. Doi, T. Kobayashi, O.T. Horiuchi, H. Furumoto, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Kanematsu and I. C. Gruescu, Detecting the delamination damage for flexible organic light-emitting diodes, 第30回日本MRS年次大会, 横浜, 12/9-11, 2020, (On-line)
- (7) O.T. Kobayashi, S. Nagasawa, H. Furumoto, Ion Gruescu, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi, Delamination Behavior in Compression Bending Test of Organic Semiconductor Device, 16th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM 2021), On-line, 日本実験力学会 他
- (8) T. Kobayashi, I. Maruyama, Y. Utsumi, A. Yamaguchi and I. C. Gruescu, Effect of insert material on peel strength of organic light emitting diode thin films, 35th European Conference on Surface Science (ECOSS 35), Aug., 2022, Warsaw, Poland.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

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

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 KOBAYASHI Toshiro, FURUMOTO Hideaki, YAMAGUCHI Akinobu, KANEMATSU Hideyuki, GRUESCU Ion Cosmin	4. 巻 5
2. 論文標題 Observing the Delamination Interface in Multi Layered Thin Films with a MgAg Alloy Top Layer and Organic Semiconductor under Layers on a Flexible Substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Experimental Mechanics	6. 最初と最後の頁 151-156
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11395/aem.5.0_151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Kobayashi, H. Furumoto, S. Nagasawa, H. Kanematsu, I. S. Gruescu and Y. Utsumi	4. 巻 4
2. 論文標題 Cracking of Aluminum and Silver Alloy Thin Films on Polymer Thin Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Experimental Mechanics	6. 最初と最後の頁 115-120
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11395/aem.4.0_115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Kobayashi, S. Nagasawa, H. Furumoto, I. C. Gruescu, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi	4. 巻 8
2. 論文標題 Delamination Behavior in Compression Bending Test of Organic Semiconductor Device	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Experimental Mechanics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 T. Kobayashi, S. Nagasawa, H. Furumoto, Ion Gruescu, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi,
2. 発表標題 Delamination Behavior in Compression Bending Test of Organic Semiconductor Device
3. 学会等名 16th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM 2021), On-line (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○I. Nagami, T. Kobayashi, H. Furumoto, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Kanematsu and I. C. Gruescu
2. 発表標題 Examining a structure and manufacturing method of flexible organic light emitting diode device sheet that can expand and contract in two dimensions
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Doi, T. Kobayashi, ○T. Horiuchi, H. Furumoto, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Kanematsu and I. C. Gruescu
2. 発表標題 Detecting the delamination damage for flexible organic light-emitting diodes
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○T. Kobayashi, H. Furumoto, A. Yamaguchi, H. Kanematsu and I. C. Gruescu
2. 発表標題 Damage of Metal Thin Films Deposited on Polymer Thin Films
3. 学会等名 14th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○R. Ogasawara, T. Kobayashi and S. Nagasawa
2. 発表標題 Effect of Layer Structure on Buckling Damage of Organic Light Emitting Diode
3. 学会等名 The Irago Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 O.I, Maruyama, T. Kobayashi and S. Nagasawa
2. 発表標題 Experimental study on peel strength of organic light emitting diode thin films
3. 学会等名 The Irago Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 O.M.DoI, T. Kobayashi and S. Nagasawa
2. 発表標題 Effects of Material Properties and Adhesive Strength on Compression Damages of Thin Films Constituting Organic Light Emitting Diode
3. 学会等名 The Irago Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiro KOBAYASHI, Hideaki FURUMOTO, Shigeru NAGASAWA, Hideyuki KANEMATSU, Ion Cosmin GRUESCU and Mizuki ONO
2. 発表標題 Fracture Behavior of Aluminum and Silver alloy Thin Films on Polymer Thin Films
3. 学会等名 13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kobayashi, I. Maruyama, Y. Utsumi, A. Yamaguchi and I. C. Gruescu, Effect of insert material on peel strength of organic light emitting diode thin films
2. 発表標題 Effect of insert material on peel strength of organic light emitting diode thin films
3. 学会等名 European Congress on Surface Science (ECOSS 35) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 共著	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 12
3. 書名 次世代ディスプレイへの応用に向けた 材料、プロセス技術の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------