

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：52101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560094

研究課題名（和文） 等方加圧による高密度ナノ有機半導体薄膜の創製と圧子押し込みによる曲げ強度解析

研究課題名（英文） Creation of Nano Organic Semiconducting Films Densified by Isostatic Pressing and Their Bending Strength Analysis Using Indentation Testing

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、EL発光、太陽電池、トランジスタ機能を有する厚さ数百ナノメートルの有機半導体薄膜を等方加圧処理により高密度化し、その力学的特性の改善を検証した。加圧処理された有機薄膜は、その内部にある気孔が圧壊されて高密度化し、弾性率、硬さ、曲げ強度が、それぞれ最大で2.3倍、2.8倍、および26%向上した事を初めて明らかにした。さらに、薄膜の加熱により加圧性が改善する事、薄膜の力学特性が気孔の比率に強く依存する事を示した。

研究成果の概要（英文）：Organic semiconducting films with some hundreds nanometers thickness are promising materials for EL devices, solar cells, and thin film transistors. In the present study, the films were densified by the isostatic press. And at the maximum, elastic modulus, hardness, and bending strength of the films were improved by factors of 2.3, and 2.8 times, and 26% respectively. We also found that annealing was effective for the pressurizing characteristics of the films. As the result, mechanical properties of the films were strongly dominated by the porosity of the films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：マイクロ材料力学、有機・分子エレクトロニクス

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 学術的背景：低分子ナノ有機半導体薄膜(有機薄膜)の研究は、Tangらが8-hydroxyquinoline aluminum( $Alq_3$ )を発光材料に用いて高効率な有機EL(Electro Luminescence)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。同様に、有機太陽電池や有機トランジスタ

(FET)の高効率化に関する研究も行われるようになってきている。有機半導体実用化の直近の課題は、その電気的特性にある。例えば、有機太陽電池の実用化に必要な変換効率は10%以上とされるが、5%以下が報告されているにすぎない。

一方、無機シリコン半導体に比べて高いフレキシビリティを示す有機材料には、人間の指のような柔軟な構造物上に貼り付けて使うような圧

力センサ、曲面形状のディスプレイやスイッチング素子などへの応用が期待される。その際、有機薄膜には高い曲げ応力が生ずるのであるが、その電気的な効率向上に関する研究が盛んであることに比べると力学的特性や曲げ変形に関する研究は、極めて少ない。Someyaらは、Polyethylenephthalate(PEN)基板上に蒸着した厚さ50 nmのペンタセン有機FET薄膜について、曲げ半径に対する電子移動度の変化を測定した結果、圧縮・引張りの両方において、曲げ応力の上昇に従って顕著な移動度の変化があること、および急激な移動度の低下が起きる臨界曲げ強度(半径4.6 mm)があることを示した。

(2) 本研究の経緯：研究代表者は、有機薄膜の力学的特性について以下の研究を行った。

① ナインデテンション(NI)試験法を用いて、低分子有機薄膜の変形挙動・弾性率・硬さなどの基礎力学特性が既存の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。

② Someyaらの曲げ試験から着想を得て、基板上にコーティングされた薄膜の曲げ変形モデルを用いて、NI試験で測定される硬さ・弾性率から有機薄膜の曲げ強度を予測する理論式を提案した。数種のフロン系有機薄膜に予測式を用いて得られた曲げ強度が、Someyaらの実験において示された臨界曲げ強度に匹敵することから、移動度急降下の原因がペンタセン薄膜の塑性降伏に起因する可能性が高いことを始めて示し、Applied Physics Letters誌に発表した。

③ 理論式から予測されるペンタセン薄膜の臨界曲げ半径4.4 mmがSomeyaらの実験結果と4%以内でよく一致すること、および、曲げひずみ増加に対する移動度の変化が慣習的なFETの特性予測式とは合致せず、その原因が膜の密度に起因する可能性があることを示唆した。

これらの研究の進展によって、代表者は、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に在る空孔を潰して膜を高密度化できれば、その力学的特性を改善できる可能性があることが分かった。また、高密度化の方法として、冷間等方加圧(CIP)処理を用いることにより膜の組織および構造を破壊することなく均一に高密度化できることも併せて着想した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、EL発光、太陽電池、トランジスタ機能を有する有機半導体薄膜をCIP処理により高密度化し、その力学的特性(弾性率・硬さ・曲げ強度)の改善を検証することにある。

厚さサブマイクロメートルの有機薄膜のコーティングに

は真空蒸着法やスピンコート法が用いられるために、アズコート状態では、膜内部にナノスケールの空孔を含む可能性があることが代表者のこれまでの研究から分かった。この空孔は、膜の曲げ強度を著しく低下させる原因となるが、本研究では、CIP処理を用いて膜組織・構造の塑性破壊を防止しながら空孔のみを潰して高密度化することによって、その力学的特性の改善を試みる。基板上にコーティングされた有機薄膜の曲げ試験から直接その強度を測定することは、測定装置が高価となり本研究範囲では困難である。このため、本研究では、膜の曲げ強度を、NI試験結果を解析することによって得られるヤング率・硬さをパラメータとして代表者が提案する式を用いて簡便に予測する。

(1) 研究期間内の目標：本研究期間内の目標を以下に示す。

① 数種類の真空蒸着有機薄膜について、アズコート状態とCIP処理した2種類の試料を作製して、それらの力学的特性(弾性率・硬さ)をNI試験で測定解析する。また、得られた力学的特性と予測式からそれらの曲げ強度を算出し、曲げ強度に及ぼすCIP処理の効果を調べる。

② 薄膜の内部にあるナノスケールの空孔を直接観察することは困難であるので、NI試験を用いて膜厚変化を調べるとともに、走査型プローブ顕微鏡(SPM)によってCIP処理前後の膜表面を観察して空孔の圧壊状況を間接的に調べる。

③ 得られた研究成果は、学会(例えば、日本機械学会)で発表するとともに論文にまとめて公表する。

(2) 研究の学術的特色・独創性・波及効果：本研究の学術的特色・独創的な点は、以下の三つある。

① 従来なされている有機薄膜の電気特性向上の試みとしては、コーティング方法や材料の選択的研究であり、本研究のようにコーティング後の処理によってその力学的特性・曲げ強度を改善する試みは世界的にも報告されていない。

② 前述のように、有機薄膜の曲げ強度を、代表者が独自に提案している予測式にNI試験で測定される力学的特性(弾性率・硬さ)をパラメータに用いて求めること。

③ 有機薄膜のNI試験において、代表者が独自に開発した変位制御型試験機を用いることにある。すでに市販されているNI試験機はすべて荷重制御型である。荷重制御型NI試験機は、その押込み機構に起因して有機半導体薄膜のような弾性率10 GPa以下の軟質材料(ソフトマテリアル)の力学特性を正確に測定することが困難である。ソフトマテリアルの力学特性を正確に調べることができる変位制御型試験機

を所有する研究者は世界的にも代表者だけであり、この試験機を用いて測定される力学的特性はリジリティが高い。

(3) 本研究で期待される成果：以下のように有機薄膜の研究分野、および、これを用いた産業界に強いインパクトを与えることが期待される。

① CIP 処理によって有機薄膜の力学的特性・曲げ強度を向上させることが検証されれば、従来の同分野におけるコーティング法・材料の選択的な研究以外に、高密度化によってその力学特性・曲げ強度を改善することを試みるような新たな研究分野が拓かれる。また、従来、有機薄膜に関する研究は、化学系・電気系研究者が主体であったが、材料力学系研究者の参入によって研究が刺激される。

② CIP 処理を従来の作製過程に加えることによって、力学的特性の向上に加えて電気的特性が改善されることが期待され、有機薄膜の実用化研究を進展させる可能性がある。

### 3. 研究の方法

研究は、薄膜コーティングの最適化、CIP 処理の最適化、NI 試験と曲げ強度予測、表面モルフォロジー観察に大きく分けられる。

(1) 薄膜コーティングの最適化：特性を調べる有機半導体材料には、実用性を考慮して低分子色素材料、無水フタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc, 有機太陽電池)とペンタセン(有機トランジスタ)を、ガラス基板上に真空蒸着法によって厚さ 1 μm 以下でコーティングした。

(2) CIP 処理の最適化：加圧に先立って、加圧液と薄膜が接触することを防ぐために、蒸着試料をポリ袋中に真空パッキング前処理した。等方加圧には、卓上 CIP 機(三庄インダストリー CPP-35)を用いて、図 1 に示すように加圧液を入れた圧力容器内に試料を浸漬して圧力 200 MPa で CIP 処理した。H<sub>2</sub>Pc については、高密度化特性の圧力依存を調べるために前記圧力に加えて、10, 30, 70 MPa で CIP 処理した。すでに代表者が実施した研究の成果から、最も低い降伏応力(54 MPa)を有する H<sub>2</sub>Pc 薄膜は、高い高密度化効果が期待される。一方、最も高い降伏応力(215 MPa)を有するペンタセン薄膜は、常温では高密度化されない可能性があることから、常温加圧に加えて、恒温槽に

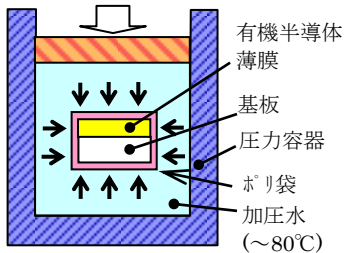


図 1 : CIP 処理イメージ。

において 80℃に加熱保持後の加圧を行った。

(3) NI 試験と曲げ強度予測: NI 試験は、図 2 に示す変位制御型試験機(研究代表

者が作製)を用いて、膜厚測定および力学的特性測定を行った。膜厚測定は、圧子が基板と十分に接触するように荷重~3000 mgf で行った。一方、力学的特性測定は、押し込み深さが薄膜厚さの 5~50 %程度となるように、これまでの経験から荷重 5~100 mgf で押し込んで測定への基板の影響をさけた。この試験機の特徴は、圧子と試料表面との接触を荷重検出器(分解能 0.01 mgf)で検知できるので、従来の荷重制御型試験機に比べて正確な表面検知が可能となることである。NI 試験によ

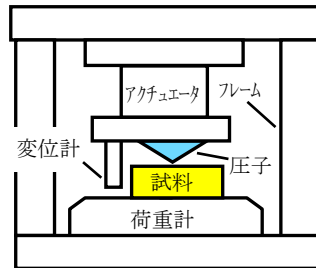


図 2: 変位制御型 NI 試験。

って測定された荷重-変位(P-h)曲線を解析して求めた力学特性(弾性率・硬さ)を予測式に代入して、有機半導体薄膜の曲げ強度(臨界曲げ半径)を

求めた。

(4) 表面モルフォロジー観察：厚さがサブマイクロメートルである有機薄膜の内部に存在する空孔を直接観察することは不可能である。このため、加圧高密度化によって空孔がどの程度圧壊されているのかを間接的に確認するために表面 SPM 観察(SII ナノテクノロジー-Nanocute)を行った。

### 4. 研究成果

(1) H<sub>2</sub>Pc 薄膜における加圧効果・圧力依存性：圧力 200 MPa の CIP 処理前後に測定された H<sub>2</sub>Pc 薄膜の表面 SPM 像を図 3 に示す。アズコート薄膜(a)には面方向大きさ 50~100 nm の高い凹凸(最大差 66 nm)が観察される一方、CIP 処理された膜(b)は 50 %に平坦化されている(最大凹凸差 33 nm)。加圧前後の膜厚は、アズコート薄膜が 1,050 nm、CIP 膜が 630 nm であり

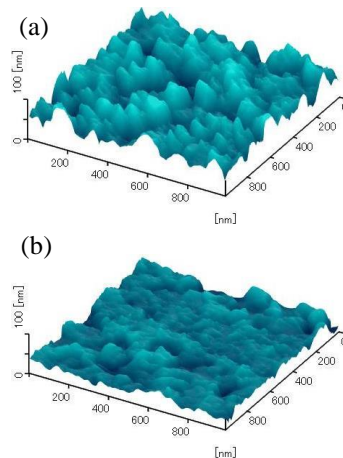


図 3 : H<sub>2</sub>Pc 薄膜表面 SPM 像。(a)アズコート、(b)CIP (200 MPa)。

約 40 %減少した。これらの結果から、①アズコート膜内部は少なくとも 40 %の気孔率であったこと、②気孔は CIP 処理によって押し潰され、H<sub>2</sub>Pc 薄膜が十分高密度化することが分かった。

図 4 は、加圧前後に測定された押し込み

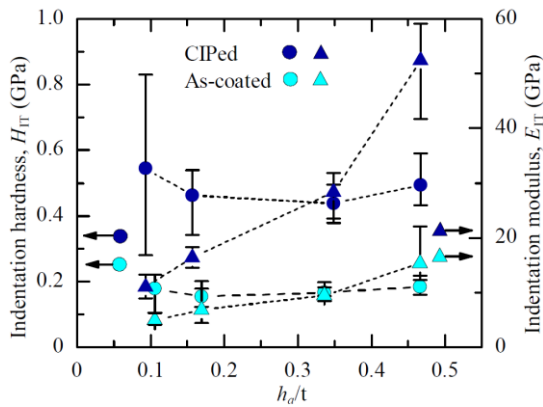


図 4 : H<sub>2</sub>Pc 薄膜の押し込み硬さ変化. (アズコート膜, 200 MPa の CIP 膜).

弾性率と押し込み硬さである。比較のため、横軸は、膜厚で無次元化した押し込み深さを示した。アズコートおよび CIP 加圧両薄膜における弾性率は、押し込み深さの増加と共に増加しており、高剛性なガラス基板の影響がある。このため、アズコートおよび CIP 薄膜の弾性率は、基板の影響のない押し込み深さ 10 % 程度以下のデータから、それぞれ 4.88 GPa、11.1 GPa と求められる。一方、硬さは、両薄膜において押し込み深さに関わらず一定であり、各荷重間の平均値からアズコートおよび CIP 薄膜について、それぞれ 0.161 GPa、0.456 GPa と求めた。CIP 処理された H<sub>2</sub>Pc 薄膜の弾性率および硬さは、アズコート膜のそれらと比べて、それぞれ 2.3、2.8 倍に向上している。これは、H<sub>2</sub>Pc 薄膜が高密度化したことによって圧子押し込み時の接触抵抗が向上したことに起因する。塑性破壊を引き起こす臨界曲げ半径は、高分子基板厚さを 125 μm として、それぞれの膜の弾性率と硬さから算出された。アズコート膜の 5.67 mm が CIP 処理によって 4.51 mm となり 26 % 曲げ強度が向上した。本研究成果は、CIP 加圧により有機薄膜が 40 % 以上高密度化され、弾性率、硬さおよび曲げ強度などの力学的特性が飛躍的に向上することを初めて明らかにした。

図 5 は、アズコートおよび 200 MPa の CIP 膜に加えて、圧力 10、30、70 MPa で CIP 処理した膜について測定した膜厚変化を示す。各薄膜

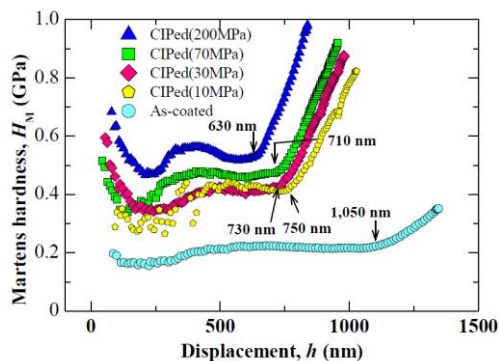


図 5 : H<sub>2</sub>Pc 薄膜の加圧力による膜厚変化.

において、圧子を薄膜に押し込んでいく時に連続して算出されるマルテン硬さが急激に上昇する点が圧子/ガラス基板接触点であると同時に各薄膜の膜厚とした。膜厚は、加圧力の上昇とともに顕著に減少し CIP 処理の高密度化への影響が圧力に依存することを示す。その一方、予測された降伏応力 54 MPa 以下の加圧力 10、30 MPa においても、それぞれ 31、29 % の膜厚減少が起きている。これは、気孔の圧壊が塑性降伏よりも脆性的な変形により引き起こされることに起因すると考えられる。

(2) ペンタセン薄膜における加圧効果：常温において、圧力 200 MPa の CIP 処理をしたペンタセン薄膜の膜厚は、アズコート膜と同じ 870 nm だった。さらに、CIP 膜の押し込み弾性率と押し込み硬さは、アズコート膜の弾性率 15.2 GPa および硬さ 0.643 GPa とほぼ同じだった。これらの結果から、高い降伏応力 215 MPa を有するペンタセン薄膜においては、常温・圧力 200 MPa の CIP 処理では気孔の圧壊および膜の高密度化が起こらなかったことが分かる。

80 °C に加熱保持後に CIP 処理したペンタセン薄膜の膜厚は、770 nm と測定されアズコート膜より 11 % 高密度化された。加熱温度 80 °C は、ペンタセン薄膜の融点 300 °C の 62 % であり、加熱によって同膜が軟化し降伏応力が下がったために、200 MPa の CIP 処理においても気孔の圧壊が起きたことが分かる。一方、加熱・CIP 膜の弾性率と硬さは、アズコート膜とほとんど変化がなかった。高密度化の発現にもかかわらず力学的特性に変化がなかった原因は、H<sub>2</sub>Pc 薄膜と比べてペンタセン薄膜はアズコート状態において気孔が少なく密度が十分高かったために CIP 処理による高密度化の効果が力学的特性に現れなかったものと考えられる。これは、ペンタセン薄膜の弾性率と硬さが、すでにアズコート状態において他の有機薄膜のそれらと比べると十分高い(例えば、弾性率および硬さが、H<sub>2</sub>Pc 薄膜のそれぞれ 3.1 倍および 4.0 倍)ことからよく理解できる。

(3) H<sub>2</sub>Pc/ペンタセン薄膜間の CIP 処理効果比較：本研究において、H<sub>2</sub>Pc 薄膜とペンタセン薄膜の気孔率は、それぞれ 40 % および 11 % であることが分かった。図 6 は、H<sub>2</sub>Pc(a) およびペンタセン(b) 表面の SPM 像である。H<sub>2</sub>Pc 薄膜では、大きさ 50 ~ 100 nm の歪んだ球形状の結晶粒、および結晶粒と同じ大きさの開気孔(破線)が観察される。その一方、ペンタセン薄膜の結晶粒は、基板に垂直な方向の長さ数百 nm の長軸と半径約 100 nm の円形断面を持つ異方性楕円体形状であり、結晶粒間に 50 nm 未満の開気孔(破線)が観察される。

H<sub>2</sub>Pc 薄膜の結晶粒を球体近似して、面心立方および最密六方の最密充填構造、あるいは体心立方構造とした場合の気孔率は、それぞ

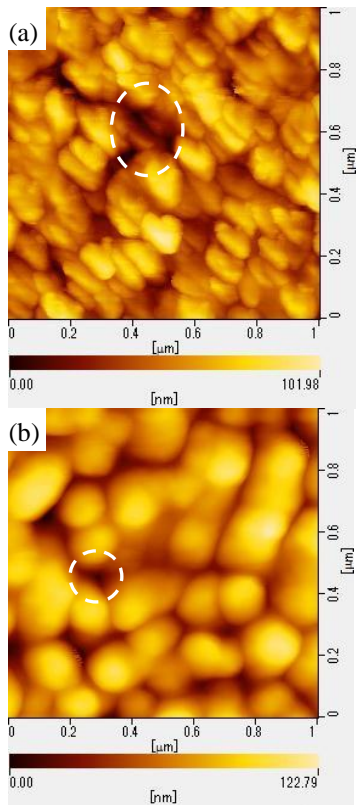


図 6 : アスコートの H<sub>2</sub>Pc(a)、ペンタセン(b)薄膜表面 SPM 像。

結果 11 % とよく一致する。これらの結果から、有機薄膜のアスコート状態の力学的特性は、その内部に包含する気孔の比率に強く依存することが分かる。有機薄膜の電気的特性については、これまで多くの研究がなされ専ら分子間結合によってその結果が説明されてきた。本研究では、有機薄膜の電気的特性が結晶粒間にある気孔の状態に強く依存する可能性を示唆しており、世界的にも新規な知見である。今後、有機薄膜結晶粒間の気孔を制御することが電気的特性変化に与える影響について調べることが強く望まれる。

#### (4) まとめ

等方加圧(CIP)処理した有機半導体薄膜の力学的特性変化を調べた結果、以下のことが分かった。

① 圧力 200 MPa で常温 CIP 処理した H<sub>2</sub>Pc 薄膜の最大表面凹凸差と厚さは、アスコート状態(66 nm, 1,150 nm)と比べて、それぞれ 50 %、40 % 減少した。CIP 膜の弾性率、硬さ、および曲げ強度は、アスコート状態(4.88 GPa, 0.161 GPa, 5.67 mm)と比べて、それぞれ 2.3 倍、2.8 倍、および 26 % 向上した。アスコート状態の有機薄膜を CIP 処理することによって、膜中にある気孔が圧壊されて高密度化および力学的特性が向上することを初めて明らかにした。

② H<sub>2</sub>Pc 薄膜について、常温 CIP 処理圧力を範囲 0~200 MPa で行った場合、膜厚は、圧力

れ 26.0 %、32.0 % と本研究結果 40 % より十分に小さい。同様に、アモルファス構造および単純立方構造の気孔率は、それぞれ 36.4 %、47.6 % であり、H<sub>2</sub>Pc 結晶粒の構造が、これらの中間であることがわかる。また、ペンタセン薄膜の結晶粒を長軸が基板に垂直な円柱で近似した場合の気孔率は 9.3 % と算出され実験

の上昇に従って顕著に減少した。その一方、降伏応力 54 MPa 以下の 30 MPa、10 MPa においても、それぞれ 31 %、29 % 膜厚減少したことから気孔の圧壊は塑性降伏よりも脆性的な変形に起因すると結論付けられた。

③ 圧力 200 MPa で常温 CIP 処理したペンタセン薄膜の膜厚、弾性率、硬さは、アスコート膜のそれら(870 nm, 15.2 GPa, 0.643 GPa)とほぼ同じで高密度化されなかった。ペンタセン膜融点の 62 % である 80 °C で加熱後に CIP 処理したペンタセン薄膜の膜厚 770 nm は、アスコート膜に比べて 11 % 減少し、高密度化された。その一方、同膜の弾性率、硬さは、アスコート膜のそれらとほとんど変わらなかった。高密度化の発現にもかかわらず力学的特性に変化がなかった原因は、ペンタセン薄膜がアスコート状態において気孔が少なく密度が十分高かったことに起因すると結論付けられた。

④ SPM 表面観察結果に基づいて、気孔率 40 % の H<sub>2</sub>Pc 薄膜は、結晶粒を球形状と仮定して気孔率を算出したアモルファス構造 36.4 % および単純立方構造 47.6 % の中間構造であることが分かった。一方、気孔率 11 % のペンタセン薄膜は、その結晶粒を円柱形状と仮定して算出した気孔率 9.3 % とよく一致した。有機薄膜の力学的特性が、これら結晶粒の配列構造に強く支配されることを初めて明らかにした。

#### 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 2 件)

① M. Kanari, T. Wakamatsu, R. G. G. Fatt, and I. Ihara, "Improved Density and Mechanical Properties of a Porous Metal-free Phthalocyanine Thin Film Isotropically Pressed with Pressure Exceeding the Yield Strength", Appl. Phys. Express, Reviewed, 4, 111603(2011)  
DOI:10.1143/APEX.4.111603

② M. Kanari, M. Kunimoto, T. Wakamatsu, and I. Ihara, "Critical Bending Radius and Electrical Behaviors of Organic Field Effect Transistors under Elastoplastic Bending Strain", Thin Solid Films, Reviewed, 518, pp.2764-2768(2010).  
DOI:10.1016/j.tsf.2009.08.047

[学会発表] (計 4 件)

① M. Kanari, T. Wakamatsu, and I. Ihara, "Nanoindentation Behaviors of Low Molecular Weight Organic Semiconducting Films: Fundamentals and Practical Applications for the Materials Design", Proceedings of the 3rd Asian Symposium on Materials and Processing, Chennai, Reviewed, IIT Madras, India, August 30-31, (2012).

②金成 守康, 若松 孝, アンディ G. G. ファット, 井原 郁夫, "冷間等方加圧による多孔質 H<sub>2</sub>Pc 薄膜の密度・力学特性改善", 第 59 回応用物理学関係連合講演会予稿集 15p-GP8-3(2012).

③M. Kanari, "Depth Controlled Nanoindentation Tester Precisely Detecting Initial Indentation Depth with a Load Sensor at 0.1 μN Resolution", Proceedings of the JSME/ASME 2011 International Conference on Materials and Processing, Reviewed, June 13-17, Oregon State Univ., Corvallis, Oregon, USA, ICMP2011-51027(2011).

④金成 守康, 国本 允, 若松 孝, 井原 郁夫, "低分子有機半導体薄膜のモルフォロジー・力学特性への加熱処理の影響", 第 20 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会 p.46(2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 有機半導体を含む積層体およびその製造方法

発明者: 金成 守康、若松 孝

権利者: 独立行政法人 国立高等専門学校機構

種類: 特許

番号: 特願 2011-151937

出願年月日: 平成 23 年 7 月 8 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.ibaraki-ct.ac.jp/ss/>

## 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