

# フレキシブル有機半導体薄膜の割れおよび剥離現象

○†小林敏郎<sup>1</sup>, 古元秀昭<sup>2</sup>, 永澤茂<sup>3</sup>, 内海裕一<sup>4</sup>, 兼松秀行<sup>5</sup>, 枡田剛<sup>6</sup>

<sup>1</sup>津山工業高等専門学校, <sup>2</sup>広島国際学院大学, <sup>3</sup>長岡技術科学大学, <sup>4</sup>兵庫県立大学,

<sup>5</sup>鈴鹿工業高等専門学校, <sup>4</sup>Q-Light

E-mail: † t-koba@tsuyama-ct.ac.jp

**アブストラクト** フレキシブルポリエチレンナフタレート (PEN) 基板上に作製した有機薄膜上のアルミニウムおよび銀合金薄膜の臨界割れひずみを, 電気抵抗を測定しながら引張りひずみを加えることによって調べた。その結果, 割れは 4%程度のひずみで発生し, その後電気抵抗が上昇した。これは, 割れが網目状に進展していることを示唆している。さらに, 割れに加え剥離も発生しており, それらの形態は下層の有機薄膜層に依存することがわかった。

## <緒言>

フレキシブル有機 EL 素子は, 多くの高分子材料と同様に, 延性, 柔軟性, 軽量性などの特徴が活きる曲面, ユビキタス, 医療などの分野での製品化, 開発研究が進んでいる。しかし, 折り曲げなどにより構成層が損傷を受ける可能性があるため, 透明導電膜や発光素子に関しては種々の事例が報告されている[1-3]。また, 著者らのグループでは, 有機薄膜の単層について, 基本的な割れ発生特性データの取得を行っている[4-7]。

本報告では, PEN 基板/有機薄膜/金属電極の 2 層構造における割れならびに剥離現象について調べた結果を報告する。

## <実験>

図 1 に示すように, 実験に用いた 2 層薄膜は, アルミニウム (Al) またはマグネシウム・銀合金 (MgAg) と低分子系有機材料の Alq<sub>3</sub> または CBP の組合せである。クライオポンプを備えた OLED 用のマルチチャンバ真空蒸着システムを用いて, 厚さ 0.2mm の PEN 基板上に, 厚さ 40nm の Alq<sub>3</sub> または CBP を製膜し, その上に Al または MgAg を製膜した。真空槽内圧力は  $2 \times 10^{-4}$  Pa 未満であった。クリスタル式の膜厚モニタにより製膜速度を 0.1~0.2nm/s で制御しながら窒化アルミニウムろつばから有機材料および金属を蒸発させた。MgAg 層は, 共蒸着法を用いて, Ag に対する Mg の入射頻度を 1/10 に制御することにより蒸着した。

図 2 に引張り試験片形状, 図 3 に引張り試験システムの構成を示す。直流安定化電源がプラス端子から電流計, 外部抵抗器, 引張り試験機, およびマイナス端子に接続されている。引張り試験装置に取り付けられたマイクロメーターによって歪みを加えながら, 電気抵抗値を測定した。ゲージ長は 20 mm で, マイクロメーターと機械システムの誤差を  $\pm 5 \mu\text{m}$  と仮定すると, ひずみ 1%つまり相対誤差 2.5%で 0.025%の誤差が予想される[6]。

フィールドエミッション型の電子顕微鏡 (JOEL 製 FE-SEM, JSM-6700F) を用いて割れの形態を観察した。

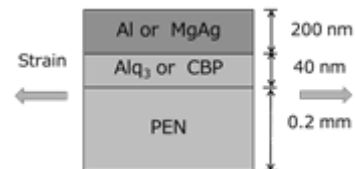


図 1. 試験片の層構成

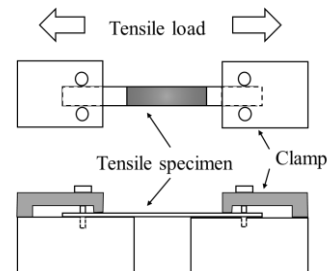


図 2. 引張り試験片形状および取付状況

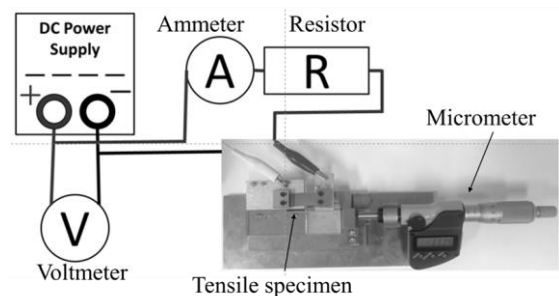


図 3. 引張り試験システムの構成

## <結果・考察>

### 1. PEN 基材/有機膜/Al 膜

Al 表面層の場合は, Alq<sub>3</sub> 下層 (PEN / Alq<sub>3</sub> / Al) と CBP 下層 (PEN / CBP / Al) の試験片の電気抵抗は, それぞれ付加ひずみ 3.25-4.25%, 3.25-4.85%で増加し始め, その後, 付加ひずみ 10%でそれぞれ 7.5-70 kΩ, 1-4kΩ のレベルに達した[8]。割れの方法は引張り方法に対して垂直である (図 4(a))。しかし, 導電性を示すことより, 割れは完全には貫通しておらず, 付加

ひずみの増加に伴う電気抵抗の増加は、割れの増加による網目構造の発達によって経路長の増加と経路断面積の低下に起因すると考えられる。

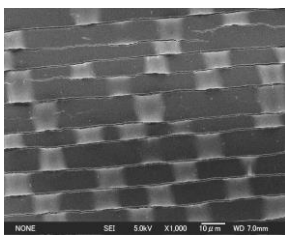
## 2. PEN 基材/有機膜/MgAg 膜

MgAg 表面層の場合は、Al 表面層の場合のような急激な電気抵抗の増加は見られず、特に CBP 下層 (PEN /CBP/MgAg) の試験片では、ひずみを付加しても電気抵抗の増加は認められなかった。Alq<sub>3</sub> 下層 (PEN /Alq<sub>3</sub>/MgAg) の試験片では、8~10%の付加ひずみから電気抵抗の増加が観察されたが、20%のひずみでも電気抵抗はわずか40Ω、すなわち Al 表面層の場合の約 0.003%であり、良好な延性を有することが確認できた[8]。

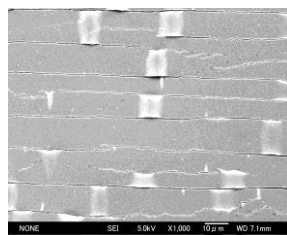
## 3. 下層の影響

下層の影響に関して、PEN 基板上の Alq<sub>3</sub> および CBP 単層の臨界割れひずみはそれぞれ 5.0%、7.3%であり[7]、これは CBP が Alq<sub>3</sub> よりも少し高い延性を有することを示す。前述のとおり、PEN / Alq<sub>3</sub> / Al および PEN / CBP / Al 構造の臨界割れひずみは 3.25~4.25% および 3.25~4.85% であり、Al 表面層は、有機物の Alq<sub>3</sub> および CBP 下層よりも臨界割れひずみが小さく、割れ発生に対して支配的であることを示唆している。また、図 4(a), (b) に示すように、剥離に関しては、PEN / CBP / Al の方が剥離箇所が少なく、密着性は Alq<sub>3</sub> よりも CBP が優れると推定される[8]。

一方、PEN / Alq<sub>3</sub> / MgAg 試験片は直線的な亀裂もあるが、図 4 (a) の Al 表面層の場合に比べて亀裂の数が少なくネットワークの度合いが大きい。これは、下地層 Alq<sub>3</sub> が割れた後に MgAg 表面層に割れが生じたことを示唆している[8]。PEN / CBP / MgAg 試験片は、下層が Alq<sub>3</sub> の場合よりも、さらに直線的な割れが少なく、下層 CBP の影響が現われていると考えられる。



(a) PEN/Alq<sub>3</sub>/Al



(b) PEN/CBP/Al

図 4 Al 表面層の割れの観察結果

## 4. 引張方向に垂直方向の剥離メカニズム

本実験の試験片は薄いので、引張試験時には平面応力状態にあると推定できる。平面応力状態におけるひずみ成分は以下の式で表される。

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu\sigma_y)$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}(\sigma_y - \nu\sigma_x)$$

したがって、x 方向に引っ張ると、y 方向にも次式の歪みが発生する。この圧縮応力と密着力の兼ね合いから座屈が起こり剥離に至ると考えられる。

$$\varepsilon_y = -\frac{\nu\sigma_x}{E}$$

## 謝辞

本報告の一部は、科研費 15K0577 および 18K03901 の助成を受けた。また、平成 29 年度特別電源地域科学技術振興事業による支援ならびに兵庫県立大学岡田准教授による SEM 観察への協力にも感謝を評する。

## 文 献

- [1] T. Yokota, P. Zalar, M. Kaltenbrunner, H. Jinno, N. Matsuhisa, H. Kitanosako, Y. Tachibana, W. Yukita, M. Koizumi, and T. Someya, Ultra flexible organic photonic skin, *Science Advances* 15 Apr., 2, E1501870, (2016), DOI: 10.1126/SCIADV.1501870.
- [2] C. Hyunsu, Y. Changhun, P. Jae-Woo, and Y. Seunghyup, Highly flexible organic light emitting diodes base on ZnS/Ag/WO<sub>3</sub> multilayer transparent electrodes, *Organic Electronics*, 10, pp 1163-1169, (2009).
- [3] C. J. Chiang, C. Winscom, S. Bull, and A. Monkmana, Mechanical modeling of flexible OLED devices, *Organic Electronics*, 10, 1268-1274, (2009).
- [4] T. Kobayashi, T. Yokoyama, Y. Utsumi, H. Kanematsu, and T. Masuda, Study on Evaluation Methods for Mechanical Properties of Organic Semiconductor Materials, *Journal of Physics: Conference Series*, 433, 012009, (2013).
- [5] T. Kobayashi, T. Yokoyama, Y. Utsumi, H. Kanematsu, and T. Masuda, Measuring the Ductility of Organic Semiconductor Materials, *19th International Vacuum Congress*, Paris, France, September 9-13, (2013).
- [6] T. Kobayashi, T. Yokoyama, Y. Utsumi, H. Kanematsu, T. Masuda and M. Yamamoto, Improvement in the Ductility of Organic Semiconductor Materials Used in a Flexible Organic Light Emitting Diode, *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, Vol.14, pp.s194-s199, (2014).
- [7] 岡本文司, 小林敏郎, 内海裕一, 兼松秀行, 枡田剛, 有機 EL 半導体用薄膜の割れ発生限界の評価事例, 有機 EL 討論会第 22 回例会予稿集, 35-36, (2016).
- [8] T. Kobayashi, H. Furumoto, Y. Utsumi and H. Kanematsu, Fracture behavior of aluminum and silver alloy thin films on polymer thin films, *13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics*, Kaohsiung, Taiwan, Otc.30-Nov.2, (2018).