

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05640

研究課題名（和文）有機フレキシブルデバイスに向けたダメージレスかつ緻密な印刷バリア封止構造の開発

研究課題名（英文）Development of Damageless and Dense Coated Barrier Structures for Organic Flexible Devices

研究代表者

硯里 善幸（Suzuri, Yoshiyuki）

山形大学・有機エレクトロニクスイノベーションセンター・教授

研究者番号：80570134

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）：ウェットプロセスによるウルトラハイバリアの達成には、ナノ空隙の抑制した緻密な無機膜の形成が重要である。本研究ではSi-Nを主骨格に有するポリシラザン（PHPS）をウェットコートにて成膜後、窒素下・室温にて真空紫外光（VUV光 $\lambda=172\text{nm}$ ）を照射することで、緻密なSiNx膜を得ることに成功した。光緻密化PHPS膜をバリア層に用いることで、水蒸気透過度（WVTR） $=5\times 10^{-5}\text{g/cm}^2/\text{day}$ を達成した（世界最高性能）。加えて陽電子消滅法から水分子サイズ以上のナノ空隙はVUV光照射により減少することを確認した。光緻密化過程はSi-N結合の切断と再結合による原子再配置が重要であると考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウェットプロセスと光緻密化により、真空成膜に並ぶ水蒸気バリア性能が得られた。これは世界最高性能である。このバリア技術はデバイスだけでなく、包装など広く活用可能な技術であると考えている。またサブ-ナノサイズの空孔の制御は、学術的にも意義が高い。

研究成果の概要（英文）：To achieve ultra-high barriers by wet processes, The formation of dense inorganic films with suppressed nano vacancies is important. In this study, a dense SiNx film was successfully obtained by wet-coating polysilazane (PHPS) with Si-N as the main backbone and irradiating it with vacuum ultraviolet light (VUV light: $\lambda=172\text{nm}$) under nitrogen at room temperature. By using this photo-densified PHPS film as a barrier layer, a water vapor transmission rate (WVTR) $=5\times 10^{-5}\text{g/cm}^2/\text{day}$ was achieved (the world's highest performance). Positron annihilation lifetime spectroscopy has also confirmed that nano vacancies larger than water molecule size are reduced by VUV light irradiation. This photo-densification process is believed to be important for the atomic rearrangement by Si-N bond cleavage and recombination.

研究分野：有機エレクトロニクスデバイス

キーワード：光緻密化、ウェットプロセス、印刷、バリア、フレキシブル、有機エレクトロニクス、真空紫外光、ポリシラザン

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

有機デバイス (ex. OLED) は、水蒸気に対して敏感に劣化するため、フレキシブル化に対応した水蒸気バリア構造が必要である。現在、真空成膜による無機 / 有機薄膜ハイブリッド積層構造により達成されている。より簡便なウェットプロセス (印刷・コーティング) による積層構造が適応されないのは、ウェットプロセスにて得られた無機膜は、溶媒分子が蒸発する過程や脱離基の存在などもあり、密度の低い疎な膜で十分なバリア性能が得られないためである。

真空プロセスを用いず、ウェットプロセス (印刷) にて、低温 (<150 °C) ・不活性雰囲気下 (ex. 窒素) にて、ガラス同等の低い水分透過率を達成するには、無機膜の材料・緻密化プロセス、バルク・界面の制御、異物への被覆特性などがあるが、特にウェットプロセスでは、ナノレベルの孔ができやすいため、膜の緻密化プロセスが重要である。無機膜をウェットコートで得る研究は、特にゾルゲル法による無機酸化膜で古くから研究がされており、そのほとんどは大気中 (水蒸気存在下) で行われてきた。ゾルゲル法では脱離基の大きさやその反応速度から疎な多孔質膜が得られるためバリア膜としては不適である。

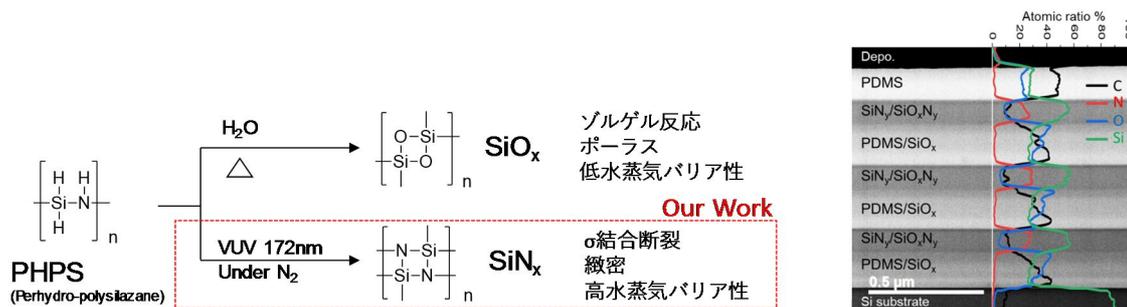
2. 研究の目的

有機デバイスの利点の一つにフレキシビリティがある。しかしながら有機デバイス、特に有機 EL (OLED : Organic Light-Emitting Diode) は大気中の水蒸気により「敏感に」劣化する。OLED は、活性な界面を含んでいるため、水蒸気により界面が酸化されることで、非発光領域 (ダークスポット、シュリンケージ) が進行する。従って、有機デバイスのフレキシビリティを活かすには、柔軟に曲げることが可能な「封止」が必要である。現在、有機 / 無機層の積層構造による水蒸気バリア構造により封止を達成しているが、無機層は CVD、スパッタ、ALD 法などの真空成膜プロセスが用いられている。しかしながら、真空成膜法の成膜速度は遅く、生産性が悪い。またデバイス上にある異物に対して十分に被覆できず孔が空きやすい、有機層はウェットプロセスであるため、積層構造を作製する際に真空⇔大気圧を繰り返すなどの煩雑なプロセスとなっている。

本研究の目的は、有機 / 無機積層構造を、全てウェットプロセスで、有機デバイスに影響のない雰囲気 (不活性化・低温) にて、ガラス並の封止性能 (水分透過率 < 10⁻⁵g/m²/day) を得ることである。

3. 研究の方法

本研究の特徴は、ウェットプロセスにて成膜した無機膜を低温・不活性ガス雰囲気 (N₂) 下に、真空紫外光 (VUV 光 : <200nm 光) を照射することで、ガラスに匹敵する水蒸気バリア性能を達成する非常に緻密な膜を形成することである。本研究で用いている VUV 光 (λ = 172nm) は結合の吸収帯であり、結合を直接的に切断・再結合することで緻密化が進行する独自の研究である。図 1 に Si-N を主骨格に有するシラザンポリマー-PHPS (Perhydro-polysilazane) を、大気中で加熱した場合と、VUV 光による光焼成した場合の反応の違いを示す。水蒸気存在下の加熱では、通常のゾルゲル反応が進行し SiO_x 膜が得られるが、窒素下・VUV 光照射条件では結合を直接的に断裂させることで、SiN_x 膜が得られる。SiN_x 膜は水蒸気バリア膜として非常に良い特性を示すことは、真空成膜 (スパッタ、CVD) から分かっており、本研究においても高いバリア性能が期待される。



PHPSのVUVによる反応とそれを用いて作製したウェットプロセスによるバリア構造の断面TEM画像

図 1. PHPS の VUV 光による光緻密化反応と、本光反応を利用したバリア構造の断面 TEM 画像

4. 研究成果

・PHPS の VUV 光による光緻密化反応 [1]

PHPS ジブチルエーテル溶液を窒素下にてスピコートし、同様に窒素下で VUV 光緻密化を行った。エリブソメトリー測定から、得られた PHPS 膜の膜厚と平均屈折率を求めた (図 2(a))。領域 (i)-(ii) の全照射時間にわたって膜厚は減少し、屈折率は増加している。これは VUV 照射による緻密化の進行を示している。図 2(b) に、FTIR 測定より得られた Si-N に帰属されるピークの

面積と、Si-H と N-H に帰属されるピークの VUV 照射前後での強度比（残存水素率）を示す。領

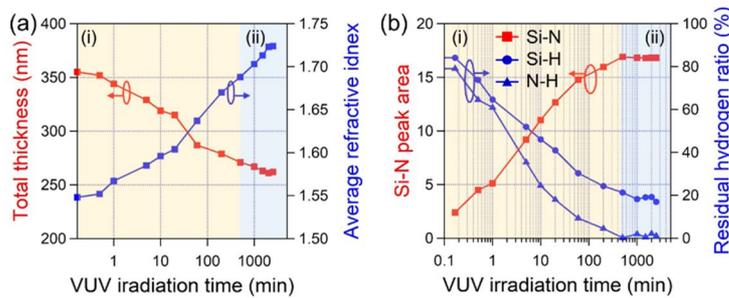


図 2. (a) VUV 光照射による PHPS の総膜厚と平均屈折率変化
ならびに、(b) FT-IR 測定による Si-N と水素残留量 (Si-H、N-
H) 変化

域(i)においては残存水素率が減少し、Si-N ピーク面積が増加する一方で、領域(ii)ではその変化が止まる。領域(i)では Si-N 結合形成による緻密化が支配的であると考えられるが、新たな Si-N 結合形成が止まる領域(ii)でも緻密化が進行する(図 2 (a))。これらのことから、VUV 光照射中に Si-H や N-H の開裂だけでなく Si-N 結合も開裂・再結合を繰り返し、原子再配置に伴う高密度化が生じていると推測している。

・ PHPS の光緻密化反応によるバリア膜性能評価 [2]

図 3 に PHPS の膜厚と VUV 照射量に対する水蒸気透過度 (WVTR) を示す。バリア構造はポリイミドフィルム PI/ポリシロキサン (PDMS : 応力緩和層) /光緻密化 PHPS 層である。ここで PI フィルム/PDMS 構造のみの WVTR は $1.0 \text{ g/m}^2/\text{day}$ であり、バリア性能には寄与しない。PHPS 膜厚ならびに VUV 照射量のどちらにおいても最適点がみられ、膜厚 200 nm、VUV 照射量 12 J/cm^2 の時、 $\text{WVTR}=1.8 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ となり、最も高いバリア性能が得られた。この理由を調べるために、PHPS 膜の屈折率と膜厚を測定した(図 4(a))。VUV 照射量が増加するほど膜厚は減少、屈折率は増加しているが、特に屈折率は膜厚方向に分布が存在し表面ほど高い屈折率となった。この理由としては、PHPS 膜は VUV 光 ($\lambda=172\text{nm}$) の吸光度が大きく、表面でのみ緻密化が進行するためであると考えている。吸光係数から見積もった光侵入長 (90%吸収) は 130nm 程度であり、実際に緻密化が進行する膜厚 160nm 程度と良い一致を見せている。高いバリア性能を得るには水分子サイズ ($\sim 0.38 \text{ nm}$) よりも大きな空隙を減らす必要がある。バリア性能向上には原子再配置による緻密化の寄与が大きいと推測している。図 3(a)に示すように VUV 照射により屈折率は単調増加することから、バリア性能も向上すると予想される。しかし、図 3(b)に示すように WVTR は 12 J/cm^2 で最小値をとり、それ以上の VUV 照射量ではバリア性能が著しく低下した。また PHPS 膜厚依存性 (図 3(c)) では膜厚 250 nm で最小値をとり、500 nm ではバリア性能が低下した。この理由を明らかとするためにバリアフィルム表面を電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。SEM 画像から、バリア性能が顕著に低下した条件のサンプルで、明瞭なクラックが確認された。本 VUV 光反応は脱水素反応であることから体積収縮する系であり、厚い膜厚や過剰な VUV 照射によって内部応力が増加し、クラックが発生したと考えられる。

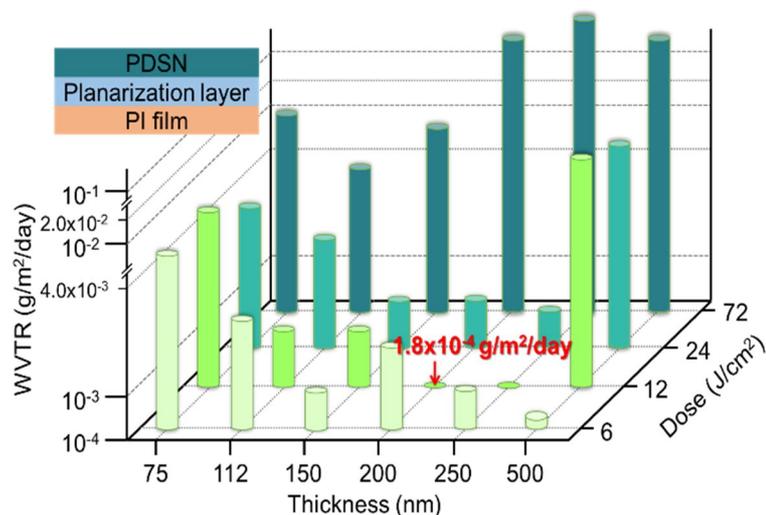


図 3. PHPS 膜厚と VUV dose 量に対する WVTR

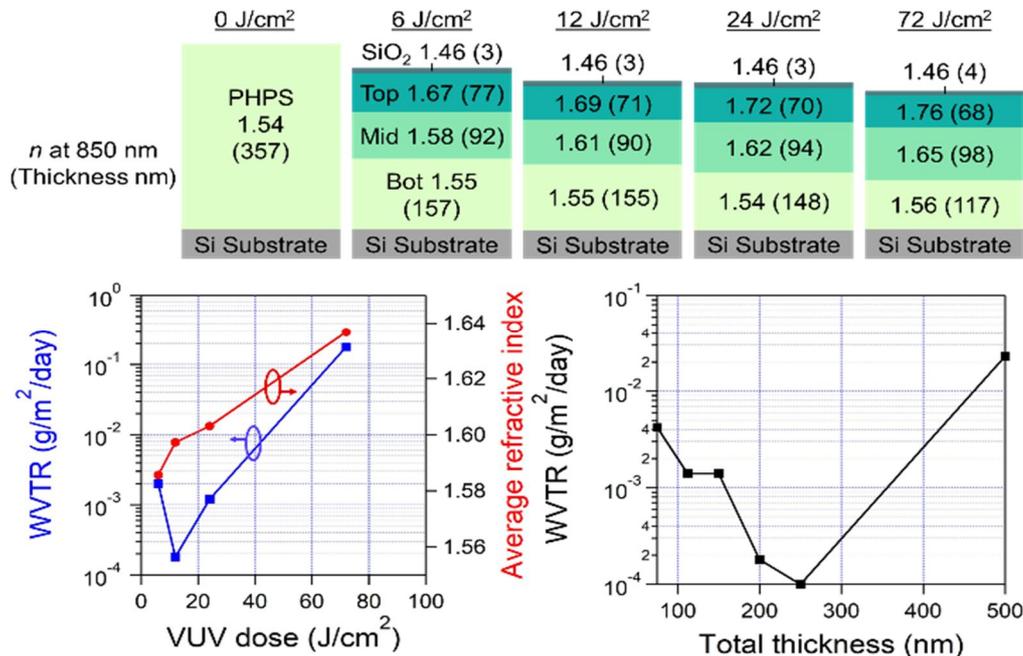


図 4. (a) PHPS 膜の屈折率・膜厚の VUV dose 依存性、(b) WVTR・PHPS 膜の平均屈折率の VUV dose 依存性(膜厚:200 nm)、(c) WVTR の PHPS 膜厚依存性(VUV dose:12 J/cm²)

膜厚:200 nm、VUV 照射量:12 J/cm² の最適条件における、ガスバリア 1 unit (PDMS/PHPS) を更に積層した 3 units のバリアフィルムを作製した(図 5)。1 unit に比べてさらにバリア性能が向上し、1 unit のおよそ 1/3 の 4.8×10^{-5} g/m²/day を達成した。この値は過去に報告された塗布型ガスバリア膜の中で最も低い WVTR(高いバリア性能)である。10⁻⁵ g/m²/day 台のバリア性能は、OLED 素子におけるガラス封止と同等のバリア性能を示している例があり、これは塗布型ガスバリア膜のポテンシャルを示す重要な結果であると考えられる。さらに、3 units の総膜厚は 990nm であり、1 μm 以下と非常に薄く、フレキシビリティも期待できる。

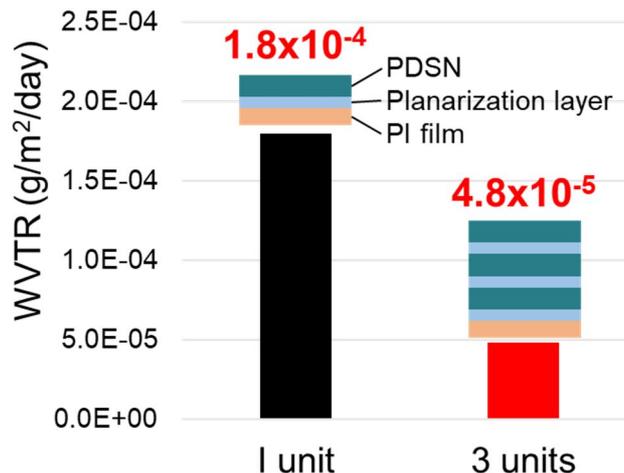


図 5. 1 unit, 3 units の WVTR 比較(PHPS 膜厚:200 nm, VUV dose:12 J/cm²)

・VUV 光による光緻密化反応による空孔評価 [3]

水蒸気バリア性能の向上には、異物やピンホールなどのバリア欠陥の抑制に加え、水分子をも透過しない緻密な膜質が重要である。特に水分子は 0.4nm 程度のサイズであることから、膜内部のサブ-ナノサイズの空隙(ナノ空隙)に大きく依存する。しかしながら、ナノ空隙とガスバリア性能の関係性は、ほとんど研究されていない。そこで本研究では、ナノサイズ空隙の測定を行い、PHPS の光緻密化との関係性を明らかとした。水分子サイズである 1nm 前後のナノ空隙の測定は難しい。本研究では陽電子消滅法(Positron annihilation lifetime spectroscopy : PALS)を用いてナノ空隙評価を行った。PALS 測定はドイツ Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf

(HZDR)にある Mono-energetic Positron Source (MePS) beamline を用いた。PALS 測定では、物質内に打ち込まれた陽電子が電子と対消滅する際の 線の寿命を解析することで、空隙サイズとその分布(relative intensity)が取得される。ここで得られた空隙サイズの分布は相対的な割合である。PALS 測定では、陽電子の打ち込みエネルギーにより、膜の深さ方向の情報が得られる。本研究では、0.6~7keVの打ち込みエネルギーにて行ったが、特に緻密化が進行する最表面の情報である0.6keV(深さ8nm)の結果を示す(図6)。PALS測定では空隙サイズに依存した線の減衰から、その空隙サイズと相対分布をフィッティングにより得る手法であり、今回は4つの空隙サイズにてフィッティングした。それぞれのナノ空隙(Nano-Pore)をNP1~4として表す。VUV照射強度と空隙サイズの依存性(図6(a))、相対分布依存性(図6(b))を示す。ナノ空隙NP1においては、線寿命が最も短い成分であり、空隙サイズ同定には至っていないが、少なくとも0.3nm以下の空間である。図6(a)からVUV照射量によりナノ空隙のサイズはほとんど変化が無いことがわかる。一方で、図6(b)からVUV照射により、各ナノ空隙の分布が大きく変化することが分かった。特にPALS測定におけるサイズ分解能以下であるナノ空隙NP1の分布が増大し、それ以外のNP2~4は減少する。またVUV照射量240 J/cm²付近にて、空隙サイズ・分布ともに変化がなくなること分かった。水蒸気バリア性能は、水分子サイズである0.38nmの空隙を境に水蒸気透過性が変化すると予想される。0.38nm以下のナノ空隙はNP1,2に相当する。現在、高いバリア性能が得られているVUV照射量12 J/cm²では、NP1-2割合は77%であり、水分子サイズ以上のナノ空隙が抑制されていることがわかる。空隙サイズ・分布の変化がなくなる240 J/cm²では、NP1-2割合は93%にもなる。このことから、今後さらなるバリア性能向上につながることを示唆される。これらの知見は水蒸気バリア性能だけでなく、ナノ空間・空隙のサイズや分布を光により制御できることも示している。

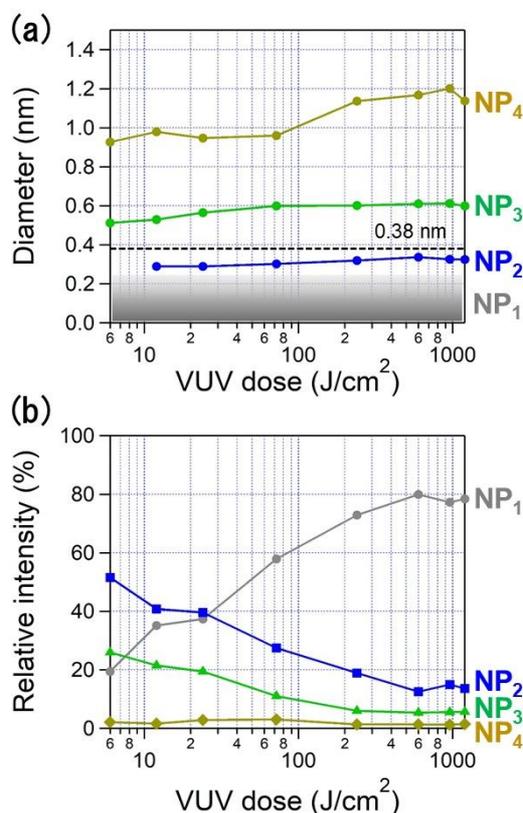


図6. VUV 光照射によるナノ空隙サイズ変化 (a) と、相対分布変化 (b)

参考文献

- [1] Tatsuki Sasaki, Lina Sun, Yu Kurosawa, Tatsuhiro Takahashi, and Yoshiyuki Suzuri, "Nanometer-Thick SiN Films as Gas Barrier Coatings Densified by Vacuum UV Irradiation" *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 10, 10344-10353 (2021)
- [2] Tatsuki Sasaki, Lina Sun, Yu Kurosawa, Tatsuhiro Takahashi, and Yoshiyuki Suzuri, "Solution-Processed Gas Barriers with Glass-Like Ultrahigh Barrier Performance" *Adv. Mater. Interfaces*, 2201517(8pp.) (2022)
- [3] 第70回応用物理学会春季学術講演会、「陽電子消滅法を用いたPHPS塗布型ガスバリア膜のナノサイズ空隙評価」、佐々木 樹, M. O. Liedke, M. Butterling, A. G. Attallah, E. Hirschmann, 高橋 辰宏, A. Wagner, 硯里 善幸

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Tatsuki Sasaki, Lina Sun, Yu Kurosawa, Tatsuhiko Takahashi, and Yoshiyuki Suzuri | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Solution-Processed Gas Barriers with Glass-Like Ultrahigh Barrier Performance | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces | 6. 最初と最後の頁 2201517 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202201517 | 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 - |

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Sasaki Tatsuki, Sun Lina, Kurosawa Yu, Takahashi Tatsuhiko, Suzuri Yoshiyuki | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Nanometer-Thick SiN Films as Gas Barrier Coatings Densified by Vacuum UV Irradiation | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials | 6. 最初と最後の頁 10344 ~ 10353 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c01862 | 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 - |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuki Sasaki, Lina Sun, Yu Kurosawa, Tatsuhiko Takahashi, Yoshiyuki Suzuri |
| 2. 発表標題 Solution-Processed Ultrahigh PHPS Gas Barriers with Glass-like Performance |
| 3. 学会等名 The 29th International Display Workshops (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐々木 樹、吉田 麗娜、黒澤 優、高橋 辰宏、硯里 善幸 |
| 2. 発表標題 ガラス並みの高バリア性能を有する塗布型 PHPS バリア膜の開発 |
| 3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐々木 樹, M. O. Liedke, M. Butterling, A. G. Attallah, E. Hirschmann, 高橋 辰宏, A. Wagner, 硯里 善幸 |
| 2. 発表標題 陽電子消滅法を用いた PHPS塗布型ガスバリア膜のナノサイズ空隙評価 |
| 3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐々木 樹, 吉田 麗娜, 黒澤 優, 高橋 辰宏, 硯里 善幸 |
| 2. 発表標題 ガラス並みの高バリア性能を有する 塗布型 PHPSバリア膜 |
| 3. 学会等名 有機EL討論会 第35回例会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐々木 樹, 吉田 麗娜, 黒澤 優, 高橋 辰宏, 硯里 善幸 |
| 2. 発表標題 塗布型 PHPS 水蒸気バリア膜における VUV 光焼成緻密化プロセスの解明 |
| 3. 学会等名 第59回高分子と水に関する討論会 (高分子学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐々木 樹, 上村 果歩, 吉田麗娜, 高橋 辰宏, 硯里 善幸 |
| 2. 発表標題 塗布型PHPSバリア膜におけるVUV光焼成緻密化プロセスの解明 |
| 3. 学会等名 有機EL討論会 第31回例会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 孫麗娜, 佐々木 樹, 上村 果歩, 高橋 辰宏, 硯里 善幸 |
| 2. 発表標題 OLED素子上へのウェットプロセスによるハイバリア構造の開発 |
| 3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会 第17回研究会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 佐々木 樹, 上村 果歩, 吉田 麗娜, 高橋 辰宏, 硯里 善幸 |
| 2. 発表標題 塗布型・高バリア性PHPS薄膜におけるVUV光焼成プロセスの解明 |
| 3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計6件

| | |
|--------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 谷尾宣久 | 4. 発行年 2022年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 274 |
| 3. 書名 高性能透明ポリマーの開発と応用 | |

| | |
|----------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 硯里善幸他 | 4. 発行年 2023年 |
| 2. 出版社 株式会社加工技術研究会 | 5. 総ページ数 144 |
| 3. 書名 コンバーティング 2023年4月号 | |

| | |
|---------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 硯里善幸他 | 4. 発行年 2023年 |
| 2. 出版社 科学技術振興機構 (JST) | 5. 総ページ数 16 |
| 3. 書名 JSTnews 2023年2月号 | |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 硯里善幸 | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 高分子学会 | 5. 総ページ数 2 |
| 3. 書名 「高分子」5月号 (vol. 70, No.5, p236-237) | |

| | |
|----------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 硯里善幸 | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 8 |
| 3. 書名 機能材料vo.41 No.7 pp.24-31 | |

| | |
|--------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 硯里善幸 | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 アクトライエム | 5. 総ページ数 4 |
| 3. 書名 WEB Journal 2020年11月号 | |

〔出願〕 計1件

| | | |
|-----------------------------------|------------------|---------------|
| 産業財産権の名称 バリア層構造の製造方法および バリア層構造 | 発明者 硯里善幸、佐々木樹 | 権利者 山形大学 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-148356号 | 出願年 2022年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔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 | | | |
|---------|--------------------------------------|--|--|--|
| ドイツ | Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf | | | |