

バリア性評価

フレキシブル有機エレクトロニクスデバイス(有機EL、有機太陽電池など)において、ガスバリア性は非常に重要な要素技術です。

当研究グループでは、ガスバリア評価技術を保有しています。

各企業のバリア技術、封止技術を適確に評価することにより、各企業における技術開発にフィードバックし、さらなる開発に必要な技術指導などを行います。

本資料では、ガスバリアの基礎と当グループのバリア性評価技術について紹介します。

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(INOEL)

フレキシブル基盤技術研究グループ(仲田/古川/結城/向殿研究グループ)

<http://inoel.yz.yamagata-u.ac.jp/F-consortium/home.html>

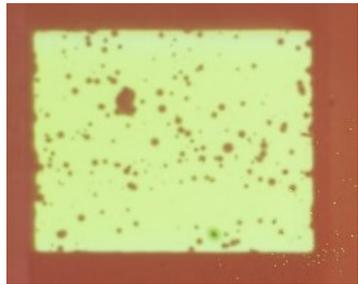
(連絡先) 仲田 仁(産学連携教授) nakada@yz.yamagata-u.ac.jp
向殿 充浩(産学連携教授) koden@yz.yamagata-u.ac.jp

フレキシブル有機エレクトロニクスデバイスのバリア性

- ✓ フレキシブル有機エレクトロニクスデバイス(有機ELなど)は、水分などのガスの侵入によって容易に劣化します。
- ✓ このため、水分などのガスの侵入を防ぐバリア技術は非常に重要です。

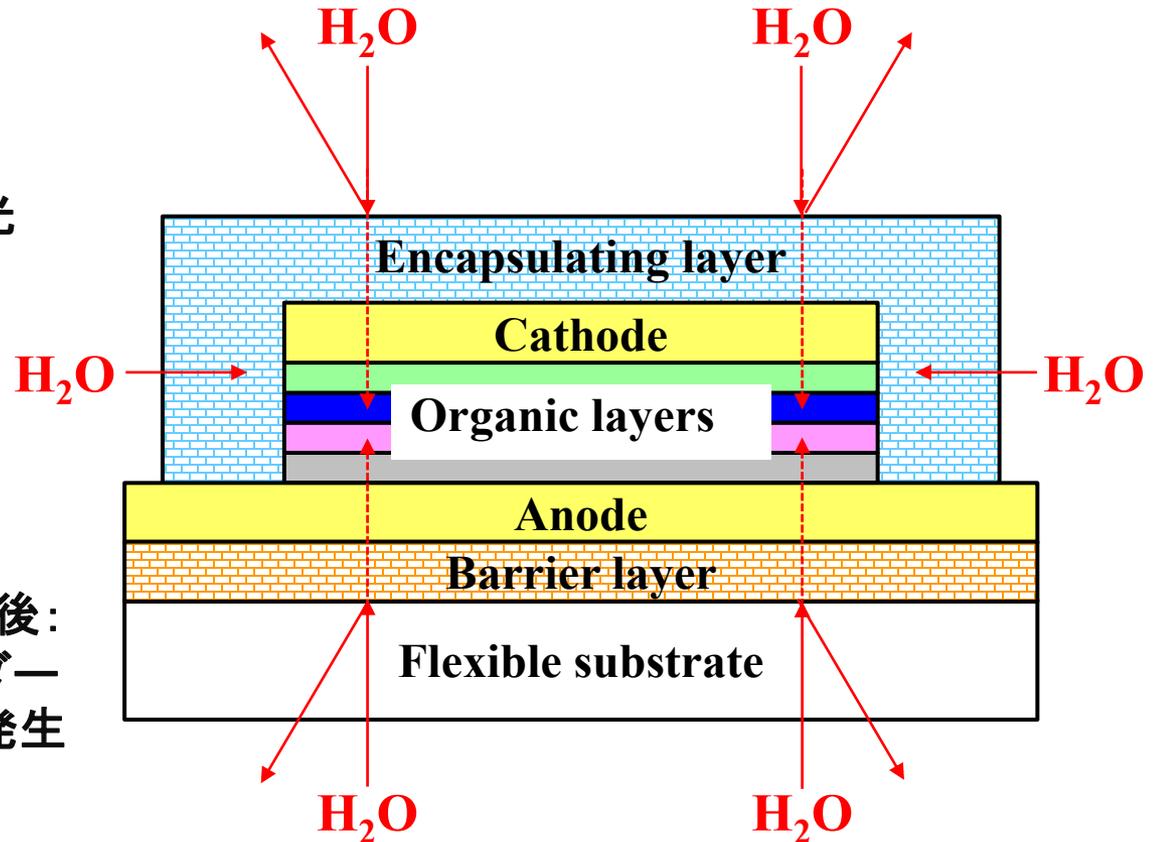


初期: 均一発光



一定時間保存後:
非発光部分(ダークスポット)が発生

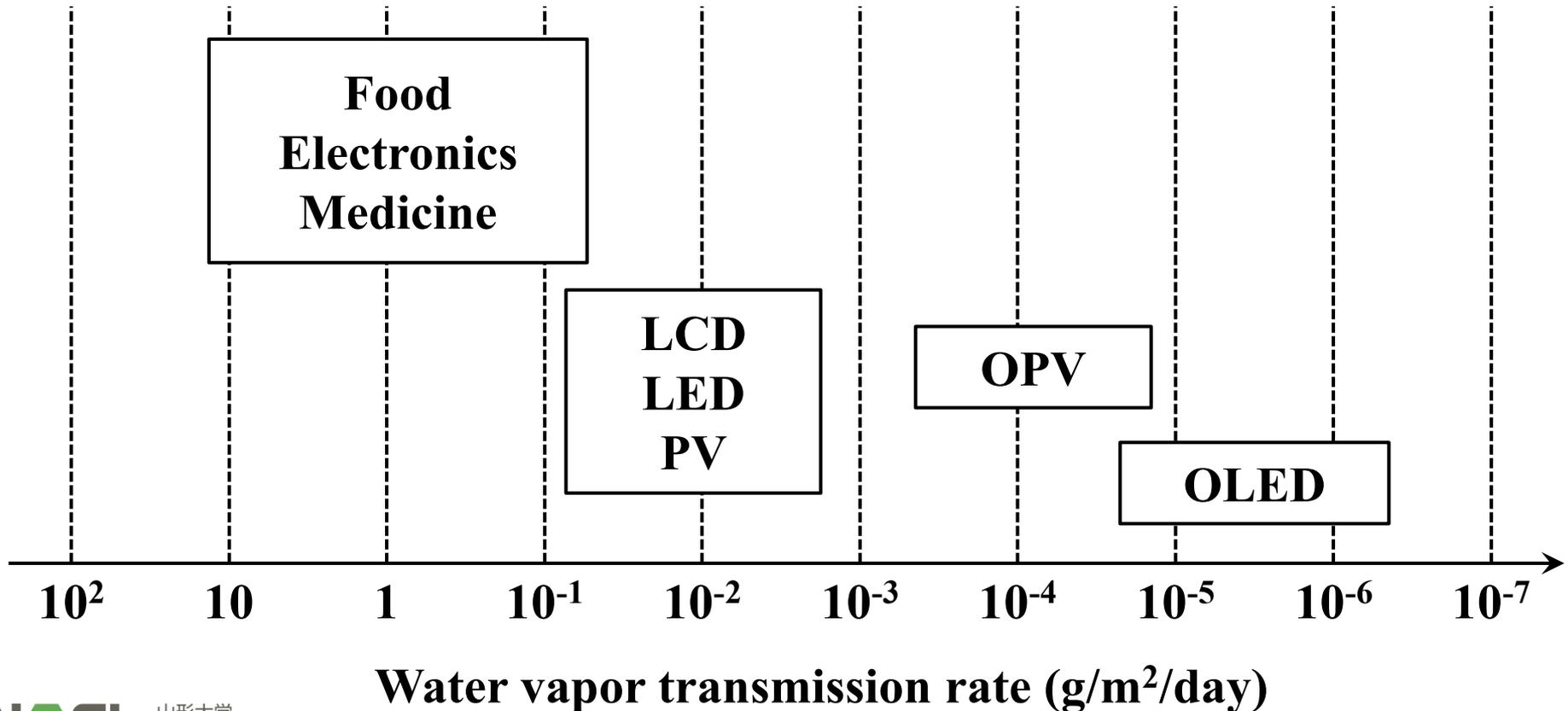
有機ELの水分侵入劣化の一例



ガスの侵入経路とバリア技術の例

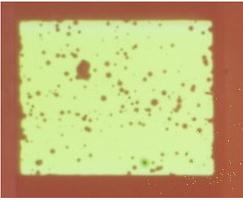
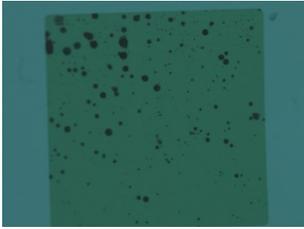
有機エレクトロニクスデバイスで求められるバリア性

- ✓ 有機EL (OLED)、有機薄膜太陽電池 (OPV) 等の有機エレクトロニクスデバイスでは、非常に高いバリア性が求められます。
- ✓ ガスバリア性の指標として代表的なものが、WVTR (Water vapor transmission rate) (単位: $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$) です。
- ✓ 有機ELでは、 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ という非常に高いバリア性が必要とされています。



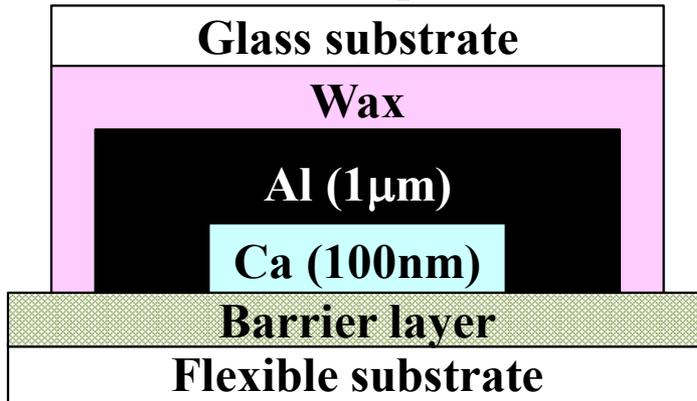
バリア性評価技術

- ✓ 下表の3つのバリア性評価法を用いて、バリア性を評価します。
- ✓ 評価する技術の内容、評価目的などに合わせ、適切な評価法によってバリア性を評価します。

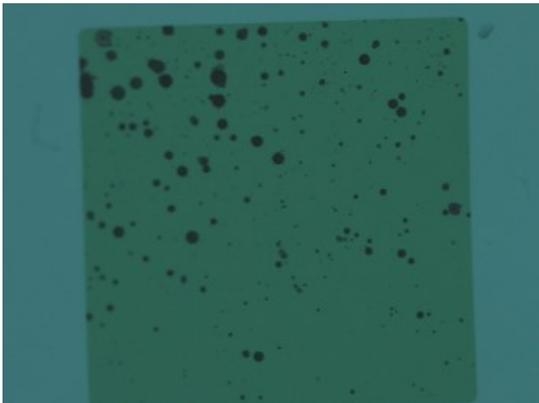
	有機ELデバイス	Ca腐食法	差圧法
概要	有機ELデバイスで、非発光部分の経時変化を観察	Ca層を形成したサンプルが水分によって劣化する状況を可視化し評価	評価装置にサンプルをセットし、透過してくるガスの量を検出してWVTR値を算出
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・実際の有機ELデバイスの劣化として評価できる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・WVTR値を算出できる ・劣化状況の可視化できるので、劣化原因の推定に活用できる。 ・Ca劣化と有機ELの劣化が酷似。 ・多数サンプルの平行評価が可能。 	<ul style="list-style-type: none"> ・WVTR値を算出できる ・評価用サンプル作製不要(サンプルを装置にセットするだけ)。 ・光透過率の低いサンプルも評価可能。
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・他の攪乱要因(デバイス内からのアウトガスの影響など)に注意が必要。 ・WVTRの算出が困難。 	<ul style="list-style-type: none"> ・評価サンプルの作製が必要。 ・光透過率の低いサンプルは評価が困難。 ・水分以外のガスの影響を評価できない。 	<ul style="list-style-type: none"> ・サンプルに大きな欠陥(傷、ピンホールなど)があると、その箇所からの水分透過のため、適切な技術評価ができない。 ・多数サンプルの平行評価が困難)。 ・劣化が可視化できない。 

Ca腐食法 (Ca corrosion method)

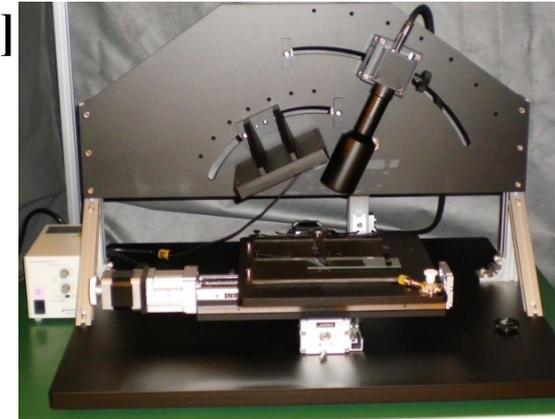
- ✓ 基板の上に形成したCaが水分によって変化する様子を観察[1]
 - $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
 - 特に、バリア膜の欠陥の評価などに有効
- ✓ Ca腐食法での結果に基づき、WVTR値を算出
 - WVTR: Water Vapor Transmission Rate ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)



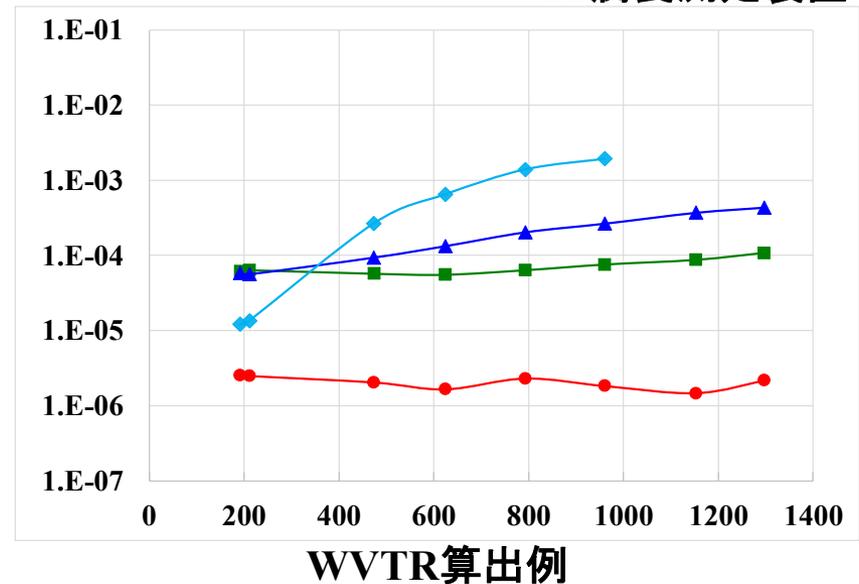
Ca腐食法評価デバイス構成



Ca腐食の顕微鏡観察例

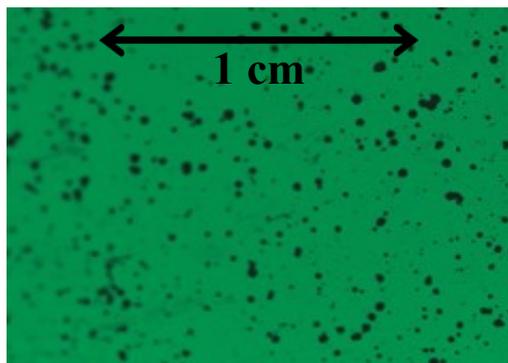
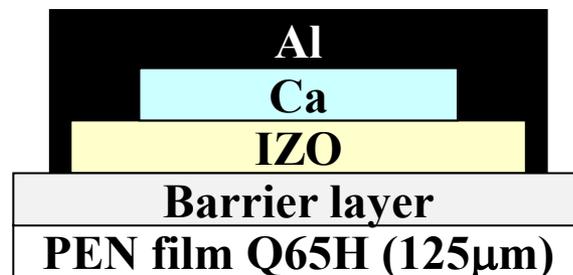
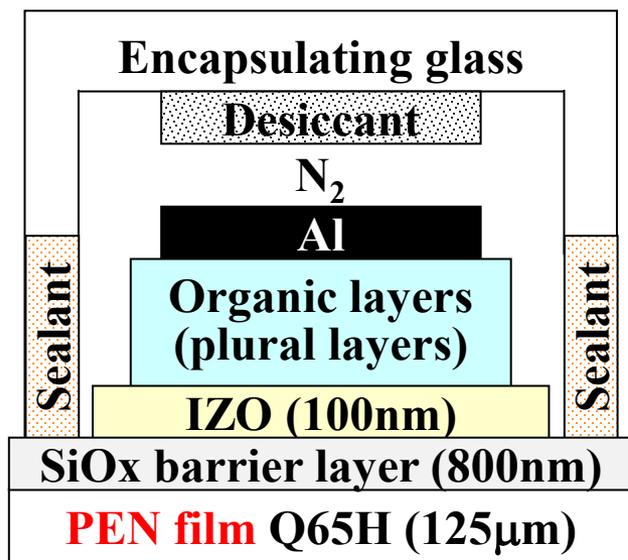


Ca腐食測定装置

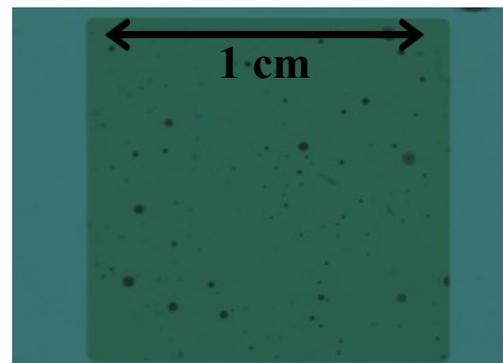


[1] G. Nisato, M. Kuilder, P. Bouten, L. Moro, O. Philips, N. Rutherford, SID 03 DIGEST, P-88 (2003).

OLED device and Ca corrosion test



Dark spots of OLED
(after 560hours)



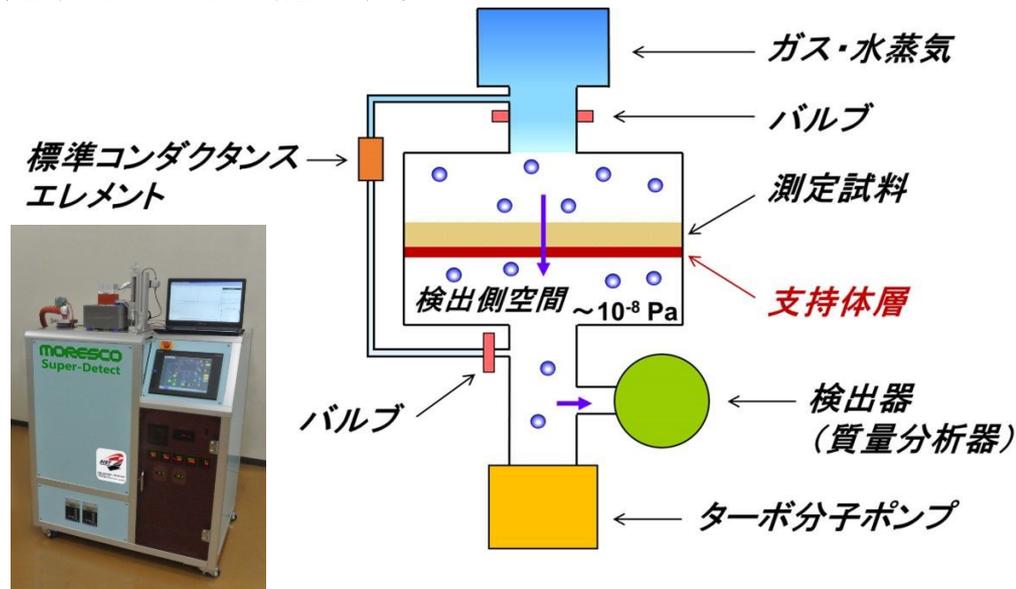
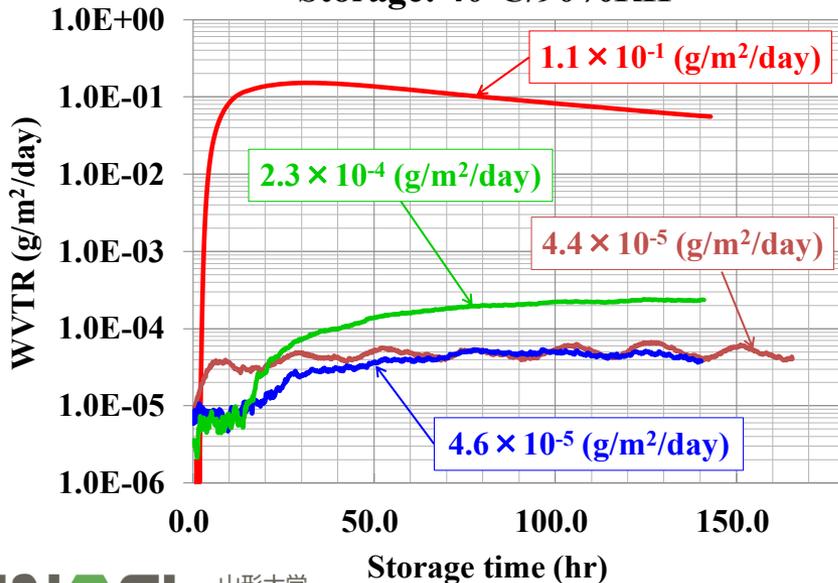
Ca test
(after 595 hours)

<Storage tests under 40 °C and 90 %RH>

ガス・水蒸気透過率受託評価(連携企業:株式会社MORESCO)

- ✓ MA法(Modified differential pressure method with an Attached support)は、株式会社MORESCOと国立研究開発法人 産業技術総合研究所にて共同開発した支持体層を用いた測定法です。
- ✓ 当グループでは、MA法を用いた株式会社MORESCO社製のガス・水蒸気透過率測定装置(スーパーディテクト)を用いて、サンプル(フィルム)のガス・水蒸気透過率測定の受託分析を行っております。
- ✓ MA法は、フレキシブルな太陽電池やディスプレイで必要となる 10^{-4} g/(m² day)より優れた水蒸気透過率を持つバリアフィルムの測定時間を短縮することができます。例えば、従来法で測定時間に100時間を要した 10^{-5} g/(m² day)相当のバリアフィルムの水蒸気透過率を、本装置では約20時間で測定でき、従来比で約1/5に測定時間を短縮できます。
- ✓ さらに、本装置は 10^{+1} ~ 10^{-7} g/(m² day)レベルの水蒸気透過率も測定する能力を有しています。
- ✓ 本装置には、産業技術総合研究所が開発した校正器が搭載されており、得られる透過率の測定値を保証することができます。
- ✓ 水蒸気のみならず、各種ガスの透過率を測定することも可能です。

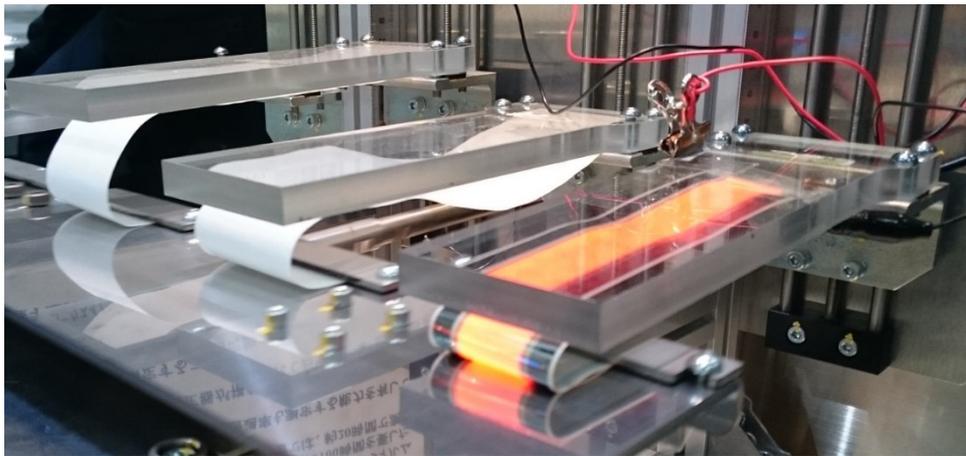
Storage: 40°C/90%RH



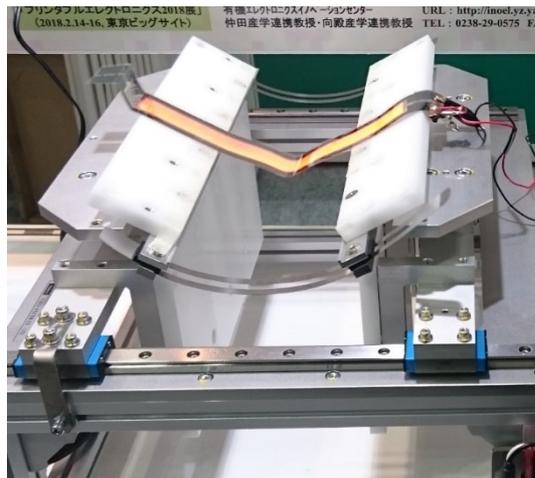
WVTR測定装置(MA法)

屈曲試験

- ✓ フレキシブル有機エレクトロニクスにおいては、屈曲などによるメカニカルストレスがバリア性に及ぼす影響も評価する必要があります。
- ✓ 当研究グループでは3タイプの屈曲試験機を保有しており、実用的なバリア技術開発に活用しています。



U字折り返し



V字折り曲げ



両方向屈曲

バリア技術開発とバリア性評価の例

倉敷紡績株式会社製EXPEEK®フィルムを用いたバリアフィルムの開発

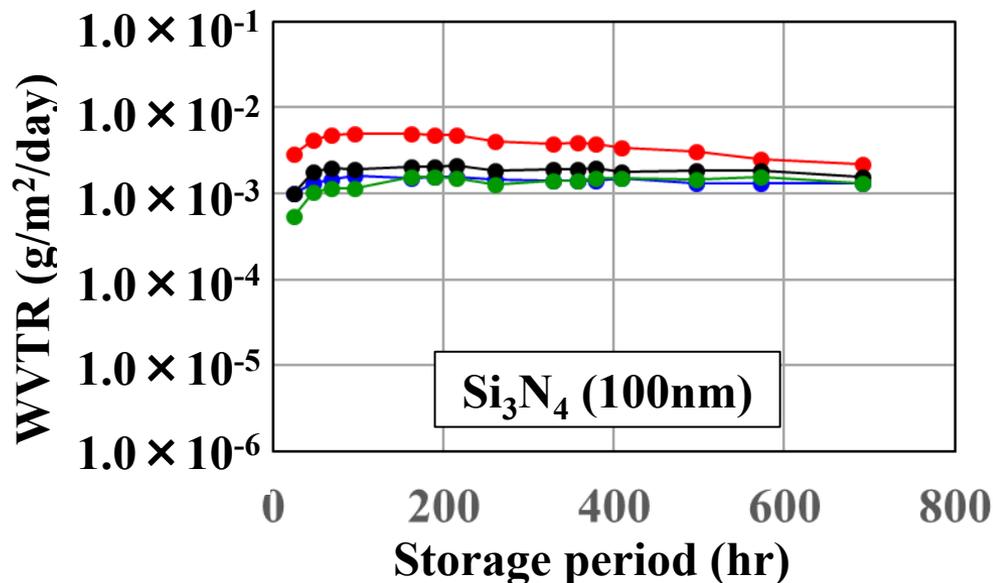
- ✓ スパッタリングによる膜厚100nmの Si_3N_4 膜を成膜しただけでは、 $10^{-3}\text{g/m}^2/\text{day}$ 台という不十分なバリア性しか得られません。

共同研究

倉敷紡績株式会社

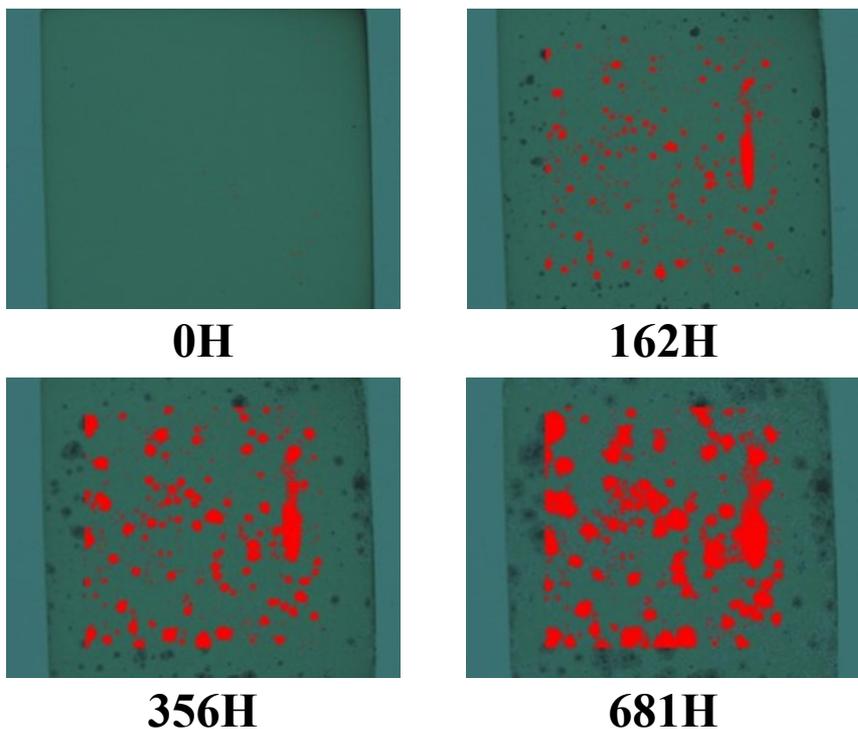
Si_3N_4 (100nm) by Sputtering
EXPEEK Film

Storage test: $40^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$



Si_3N_4 (100nm)

WVTR values calculated by Ca corrosion tests of **four samples**



Typical results of Ca corrosion tests

T. Yuki, T. Nishikawa, M. Sugimoto, H. Nakada, M. Koden, IDW'20, FLX2-3 (2020).

バリア技術開発とバリア性評価の例

倉敷紡績株式会社製EXPEEK®フィルムを用いたバリアフィルムの開発

- ✓ スパッタリングによる Si_3N_4 膜(100nm)とALD (Atomic Layer Deposition)による Al_2O_3 膜(90nm)を3層積層することにより、 $10^{-5}\text{g/m}^2/\text{day}$ 台のガスバリア性が得られました。

共同研究

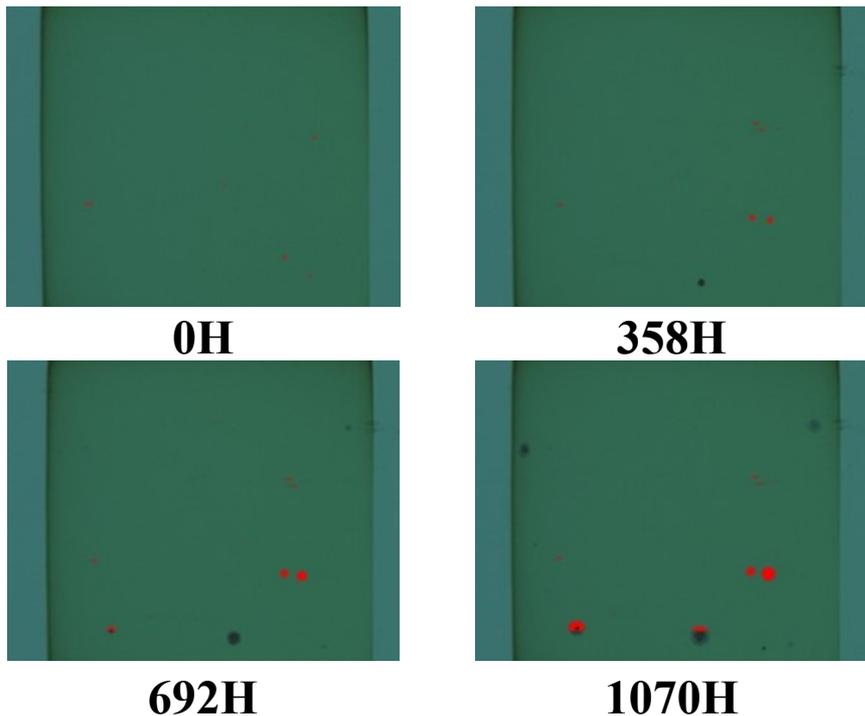
倉敷紡績株式会社

Si_3N_4 (100nm) by Sputtering

Al_2O_3 (90nm) by ALD

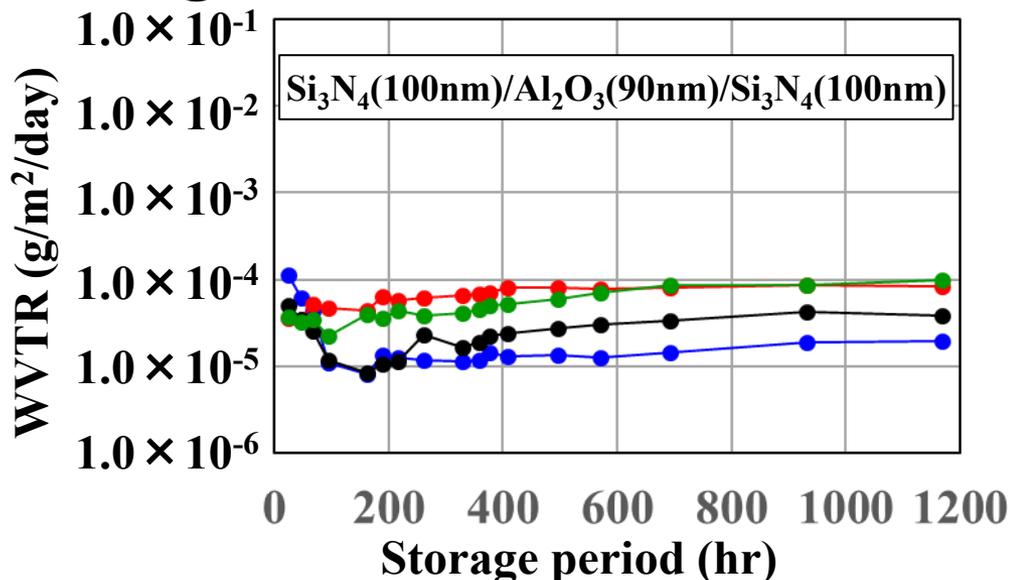
Si_3N_4 (100nm) by Sputtering

EXPEEK Film



Typical results of Ca corrosion tests

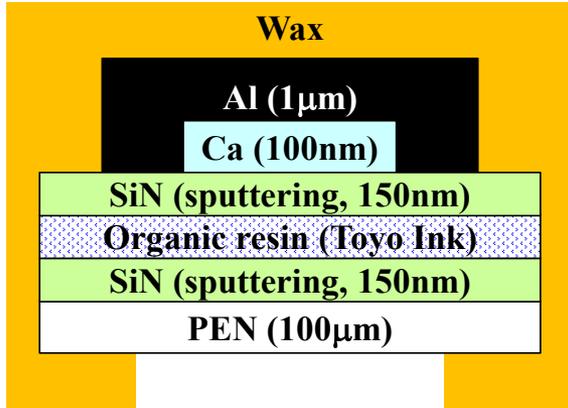
Storage test: **40°C/90%RH**



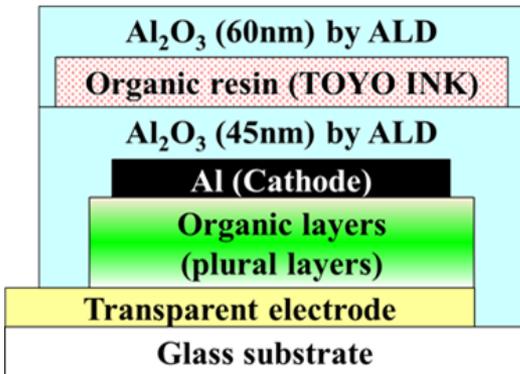
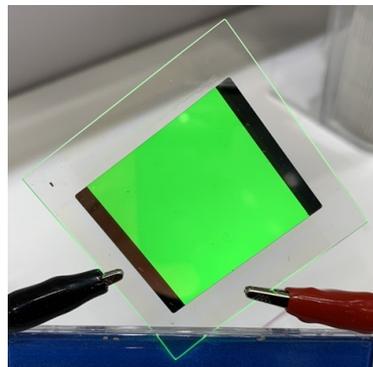
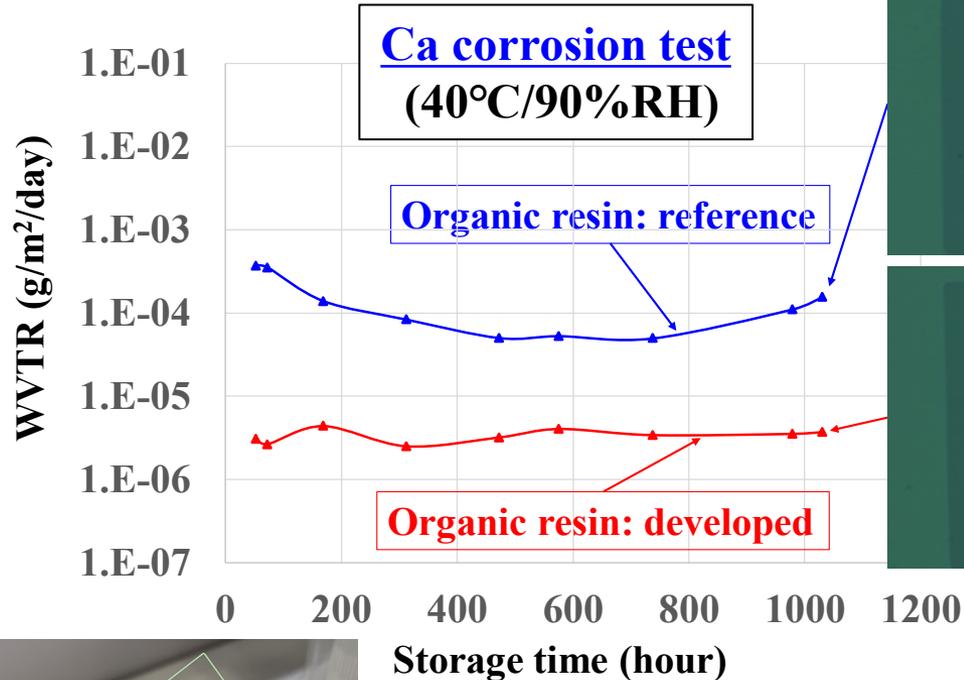
WVTR values calculated by Ca corrosion tests of **four samples**

バリア技術開発とバリア性評価の例

東洋インキ製薄膜封止TFE用「無溶剤型UV-IJ樹脂インキ」を用いたバリア技術開発



Device structure of Ca corrosion test



共同研究

東洋インキSCホールディングス株式会社

山形大学:「JFlex2020展」(2020.1 / 東京ビッグサイト)

おわりに

当研究グループでは、ガスバリア技術、バリア性評価技術を保有しており、これらの技術及び教員の豊富なスキルと経験を活かして、企業での実用開発に役立つ産学連携研究を推進します。

お気軽にお問い合わせください。

(連絡先)

仲田 仁(産学連携教授) nakada@yz.yamagata-u.ac.jp

向殿 充浩(産学連携教授) koden@yz.yamagata-u.ac.jp



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(INOEL)

フレキシブル基盤技術研究グループ(仲田/古川/結城/向殿研究グループ)

<http://inoel.yz.yamagata-u.ac.jp/F-consortium/home.html>