

14:30～14:55 デバイス・装置

# 印刷で作製できるガラス並みの ウルトラ・ハイバリア

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

副センター長 教授

硯里善幸（スズリヨシユキ）

2022年11月18日



# 従来技術とその問題点 (1)

ウルトラ・ハイバリアを達成するには、  
真空成膜が一般的であるが、高コストである

## スパッタ法



- Film:  $\text{SiN}_x$
- WVTR:  $6.2 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$

S. M. Shin et al,  
Appl. Phys. Lett. 2021 118, 181901

## CVD法 (Chemical Vapor Deposition)

PE-CVD



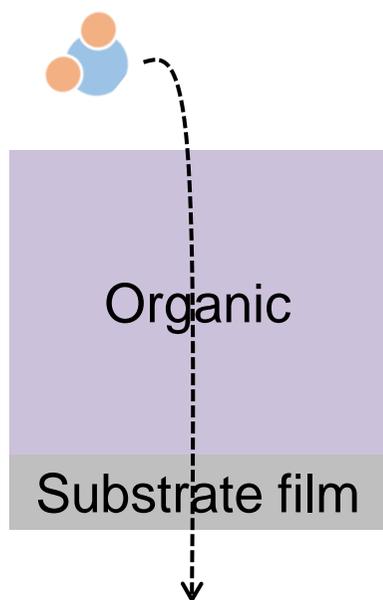
- Film:  $\text{SiN}_x$
- WVTR:  $2 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$

Lim, Keun Yong et al,  
ACS Appl. Mater. Interfaces(2020), 12 (28), 32106

## ALD法 (Atomic Layer Deposition)

ウェットプロセスによるバリアは、低コストであるものの膜の緻密性が低く、低いバリア性能に留まっていた

## 有機膜



☹️ 厚い (~ $\mu\text{m}$ )

☹️ 低バリア  
(~ $10 \text{ g/m}^2/\text{day}$ )

M. Nuruddin et al., ACS Appl. Polym. Mater. 2, 4405. (2020)

## 有機-無機コンポジット膜

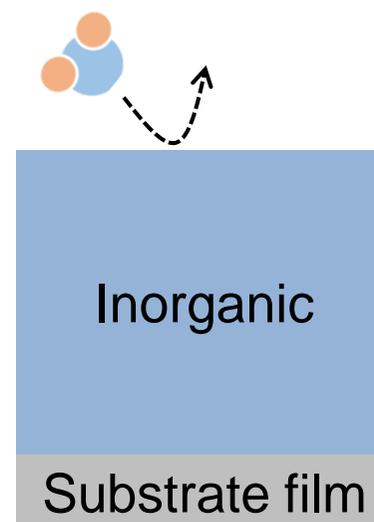


☹️ 厚い (~ $\mu\text{m}$ )

☺️ ハイバリア  
(~ $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ )

S. J. Kim et al., RSC Adv. 8, 39083–39089 (2018)

## 無機膜



☺️ 薄い (~ $\text{nm}$ )

☺️ ハイバリア  
(~ $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ )

I. A. Channa et al., Materials 14, 7000 (2021)

**ウェットプロセス+光緻密化反応により、  
水蒸気透過率  $5 \times 10^{-5} \text{g/m}^2/\text{day}$ （世界最高性能）を達成**

- プレカーサーを塗布後、光緻密化反応により、緻密な無機膜を得ることに成功。
- 可視光領域で透明
- 光緻密化反応の特徴
  - 真空紫外光（VUV光：波長172nm）
  - 室温
  - 不活性雰囲気下（窒素下）

# ウェットプロセスによるハイバリア形成

溶解可能な  
プレカーサー

VUV 172nm  
→  
r.t., under N<sub>2</sub>

Nitride,  
SiN

MO<sub>x</sub>,  
TiO<sub>x</sub>  
SiO<sub>x</sub>  
SnO<sub>x</sub>  
ZnO

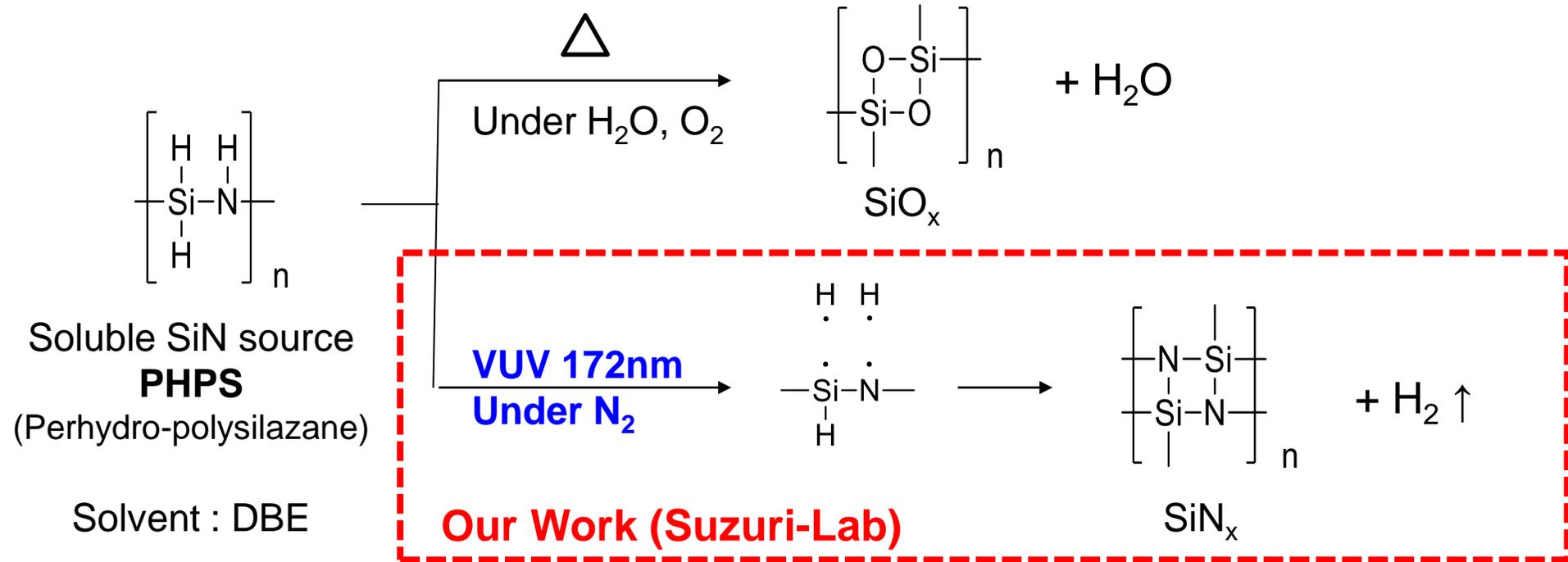
*Adv. Mater. Interfaces*, 2201517(8pp.), (2022)  
*ACS Appl. Nano Mater.* **4**, **10**, 10344-10353 (2021)  
*J. Phys. Chem. C*, **125**, **9**, 5417–5424 (2021)  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **46**, 43425-43432(2019)  
*J. Electrochem. Soc.*, **166** (**9**) 3176-3183 (2019)  
*Organic Electronics*, **64**, p176-180 (2019)

## 当研究室のプロセスの特徴

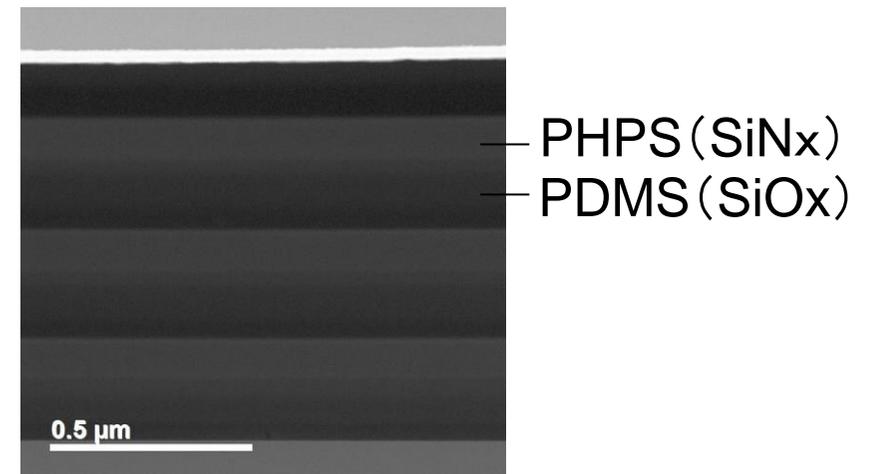
- 窒素下(不活性雰囲気下)
- 室温
- 真空紫外光 (VUV :  $\lambda < 200\text{nm}$ )

これまでに**SiN**, **SiO<sub>2</sub>**, **ZnO**, **SnO<sub>2</sub>**, **TiO<sub>2</sub>**に成功

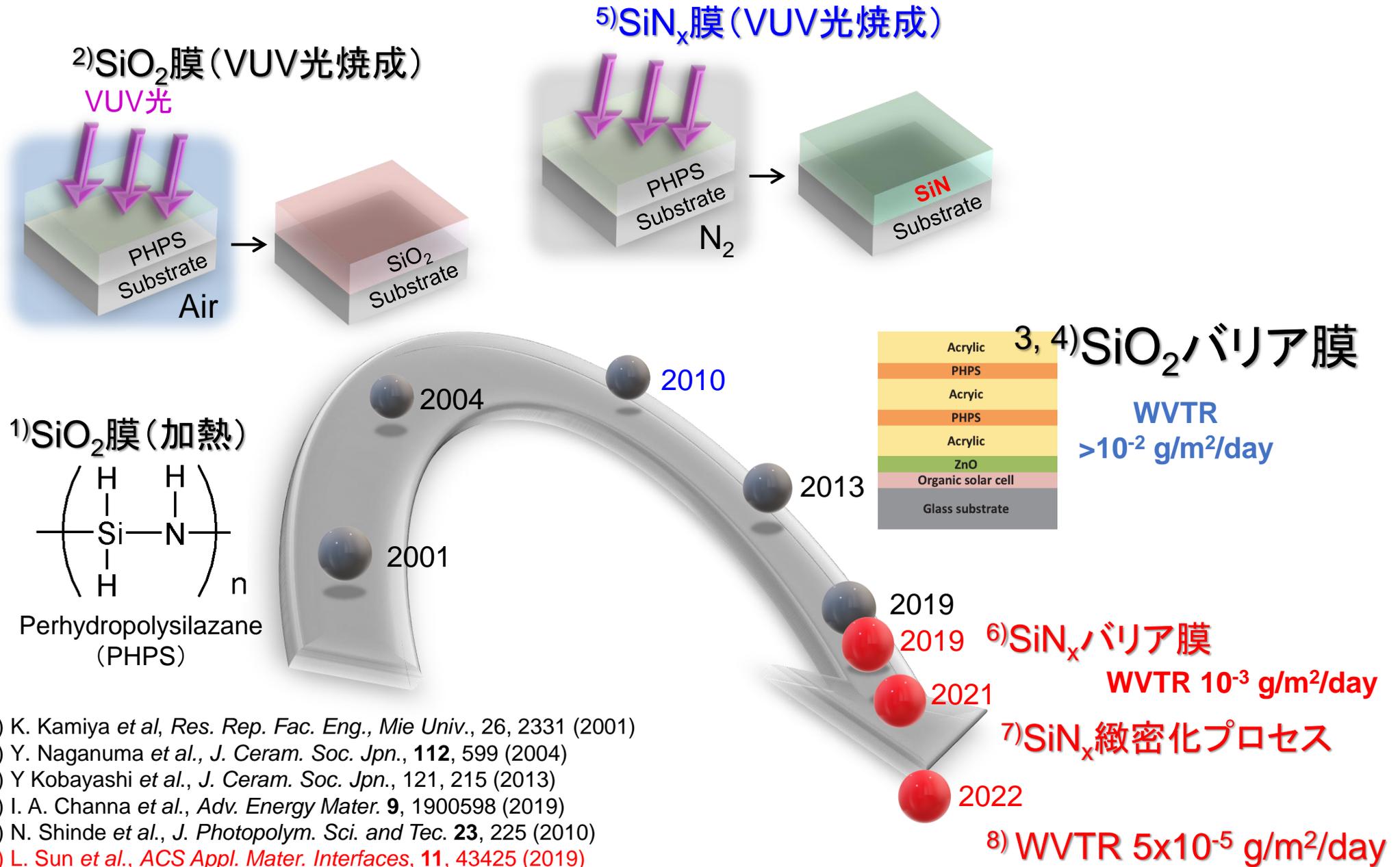
# 光緻密化プロセス



*Adv. Mater. Interfaces*, 2201517(8pp.), (2022)  
*ACS Appl. Nano Mater.* **4**, **10**, 10344-10353 (2021)  
*ACS Applied Materials & Interfaces*, **46**, 43425-4343 (2019)



# PHPS関連文献

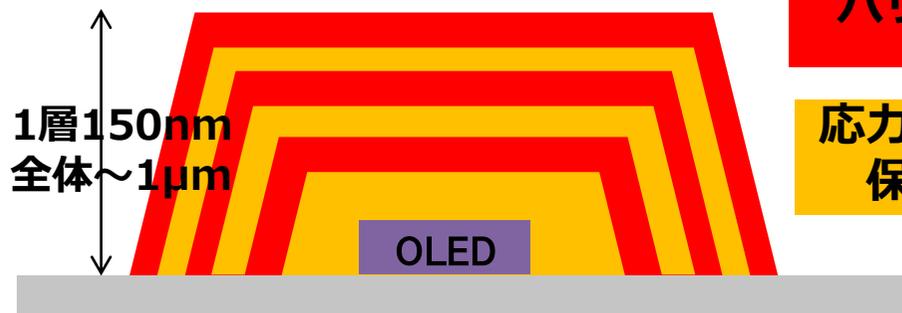


1) K. Kamiya et al, Res. Rep. Fac. Eng., Mie Univ., 26, 2331 (2001)  
 2) Y. Naganuma et al., J. Ceram. Soc. Jpn., **112**, 599 (2004)  
 3) Y Kobayashi et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 215 (2013)  
 4) I. A. Channa et al., Adv. Energy Mater. **9**, 1900598 (2019)  
 5) N. Shinde et al., J. Photopolym. Sci. and Tec. **23**, 225 (2010)  
 6) L. Sun et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 43425 (2019)  
 7) T. Sasaki et al., ACS Appl. Nano Mater. **4**, **10**, 10344-10353 (2021)  
 8) T. Sasaki et al., Advanced Materials Interfaces, 2201517 (2022) & 特許出願

水蒸気・ガスバリアが必要な産業に応用が可能  
塗工・印刷プロセスでバリア構造の形成が可能

- エレクトロニクス分野（パッシベーション膜）、パッケージ分野（食品包装・医療包装等）などで、低コスト・保存性向上が期待される。
- 全面塗工だけでなく、定められたエリアのみへの印刷も可能

## Wet-バリア技術 (全てウェットプロセスで！)



バリア層

応力緩和・  
保護層

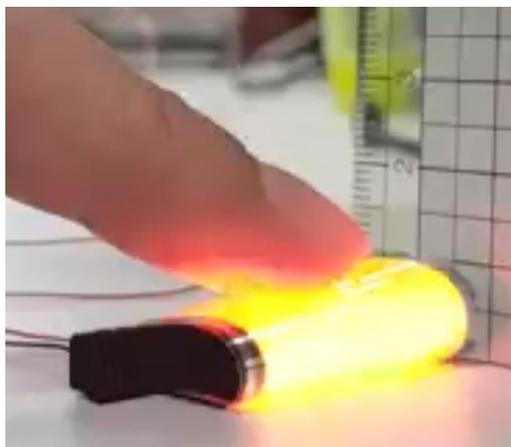
水蒸気透過率

WVTR : Water Vapor Transmission Rate

$<3.5 \times 10^{-3} \text{g/m}^2/\text{day}$

当時のウェットプロセスによる薄膜バリアとしては  
世界最高性能

TFE : Thin Film Encapsulation (薄膜封止)



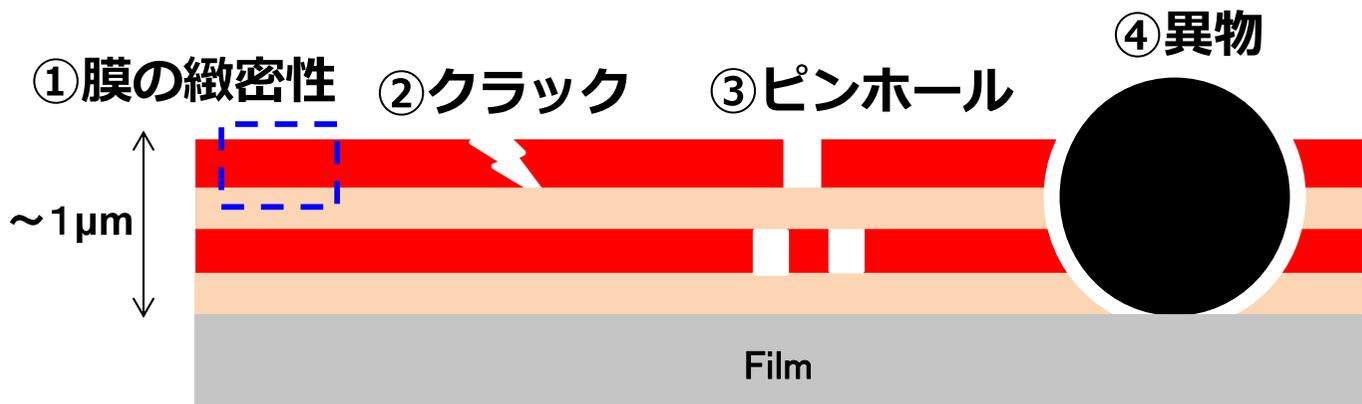
R=5mmの湾曲性達成

### 60°C/90%RH保管試験

Encapsulation	0h	1h	24h	168h	282h	528h
Bare OLED						
PDMS only						
Wet TFE 1unit						
Wet TFE 3unit						
Glass lid						

500hr@60°C/90%は  
ほとんどダメージなし!

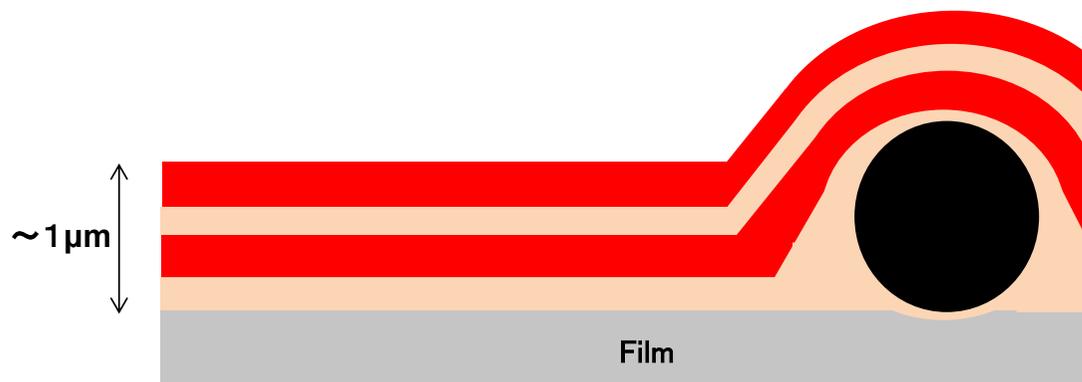
# ウルトラ・ハイバリアに向けた課題



H<sub>2</sub>O



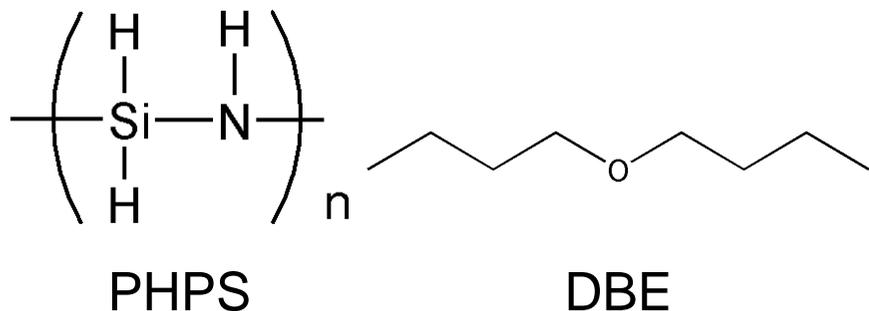
3.8Å ( 0.38nm )



- ・膜の緻密化
- ・応力緩和
- ・濡れ性（親和性）
- ・異物への被覆

# PHPS膜作製条件

## PHPS溶液



## 装置



浜松ホトニクス (FLAT EXCIMER)

## スピンコート



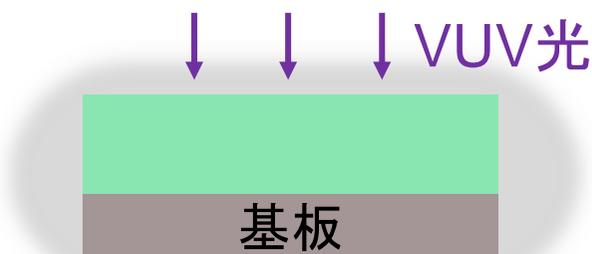
基板

$N_2$

回転時間 : 30秒

回転速度 : 6000 rpm

## VUV光照射



基板

$N_2$

波長 : 172 nm

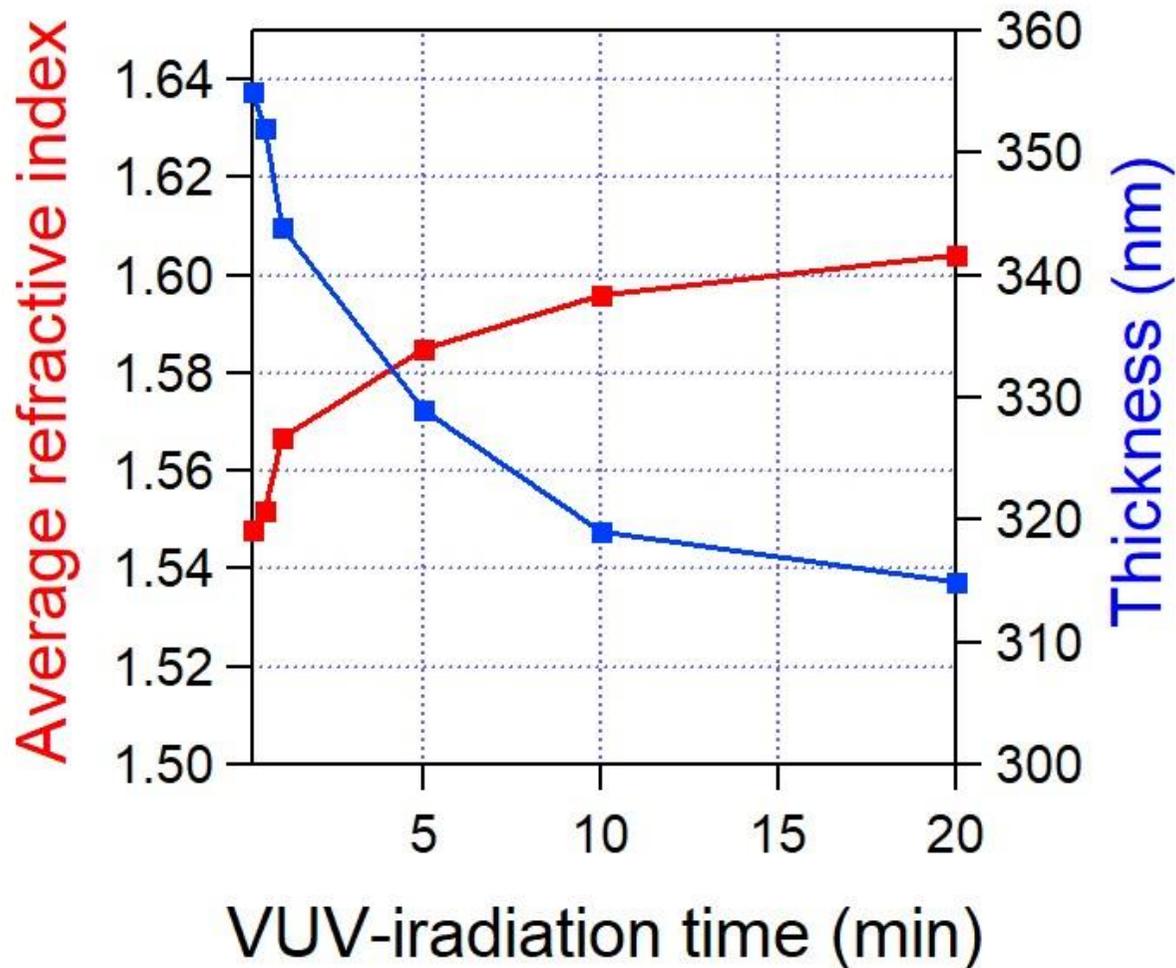
照射強度 : 20 mW/cm<sup>2</sup>

## 測定

分光エリプソメトリー  
VUV吸収  
FT-IR

窒素下

# VUV照射による膜厚・屈折率変化

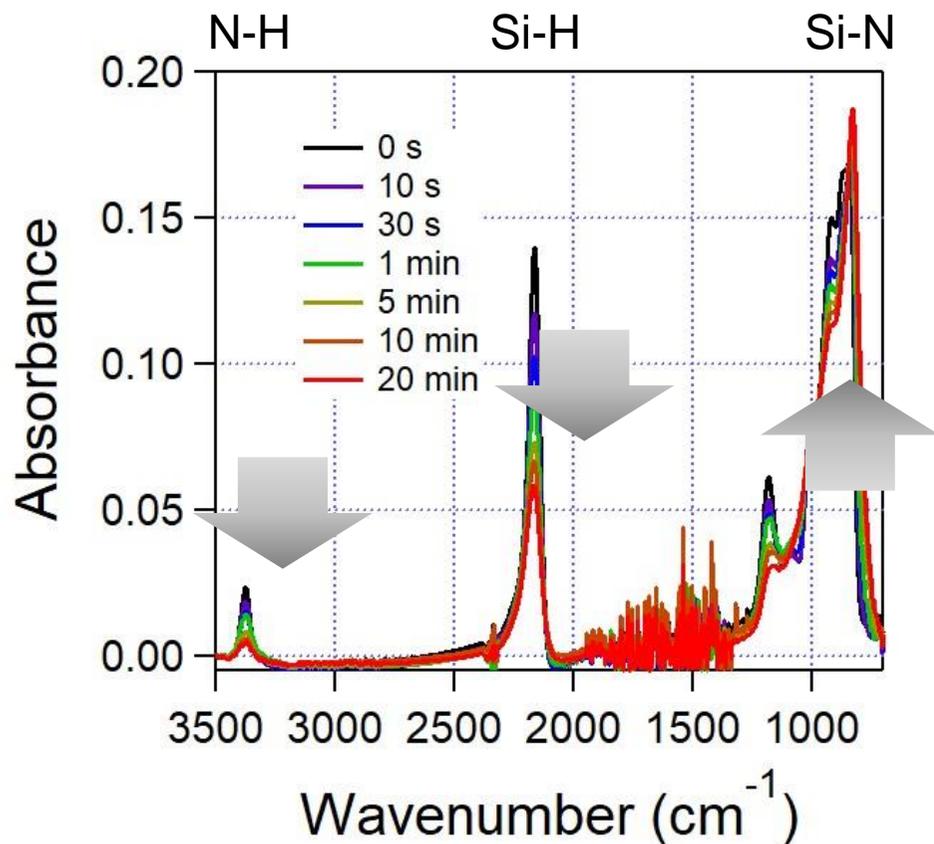


焼成時間増加に伴い膜厚は減少、平均屈折率は増加

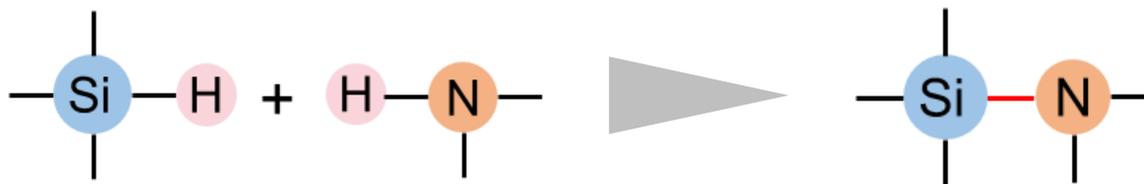
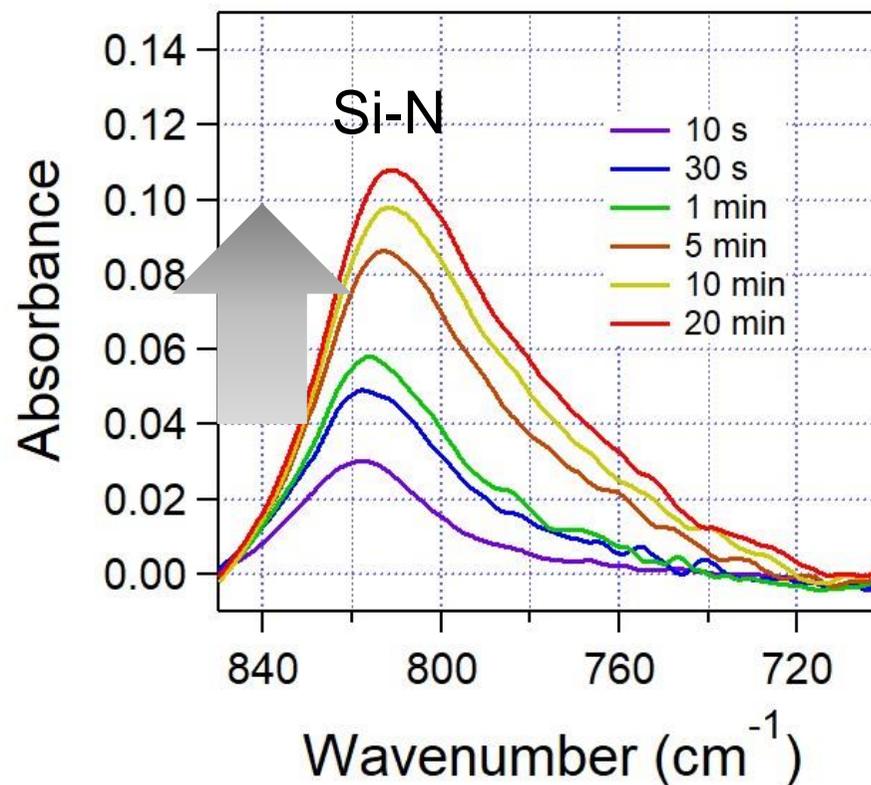
組成が変わらない場合： 密度 $\propto$ 屈折率

# FT-IRスペクトル

IRスペクトル



差スペクトル



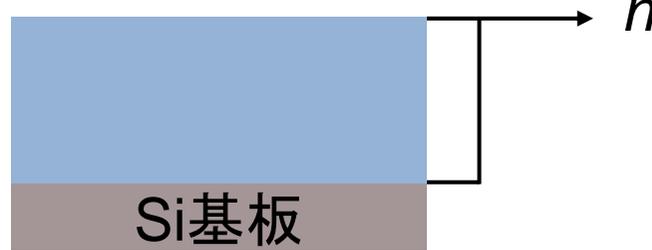
N-H, Si-Hのピーク強度は低下し、Si-Nピーク面積は増加

# 分光エリプソメトリー測定

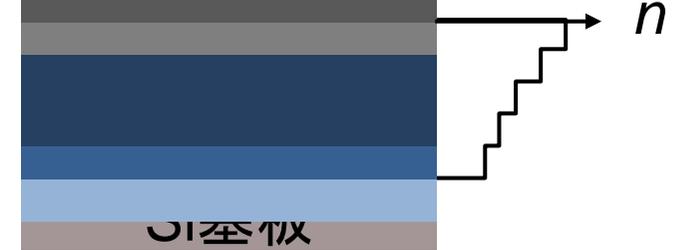
## サンプル



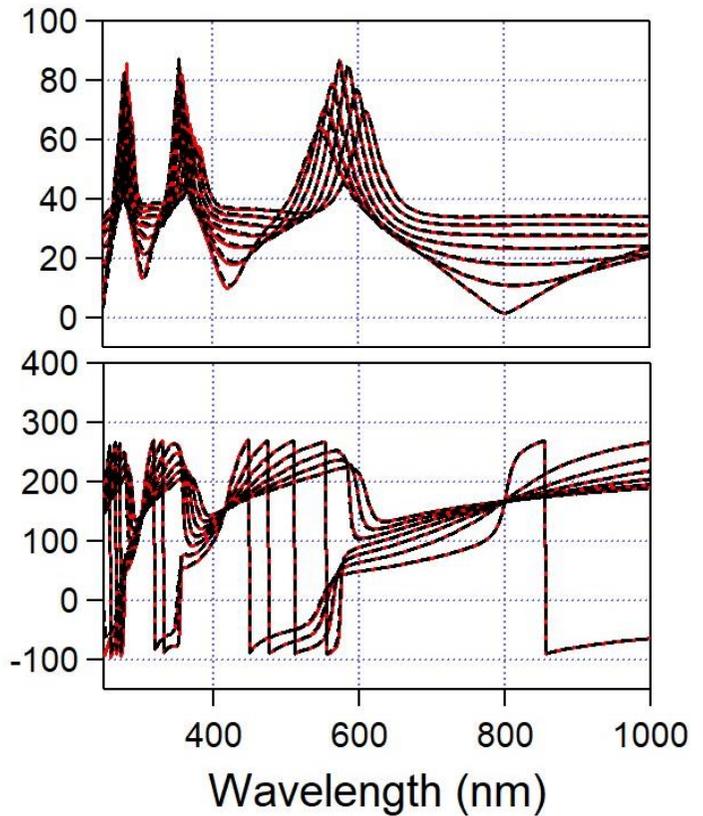
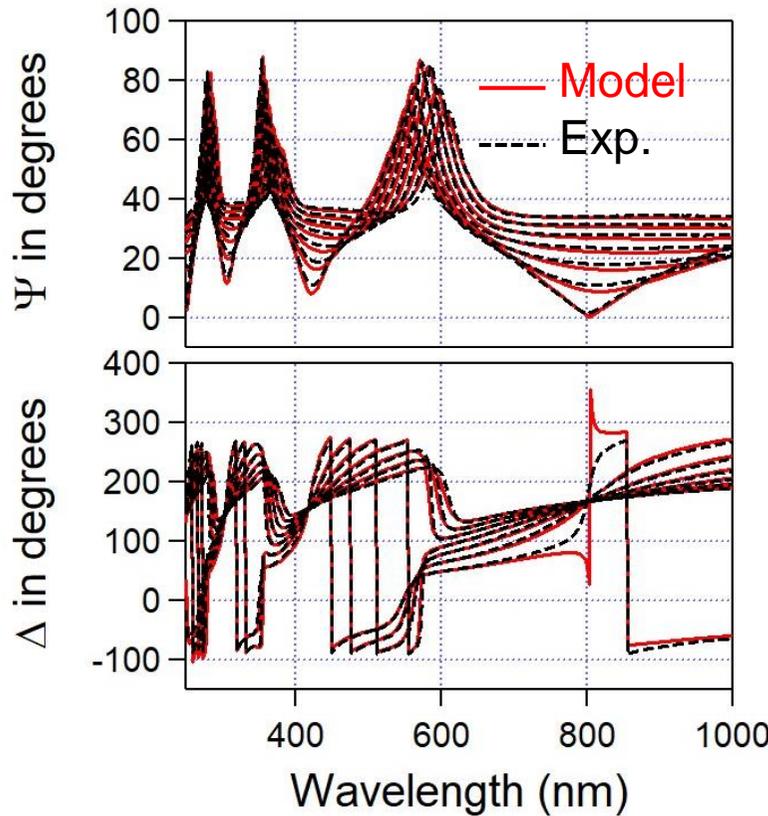
## 均一モデル



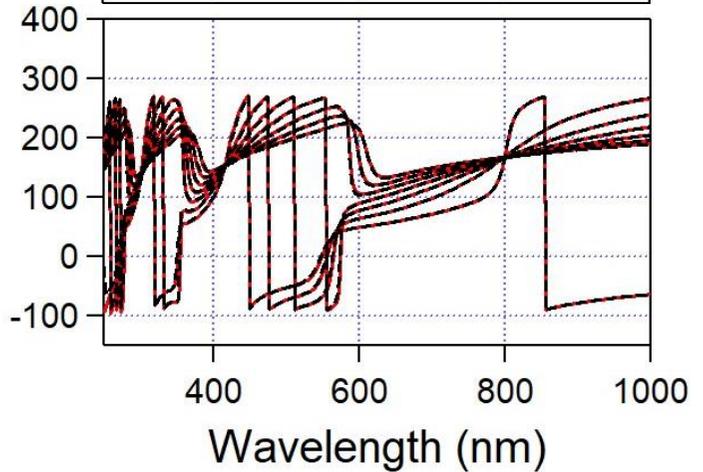
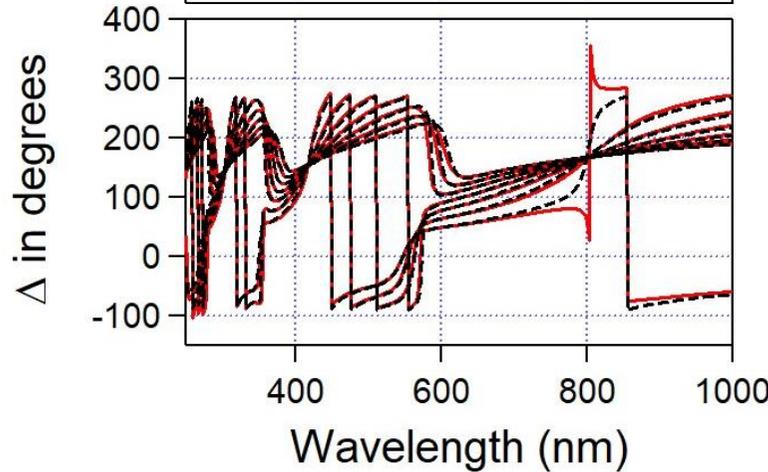
## 多積層モデル



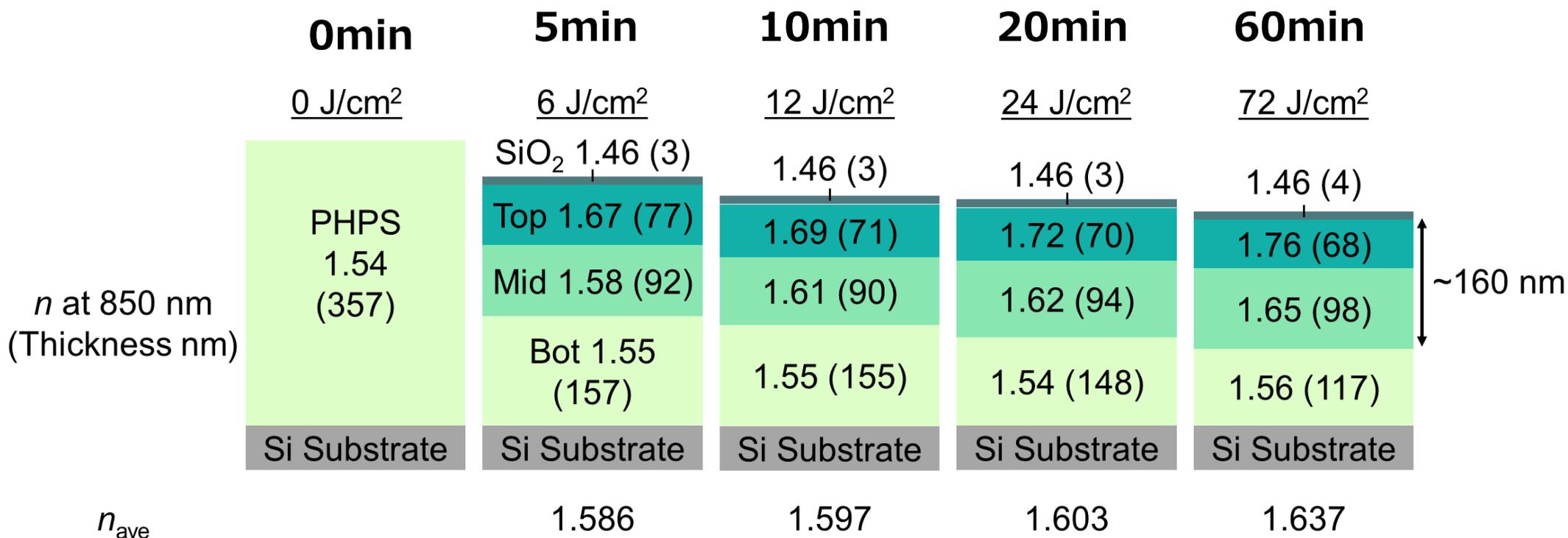
## $\Psi$ fitting



## $\Delta$ fitting

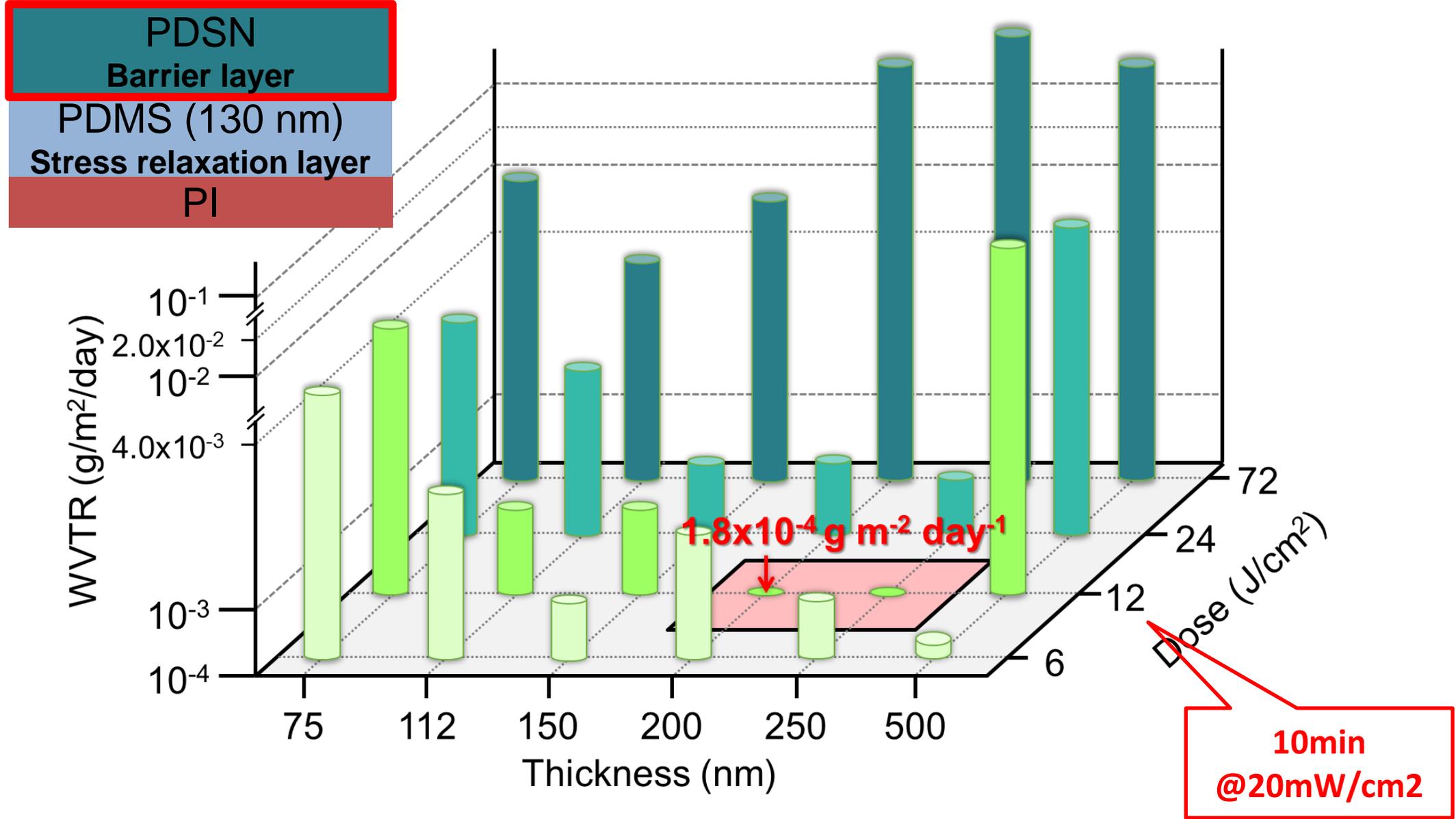


# 膜中における屈折率分布

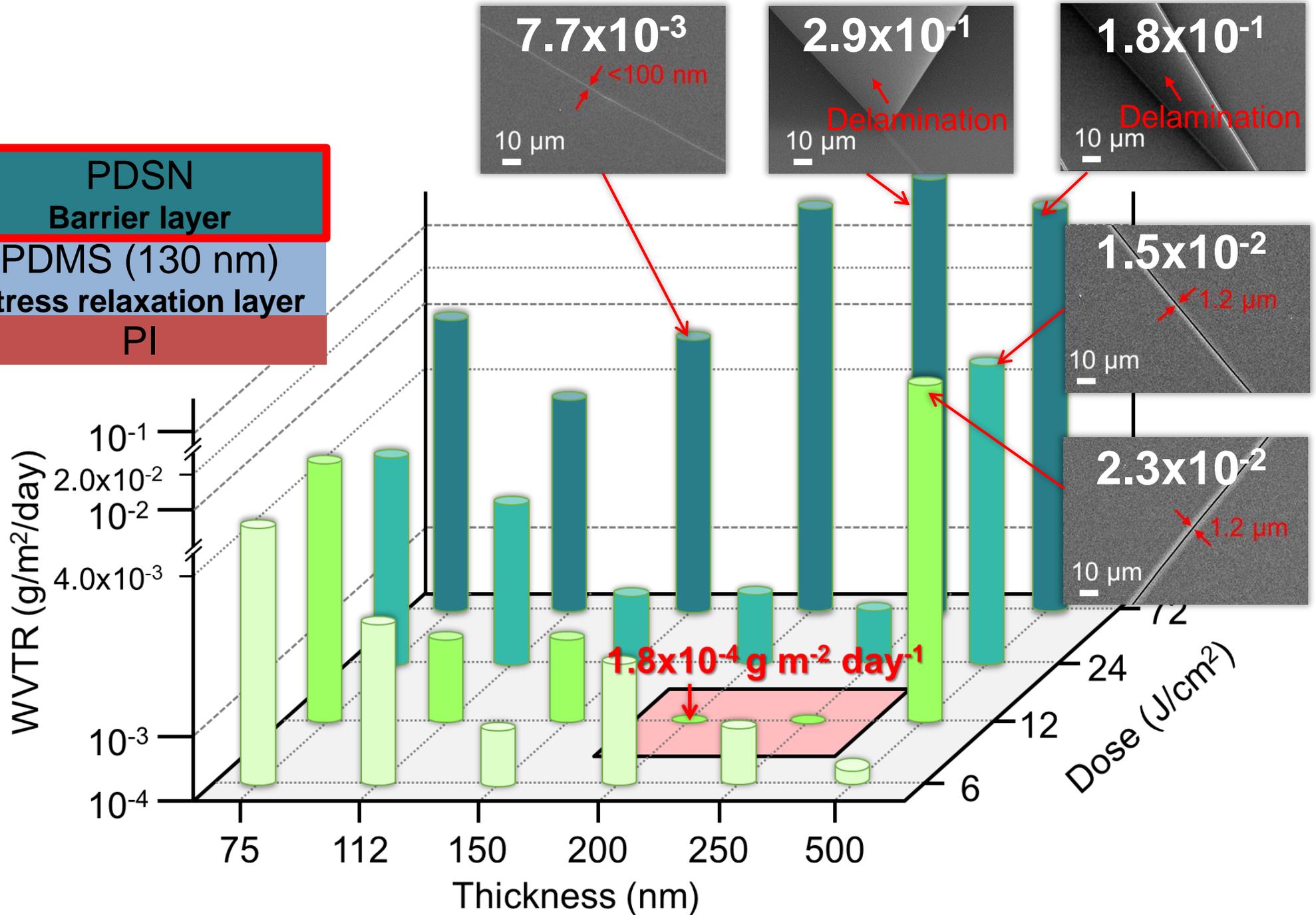
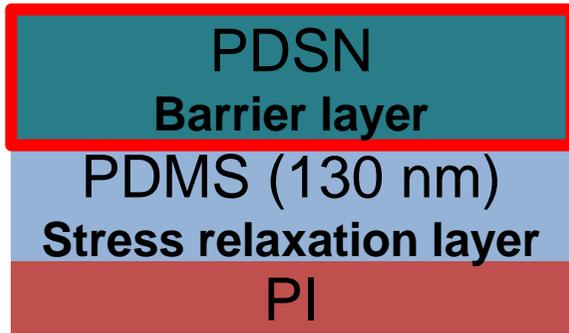


**PHPSの吸光係数 ( $\lambda=172\text{nm}$ ) が大きいいため、  
表面150nm程度が緻密化する**

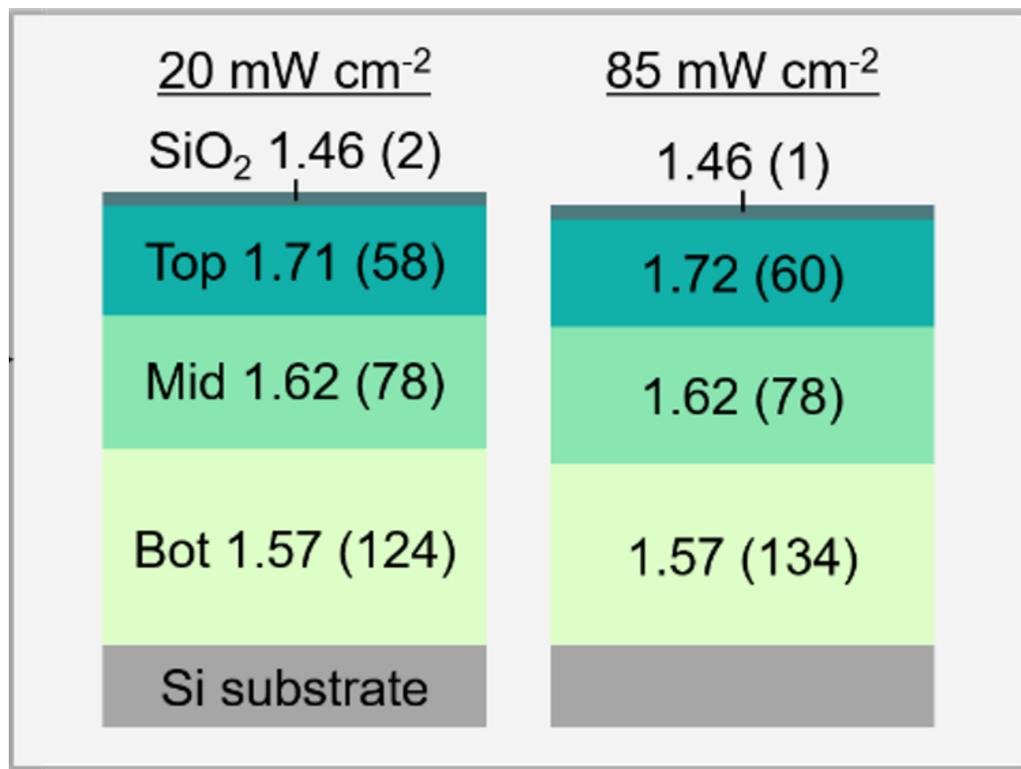
# 膜厚・VUV照射量によるバリア性能変化



# 膜厚・VUV照射量によるバリア性能変化



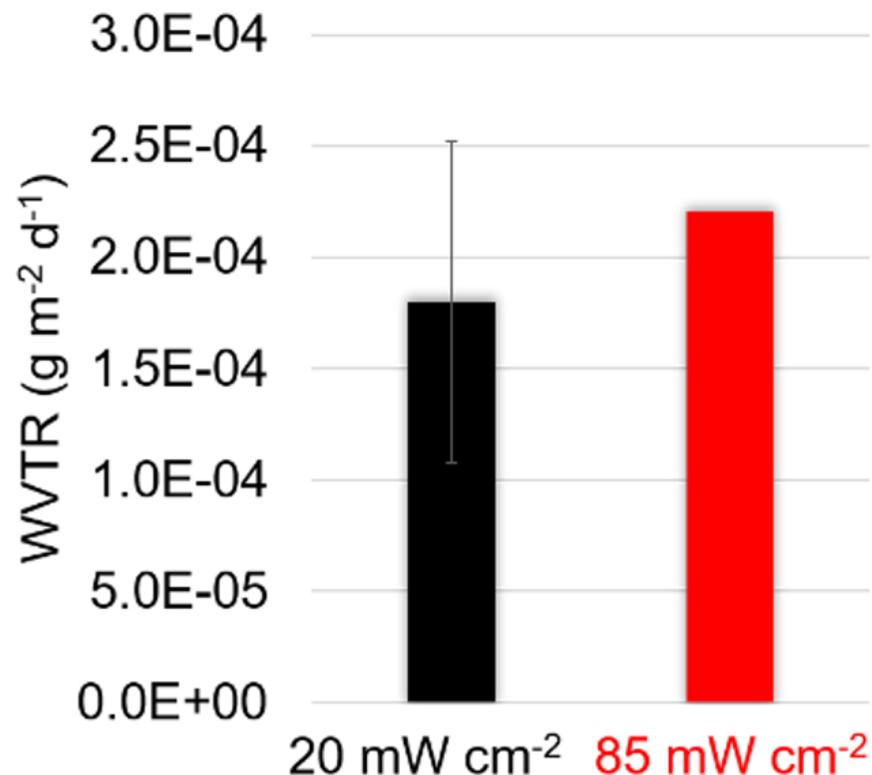
# ランプパワー依存性



10min

2.4min

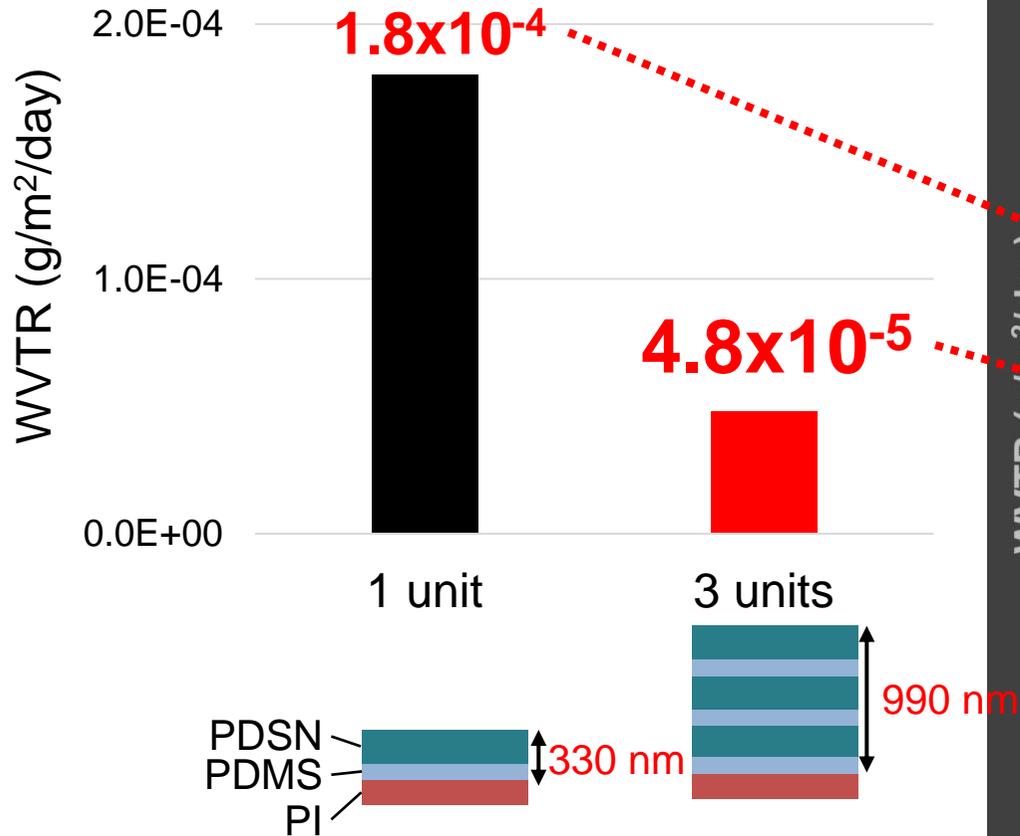
積算光量12,000mJ/cm<sup>2</sup>



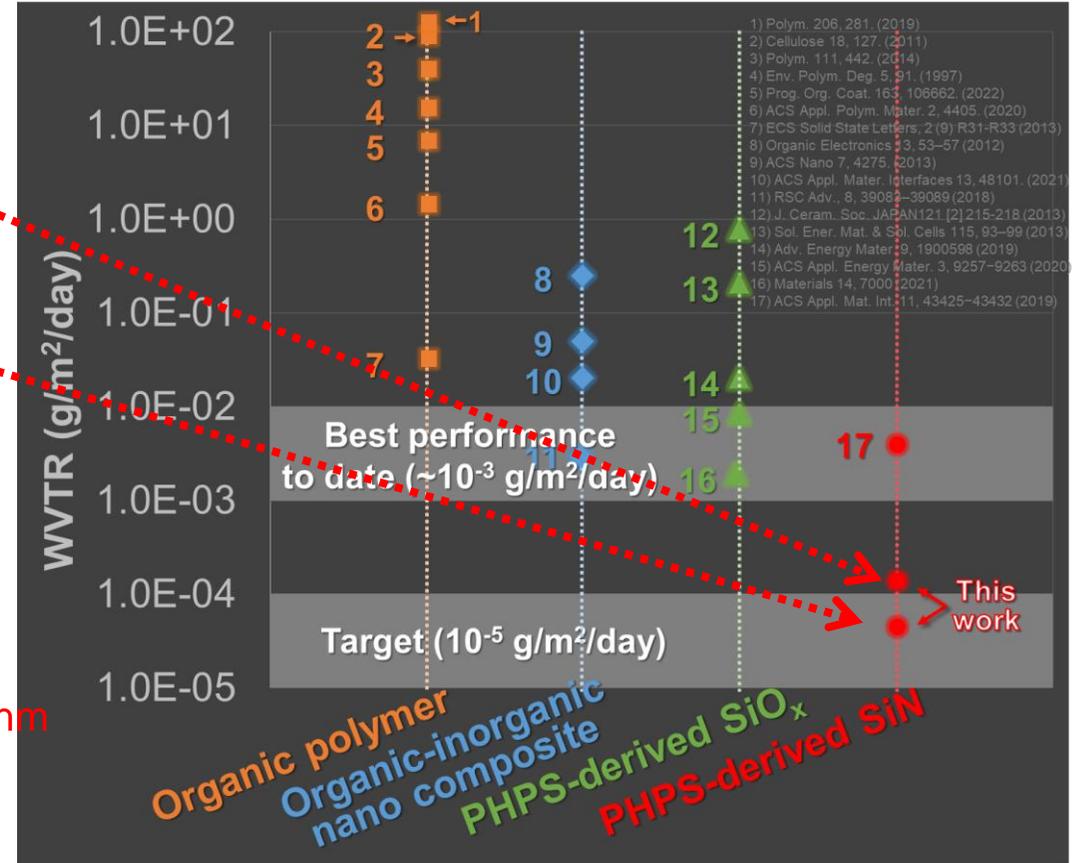
短時間化に成功  
更に短時間化も可能と考えている

# 3ユニット構造（6層）のバリア性能

## ユニット数におけるバリア性能

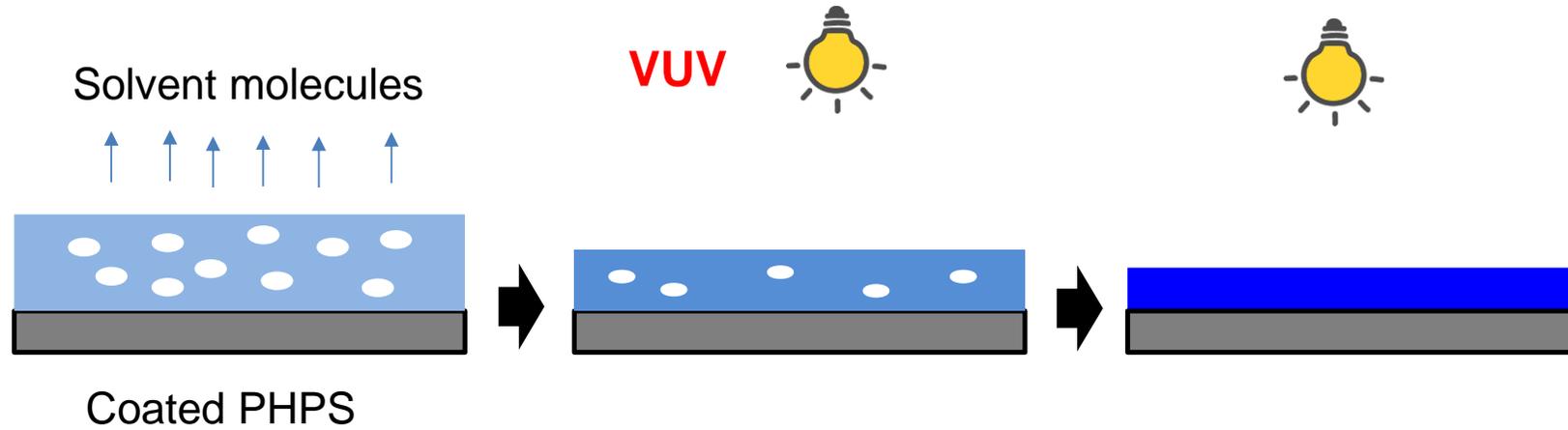


## 他技術とのバリア性能比較

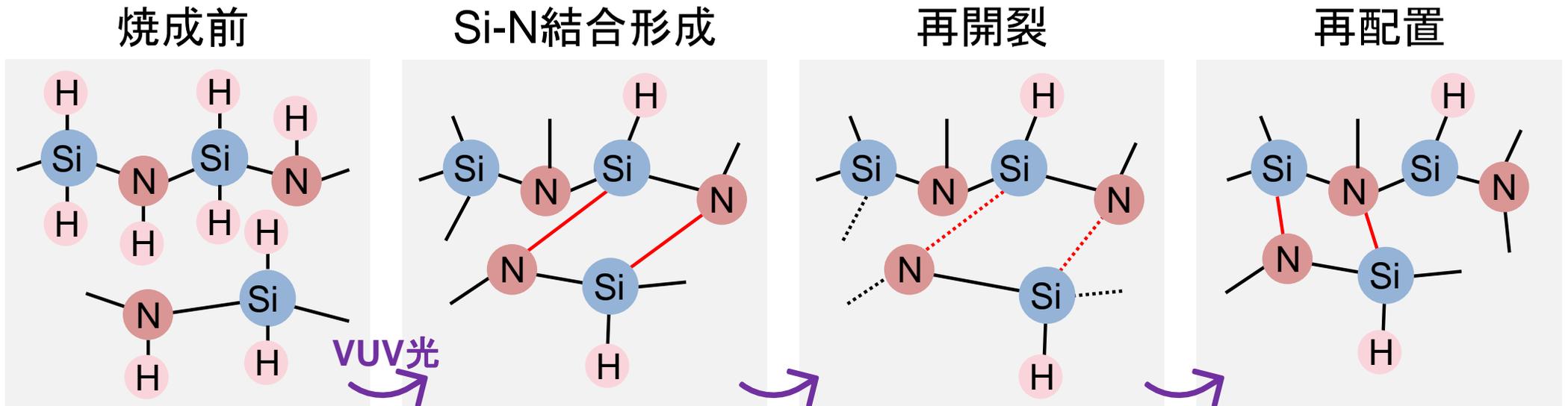


真空成膜と遜色ないバリア性能の達成  
ウェットプロセスにおける世界最高性能

# 膜の再構築（再配置）



## VUV光によるSi-N結合の開裂

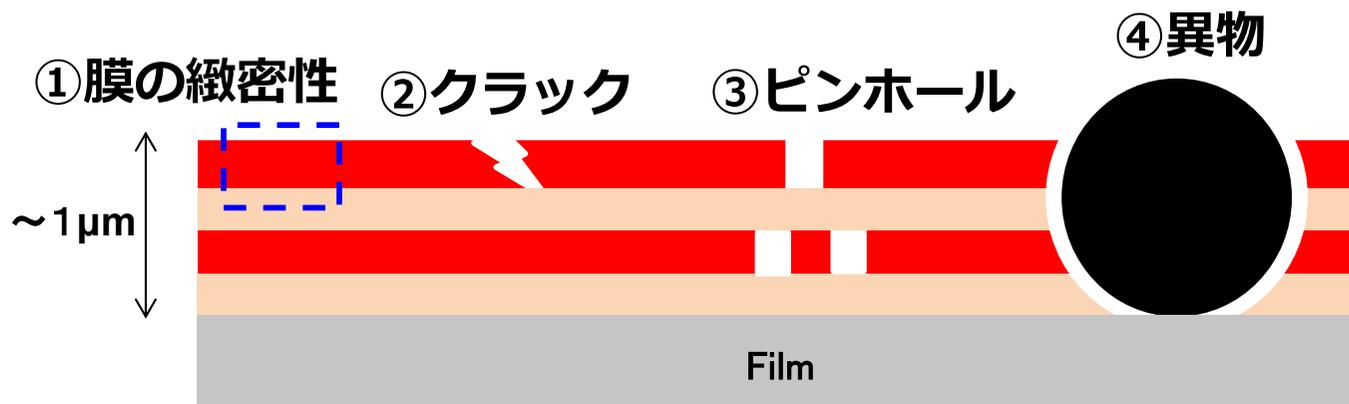


## さらなるバリア性能UPを目指す スピンコートからの脱却

- 1ユニット（2層構造）では、水蒸気透過率  $WVTR=2 \times 10^{-4} \text{g/m}^2/\text{day}$  であるため、更なる高バリア性能達成を目指す。
- 密着性・屈曲性能等の改良
- インクジェットプロセスに関しては開発中
- 他のガス（酸素等）のバリア性能は不明

- 各分野にバリア技術を応用可能な企業様
- バリア以外の緻密な無機膜が必要な企業様

反応は簡単だが、評価や性能向上にはノウハウが必要



- **発明の名称** : **バリア層構造の製造方法およびバリア層構造**
- **出願番号** : **特願2022-148356号**
- **出願人** : **山形大学**
- **発明者** : **硯里善幸、佐々木樹**

## 山形大学 知的財産本部

**TEL 0238-26-3024**

**FAX 0238-26-3633**

**e-mail [yu-yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp](mailto:yu-yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp)**