

有機エレクトロニクスのための 高感度高精度水蒸気透過度測定技術の開発 — API-MS 法の性能評価および封止性評価技術 —

筑波ラボラトリー 兼 技術開発センター 大図 佳子 / 筑波ラボラトリー 高萩 寿

フレキシブル有機エレクトロニクスデバイスは、周辺部材から侵入する水蒸気による性能劣化の抑制が課題の一つとされている。現状の対策として、周辺部材の水蒸気透過性を低減する研究開発が活発化しているが、その目標に対して計測器の性能が追従できておらず研究開発のボトルネックとなっていた。この問題に対して当社は、新規の水蒸気透過度測定方法である API-MS 法（大気圧イオン化質量分析法）を開発し、フレキシブル基板および接着剤の評価法を確立した。また、CEREB A（次世代化学材料評価技術研究組合）にて、API-MS 法における定量精度および接着剤の封止性評価法の時間的解析データを検証し、それぞれ高い信頼性を示す事ができた。さらに、本法の有効性が認められ、日本製の高感度高精度ガス透過試験装置を用いた水蒸気透過度試験法として初めて ISO に登録された。

1 はじめに

フレキシブル有機エレクトロニクスデバイスは、軽くて曲げられる次世代電子デバイスとして注目されている。しかしながら、その代表例である有機 EL においては、通常環境での使用にあたり、フィルム基板や基板を貼り合わせるための封止接着材端部から水蒸気や酸素などがデバイス内部に侵入することにより、ダークスポットやサイド消光と呼ばれる非発光領域が生じる問題がある¹⁾。これはデバイスの劣化状態を示しており、外部から侵入した水蒸気や酸素が主原因の場合、時間の経過とともにその領域は拡大する。この非発光領域の拡大により、デバイスの性能指標を下回る可能性があるため、その抑制は、実用化上の最大の課題とされている。性能を維持するためには、デバイス内に水蒸気や酸素を侵入させないための対策が重要である。対策の一つとして、フィルム基板のガス透過性を極限まで低下させるために、プラスチックフィルムに無機材料を成膜させるなどの研究開発が活発に行われている²⁾。

2 水蒸気透過度測定の重要性

水蒸気透過性（バリア性）は、一般的に水蒸気透過度（Water Vapor Transmission Rate; WVTR）で表す。水蒸気透過度の単位としては、水蒸気量を単位時間（1日）、単位面積（1m²）当たり換算したものが一般的に用いられる。水蒸気透過度の目安として、食品包装材料用途では 1～100 g/m²/day であるのに対して、無機太陽電池用バックシートや電子ペーパーなどは 10⁻²～10⁻⁴ g/m²/day、最近では、有機 EL などの有機エレクトロニクス基板用途では 10⁻⁵～10⁻⁶ g/m²/day と極めて低い水蒸気透過性が要求されている³⁾。有機 EL における水蒸気透過度

の目安は 10⁻⁵ g/m²/day 以下とも言われ、単層のプラスチックフィルムと比較して 1/10000 以下の水蒸気透過性を目指した開発が進められている²⁾。一方、接着部に関しては、ここ最近のフィルム基板の性能向上に伴いようやく注目されるようになって来たばかりで、水蒸気透過性の目安となる報告は確認できていない。

このように、フレキシブル有機エレクトロニクスデバイスにおける部材の低水蒸気透過性が求められている一方で、水蒸気透過性の評価には信頼性に課題があった。一因としては、種々の原理に基づく水蒸気透過度測定装置が市販されているものの、装置間で統一して使用できる精度評価用の標準フィルムが存在しないため、分析値の信頼性の検証ができなかったこと、装置の使用法や測定条件が標準化されていなかったことなどが挙げられる。また、そのために、装置間の相関性も不明瞭な状況であった。封止性評価に関しては、従来は接着剤をフィルム状に加工して測定していたが、この方法では接着剤とフィルム基板の界面の水蒸気透過を評価できない。デバイスの寿命を正確に把握するためには、部材の水蒸気透過度だけでなく実際のデバイス内部に侵入する水蒸気量および侵入速度を評価する手法が必須となる。

3 高感度バリア性評価法の開発

新規の水蒸気透過度測定方法として開発した、API-MS 法（大気圧イオン化質量分析法、Atmospheric pressure ionization - mass spectrometer method）を紹介する。本法は、低透過性フィルムに要求される 10⁻⁵ g/m²/day 以下の水蒸気透過度の計測が可能である。API-MS 法は、独自のシール方法を採用した透過セルに、H₂O 濃度として 0.1 ppb まで計測可能な API-MS 検出器を接続した装置構成による評価システムとなっている（図 1）。

API-MS 法の基本的な測定手順は次の通りである。

- ①透過セルに試料を装着し、供給側および透過側に高純度窒素を通気する。
- ②透過側の透過セルから排気されるガスを API-MS で計測し、目的成分である水蒸気が除去出来ている事を確認する。
- ③供給側の透過セルに既知量の水蒸気を含んだ窒素を導入して、透過側の透過セルから排気される水蒸気量を計測する。
- ④単位時間当たりの透過量が一定になった状態を定常状態といい、定常状態において検出された水蒸気量から水蒸気透過度を評価する。

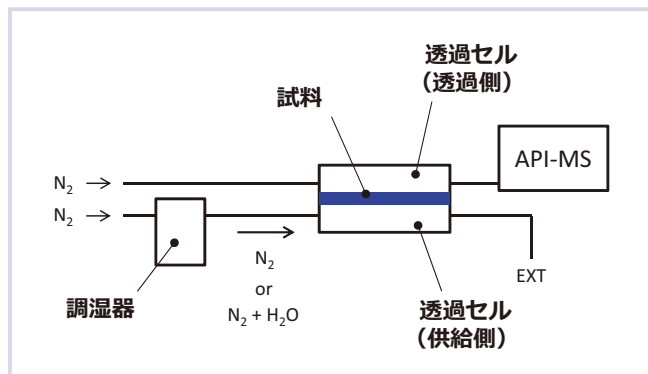


図1 API-MS法の評価システム

API-MS システムの装置仕様を以下に示す。

■装置仕様

- ・測定手法：等圧法、キャリアガス法
- ・検出感度： $10^{-6} \sim 10^{-2}$ g/m²/day
- ・設定温度：40～90℃
- ・設定湿度：～90%RH
- ・評価範囲：φ 60 mm or φ 90 mm

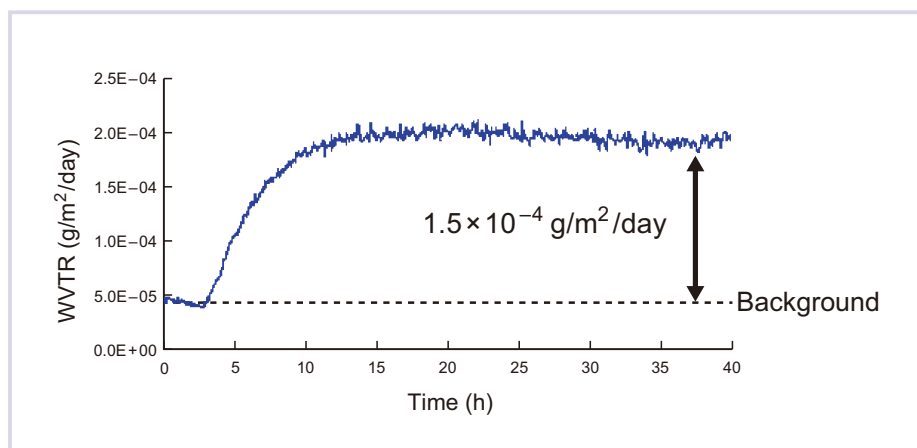


図2 試料Cの水蒸気透過曲線

表1 水蒸気透過度 (WVTR) 測定結果

試料	WVTR (g/m ² /day)	内容 (°C, %RH)
A	$< 7.1 \times 10^{-7}$	85, 85
B	1.2×10^{-5}	40, 90
C	1.5×10^{-4}	40, 90

試料 A：日本電気硝子株式会社様ご提供試料（30 μm ガラスフィルム）
 試料 B：国立研究開発法人産業技術総合研究所様ご提供試料（クレースト[®]SN）
 試料 C：有機 EL 用バリアフィルム

本装置の測定結果を表 1 に示す。高温多湿条件における評価は、従来一部の装置でしか実施できなかったが、ガラスフィルム（試料 A）において、高温多湿条件（85℃、85%RH）の水蒸気透過度測定も可能であることを実証した。また、最先端バリアフィルム（試料 B、C）の測定も、汎用的な 40℃、90%RH の条件で測定可能であった。試料 C の水蒸気透過曲線を図 2 に示す。水蒸気透過量が極めて小さい場合、バックグラウンドの影響により評価のばらつきが大きくなるが、試料 C の水蒸気透過度は 1.5×10^{-4} g/m²/day のレベルで、バックグラウンドと試料との水蒸気透過度に明確な差を確認できる。

4 装置精度確認用の標準フィルムの開発と、信頼性の高い評価法の確立

水蒸気透過度の客観的な評価法を確立するために、当社が参画した次世代化学材料評価技術研究組合（Chemical materials Evaluation and Research Base; CEREBBA）における成果を紹介する。

評価法確立の準備として、従来、低水蒸気透過性領域では世の中に無かった装置精度確認用の標準フィルム「参照フィルム」の開発を行った。参照フィルムの構造は、水蒸気を通さない Al 箔を水蒸気透過度が安定した値を示す基材の PET フィルムに接着層

で貼り付けており、Al 箔の中央部に直径 0.1～10 mm の開口部を設けたものである。開口部の大きさを変化させることで水蒸気透過度（ $10^{-5} \sim 10^{-1}$ g/m²/day 相当）の制御ができ、繰り返し使用も可能である。この参照フィルムを使用し、測定原理の異なる 3 つのシステムにおける相関性を評価した。等圧法の API-MS 法に対し、同じく等圧法の CRDS 法（微量水分計 Cavity Ring-Down Spectroscopy を検出器に持つシステム）、さらに差圧法による水蒸気透過度測定装置で

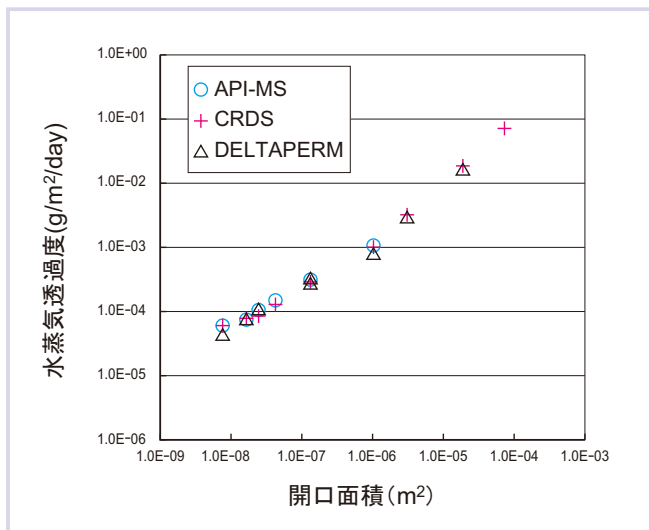


図3 参照フィルムを用いた測定原理の異なる手法間比較

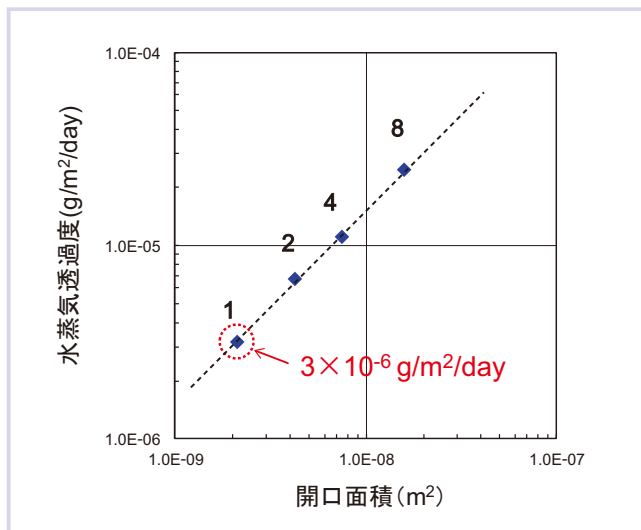


図4 開口数の異なる参照フィルムの水蒸気透過度と開口面積の関係 (図中の数字は開口数)

ある DELTAPERM (圧力センサー法のシステム) にて装置間比較を行い、定量性能を確認した結果を図3に示す⁴⁾。縦軸を WVTR、横軸を Al 箔の開口面積とし、対数プロットとした。各開口面積における WVTR は 3 手法間で相関性が有り、全ての手法においても開口面積依存性があることが分かった。以上の結果から、API-MS 法の定量性能は 10^{-5} g/m²/day レベルまで信頼性が検証された。なお、開口面積 10^{-7} m² 付近において、開口面積と WVTR の関係に変曲点が見られたが、これはシミュレーションの結果と合わせて参照フィルムの特性と解釈している。

さらに、 10^{-6} g/m²/day レベルの水蒸気透過度の信頼性評価を行うため、参照フィルムを改良した。① PET と比較し水蒸気透過

度の低い PEN を基材に採用、②水蒸気を遮断する層の形成を Cu めっき法とし開口部の微細化を達成、③従来の参照フィルムにおいて水蒸気透過度のさらなる低減の障害となっていた接着層の排除、④評価範囲の拡大の 4 つの改良により低透過性領域の評価が可能となった。また、図3に示す変曲点を無くす方法として開口部の大きさを同一とし数を 1 ~ 8 個に変化させ開口面積を変化させる手法を採用したところ、図4に示す通り、水蒸気透過度と開口数(開口面積)の間で高い比例関係が確認できた。この結果から、API-MS 法から得られる水蒸気透過度は、 10^{-6} g/m²/day レベルまで高い信頼性を示す事を実証した⁵⁾。

5 実使用環境を想定した封止性評価技術

封止接着剤からデバイス内部に侵入する水蒸気量および侵入する速度をより実デバイスの環境に近い構造で評価するための封止性評価手法を確立した。図5に示すように基板1と基板2を接

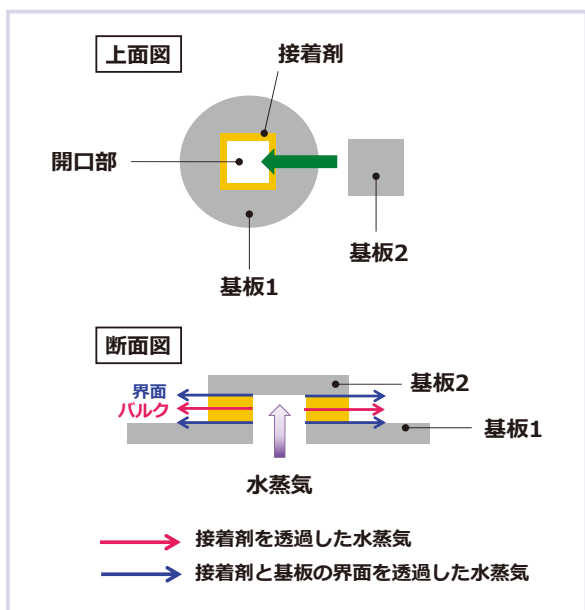


図5 封止性評価用試料の概略図

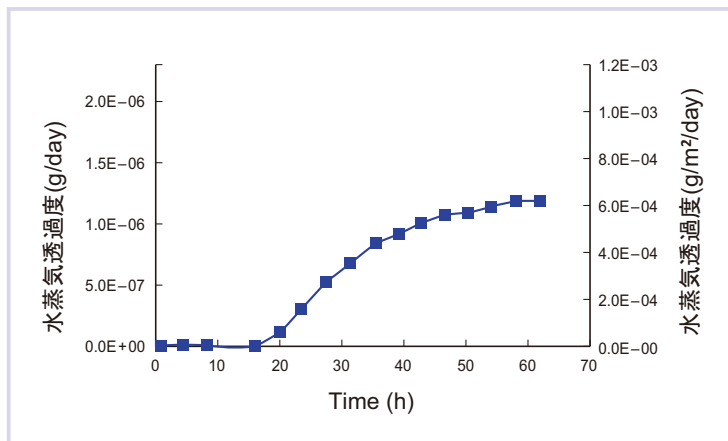


図6 封止性評価における水蒸気透過曲線 (試料: 藤森工業株式会社様ご提供アルミラミネートフィルム)

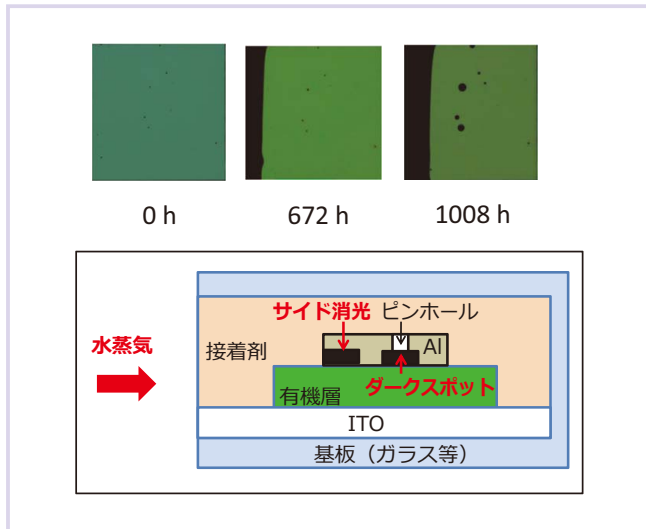


図7 60℃, 90%RHで劣化試験をした有機EL素子

着剤で封止した構造の評価用試料を開発した。この評価用試料は、バリアフィルムを測定する装置にそのまま装着し簡単に評価できる。また、本評価法では接着剤そのものだけでなく、接着剤と基板の界面を含めた総合的な評価が可能となる⁶⁾。測定例として、アルミラミネートシール部に本評価法を応用しシール部と界面を評価した結果を示す(図6)。高感度なAPI-MS法を用いる事で、 1.2×10^{-6} g/day (有効径 ϕ 50 mm 換算: 6.1×10^{-4} g/m²/day) と微小な水蒸気透過であったが、バリアフィルムの測定と同様、水蒸気の透過開始(15時間程度)から定常状態までの透過挙動を確認する事ができた。

さらに、CEREBEAにて、有機ELの素子劣化との相関から評価法の有効性を検証した⁷⁾。図7に有機EL素子発光部の60℃, 90%RHにおける保管試験結果を示す。保管時間が長くなるとともにサイド消光が成長することがわかり、ここから、サイド消光の成長開始時間を算出できる。一方、この有機EL素子を模擬した構造の評価用試料の封止性評価から、WVTRだけでなく見かけの拡散係数を算出することができる。この見かけの拡散係数を用いて接着剤端部からサイド消光発生箇所までの水蒸気到達時間を計算した結果、実素子でのサイド消光成長開始時間と封止性評価から計算した水蒸気到達時間が一致した(図8)。これにより、本手法が素子劣化を予測でき、フレキシブル有機ELデバイスに使用される接着剤のスクリーニングに使用できることを示した。

6 おわりに

今回の一連の検討で、API-MS法における低水蒸気透過性領域での精度検証が完了し、封止性評価の有効性も検証できた。さらに、API-MS法は、2015年に国際規格(ISO 15106)として認定された。今後、IoTを背景として活発化する有機エレクトロ

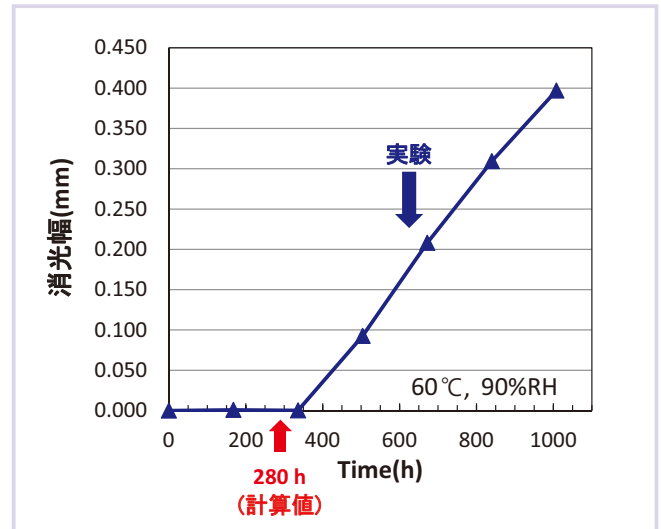


図8 60℃, 90%RH環境下における有機EL素子のサイド消光の広がり

ニクスのフレキシブル化の流れとともに、さらなるデバイスの安定性、長寿命化がさらに求められていくと予想する。お客様の最先端の開発に水蒸気透過度測定技術により貢献したいと考える。

文献

- 1) M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo and L. Zuppiroli, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 116 (2001).
- 2) P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett and M. B. Sullivan, *Displays*, **22**, 65 (2011).
- 3) 永井一清, 応用物理, **80** (6), 473 (2011).
- 4) A. Suzuki, H. Takahagi, A. Uehigashi and S. Hara, *AIP Advances*, **5**, 117204 (2015).
- 5) A. Uehigashi, A. Suzuki, *SID Symp. Dig. Tech. Papers*, **47**, 1498 (2016).
- 6) (株)住化分析センター, JP 5865068 B2 (2016).
- 7) Y. Ohzu, H. Takahagi, A. Uehigashi, H. Kubota, A. Sugimoto, H. Ohata, A. Suzuki, S. Hara, M. Tanamura, T. Minakata, M. Kimura, N. Ibaraki, H. Tomiyasu, T. Tsutsui and H. Murata, *SID Symp. Dig. Tech. Papers*, **46**, 1051 (2015).



大図 佳子
(おおず よしこ)
筑波ラボラトリー
兼 技術開発センター



高萩 寿
(たかはぎ ひさし)
筑波ラボラトリー