

高精度水蒸気透過度測定技術 —API-MS法の性能評価および封止性評価技術—

株式会社住化分析センター

技術開発センター 大図佳子*
筑波ラボラトリー 高萩寿

はじめに

フィルム基板を用いた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、一般環境での使用にあたり、フィルム基板や基板を貼り合せるための封止材端部から水蒸気や酸素などがデバイス内部に侵入し、ダークスピットやサイド消光と呼ばれる非発光領域が生じる課題がある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、実用化最大の課題と言われている。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とされている。対策の一つとして、フィルム基板の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⁾。

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（1 m²）当たりに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と極めて低い透過性が要求されている³⁾。有機ELにおける水蒸気の透過度の一つの目安は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、封止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透過性が求められながらも、透過性の評価はその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、測定から得られた透過度の信頼性の検証が不可能であったこと、装置の使用方法、測定条件が標準化されていなかったことがある。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。低透過性部材の開発とともに様々な装置が市販されてきたが、それとともに装置の性能評価および装置間の相関性の確認は重要な課題となってきた。また、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。

当社の取り組み

1. 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当社も協力して開発した、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（Fig. 1）。

* 現所属：技術開発センター 兼 筑波ラボラトリー

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の透過セル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の水蒸気を含んだ窒素を導入して、透過試験を実施する。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透過度を評価する。

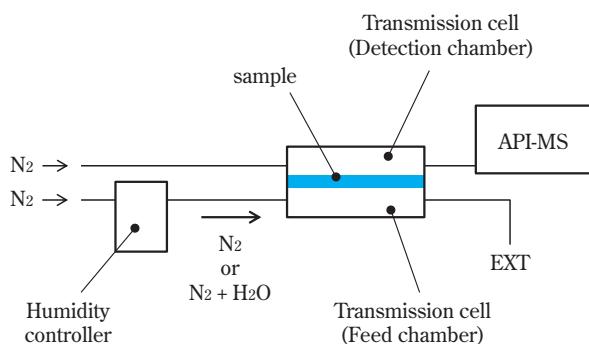


Fig. 1 Schematic of API-MS system

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： $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$
- ・設定温度： $40 \sim 90^\circ\text{C}$
- ・設定湿度： $\sim 90\% \text{ RH}$
- ・試料寸法： $\phi 60 \text{ mm or } \phi 90 \text{ mm}$

本装置の測定事例を **Table 1** に示す。高温多湿条件は限定された装置でしか測定できないが、ガラスフィルム（試料A）において、高温多湿条件（ 85°C 、 $85\% \text{ RH}$ ）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、 40°C 、 $90\% \text{ RH}$ の条件で可能であった。試料Cについての水蒸気透過曲線を **Fig. 2** に示した。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 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 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。

Table 1 WVTR of samples

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

Sample A: Glass film (30 μm) developed by Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

Sample B: Claist[®]SN developed by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Sample C: Barrier film for organic electronics

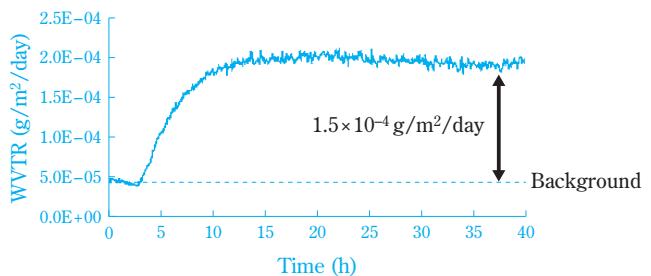


Fig. 2 Transmission curve for water vapor of Sample C

2. 信頼性の高い評価法の開発

前項にて、水蒸気透過度の客観的な評価法確立の難しさを述べたが、当社が住友化学グループの一員として参画した、次世代化学材料評価技術研究組合（Chemical materials Evaluation and Research Base; CEREBA）における成果を紹介する。

まず、従来、低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である「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PETフィルムに貼り付けており、Al箔の中央部に直径0.1～10 mmの開口部を設けているものである。開口部の大きさで水蒸気透過度（ $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 相当）の制御ができる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（微量水分計である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率測定装置である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。装置間比較結果を **Fig. 3** に示した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レベルまで十分確保出来ている事が実証できた。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考フィルムの特性と解釈している。

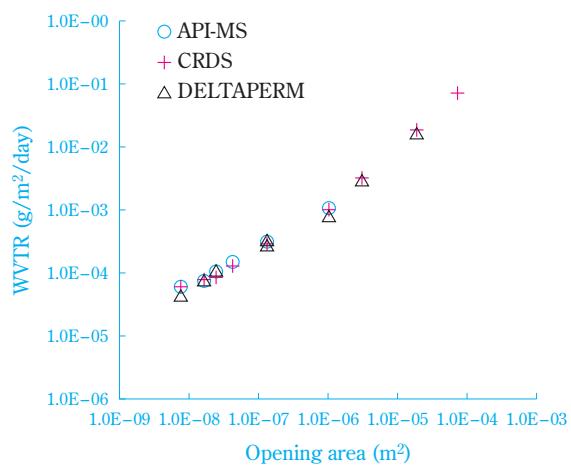


Fig. 3 Comparative measurements using reference film for different measurement system⁴⁾

3. 封止性評価技術

次に、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評価するため、より実デバイスの環境に近い構造での封止性評価手法を確立した。**Fig. 4**に示した基板1と基板2を接着剤で封止した構造の測定試料を開発した。この測定試料は、バリアフィルムを市販の装置で測定する方法と同様、装置に装着し簡便に評価できる。本評価法を活用する事で接着剤だけでなく、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⁵⁾。

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。高感度なAPI-MS法を用いる事で、 1.2×10^{-6} g/day（有効径 $\phi 50$ mm換算: 6.1×10^{-4} g/m²/day）と微小な水蒸気透過であったが（**Fig. 5**）、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。

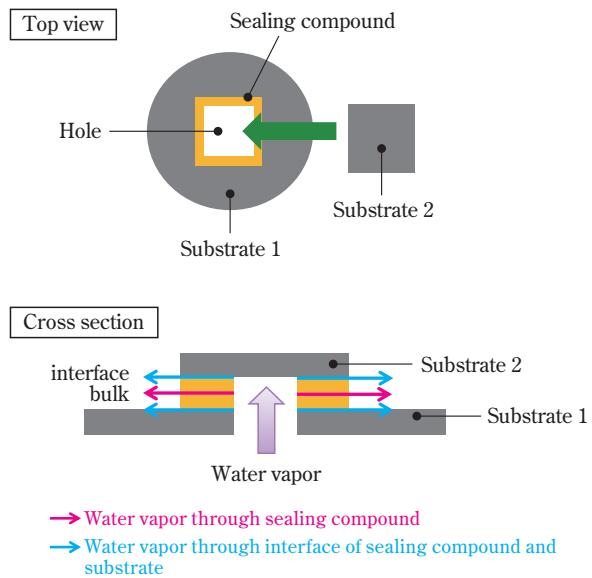
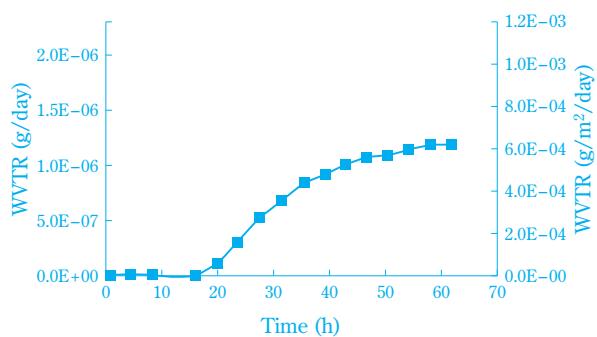


Fig. 4 Sample configuration



Sample: Aluminum laminate film developed by FUJIMORI KOGYO CO., LTD.

Fig. 5 Transmission curve for water vapor of sealing compound

本評価法についても、CEREBA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⁶⁾。**Fig. 6**に有機EL素子発光部の60 °C、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測定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。その結果、実素子でのサイド消光成長開始時間と**Fig. 4**に

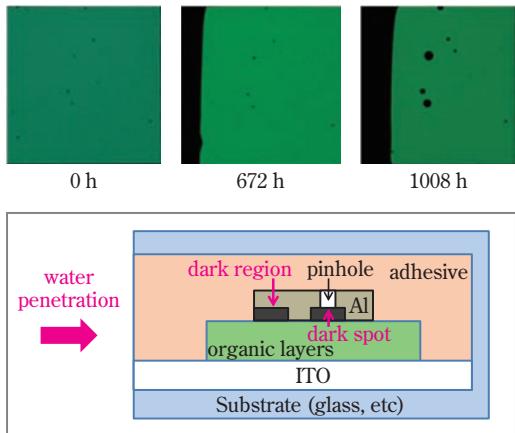


Fig. 6 Optical microscopy image of a device aged at 60°C 90%RH⁶⁾

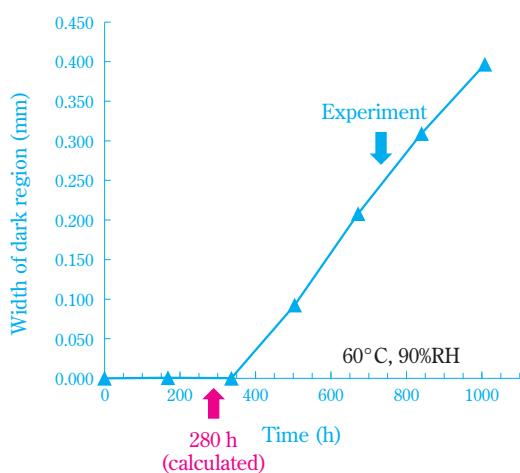


Fig. 7 Change in the dark-region width over time⁶⁾

類似した封止性評価から計算した水蒸気到達時間が一致した（Fig. 7）。従って、本手法が素子劣化を予測でき、フレキシブル有機EL素子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。

おわりに

API-MS法は、2015年に国際規格（ISO 15106）となった。今回の一連の検討で、API-MS法における低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された。今後、有機エレクトロニクスのフレキシブル化の流れとともに、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。水蒸気透過度測定はますます注目され、本技術に対する期待は大きくなるであろう。

引用文献

- 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) (株)住化分析センター, JP 5865068 B2 (2016).
- 6) 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).