

## 論文内容要旨 (和文)

令和2年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 佐々木 樹



## 論文題目

パーヒドロポリシラザンの真空紫外光を用いた緻密化による  
塗布型ガスバリアの高性能化に関する研究

近年注目されるフレキシブル有機 EL やペロブスカイト太陽電池には、大気中の水蒸気による素子劣化が顕著であるためウルトラハイバリア（水蒸気透過率:  $<10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day）が必須である。ガス・水蒸気の遮断性能が高いバリア膜は真空プロセスにより達成可能であるが、低コスト・低炭素プロセスの塗布プロセスによるウルトラハイバリア膜が求められている。塗布プロセスによるガスバリア膜はその緻密性の低さに起因して一般的に低い性能であることが知られている。塗布成膜可能な無機高分子である Perhydropolysilazane (PHPS) 膜に窒素雰囲気下で真空紫外(VUV)光を照射することで SiN<sub>x</sub> (PDSN) 膜への変換・緻密化が進行し、塗布型としては高い水蒸気バリア性能( $10^{-3}$  g/m<sup>2</sup>/day)を示すことがこれまでに報告されている。しかしながら、PHPS 膜の緻密化過程の詳細は分かっておらず、 $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day 台の WVTR も実現されていない。本博士論文は、塗布型ガスバリアの高性能化とその可能性を示すことを目的として、PHPS 膜の緻密化プロセスの解明、それによるバリア膜の設計指針構築、ウルトラハイバリア膜の実現の研究を行った。また、VUV 光照射が引き起こす原子再配置による膜の再構築（ナノ空間構造制御）が重要であることを見出した。さらに、PHPS 膜内のナノ空間構造とガスバリア性能の関係性調査、および PHPS 膜の耐久性向上等、多角的に PHPS ガスバリアのポテンシャルを明らかにした。以上を踏まえて、本博士論文は下記に示す6章構成とする。

第一章の緒論では、成膜プロセスごとにガスバリア技術を概観し、塗布型ガスバリアの特長および課題をまとめ、本研究の意義を述べた。

第二章では PHPS 膜の VUV 光 ( $\lambda=172$  nm) による光緻密化プロセス解明を目的として緻密性・結合・組成等の評価を詳細に行った。結果として、PHPS 膜には VUV 領域の強い吸収に起因して膜厚方向に密度分布が形成されることがわかった。また、VUV 光緻密化プロセスは Si-N 結合形成だけでなく、原子再配置による膜の再構築が重要な役割を担っていることを明らかにした。

第三章では、第二章での分析結果を基に、緻密性とガスバリア性能の関係性把握と  $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day 台の WVTR 達成を目的とした。VUV 光照射量と PHPS 膜厚に対してバリア性能は最適点を有していることがわかり、膜の緻密性や SEM 観察の結果から、ガスバリア性能は緻密性とクラック発生のトレードオフによって決定されることがわかった。さらに、最適点の条件で PHPS ガスバリアの三層構造を作製したところ、塗布型では世界最高性能の  $4.8 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day が達成された。本性能は VUV 光照射による原子再配置によるものであると推測しており、ガスバリア性能として非常に高いポテンシャルが示された。

第四章では、VUV 光照射による PHPS 膜内のナノ空間とガスバリア性能の関係性を明ら

かにするため、陽電子消滅法を利用した空隙サイズ評価を行った（国際連携研究）。結果として、VUV 光照射によって原子再配置がおこり、水分子よりも大きなサイズの空隙の割合が減少していくことを示した。さらに、水蒸気耐久性から評価した膜本来のガスバリア性能が、空隙の縮小に伴って改善されていくことを見出した。

第五章では、光源として異なる波長である 222nm に着目した。吸光度が異なることにより PHPS 膜の密度分布を変化させることが可能である。222 nm を照射した PHPS 膜において、クラックの抑制が確認された。また、水蒸気耐久性は最も緻密化した表層部分によって決定されることも明らかとした。この結果を基にして、更なる緻密化による耐久性・バリア性能の向上を検討した結果を述べる。

第六章の結論では本研究で得られた知見を総括し、VUV 光照射によってナノ空間構造が制御された PHPS 膜はガスバリア膜として高いポテンシャルを有すると結論付けた。さらに、ガスバリア性能は緻密性だけでなくパーティクル・クラック・ピンホール等の外因的な要因にも影響される。これらを制御して PHPS 膜のガスバリア性能を最大限引き出すことで、真空成膜同等の性能と低コスト・低炭素プロセスが同時に達成可能である。



# 論文内容要旨 (英文)

令和2年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻 氏 名 佐々木 樹 

## 論文題目

Elucidation of a Vacuum-UV-Triggered Densification Process for  
Perhydropolysilazane and Solution-Processed Ultrahigh Gas Barriers

Flexible organic light-emitting diodes (FOLEDs) and perovskite solar cells (PSCs), which have caught much attention, require ultrahigh gas barrier with extremely low water vapor transmission rate (WVTR) (WVTR:  $<10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day). The ultrahigh gas barriers, which has high barrier performance to gases and water vapor, generally can be achieved by vacuum processes, but solution processes are preferable in terms of fabrication cost and low carbon. The solution-processed gas barriers have low gas barrier performance due to its low density. Perhydropolysilazane (PHPS) containing a Si-N main chain has recently attracted much attention as a soluble precursor for dense inorganic layers. The PHPS films can be converted and densified into SiN<sub>x</sub> films by vacuum UV (VUV) irradiation under a nitrogen atmosphere, and the PHPS derived SiN<sub>x</sub> (PDSN) films have achieved high gas barrier performance (WVTR:  $<10^{-3}$  g/m<sup>2</sup>/day) among solution-processed gas barriers. However, the VUV-triggered densification process is still unclear, and the WVTR of  $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day has not been achieved. In this dissertation consisting of six chapters, I obtain a guideline for making solution-processed gas barriers and realize the ultrahigh gas barriers base on the analysis of the densification process for the purposes of improving the PHPS gas barriers and showing the potential of the solution-processed gas barriers. Moreover, we found that a densification due to atomic rearrangement by VUV irradiation (nano spatial control) is important for the process. Furthermore, I show the potential from different points of view by investigating the stability of the PDSN films and relationship between the nano structure and gas barrier performance.

In chapter 1, I overview the techniques for gas barrier fabrication and summarize the features and issues of solution-processed gas barriers to state the significance in this study.

In chapter 2, I conduct the measurement of refractive index, chemical bonds, and composition in detail to elucidate the VUV ( $\lambda=172$  nm) densification process of the PHPS films. As a result, it is found that refractive index distribution in the direction of film thickness is formed due to strong VUV absorption of the PHPS films. In addition, not only formation of Si-N bonds but also the atomic rearrangement contributes to the densification process.

In chapter 3, the purposes are to investigate the relationship between the densification and gas barrier performance and achieve the WVTR of  $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day based on the analysis in chapter 2. I evaluate WVTR values of the PDSN films with different film thickness and VUV dose.

I found that there was an optimum point, and the gas barrier performance was determined by a trade-off relationship between the densification and crack generation observed by SEM measurement. Moreover, I achieved ultrahigh gas barrier ( $4.8 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day) by fabricating 3 units structure of the PDSN films with the optimum condition. The gas performance is obtained by the densification of the Si-N bond formation and the atomic rearrangement. The significant potential was shown as a solution-processed gas barrier.

In chapter 4, I evaluate the pore size in the PDSN films by means of positron annihilation spectroscopy to investigate the relationship between the nano structure created by VUV irradiation and gas barrier performance (International collaborative research). It was revealed that the fraction of the pores larger than the size of H<sub>2</sub>O molecule decreased due to the Si-N formation and atomic rearrangement by VUV irradiation. Furthermore, the gas barrier performance evaluated from water vapor stability test is improved by the decrease of the pore fractions.

In chapter 5, I focus on a VUV lamp with 222 nm that can change the density distribution because of the difference of VUV absorbance for further improvement of the PDSN films. I found that the densification by 222 nm was effective to suppress the crack generation. In addition, the stability against the water vapor is determined by density at the most densified layer in the PDSN film. I discuss on further improvement of the stability and gas barrier performance based on the results.

In chapter 6, I summarize the knowledge obtained from this research, and conclude that the PDSN gas barrier films that the nano structure is controlled by VUV irradiation has a significant potential as gas barriers. Although I focus on improving and analyzing intrinsic barrier performance, extrinsic barrier factors such as particles, crack, and pinhole also have an impact on the performance. I believe that we can simultaneously achieve the gas barrier performance equivalent to that of vacuum process by bringing the best out of the performance by controlling not only the intrinsic and but also extrinsic factors.



学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 10 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 高橋 辰宏 印  
副査 吉田 司 印  
副査 増原 陽人 印  
副査 松井 弘之 印  
副査 硯里 善幸 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 佐々木 樹		
論文題目	パーヒドロポリシラザンの真空紫外光を用いた緻密化による 塗布型ガスバリアの高性能化に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 30 日～ 令和 5 年 2 月 6 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 6 日	場 所	工学部 11 号館未来ホール(11-201)
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 6 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本論文は、真空紫外光で緻密化したパーヒドロポリシラザンガスバリアにおける、詳細な膜分析、緻密化プロセス解明、ガスバリア性能評価をまとめたものであり、計 6 章から構成される。その概要と審査結果について下記に記す。</p> <p>第 1 章の緒論では、成膜プロセスごとにガスバリア技術を概観し、塗布型ガスバリアの特長および課題をまとめ、本研究の意義・目的を述べた。</p> <p>第 2 章では PHPS 膜の VUV 光 (<math>\lambda=172\text{nm}</math>) による光緻密化プロセス解明を目的として、緻密性・結合・組成等の評価を詳細に行い、原子再配置による膜の再構築の重要性を見出している。</p> <p>第 3 章では、第 2 章での分析結果を基に、緻密性とガスバリア性能の関係性を調査し、塗布型では世界最高性能の <math>10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}</math> 台の水蒸気バリア性能が達成された。</p> <p>第 4 章では、陽電子消滅法を利用したナノサイズの空間評価を行い (国際連携研究)、VUV 光緻密化プロセスによって水分子よりも大きなサイズの空間の割合が減少していくことを見出している。</p> <p>第 5 章では、波長 222 nm の光源を用いてクラック抑制に成功し、更なる緻密化による耐久性・バリア性能の向上を検討した結果について述べられている。</p> <p>第 6 章の結論では本研究で得られた知見を総括し、パーヒドロポリシラザンを用いた塗布型ガスバリアの展望についてまとめられている。</p> <p>本研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。また、学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。以上から、本論文は工学における学術的探究と実用への貢献の観点から、博士 (工学) の学位を授与するに十分であると判断された。また、本研究成果は学術論文 (2 報掲載済み) によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たす。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、公聴会実施後に、40 分の質疑応答により実施した。発表では、研究の背景・目的を述べた後、パーヒドロポリシラザンの緻密化プロセス解明、バリア性能評価、陽電子消滅法によるナノサイズ空間評価について明確な説明があった。質疑応答では、アミンガスの除去、水素原子の濃度と厚み方向の関係、原子の再配列、SiN に着眼した背景、何故 <math>10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}</math> レベルが達成できなかったか、水による劣化、大面積化、屋外での応用、今後の展望について質問があった。これに対し申請者は適切かつ具体的に回答できた。その結果、博士 (工学) として必要とされる専門知識および研究遂行能力を十分に備えているものと判断し、最終試験を合格とした。</p>			