
一般セッション(口頭講演)| 電子ペーパー/フレキシブルデバイス/イメージングデバイス/エレクトリックイメージング

[EI] 電子ペーパー／エレクトリックイメージング

Electronic Paper and Electronic Imaging

2018年6月20日(水) 10:30 ~ 11:30 コンファレンスルーム (工学系総合研究棟 2 二階)

[EI-03] 分子動力学法を用いた蒸着シミュレーション技術の開発 Molecular Dynamics Simulation of the Deposition of Molecules

*余米 希晶¹ (1. コニカミノルタ株式会社)

*Keyaki Yogome¹ (1. Konicaminolta, Inc.)

我々は、次世代の照明やディスプレイへの応用を目指して有機EL素子 (Organic Light Emitting Diode、以下 OLEDと略記する) の技術開発を進めてきた。OLEDは多層構造を持つ。そのため性能向上には、各層および界面の状態を生成後だけではなく、成膜中においても明らかにすることが不可欠である。しかしながら、蒸着プロセスは非平衡なプロセスであるため、成膜中の状態を実験的に把握することは困難である。今回、蒸着中の膜や界面の状態を分子レベルで可視化することを目的として、分子動力学法を用いたシミュレーション手法を開発した事例を紹介する。

分子動力学法を用いた蒸着シミュレーション技術の開発

余米 希晶*

* コニカミノルタ株式会社 開発統括本部 要素技術開発センター

Molecular Dynamics Simulation of the Deposition of Molecules

Keyaki Yogome*

* Analysis & Simulation Division, Advanced Technology Center, Corporate R&D Headquarters,

Reported here is a simulation model which simulates the molecular dynamics of deposition processes. Konica Minolta is deeply involved in organic light-emitting diodes (OLEDs). OLEDs are manufactured by using either wet or vapor deposition process. Vapor deposition enables manufacturing of high-performance devices. OLEDs consist of a plurality of layers plural layers, and their performance depends on structures and surface boundary conditions between those layers. Thus, understanding of layer conditions and their formation process is key to technological advance. Unfortunately, vapor deposition is non-equilibrium phenomenon, rendering experimental approach impractical. So, we turned to simulation, named "molecular dynamics simulation of the deposition of molecules" (MDSMD) for the better understanding of the process.

1. はじめに

我々は、次世代の照明やディスプレイへの応用を目指して有機EL素子(Organic Light Emitting Diode, 以下 OLED と略記する)の技術開発を進めてきた^{1, 2)}。OLED は、省電力・高効率・面発光・フレキシブル性といった特徴を持つ次世代の照明手段であるが、その生産プロセスによって蒸着型と塗布型に分けられる。前者は性能を高めやすく、後者は生産性が高いといった特徴がある。今回は前者の蒸着型 OLED をターゲットとして技術開発を行った事例を紹介する。

OLED は、一般に Fig. 1 のような多層構造を有している。

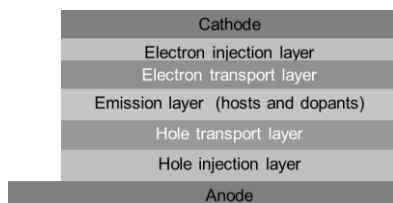


Fig. 1 General OLED's layer structure.

The electron transport, emission, hole transport, and hole injection layers are organic layers. The emission layer includes dopants and host materials. These four organic layers can be deposited either by vapor deposition or by wet deposition. Our interest here was in vapor deposition.

Cathode と Anode に挟まれた層は、主に有機分子からなる。OLED の特性は、層自体あるいは層間界面の状態に影響を受けることが一般に知られているが、各層の厚みは数 10nm 程度と分子オーダの厚みである。従って、性能向上には各層の状態を分子オーダ

で制御することが必要であり、そのためには成膜後の状態や形成過程を把握・理解することが重要となる。しかしながら蒸着過程は非平衡な現象であり、成膜中の状態を実験的に把握することは困難である。今回、OLED の特性改善を目的として、膜の状態を分子レベルで可視化するツール～蒸着 MD～の開発を行った。

我々は蒸着 MD を開発するにあたり、ダッソー・システムズ社の Materials Studio の分子動力学エンジン Forcite とスクリプト言語 Material Script の組合せを選択した。プログラムを内製化することで、シミュレーション条件の自由度を高めることが可能である。今回は紹介していないが、蒸着分子の状態について様々な設定ができると共に、必要な機能の追加も容易である。

蒸着 MD の動作検証を目的として、OLED などの有機電子デバイスで一般的に用いられる TPD や PN について蒸着 MD を実施し、どのような膜ができるのかを議論した。

以下、本プログラムを蒸着 MD、蒸着される分子が真空層に発生し基板に向かって移動させることを射出、蒸着される分子（特に飛翔中の分子）を射出分子、射出分子が基板に到達することを着弾、蒸着 MD で作成した膜構造を蒸着膜と呼ぶこととする。なお、分子構造や実測値等についての詳細な情報は非公開とさせて頂いている。

2. シミュレーション手法

Fig. 2 に、蒸着 MD 初期の状態を示す。以下では、画像の上方を+z 方向、水平方向を x, y 方向とする。射出分子は、所定の振動状態を与えてランダムに回転させ、-z 方向を基準に所定の角度をなす初速度を

* 〒569-8503 大阪府高槻市桜町 2-1

* 1-2 Sakura-machi, Takatsuki-shi Osaka, 569-8503, Japan

e-mail: keyaki.yogome@konicaminolta.com

与えた上で、一定の時間間隔で所定の位置に発生させている。今回は、角度の分布、初速度の分布、回転速度は与えていない。発生位置は、高さは一定、xy 方向（基板水平方向）はランダムとしている。Fig. 2 から、射出分子が異なる位置、異なる配向角で飛翔していることが分かる。振動状態は、並進速度が 0 の状態における所定の温度での熱振動状態を採用している。実験における射出速度は、るつぼ温度や蒸気圧に依存して平均速度・分布幅が変化することが想定される。今回は測定を行っていないことから、これらの値は固定の条件で行っている。蒸着レートは射出分子の発生間隔で決まり、蒸着分子の質量/射出間隔/基板面積で求めることができる。

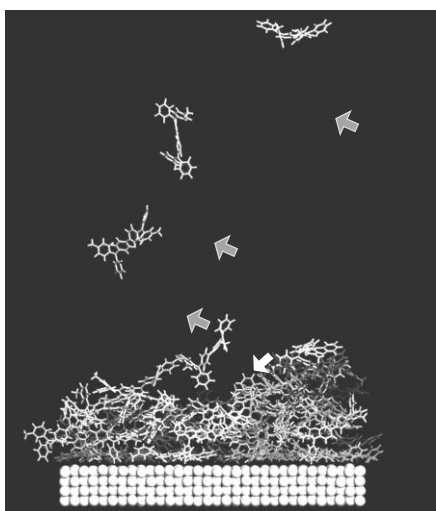


Fig. 2 A cross-sectional view of a substrate and layer deposit at an early stage in an MDSMD simulation. The three molecules (dark arrows) fly through a vacuum toward the substrate. A molecule (light arrow) is just arriving at the surface of the deposit on the substrate. The molecules of the wet layer are aligned on the substrate.

蒸着 MD の条件は以下の通りに設定した。アンサンブルは NVE を用いた。温度制御は、後述の温度制御層を温度スケール法で一定に制御することでのみ行っている。温度制御を含む NVT などで行うと、系全体が温度制御されてしまい、射出速度が変化するなどの問題が生じる。なお実験上、蒸着中の基板温度がほぼ一定であることが確認されており、この制御方法で妥当と判断している。

静電相互作用エネルギーの計算手法には PPPM (particle-particle particle-mesh) 法を用い、van-der-Waals エネルギーの cutoff 距離は 1.5nm に設定した。時間刻みは 0.5 もしくは 1.0fs を採用した。

基板には SiO₂ などを用い、別途、事前に MD で緩和させた上で、x-y 平面に水平に設置した。別の有機分子を蒸着 MD 等を用いてこの基板の上に積層し、蒸着 MD に適用することで多層蒸着を検討することも可能である。また Fig. 3 のように、機能により厚

さ方向に 3 つの領域を持つ。表面側から、表層、温度制御層、固定層と呼ぶ。固定層は、着弾した分子の運動 E により基板が下方に移動することを防ぐために設けている。

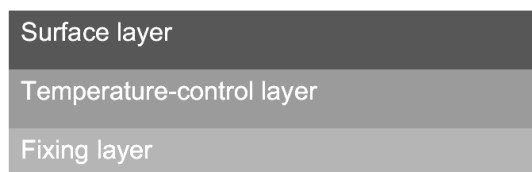


Fig. 3 Structure of substrate used with MDSMD. Molecules deposited on the surface layer have their thermal energy transmitted through the temperature-control layer to the fixing layer. The temperature control layer is kept at a constant temperature by virtue of velocity scale. In the MDSMD, temperature is controlled only in this layer. At the bottom, the fixing layer prevents the substrate from being disturbed by the kinetic energy of the deposited molecules.

3. 結果および考察

3.1 射出後の分子の挙動

まず初めに、射出後の分子の挙動を確認した。一例を Fig. 4 に示す。Fig. 4 左は x-z 平面での軌跡を、Fig. 4 右は x-y 平面の軌跡をしている。Fig. 4 左のように、射出分子は一定速度で基板に向かう。分子 2 や 3 の軌跡は、着弾直前に基板等と相互作用することにより飛翔方向が変化することを示している。また、射出速度が速い場合など、着弾後に再度真空層に向かう現象も確認される。Fig. 4 右の直線部分は真空層の飛翔に対応する。着弾により方向が変化し、ランダムウォーク様の軌道に変化する。着弾後しばらくは基板上を拡散するが、最終的にはある一定の位置を中心に熱振動していることが確認できる。また、分子が基板表面を拡散している間に、後で射出された分子が着弾し強制的に拡散が抑制される場合なども確認されている。この強制的な固定化は、乱雑化（アモルファス化）・低密度化の要因の 1 つであると考えている。

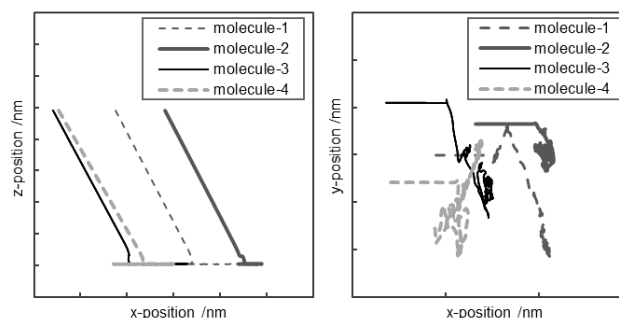


Fig. 4 The paths of four molecules being deposited. Left: paths in the x-z plane. Right: paths in the x-y plane. Four molecules are emitted 20° inclined with respect to the z axis, and are deflected in the vicinity of the substrate surface. Thermal diffusion moves the molecules in various directions on the substrate surface.

3.2 嵩高い分子の蒸着膜

汎用的な有機半導体化合物である TPD や CBP は、蒸着によりアモルファス膜を形成することが知られている。CBP は、TPD と比較して平面性が高く、蒸着膜の配向性が高くなることが期待される。両者の蒸着 MD を実施し、蒸着膜の状態を確認・比較した。Fig. 5 は、CBP (左) および TPD (右) の蒸着膜の例である。基板界面では、いずれの分子種でも基板上に明確な 1 層の水平配向が確認できる。

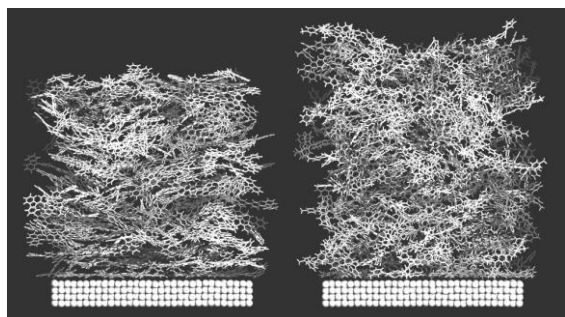


Fig. 5 The last stage of an MDSMD simulation. Left: CBP deposition. Right: TPD. In the wet layer on the substrate surface, the molecules are laterally aligned. Above the wet layer, the molecules are amorphous.

Fig. 6 に密度プロファイルを示す。基板から数周期程度まで密度の振動構造がみられる。CBP と TPD を比較すると、CBP の方がより上方まで密度の振動構造が確認でき、想定通り配向性が高まっていることが確認できる。また、密度振動の周期については、CBP は 0.35-0.4nm 程度であるのに対し、TPD は 0.45-0.50nm 程度と長いことが分かる。

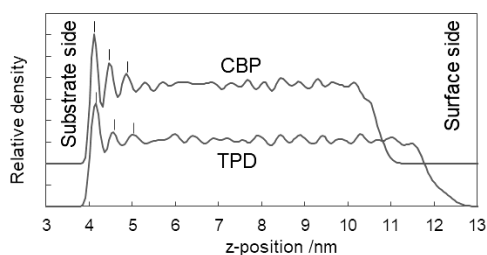


Fig. 6 Density profiles of CBP and TPD in the z axis direction. The CBP and TPD each have three density peaks near the substrate surface. The intervals between the density peaks are shorter for the CBP than for the TPD, which indicates that the CBP has more neatly stacked molecules than the TPD.

密度振動の周期の違いについて検討するため、第 2 ピーク付近に対応する分子を複数取り出して構造を確認した (Fig. 7)。CBP が層構造を形成していると共に、分子平面性が高いことが確認される (Fig. 7 上)。一方、TPD においては、biphenyl 基が層をなしているが、末端基と垂直に近い二面角をなし、末端基が基板に垂直配向する特徴的な構造が確認された (Fig. 7 下)。TPD における周期の増大は、この垂直配向によるものと考えられる。

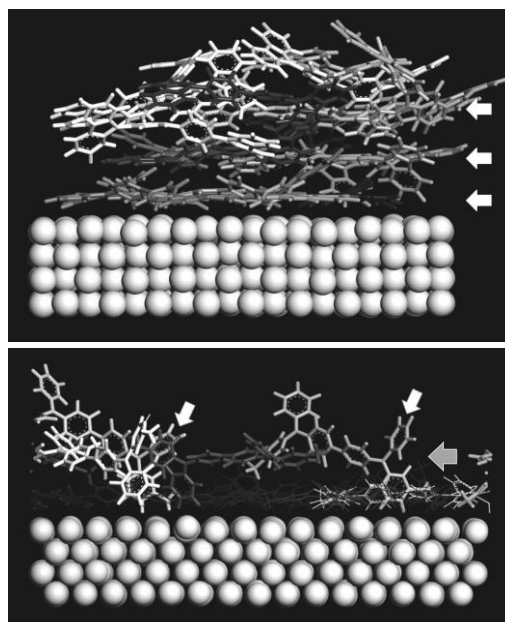


Fig. 7 Layer structures of CBP (above) and TPD (below) molecules simulated by MDSMD. Above: three layers indicated by arrows correspond to the density peaks of the CPB in Fig. 6. Below: terminal groups of molecules are vertically directed (light arrows), so that the second layer (dark arrow) is farther from the first layer than in the case of CBP (see also Fig. 6).

3.3 平板状の分子の蒸着膜

前章の TPD 等と比べ、より配向・結晶化しやすい分子として PN を検討した。先行文献⁵⁾で、PN は結晶構造が得られることが報告されており、蒸着 MD でも同様の構造が得られるかを確認した。結果を Fig. 8 に示す。文献同様にヘリンボーン構造が確認されたが、基板に水平配向しており、配向角は異なっていた。実験では成膜温度で配向方向が変化することが知られており、より低温で基板に水平配向し、高温では垂直配向した構造が得られる⁷⁾。本蒸着 MD の結果は、緩和が不足した、より低温の状態に対応していると思われる。

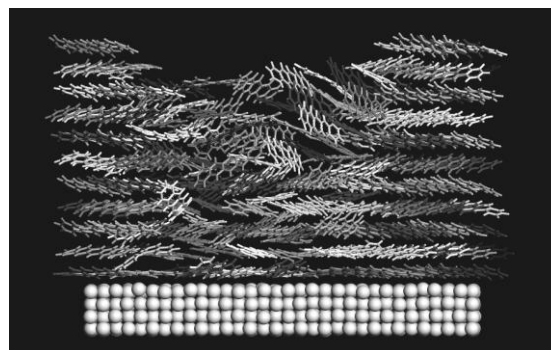


Fig. 8 Snap shot of MDSMD for pentacene at the last frame. Almost all the molecule lies horizontally on the surface of the substrate.

Fig. 9 に密度プロファイルを示した。いくつかのドメインに分かれてはいるものの、規則的な密度変動が基板から蒸着膜の最表面まで続いており規則的な構造が全層にわたって形成されていることが確認できる。この構造を結晶構造 6)と比較したところ、平行性に若干の乱れがみられるものの非常に良く一致することが分かった (Fig. 10)。

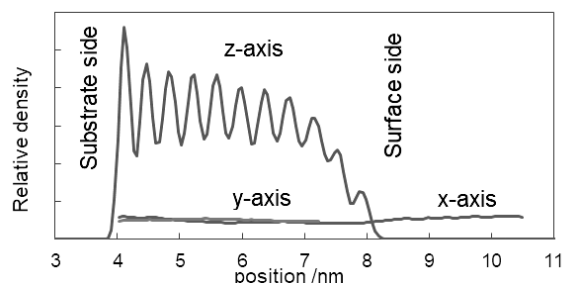


Fig. 9 Density profiles of the pentacene layers of Fig. 8. The z axis profile (orange) has a density oscillation throughout the layer, which indicates that the top layer is affected by the substrate surface. The x axis and y axis density profiles (blue and gray) are constant.



Fig. 10 Comparison of the structures found in Figs. 8-9 (orange) and an experimentally formed crystal structure of pentacene (white). Both have herringbone structures

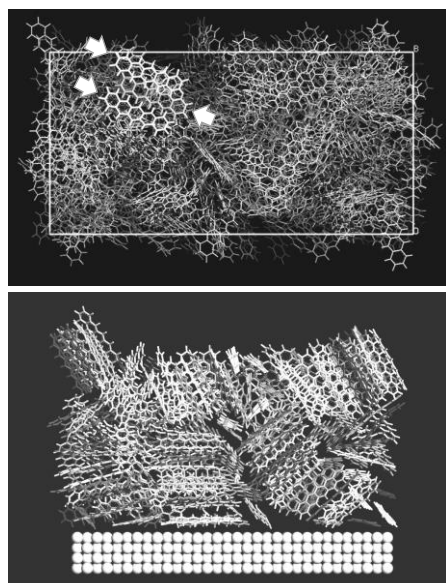


Fig. 11 Structures simulated by a commonly used molecular dynamics simulation. Above: no substrate. Below: with a substrate. Without a substrate, only a few herringbone structures are observed, seen in the upper-left (arrows). With a substrate, a greater number of herringbone structures are observed, although fewer than in Fig. 8.

蒸着 MD で得られる構造と、一般的な MD シミュレーション手法で得られる構造との差異について確認した。後者の構造の例を Fig. 11 に示す (アンサンブルとして NVT を用いた他は蒸着 MD と同条件)。基板を追加することでヘリンボーン構造が増える傾向が見られるが、その広がり狭い。それに対し、蒸着 MD のヘリンボーン様の構造は、より広い範囲まで成長していることが確認できる。

以上の事から、蒸着 MD を用いることで、基板界面での配向構造や結晶構造などの特徴的な構造を可視化できることが確認できた。

4. 総括

今回、蒸着過程に対し分子動力学法を用いてモデル化した蒸着 MD を開発した。TPD や PN などの一般的な有機分子を用いて機能検証を行った事例を紹介した。

その結果、基板界面近傍では分子は基板に配向するが、厚みが増すにつれアモルファス化が進む。PN では規則的な構造が確認され、実験で確認されているヘリンボーン構造とよく一致することが確認された。

今後も蒸着 MD の機能追加, 定量化手法の開発を進め、OLED 素子や他テーマの開発に適用していく。

参考文献

- 1) 鍋田博之, 岩崎利彦, 檜山邦雅, 若松秀明, 北弘志, 内藤裕義, "塗布型有機 EL 素子のインピーダンス分光", KONICA MINOLTA Technology Report, **14**, pp.102-107 (2017) [in Japanese].
- 2) 北弘志, 応用物理, **80**, 290 (2011) [in Japanese].
- 3) Della Valle, R. G., et al., ChemPhysChem, **10**, pp. 1783-1788 (2009).
- 4) Shakeel S. Dala., et al., PNAS, **112:14**, 4227-4232 (2015).
- 5) M. Yoneya, et al., J. Mater. Chem., **20**, pp.10397-10402 (2010).
- 6) Crystallography Open Database <http://nanocrystallography.org/>
- 7) 八瀬清志, 応用物理, **77:1**, 56 (2008) [in Japanese].