

# 分子動力学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\*  
Keyaki YOGOME

大 津 信 也\*\*  
Shinya OOTSU

高 橋 理 愛 子\*\*\*  
Rieko TAKAHASHI

新 井 賢 司\*\*\*  
Kenji ARAI

## 要旨

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<sup>1,2)</sup>。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い、製品開発に適用した事例を紹介する。

OLEDは多層構造を有しており、層自体あるいは層間界面の状態により特性が変化することが知られている。性能向上や課題解決のためには、成膜後の状態や形成過程を把握することが重要である。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のさらなる特性向上を目的として、膜や界面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。

蒸着過程のMDは、LAMMPSなどで実施することが可能である<sup>3,4)</sup>。我々はシミュレーション条件の自由度や蒸着膜の定量評価の観点から、ダッソー・システムズ社のMaterials Studioを用いて開発を行うこととした。

この蒸着MDの動作検証を目的として、N,N'-Bis(3-methyl-phenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD)、4,4'-Bis-(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)、Pentacene (PN) に適用した。TPD、CBPはアモルファス構造であったのに対し、PNはヘリンボーン型結晶様の構造が確認された。次にOLEDで用いられる分子に蒸着MDを適用し、蒸着条件 (蒸着レート) による膜特性の変化、および、蒸着膜のキャリア易動度に対するフラグメントの寄与度を明らかにした。

以上の事から、蒸着MDによりOLED素子の特性向上につながる方向性を示すことができた。蒸着MDは仮定や制約を含んでおり、現実の蒸着過程の完全再現は困難であるが、継続的に改良を加えることで蒸着過程の理解を深め、OLEDの特性改善につなげていく。

## Abstract

Reported here is a simulation model which simulates the molecular dynamics of deposition processes.

Konica Minolta is deeply involved in developing organic light-emitting diodes (OLEDs)<sup>1),2)</sup>. OLEDs are manufactured using either wet deposition or vapor deposition. Wet deposition allows high productivity, and vapor deposition enables manufacturing of high-performance devices.

OLEDs consist of a plurality of layers, and their performance depends on the structures and the surface boundary conditions between those layers. Thus, an understanding of layer conditions and their formation process is key to technological advance.

Unfortunately, vapor deposition is a non-equilibrium phenomenon, rendering an experimental approach impractical in this case. So, we turned to simulation. Due to its notable flexibility, we used Materials Studio (Dassault Systèmes) to develop a molecular dynamics simulation that visualizes, on a molecular scale, layer and interface conditions during deposition. We refer to this as “molecular dynamics simulation of the deposition of molecules” (MDSDM).

To validate MDSDM, we applied our simulation to the vapor deposition of N,N'-Bis(3-methyl-phenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD), 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) and pentacene (PN). Results were that TPD and CBP were amorphous, while PN displayed a herringbone crystal structure.

We then used MDSDM to simulate the deposition of molecules used in manufacturing OLEDs. This revealed the relationships among layer structure, vapor deposition rate, and the role of molecule fragments in facilitating carrier mobility.

MDSDM proved itself useful guide to OLED properties. Although MDSDM cannot yet perfectly simulate the actual deposition process, we are continuously improving MDSDM so that its proven utility will grow.

\*開発統括本部 要素技術開発センター 分析・シミュレーション技術開発室

\*\*材料・コンポーネント事業本部 素材事業部 開発部

\*\*\*開発統括本部 要素技術開発センター 有機材料研究室

## 1 はじめに

OLEDは、一般にFig. 1のような多層構造を有している。

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程度と分子オーダーの厚みである。従って、性能向上には各層の状態を分子オーダー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への開発を行った。

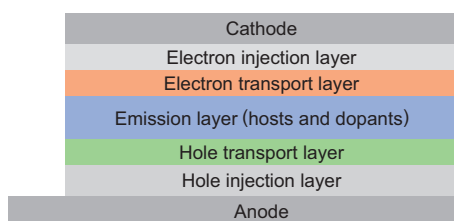


Fig. 1 General OLED's layer structure.

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.

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。

本稿では、蒸着MDを用いた検討の中から以下の事例を紹介する。

- 1) 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。
- 2) OLED素子で用いられている分子に蒸着MDを適用した。蒸着レートによる膜特性の変化、および、分子種によるキャリア易動度の違いについて、実験結果と蒸着MDの結果との比較から要因解析を行い、分子設計指針を示した。

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

### 2.1 シミュレーションモデル

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。

なお、蒸着MDでは、シミュレーション安定性の観点で射出分子間の接触を考慮する必要がある。接触によるエラー発生時には、再度射出しなおすようにプログラミングしてある。

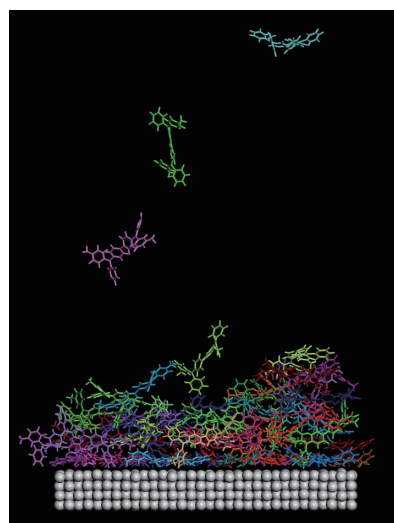


Fig. 2 A cross-sectional view of a substrate and layer deposit at an early stage in an MDSDM simulation.

The three molecules (blue, green, and pink) fly through a vacuum toward the substrate (grey). A yellow-green molecule 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。

クーロン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1.5 nmに設定した。時間刻みは0.5もしくは1.0 fsを採用した。基板にはSiO<sub>2</sub>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。

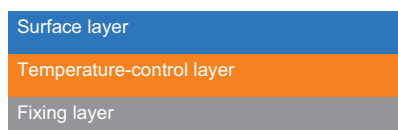


Fig. 3 Structure of substrate used with MDSMD.

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.

重要なことに、一般にMDの条件と実験の条件の乖離は大きい。特に、タイムスケールは非常に大きな問題である。蒸着MDは、シミュレーションの計算時間の制約から、蒸着レートは実験条件の10の10乗倍程度と、極めて高速での蒸着条件になる。そのため、緩和が不足した状態（つまり凍結状態）でのシミュレーションになっている。真空層については、蒸着分子のみが気相中に存在すると仮定している。実験上は完全に真空にすることはできないが、シミュレーション上は完全に真空であるとしてMDを行っている。その他にも仮定や制約を含んでおり、それらを考慮した上でシミュレーション条件の設定や考察を行うことが必要である。

### 3 結果および考察

#### 3.1 蒸着MDの挙動および性能の確認

##### 3.1.1 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中の飛翔に対応する。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。

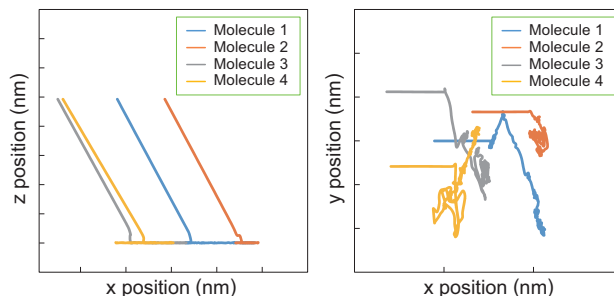


Fig. 4 The paths of four molecules being deposited.

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.

##### 3.1.2 高高い分子の蒸着膜

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。

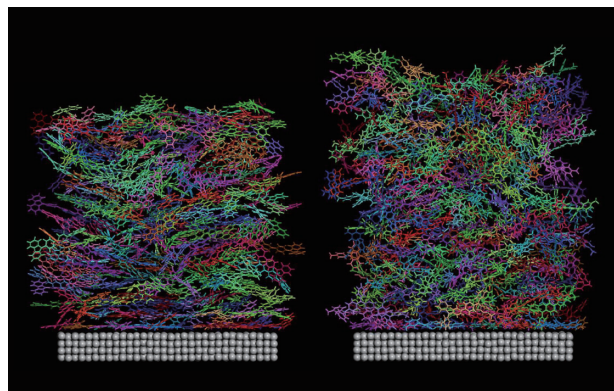


Fig. 5 The last stage of an MDSMD simulation.

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0.35–0.4 nm程度であるのに対し、TPDは0.45–0.50 nm程度と長いことが分かる。

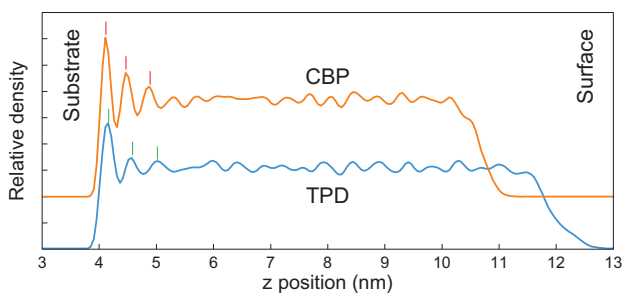


Fig. 6 Density profiles of CBP (orange) and TPD (blue) in the z axis direction. The CBP and TPD each have three density peaks near the substrate surface. The intervals between the density peaks are shorter for the CBP than for the TPD, which indicates that the CBP has more neatly stacked molecules than 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ことと共に、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。

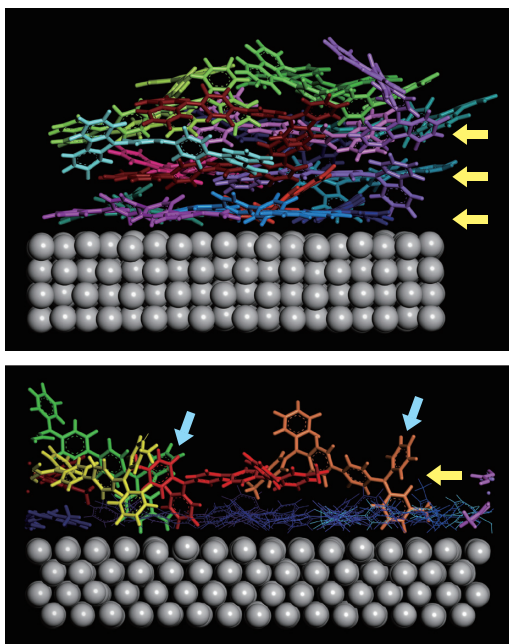


Fig. 7 Layer structures of CBP (above) and TPD (below) molecules simulated by MDSDM.

Above: three layers indicated by yellow arrows correspond to the density peaks of the CBP in Fig. 6. Below: terminal groups of molecules are vertically directed (white arrows), so that the second layer (yellow arrow) is farther from the first layer than in the case of CBP (see also Fig. 6).

### 3. 1. 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<sup>5)</sup>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<sup>7)</sup>。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. 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<sup>6)</sup>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)。

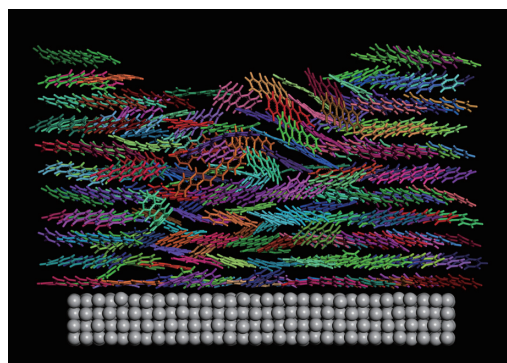


Fig. 8 Pentacene layers simulated by MDSDM. Nearly all the molecules are horizontally aligned.

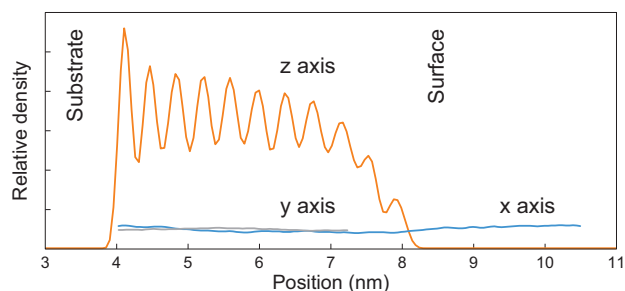


Fig. 9 Density profiles of the pentacene layers of Fig. 8. The z axis profile (orange) has a density oscillation throughout the layer, which indicates that the top layer is affected by the substrate surface. The x axis and y axis density profiles (blue and gray) are constant.



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.

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、その広がりには狭い。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。

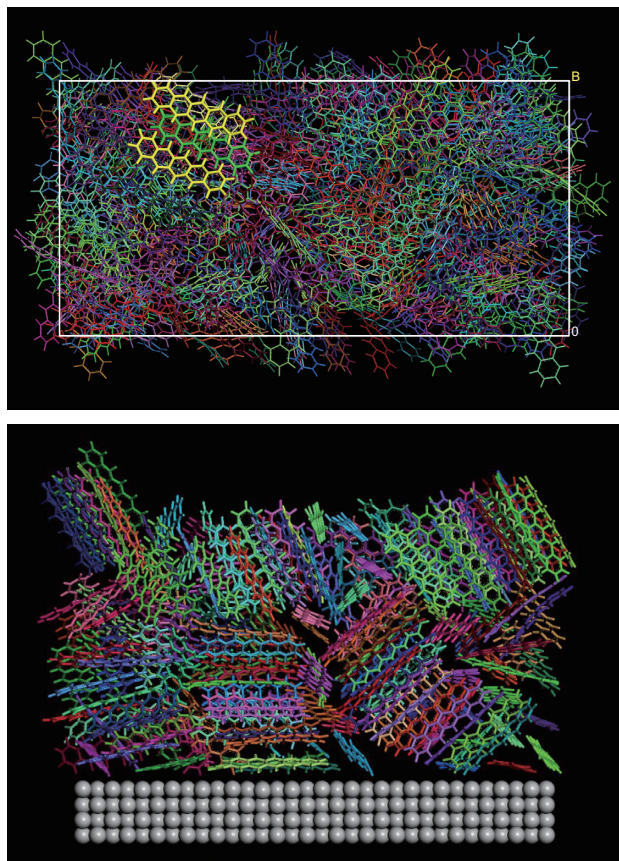


Fig. 11 Structures simulated by a commonly used molecular dynamics simulation. Above: no substrate. Below: with a substrate. Without a substrate, only a few herringbone structures are observed, seen in the upper-left (yellow and yellow-green). With a substrate, a greater number of herringbone structures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

## 3.2 OLED素子への適用

### 3.2.1 蒸着レート依存の検討

次に、OLED素子の開発に蒸着MDを適用した事例を紹介する。蒸着レートによって、OLED素子のキャリア易動度が変化することが実験から明らかになった。

この結果を元に、蒸着MDを用いて各層の蒸着レート依存を検討した。本章ではキャリア易動度に関する特性値として、特性値P1で評価した結果を紹介する。このP1は、これまでに開発してきたMDに関する定量化技術の一つで、局所的な構造を反映した特性値である。

蒸着MDにおいて、蒸着レートは射出間隔で制御し、高速、低速の2条件で検討した。変動要因として分子の射出速度(3条件)を加え、各蒸着レートごとに平均、分散を求め、解析に用いた。以下、蒸着レートが早い(つまり射出間隔が短い)条件を高速条件、蒸着レートが遅い条件を低速条件と称する。

Table 1に、蒸着MDの結果において、密度あるいはP1がより良くなる蒸着レート(高速・低速)を示した。

Table 1 Deposition rates comparing densities and parameter P1 in terms of average and variance.

Layer	Density		Parameter-P1	
	Average	Distribution	Average	Distribution
La	Slow	Slow	<b>Fast</b>	<b>Fast</b>
Lb	<b>Fast</b>	No difference	Slow	Slightly faster
Lc	Slightly slower	Slow	Slow	Slow
Ld	No difference	Slightly faster	Slow	<b>Fast</b>

各層の結果を検討したところ、層Laが最も射出速度依存性が大きいことが分かった。その変化の要因について検討した。層Laの膜密度、P1と射出速度の関係を示す(Fig. 12, 13)。横軸が厚み方向の距離、縦軸が膜密度またはP1を示し、赤が高速条件、青が低速条件を示す。エラーバーは複数条件での標準偏差を表わしている。膜密度は、射出速度が増加すると低下(そのため膜厚は増加)することが分かる(Fig. 12)。高速条件下での低密度化は、緩和時間の不足で説明される。

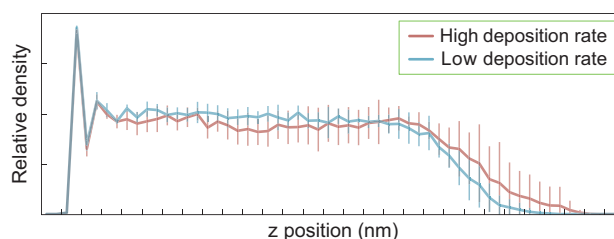


Fig. 12 Density profiles of layer La formed at different deposition rates. Density is higher with the high deposition rate (blue) than with the low deposition rate (red). The thin vertical bars represent standard deviations for three initial velocities in each deposition rate.

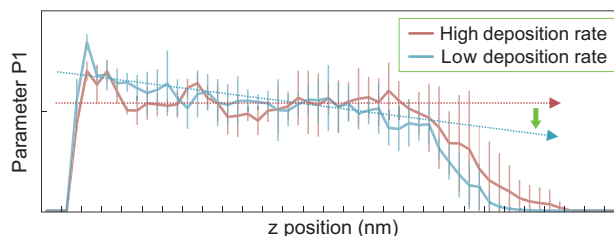


Fig. 13 Parameter P1 profiles of layer La formed at low and high deposition rates.

At a low deposition rate, parameter P1 decreases from the substrate surface to the surface of the deposited layer along the blue arrow. At a high deposition rate, parameter P1 is almost uniform throughout the layer. In both cases, the thin vertical bars represent standard deviations of parameter P1.

一方、P1の平均値は同等だが、厚み方向の均一性が高速条件で向上していることが分かる (Fig. 13)。特性値P1は、分子間の構造を反映した特性値であり、一般に密度と同じ傾向を示す。しかし層Laでは、密度とP1はやや異なる傾向を示している。この要因としては、低密度化により、分子配置の自由度が増え、局所的な特定の構造を取りやすくなったためと考えている。

以上、蒸着MDの検討から、膜構造および素子の特性の変化の要因を明らかにし、蒸着レートに対する素子物性の変化は層Laの膜方向均一性の変化に基づくと結論付けた。

### 3.2.2 キャリア易動度の要因解析

本章では、蒸着MDをキャリア易動度の実験結果と比較し、分子内のフラグメントの寄与度を検討した事例を示す。ここでは、分子内のフラグメントがキャリア易動度に寄与するとの仮説を立て、分子内のフラグメントに着目した特性値P2を新たに定義し、検討を行った。

7種類の分子について、キャリア易動度測定用の単膜を蒸着法にて作成し、キャリア易動度を測定した。その測定結果を Table 2 に示した。

Table 2 Carrier mobility for seven types of molecules measured on thin film.

Carrier mobility	Molecular type
Acceptable	M1, M2, M3, and M4
Unacceptable	M5, M6, and M6

これらの分子に対し、蒸着MDを適用した。本検討では、基板に有機分子を蒸着した構造を基板として用いた。なお、温度制御は基板内で行っているため、蒸着分子の運動エネルギーは蒸着済みの有機分子層を通して移動し、基板内の温度制御層から排出されることとなる。

特性値P2で蒸着膜を評価したが、各フラグメントのP2の値とキャリア易動度との間に明確な傾向は見られなかった。そこでキャリア易動度に対し、P2を用いてパラメータフィッティングを行い、各フラグメントの寄与度を求めた (Table 3)。その結果、フラグメントAの寄与度がもっとも高く、以下、フラグメントB、Cの順となった。この結果は仮説によく合致しており、妥当な結果と判断した。

Table 3 Effect of molecule fragments on carrier mobility.

Fragment type	Effect
A	10.0
B	2.0
C	0.2

以上、キャリア易動度について実験と比較を行い、仮説の裏付けを行うと共に、分子設計の指針を提示することができた。

## 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うと共に、OLED素子の開発に適用した事例を紹介した。得られた結論は次の通りである。

- 1) 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クソン構造とよく一致することが確認された。
- 2) OLED素子特性の蒸着レートによる変化の要因解析を行い、特定の層 (分子種) が蒸着レートに影響を受けやすいこと、特性値P1からは蒸着レートが早いほど厚みの影響を受けにくいことを確認した。
- 3) 新たにキャリア易動度に関連する特性値P2を作成した。実験結果と比較を行い、キャリア易動度に対する各フラグメントの寄与度を明らかにした。

今回は、特徴的な事例を紹介した。今回は紹介できなかったが、一般的な定量化手法の適用などはもとより、多層膜の評価や膜状態の変化のダイナミクスなど、様々な観点で評価を行うことが可能である。

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・貢献していきたい。

### ●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 Tech. Rep., vol. 14, 102-107 (2017)
- 2) 北弘志, 応用物理, vol. 80, 290, (2011)
- 3) Della Valle, R. G., et.al., ChemPhysChem, 10, 1783-1788, (2009)
- 4) Shakeel S. Dala., et al., PNAS, vol. 112, no. 14, 4227-4232 (2015).
- 5) M. Yoneya, et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 10397-10402
- 6) Crystallography Open Database, <http://nanocrystallography.org/>
- 7) 八瀬清志, 応用物理, vol. 77: 1, 56, (2008)