

高効率有機発光材料の開発

プロジェクト責任者

石田 雅也 住友化学株式会社 筑波研究所

著者

石田 雅也^{*1}、秋野 喜彦^{*1}、石飛 昌光^{*1}、栗田 靖之^{*1}、善甫 康成^{*2}、浦下 真治^{*3}、
新宮 哲^{*4}、数納 広哉^{*4}、西川 憲明^{*4}

* 1 住友化学株式会社 筑波研究所

* 2 法政大学 情報科学部

* 3 株式会社 シミュラティオ

* 4 独立行政法人海洋研究開発機構

利用施設： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 21 年 4 月 1 日～平成 22 年 3 月 31 日

アブストラクト

有機 LED (有機 EL) 発光素子は、最近の平面型ディスプレイのなかで自発光であることから液晶に替わる表示素子として大いに期待されている。また素子構造の単純化が容易であることから大型基板への対応や製造コスト的な優位性がある。現在、超薄型テレビの試作など、一部実用化も試みられ、その材料開発が急速に進んでおり、今後市場の拡大が予想される。これら材料の開発は材料物性を比較的精度よく計算することが可能になったことによるところが大きい。特に重要なのが光の吸収・発光などのスペクトル解析である。時間依存密度汎関数法の技術の発達により、吸収・発光スペクトルを比較的高精度で効率よく求めることができるようになった。我々は基底を用いず実空間・実時間で電子状態を計算する方法を用いている。比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず、有機分子系材料において実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、精度が全時間ステップ数によるという特徴がある。最近では、高い量子効率を持つ材料の開発のため、蛍光ばかりでなく燐光も試されるようになっており、材料の多様性に対応した高度な処理が不可欠である。2005-2007 年度に地球シミュレータにて得られた成果をもとに、2008 年度から、燐光材料の解析も可能にするよう改良を加えてきた^[1]。2009 年度は、改良したプログラムの基本的な動作検証と燐光材料の最適計算条件の検討を中心に進めるとともに、電子状態の可視化についても実施した。これまでの報告結果を含め、高分子 LED の開発のため我々が行っている解析結果について報告する。

キーワード： 有機 LED、高分子 LED 材料、光学スペクトル、時間依存密度汎関数法

1. はじめに

最近の IT 関連材料の技術革新は非常に早い。インターネットの普及に伴い、PC はもとより携帯電話やテレビなど、通信技術と表示装置の発達には目覚ましいものがある。それに伴い、多くの発光材料が開発されていることは、特に注目すべきである。有機 LED (有機 EL) 発光素子は、最近の平面型ディスプレイのなかで自発光であることから液晶に替わる表示素子として大いに期待されている。特に視認性、応答速度、低消費電力であることなど優れた特性がある。また素子構造の単純化が容易であることから大型基板への対応や製造コスト的な優位性がある。これらのことから、今後市場を拡大していくものと思われる。現在、厚さが数 mm の携帯電話の表示、超薄型テレビの試作など、一部実用化も試みられ、その材料開発が急速に進んでいる。

我々が注目している高分子 LED は、構造が Fig.1 に示すように、陰極と陽極の間に高分子を用いた発光層を挟んだ単純な構造をしていることから、かなり薄い表示装置として仕上げることも可能である。さらに高分子材料であることからフレキシブルディスプレイに用いることも期待されている。また、エネルギーの利用効率が高く省エネであることも大きな特徴である。

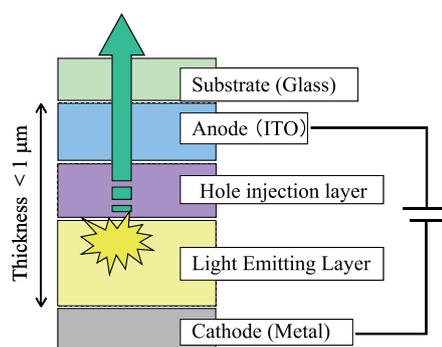


Fig.1 高分子 LED の構造

これら表示素子の開発の鍵を握るのが有機材料である。特に高分子有機材料は構造的にも電子的にも多様性があるため、目的の物性をもつ分子構造の探索では様々な組み合わせを試す必要がある。これを効率的に進めることが開発の成否を決める。更に、将来のフレキシブルディスプレイや壁・天井などに設置する面発光照明など、生活様式を大きく変えるインパクトを潜在的に持っていると言える。

これら材料の開発においては、最近の計算技術の進歩により、材料物性を比較的精度よく計算することが可能になったことによるところが大きい。比較的良好的な精度を維持しつつ高速に計算を進めることができる密度汎関数法 (Density Functional Theory : DFT) の利用が挙げられる。この密度汎関数法は、比較的大きな分子等の解析においても実績を挙げてきており、最近の代表的な量子化学計算プログラムの中にも、この方法に関連した幾つかの手法が導入されている。特に重要なのが光の吸収・発光などのスペクトル解析であるが、時間依存密度汎関数法 (Time Dependent Density Functional Theory : TDDFT) と呼ばれる手法が注目されている^[2,3]。密度汎関数法は基底状態の理論であるため、発光に重要な励起状態を完璧に記述するものではないが、それをある程度解決するものとして期待されている手法である。光の吸収・発光スペクトルなどは、外部からの摂動に対する応答として、時間依存密度汎関数法の技術の発達により効率よく求めることができるようになった。

我々は基底を用いず実空間・実時間で電子状態を計算する方法を用いており、比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず、有機分子系材料において実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、精度が全時間ステップ数によるという特徴がある。また実空間の解析であることから、並列化が比較的容易であり、地球シミュレータのような大型並列計算機に適した手法と言える。また、我々が扱う高分子のモデル化に関しては、単分子モデルを用いて、電子状態が高分子とみなせる程度の長さを用いればよいことが分かっている。もちろん、その解析が実現可能な環境がなければならないが、地球シミュレータ上での大規模シミュレーションを用いて行う事で実現可能となった。有限温度での

発光スペクトル解析手法の考案、発光部周辺の電子状態の解析および発光強度に関する解析も可能となった。2005-2007年度に地球シミュレータにて得られたこれら成果を用い、2008年度は、燐光材料の解析も可能にするよう改良を加えてきた。2009年度は、改良したプログラムの基本的な動作検証と燐光材料の最適計算条件の検討を中心に進めるとともに、電子状態の可視化についても実施した。これまでの報告結果を含め、高分子LEDの開発のため我々が行っている解析結果について報告する。

2. 光学特性の算出

材料解析には密度汎関数法が用いられていることが多いが、この理論は基底状態に基づいているため励起状態を記述するには不十分である。そこで、電子状態を時間依存させることにより励起状態を表す時間依存密度汎関数法 (TDDFT) を用いる^[2]。この手法は、ポテンシャル部分が時間に依存する場合、例えば時間によって変動する動的な電場や磁場中での電子の振舞いや断熱近似が成り立たないような化学反応を扱う場合などに利用される。これらの現象解析においては、励起状態を扱う必要があるが、これまでの計算例などから経験的に、このような励起状態を TDDFT は良く記述できていることが分かっている。

我々がこの TDDFT を利用するために用いたのは、基底を用いず実空間・実時間を用いる解析手法である^[3]。これはプログラムが簡便になることと直感的に理解できるという利点があるからである。また、実時間を用いているため、計算する全時間ステップがそのまま精度につながる。もちろん計算には多くの計算資源を必要とするが、これは最近の計算機の進歩に合致した方法といえる^[4]。

実際の計算では、用いる実空間を等間隔のメッシュに細分し、各メッシュにおける波動関数を直接に扱う。従って、全空間メッシュ数が、計算精度に直結する。このプロジェクトでの計算では、等間隔メッシュ $d \sim 0.3 \text{ \AA}$ 程度を用いた。このメッシュサイズにより、炭化水素系の全エネルギーにおいては $\sim 0.1\text{eV}$ の精度が得られる。吸収発光スペクトルの解析は、この最適化された電子状態に外部から摂動を加え、それに伴う波動関数の時間発展を追跡する。時間依存の双極子モーメント $\mu(t)$ を Fourier 変換することにより動的な分極率 $\alpha(\omega)$ を求め、光学的な応答として強度関数 $S(\omega)$ を求める。

解析の典型的な例として、青色の高分子LED材料として良く知られている9,9-ジアルキル-フルオレンについて TDDFT を用い吸収・発光スペクトルを求めた結果を Fig.2 に示す。得られたスペクトル形状およびピーク位置を実験結果と比較してみると、非常によく一致していることが分かる。特に吸収ピークについては 390nm 付近のピーク波長が実験と計算でほぼ一致しており TDDFT による計算の効果が得られているものと思われる。一方、実験では発光スペクトルに 450nm 付近サブピークを持っており、この計算では現れていないが、420nm 付近の主ピークでは計算および実測ともほぼ一致していることがわかる^[5,6]

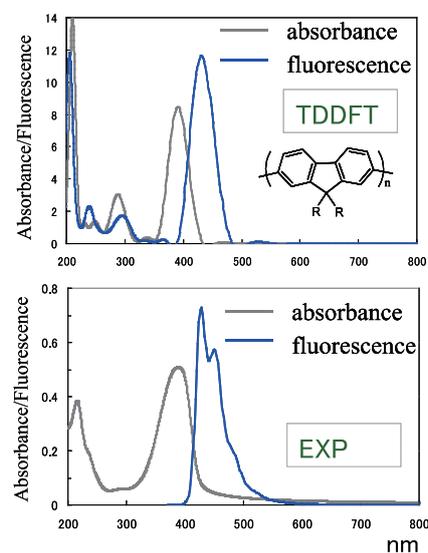


Fig.2. フルオレンでの光学特性の計算値 (上) と実験値 (下)

3. 実時間実空間解析の特徴とESでの効果

実時間実空間のTDDFT解析では、まずセルフコンシステントな電子状態を求め、続いて双極子モーメントの時間変化を求めるための時間発展を行う。我々は、並列計算をMPIおよびノード内でのマルチタスクを用いて実行するように最適化を行った。時間発展部は電子状態計算部で得られた基底状態について外部刺激を与え、その応答を双極子モーメントの変化として時間発展させるものである。また、実空間解析であることから並列化が容易であることも特徴としてあげられる。上述の典型的な青色高分子材料の解析に用いる分子サイズとしてフルオレン6量体を用いて、電子状態計算(RS)および時間発展(RT)での速度実測を行った結果、旧ES 243ノードの場合、RSにてベクトル化率99.07%、並列化率99.98%、7.89 TFLOPS、RTにてベクトル化率99.27%、並列化率99.99%、7.70 TFLOPSの処理速度が得られた。

この処理速度であれば、上記最適化及び並列化により、 $\sim 0.1 \text{ \AA}$ メッシュサイズでの計算を実施することが可能である。これにより、従来用いていた 0.3 \AA のメッシュサイズと比較して、炭化水素系において、発光スペクトルの精度がこれまでの精度 $O(10^{-1} \text{ eV})$ よりも向上し、スペクトルの予測性を高めることが可能となった。

4. 熱運動を考慮した発光スペクトル解析

高分子LED材料として典型的な青色材料であるアミンを共重合したフルオレンについて、系統的なスペクトル解析を行った。ホールを供給する役割を果たすアミン周辺の構造が発光吸収スペクトルを求めるために重要である。そこでアミン発光部周辺での構造とスペクトルの関係について、特に有限温度での発光スペクトルを解析した。我々が行った解析の手順は以下の通りである。

- フルオレン - アミンの単分子モデルでの励起状態での最適化構造を求める。
- フルオレン - アミン間の Fig. 3 に示した二面角を回転させ、各角度位置でのスペクトルを求める。
- 各角度位置での全エネルギーを求め、最安定点を基準とし室温での Boltzmann 分布をもとに各角度位置のスペクトルに重みを付けて加える。

以上の手順を異なるアミンについて適用した結果、得られた発光スペクトル特性は、実験結果と辻褃が合う結果であった。スペクトルおよび強度とも十分に予測に使えるものと判断できる。Fig.3は、9,9-ジプロピルフルオレンとトリフェニルアミン(TPA)共重合体について、二面角を変え最安定点を基準にとり全エネルギーを計算したものである。励起状態の安定構造である 0° 付近では、波動関数の共役が非局在化し、発光強度は強くなる。一方、隣接するベンゼン環が垂直になる 90° 付近ではエネルギー障壁が高く、ピークは短波長化するが

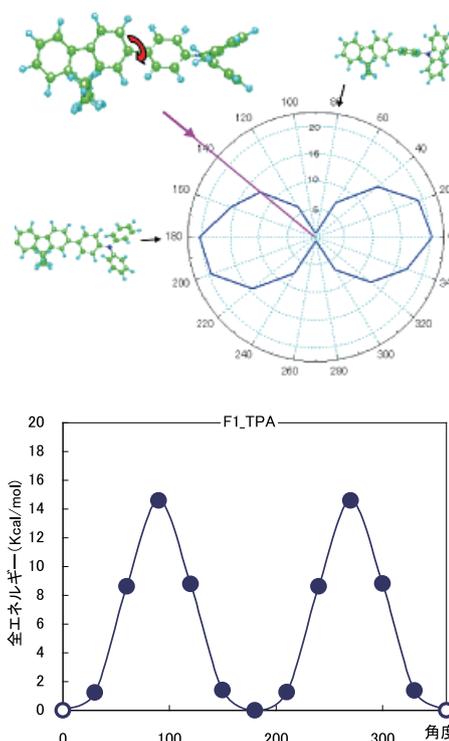


Fig.3 9,9-ジプロピルフルオレンとトリフェニルアミンの二面角と発光強度(上)と回転障壁(下)。励起状態では 0° 付近(○)が安定構造である。

有限温度でのスペクトルへの寄与は少なくなる。アミンについては、上記TPAの他、フェニレンジアミン (PDA) について、スペクトルを同様に計算しフルオレン単体のスペクトルと比較した。(Fig.4参照) アミン構造と電子状態の関連については今後詳細に検討を進める必要があるが、アミンの違いによるスペクトルの違いが明確に分かる。

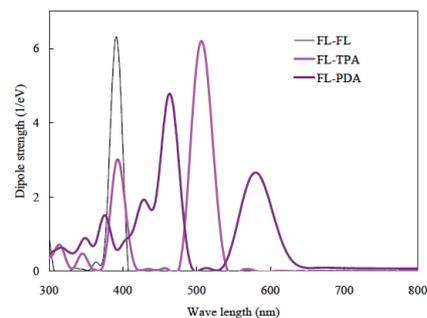


Fig. 4 アミン構造によるスペクトルの違い

5. アミン周辺の電子状態

前述したように、発光にはアミン周辺の電子状態が極めて重要である。フルオレン(FL)、及びフルオレンーアミンから構成される化合物における状態密度を表したものがFig.6である。特に高分子としての特徴が現れるよう分子鎖をフルオレン相当の長さとして21量体分をとることとした。フルオレン分子鎖の中央部分を代表的なアミンであるTPA、TPD、PDAと置き換え、電子状態を比較した。伝導帯付近の状態は、いずれの場合においても大きな差は無い。

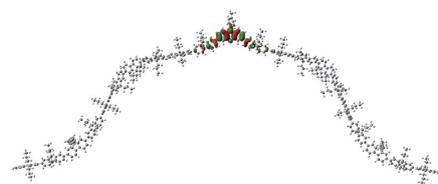


Fig.5 分子全体の構造と局在状態の分子軌道 (FL₁₀-PDA-FL₁₀)

一方、価電子帯付近では、アミンによる状態がバンドギャップ内に見られる。またアミン種により異なる様子が確認できる。アミンの存在により p 型となることが知られているが、解析結果も同様である。これらアミンに関連する状態はFig.5に示すようにアミン近傍に局在していることがわかる。

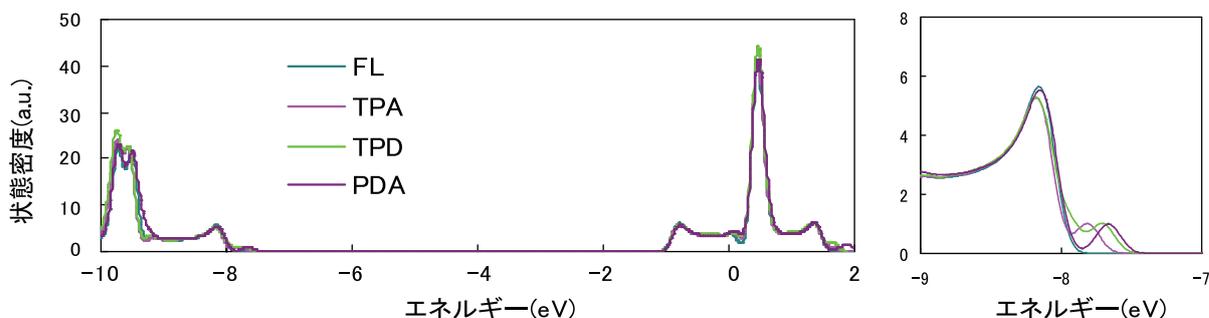


Fig.6 アミンの違いによる状態密度の変化 (右は価電子帯付近を拡大)

これらの結果は、計算する系をかなり大きくすることにより確認される結果であり、数量体の小さい系の解析のみでは判断しにくい。高分子の有限鎖長モデルによる計算ではあるが、半導体としての解析が十分に行える結果であり、今後の材料設計においては、このような大規模計算が重要な手段となると思われる。

しかし課題も残る。高分子鎖として十分な長さを確保しなければ、発光強度について測定を反映する結果が得られないということである。フルオレンの量数を少々短めな $n = 7$ (FL_n-アミン-FL_n) として発光強度を調べたものがFig.7である。FL₁₅の結果とFL₇-PDA-FL₇の結果を比較するとスペクトル

ルに顕著な差が現れない。これは、このモデルではほぼ主鎖に分布する軌道として差が無いためである。今後、これらの結果を踏まえ、高分子鎖として十分な長さを確保し、また特に遷移に関わる軌道の重なりに注目し、材料設計に生かす予定である。

TDDFT 解析を行うことにより、分子構造から、発光材料として特に重要な発光スペクトルという光学特性を予測することが可能である。有限温度でのスペクトルが予測可能になり、さらに大規模系にて詳細な電子状態解析をすることによる発光部周辺の状態密度に関する知見が得られるようになった。必要な光学特性に合わせ、分子構造を変えることによる設計も可能になるものと思われる。

6. スピン-軌道相互作用

発光効率を上げるために最近注目されているのが、燐光材料の活用である。蛍光ばかりでなく燐光を積極的に取り込んで、効率向上をねらっている。Fig.8 に代表的な燐光材料である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ppy : 2-フェニルピリジネート) を示す。Ir を中心金属にもつ錯体であり、発光は緑色である。このような燐光材料の発光は、励起状態の三重項から基底状態の一重項への遷移 ($T_1 - S_0$) が中心である。この遷移はスピン禁制であるため、実際には重原子効果のある錯体が用いられスピン禁制則を弱めている。従って理論的にもスピン-軌道相互作用を考慮したプログラムが必要になる。

これに関して、2008 年度には、燐光材料の解析も可能にするようプログラムの改良に着手した。改良点としては、スピンの \uparrow および \downarrow に対応した擬ポテンシャルに相対論的效果を取り入れ、スピン-軌道相互作用を導入した。またこれに基づいて、三重項状態での時間発展を行いスペクトルが求められるように、プログラムの基本部分を作成した。Fig.9 は $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ について試験的に計算の条件を変えて行った吸収スペクトルのシミュレーション結果である。スピン-軌道相互作用を入れないもの (青) に比べ、スピン-軌道相互作用考慮すると (紫)、長波長側に出ている。スピンを考慮しない場合、電子遷移は一重項どうしの遷移 ($S_1 - S_0$) であるが、スピンを考慮すると、

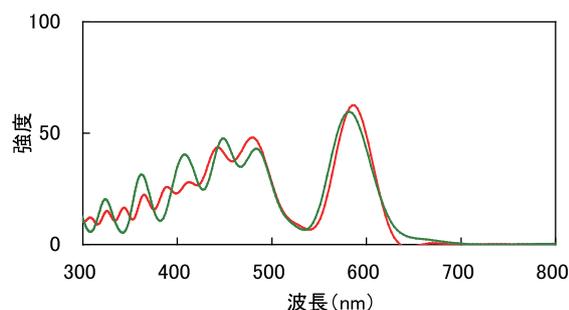


Fig.7 $\text{FL}_7\text{-PDA-FL}_7$ (緑) および FL_{15} によるスペクトル (赤)

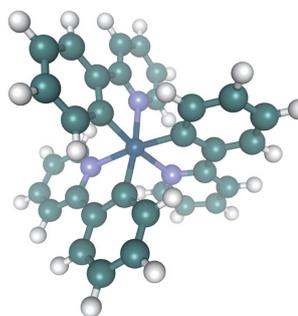


Fig.8 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の分子構造

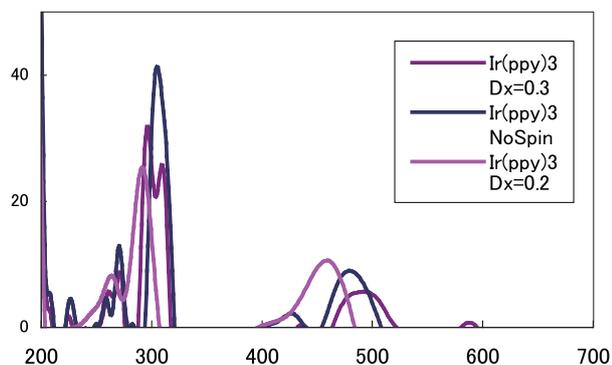


Fig.9 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ について試験的な計算結果。スピンを考慮した場合とそうでない場合の $\Delta x = 0.3 \text{ \AA}$ のスペクトル (紫および青)。空間メッシュを $\Delta x = 0.2 \text{ \AA}$ としスピンを考慮した場合のスペクトル (ピンク)。

$T_1 - S_0$ の遷移がある程度解析できることがわかる。試験的な計算であるため空間メッシュが粗く $\Delta x = 0.3 \text{ \AA}$ で行った。確認のため $\Delta x = 0.2 \text{ \AA}$ とした場合の結果 (ピンク) の結果も同時に載せてあるが、明らかにスペクトルの形状が変わっており、メッシュサイズの最適化を行う必要がある。

2009年度は、2008年度に実施した試験的な動作検証を継続し、空間メッシュや時間発展のステップ幅などの計算条件に関する検討を試みた。その結果、空間メッシュを 0.1 まで小さくしても振動の平衡点がずれているような双極子の振動分布が見られた (Fig.10)。そのため、フーリエ変換後のスペクトルが、正しく記述できていない可能性が考えられた。その原因の一つとして、空間メッシュに対して時間発展のステップ幅が大きいため、時間発展の計算において計算誤差が無視できなくなっていることを考え、時間発展のステップ幅を従来の 1/2 程度に小さくしてみた。しかしながら、結果が大きく改善されるまでには至っていない。時間ステップ幅を小さくしたことで、計算時間は 2 倍程度多くかかるため、十分な確認はできていないが、時間発展の計算をより安定に行うためのアルゴリズム改良も必要であると思われる。今後、この点についても最適化をすすめ、燐光解析に基づく材料開発へ展開していく。

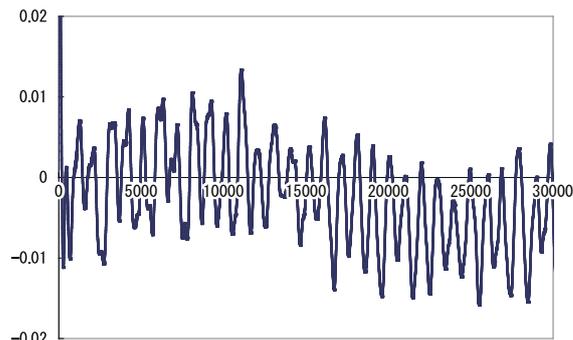


Fig.10 Ir(ppy)₃ における双極子の振動分布。

7. 電子状態の可視化

本手法ではスペクトル解析を行うだけでなく、時間ステップごとの電子密度分布や軌道の波動関数を可視化することで、それら電子状態の時間発展の様子を調べることができる。ここでは、指定した時間ステップごとに電子密度や波動関数のメッシュデータを保存し、可視化を行った。Fig.11 は、Ir(ppy)₃ における HOMO の波動関数の二乗成分の時間発展を可視化した結果である。図は、それぞれ時間ステップ 1200, 2000 における波動関数の二乗分布であり、時間とともにその分布が変化の様子がわかる。このような電子状態の時間発展の様子を観察することで、励起された電子の挙動に関する理解をより深めることができると期待される。なお、可視化に際しては、メッシュデータを量子化学計算プログラム Gaussian の cube ファイル形式で保存し、可視化ソフト VESTA^[7] を用いて描画を行った。可視化データの空間メッシュ総数は ~788 万点で、時間発展の履歴データ保存には ~2TB 程度のディスク容量が必要であり、1 コマあたりの cube 形式ファイルのサイズはテキストデータで約 103MB であった。

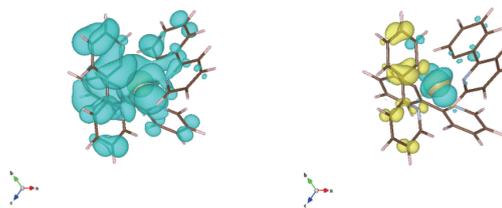


Fig.11 Ir(ppy)₃ における HOMO の波動関数の二乗成分を可視化した結果。それぞれ時間ステップ 1200 (左)、2000 (右) での描画。時間発展により、電子状態の振動の様子がわかる。

8. まとめ

2009年度の課題として、燐光材料の解析も可能にするよう改良を加えたスピナー軌道相互作用について、基礎的な動作検証を継続して実施した。燐光錯体の計算を行う上で、空間メッシュと時間発展のステップ幅を従来よりもさらに細かく取るだけでなく、時間発展のアルゴリズム改良がさらに必要である点など、十分な検討を行うには期間が短かったが、いくつかの課題を抽出することができた。また、電子状態の可視化を行い、電子密度分布や軌道の波動関数の二乗成分などの時間発展の様子を観察できるようにした。

前年度までの報告結果¹⁾を含め、高分子LEDの開発のため我々が行っている解析結果について報告した。TDDFTの利点は次の通りである。まず、励起状態をある程度記述することができるため、発光材料の解析に最適であり、次に特徴として比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず、有機分子系材料において実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、さらに精度がステップ数によるため必要な精度に合わせ必要なだけ求めることができる点があげられる。また、一度の計算により任意のエネルギー領域における吸収・発光スペクトルや誘電関数を算出することが出来るので、更に都合がよい。得られた計算結果の可視化作業を含めると、十分な計算資源があることが前提であり、地球シミュレータの利用はまさに最適である。スピナー軌道相互作用の取り扱いについては、更なる改良を要するが、これまでの成果を有効に活用し、今後の材料開発をはかる予定である。

参考文献

- 1) 平成 17 年度先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書、地球シミュレータ戦略活用プログラム P.11, (2006)、平成 18 年度先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書、地球シミュレータ戦略活用プログラム P.9, (2007)、平成 19 年度先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書、地球シミュレータ戦略活用プログラム P.43, (2008) および平成 20 年度先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書、地球シミュレータ戦略活用プログラム P.75,(2009)
- 2) E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997(1984)
- 3) K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. **B54**, 4484(1996)
- 4) J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. **B50**, 11355(1994)
- 5) N. Akino and Y. Zempo, MRS Proceedings **846**, DD2.3(2005)
- 6) A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, E. P. Woo and W. W. Wu, Appl. Phys. Lett. **75**, 3270(1990)
- 7) http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html

外部発表等

講演等、日本化学会「産学応用シンポジウム」(2010年3月28日)