

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 C

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20550163

研究課題名（和文） 有機 EL 材料における電子・ホール輸送機構の解明と新規材料設計

研究課題名（英文） Study on the Mechanism of Electron and Hole Transport in Organic Light-Emitting Diodes and Material Design for Novel Materials

研究代表者

佐藤 徹 (SATO TOHRU)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70303865

研究成果の概要（和文）：有機 EL 素子に用いられているキャリア輸送分子に対して、振電相互作用定数を分子軌道法ならびに密度汎関数法により求め、得られた結果を振電相互作用密度の概念を用いて解析した。これらの差電子密度を原子上に局在させ、差電子密度分布が全体としては対称になるように分子設計することにより、振電相互作用を抑制し、高移動度かつ低消費電力が実現可能であることが示唆された。また、差電子密度分布において、電子-ホール相互作用や電子-電子相互作用がきわめて重要であることが分かった。得られた分子設計指針に基づき、新規なホール輸送分子ならびに電子輸送分子を設計し、振電相互作用定数計算を行うとともに非平衡 Green 関数理論に基づく計算により、高効率キャリア輸送分子として期待できることを示した。

研究成果の概要（英文）：Vibronic coupling constants of the carrier-transporting molecules employed in organic light-emitting diodes are evaluated using the molecular orbital and density functional methods. The results are analyzed on the basis of a concept of vibronic coupling density. They suggest that it is possible to suppress vibronic coupling for electron-density difference to be localized on atoms and to be symmetrically distributed. This design principle can lead us to carrier-transporting molecules with high mobility and low power consumption. In addition, it is shown that electron-hole or electron-electron interactions play crucial role in electron-density differences. Based on the design principle, novel hole- and electron-transporting molecules are proposed. Calculations of their vibronic couplings and non-equilibrium Green's function indicate that they are expected as a highly-efficient carrier-transporting molecule.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：理論化学

科研費の分科・細目：材料科学・機能性材料・デバイス

キーワード：有機 EL、キャリア輸送、振電相互作用、電子-フォノン相互作用、非平衡 Green 関数理論、輸送現象

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子実用化において課題となっている問題は(1)消費電力の低減(2)信頼性の向上(3)コストの低減である。有機 EL 素子は、発光層でのキャリアバランス等の問題から積層型構造をとらせることが必要であることが明らかになっている。したがって、発光層での発光効率の向上とともに、発光層までキャリアを効率的に、すなわち高移動度かつ低エネルギー損失で輸送することが重要であり、有機 EL 素子を開発する上で高移動度で低消費電力のキャリア輸送材料の開発は重要な課題の一つである。

キャリア輸送材料として要求される特性は、前記の低発熱に加え、低動作電圧を実現するための適切なイオン化電位・高い移動度などである。イオン化電位に関する理論計算は多数存在するが、発熱すなわちエネルギー散逸や移動度に関する理論計算は少ない。

非平衡 Green 関数理論は、ナノデバイスの量子輸送現象の解明に近年用いられており、フォノンによる非弾性散乱を考慮した電流-電圧特性や消費電力の計算も可能である。

我々はこれまでにベンゼンイオン等の振電相互作用(電子-フォノン相互作用)を理論的に評価し、さらに、その相互作用の起源を電子状態と振動状態にまでさかのぼって解析できる振電相互作用密度の概念を提案している(佐藤ら *J. Chem. Phys.* **124**, 024314(2006), *J. Chem. Phys.* **124**, 154303(2006), *J. Mol. Struct.* **838**, 116 (2007), *J. Phys. Chem. A* **112**, 758-767 (2008))。振電相互作用密度解析により、振電相互作用の大きさを電子構造と振動構造のレベルから理解することが出来、さらには、分子設計により振電相互作用を制御することが可能となる。

有機 EL 素子における高効率なキャリア輸送材料の開発は産業上の観点からも緊急の課題であるにも関わらず、明確な設計指針がなく、広範囲な材料探索が実験的に行われているのが現状である。キャリア移動度やエネルギー散逸の原因の一つは、振電相互作用であることから、振電相互作用密度の概念を用いて、これまでにないキャリア輸送材料の設計が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、代表的なホール輸送材料として知られている芳香族アミン TPD 等のキャリア輸送材料に対して、振電相互作用定数を計算し、振電相互作用密度解析を行う。得られた知見を元に、振電相互作用を考慮したキャリア輸送材料の分子設計指針を確立し、さらに新規な材料の提案を行うことを目指す。

新規に設計したキャリア輸送材料について、振電相互作用を計算するとともに、非平衡 Green 関数理論により I-V 特性とエネルギー散逸(消費電力)を計算し、設計した分子のキャリア輸送材料としての有用性を示すとともに、振電相互作用密度の解析を行い、分子設計指針の検証を行う。

3. 研究の方法

振電相互作用定数は、分子軌道法あるいは密度汎関数法により計算する。振電相互作用密度 η は、分子のイオン状態と中性状態の電子密度の差 $\Delta\rho$ (以下では単に差電子密度と呼ぶことにする)と電子-核ポテンシャルの基準振動座標に関する微分の1電子部分 v との積で定義される。振電相互作用密度は位置の関数であり、全空間にわたって積分することにより、振電相互作用定数を与える。振電相互作用密度 η は、正の値だけでなく負の値もとり、このため相殺が起こる。したがって、 $\Delta\rho$ と v の分布が重なりあうと η は、値を持つが、振電相互作用定数としては小さな値となる場合があることが重要である。

4. 研究成果

(1) ホール輸送材料である TPD において分子内振動による散乱に由来する電流とエネルギー散逸を非平衡 Green 関数理論により計算した。振電相互作用定数は、振電相互作用積分を第一原理計算により評価することにより求めた。計算された TPD は、biphenyl 部位がねじれた C_2 対称の構造であり、この構造において TPD が、 π 共役系としては 10^{-5} a.u.程度という極めて小さな振電相互作用を与えることがわかった。さらに振電相互作用密度解析により、TPD が小さな振電相互作用をもつことは、差電子密度 $\Delta\rho$ が窒素原子上に局在していることが原因であることが明らかになった。これは、原子近傍では v が正負の値でほぼ対称に分布しているためである。以上のことから、振電相互作用密度解析により、芳香族アミン類がホール輸送材料として適していることの理由が理解できる。また、この解析方法は材料設計にも応用できる。すなわち、この結果は、**差電子密度を原子上に局在させることにより、振電相互作用を抑制させることができる**ことを示唆している。また、単一分子についての非平衡 Green 関数理論に基づく計算の結果から、電流に対するフォノンによる散乱の効果は小さく、消費電力はチオフェン等の他の π 共役系と比べて1/10から1/100程度であることがわかった。

(2) 3級芳香族アミンである TPA に於いては振電相互作用密度が中心の窒素原子上に対

称的に局在し、そのため相互作用密度が相殺し、このことが小さな振電相互作用定数を与える原因であることがわかった。振電相互作用は、フェニル基で生じており、TPD と比較すると分子サイズが半分であるため、結合上の差電子密度が TPD よりも大きく、結果的に TPA の振電相互作用定数は TPD のそれよりも大きなものとなっている。このことは、**分子サイズを適切に増大させていくことで分子内振電相互作用を低減できる**可能性を示唆している。

(3) 振電相互作用密度は、LCAO 波動関数に対しては、原子まわりの基底関数の対称性により積分すると相殺する成分を含んでいる。この相殺する成分により振電相互作用密度の分布は不必要に複雑に見えることがあった。この相殺する成分除いたものを簡約振電相互作用密度と名付け、有機超伝導体である BEDT-TTF に適用した。相殺される成分がのぞかれたことにより、振電相互作用密度解析において本質的な寄与が明瞭になった。

(4) ホール輸送材料である CBZ 等の振電相互作用定数の計算ならびに振電相互作用密度解析を HF 法と DFT 法で行い、比較検討した。キャリア輸送材料として用いられるような小さな分子内振電相互作用定数を与えるような系では、どちらの方法を用いても結果に大差がない。この理由を振電相互作用密度解析により議論した。

(5) オリゴチオフェンに振電相互作用密度解析を適用し、ポーラロンが形成する様子を電子状態と振動状態と関連させて可視化することに成功した。

(6) 振電相互作用は、移動度低下や発熱の原因となる。TPD などの既知キャリア輸送分子の研究により、差電子密度が原子上に局在することが、小さな振電相互作用を与えるために必要であることが明らかにされた。また、対称に差電子密度が分布すると選択則によりゼロを与えるモードが発現する。これらの知見をもととする分子設計指針により、新規キャリア輸送分子の設計を行った。新規ホール輸送材料として、トリフェニルアミンを単位として、6 つのトリフェニルアミンを対称的に環状に連結した大環状アミン分子を設計した。密度汎関数計算により、差電子密度は窒素原子上に局在し、それが対称的に配列していることが示され、著しく小さな振電相互作用定数を与えることが分かった。さらに単一分子としてのホール輸送特性をしらべるために、振電相互作用による非弾性散乱を考慮した非平衡 Green 関数計算を行い、電流-電圧特性ならびに消費電力を計算した結果、高移動度と低消費電力が期待できることが明らかになった。

(7) ホールと電子のキャリアバランスの問題から高効率電子輸送材料の開発は、重要な

課題である。同じ分子設計指針に基づき、対称な大環状ホウ素化合物を設計し、先述のホール輸送分子と同様の計算と解析を行った。電子輸送分子としては著しく小さな振電相互作用定数が得られ、高効率電子輸送材料として期待できることがわかった。

(8) 振電相互作用は差電子密度の分布に大きく依存する。差電子密度の分布は、軌道描像だけからでは理解することができず、電子相関が重要であることを Hubbard モデルにより示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

{ 雑誌論文 } (計 10 件)

1 "Vibronic Interactions in Hole-Transporting Molecules: An Interplay with Electron-Hole Interactions", Tohru Sato, Katsuyuki Shizu, Keisuke Uegaito, Naoya Iwahara, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chem. Phys. Lett. (査読あり) 507, 151-156 (2011).

2 "Theoretical Design of a Hole-Transporting Molecule: Hexaaza[1,6]parabiphenylene", Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Akihiro Ito, Hironori Kaji, Kazuyoshi Tanaka, J. Mater. Chem. (査読あり) 21, 6375-6382 (2011).

3 "A Boron-Containing Molecule as an Efficient Electron-Transporting Material with Low-Power Consumption", Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, and Hironori Kaji, Appl. Phys. Lett. (査読あり) 97, 142111-1-3(2010).

4 "Inelastic Electron Tunneling Spectra and Vibronic Coupling Density Analysis of 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole and Tetrathiafulvalene Dithiol", Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Nanoscale (査読あり) 2, 2186-2194(2010).

5 "Vibronic Coupling Density Analysis of Hole-Transporting Materials: Electron-Density Difference in DFT and HF Methods", Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji Organic Electronics (査読あり) 11, 1277-1287(2010).

6 "Reduced Vibronic Coupling Density and Its Application to

Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)"

Katsuyuki Shizu Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Chem. Phys. Lett. (査読あり) 491, 65-71(2010).

7 "Vibronic Coupling Density Analysis for alpha-Oligothiophene Cations: A New Insight for Polaronic Defects"

Katsuyuki Shizu Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka

Chem. Phys. (査読あり) 369, 108-121(2010).

8 "Electron-Vibration Interactions in Triphenylamine Cation: Why Are Triphenylamine-Based Molecules Good Hole-Transport Materials?",

Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji,

Chem. Phys. Lett. (査読あり) 486, 130-136(2010).

9 "振電相互作用密度に基づくキャリア輸送材料の分子設計"

佐藤 徹

日本化学会情報化学部会 Web 誌 CICSJ Bulletin (査読なし) 27(5), 131-135(2010).

10 "Electron-vibration interactions in carrier transport material: Vibronic coupling density analysis in TPD",

Tohru Sato, Katsuyuki Shizu, Takako Kuga, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chem. Phys. Lett. (査読あり) 458, 152-156 (2008).

[学会発表](計 18 件)

1 志津 功将, 佐藤 徹, 伊藤 彰浩, 田中 一義, 梶 弘典

振電相互作用密度に基づく高性能電荷輸送材料の理論設計

第 58 回応用物理学関係連合講演会

2011 年 3 月 24-27 日

神奈川工科大学, 厚木市

2 上島基之, 佐藤 徹, 田中一義, 梶 弘典

Alq3 の励起状態における振電相互作用密度解析: 構造異性と振電相互作用

有機 E L 討論会 第 11 回例会

2010 年 11 月 2-3 日

名古屋大学, 名古屋市

3 志津功将, 佐藤 徹, 田中一義, 梶 弘典

電子輸送材料 Alq3 ならびに 3TPYMB における振電相互作用の理論解析

有機 EL 討論会第 10 回例会

2010 年 6 月 17-18 日

日本科学未来館, 東京都

4 Tohru Sato [招待講演]

Vibronic coupling density analysis

20th International Symposium on the Jahn-Teller Effect

2010 年 8 月 16-20 日

University of Fribourg Campus Perolles II, Fribourg, Switzerland

5 志津 功将, 佐藤 徹, 田中 一義, 梶 弘典

振電相互作用密度解析による電子輸送材料の分子設計

有機 E L 討論会 第 9 回例会

2009 年 11 月 12-13 日

京都大学宇治キャンパス, 宇治市

6 志津 功将, 佐藤 徹, 田中 一義

オリゴアセンにおける振電相互作用

第 3 回分子科学討論会 2009 名古屋

2009 年 9 月 21-24 日

名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市

7 Tohru Sato [招待講演]

Vibronic coupling density analysis and its applications

The 3rd Japan-Czech-Slovak Symposium on Theoretical and Computational Chemistry

2009.9.9-12

Bratislava, Slovak

8 Tohru Sato, Ken Tokunaga, Naoya

Iwahara, Katsuyuki Shizu,

Motoyuki Uejima, and Kazuyoshi Tanaka,

"Vibronic coupling density analysis"

13th International Congress of Quantum Chemistry

2009.6.22-27

Helsinki, Finland

9 志津功将, 佐藤 徹, 田中一義

オリゴチオフェンにおけるポラロン形成

第 12 回 理論化学討論会

2009 年 5 月 28-30 日

東京大学本郷キャンパス, 東京都

10 佐藤 徹, 上垣内啓介, 志津功将, 岩原直也, 田中一義, 梶 弘典

ホール輸送材料における振電相互作用と軌道緩和

第 12 回 理論化学討論会

2009 年 5 月 28-30 日

東京大学本郷キャンパス, 東京都

11 佐藤 徹, 志津 功将, 上垣内 啓介, 岩原 直也, 田中 一義, 梶 弘典

芳香族アミンにおける振電相互作用と電子-ホール相互作用

有機 E L 討論会 第 8 回例会

2009 年 6 月 19-20 日

日本科学未来館, 東京都

12 佐藤 徹, 志津功将, 上垣内啓介, 久我香子, 田中一義, 梶 弘典

有機 EL 素子のキャリア輸送材料における振電相互作用

第 56 回応用物理学関係連合講演会

2009年3月30日-4月2日
筑波大学筑波キャンパス, つくば市
13 佐藤 徹、志津功将、岩原直也、田中一義、
梶弘典
Alq3における振電相互作用とJahn-Teller効果
有機EL討論会第7回例会
2008年11月20日-21日
金沢市文化ホール, 金沢市
14 佐藤 徹、徳永健、志津功将、田中一義
振電相互作用密度とその応用
日本コンピュータ化学会 2008 秋季年会
2008年9月27-28日
高知大学, 高知市
15 志津功将、佐藤 徹、田中一義
"単分子電気伝導における分子内振電相互作用",
第2回分子科学討論会
2008年9月24-27日
福岡国際会議場, 福岡市
16 志津功将、佐藤 徹、久我香子、田中一義、
梶弘典
芳香族アミンにおける振電相互作用とホール輸送特性
有機EL討論会第6回例会
2008年6月13-14日
日本科学未来館, 東京都
17 佐藤 徹、志津功将、久我香子、田中一義、
梶弘典
ホール輸送材料における振電相互作用と材料設計
日本コンピュータ化学会 2008 春季年会
2008年5月22日-23日
東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都
18 志津功将、佐藤 徹、田中一義
オリゴチオフェンのカチオン状態における構造変形と振電相互作用
日本コンピュータ化学会 2008 春季年会
2008年5月22-23日
東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都

〔図書〕(計1件)

1 "Vibronic coupling constant and vibronic coupling density", Tohru Sato, Ken Tokunaga, Naoya Iwahara, Katsuyuki Shizu, and Kazuyoshi Tanaka, in "The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry", Springer Series in Chemical Physics (査読あり) 97, H. Koeppel, H. Barentzen, and D. R. Yarkony (Eds), (Springer-Verlag, Heidelberg and Berlin, 2009), pp. 99-129.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 新規な環状化合物、電子輸送材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

発明者: 佐藤 徹、志津 功将、俣野 善博、
田中 一義、梶 弘典
権利者: 京都大学、九州大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-48725
出願年月日: 平成 23年3月7日
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 徹 (SATO TOHRU)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70303865

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし