

平成 30 年 6 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04674

研究課題名(和文)有機グラフォエピタキシーの分子レベル初期過程の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the initial processes of organic graphoepitaxy at the molecular level

研究代表者

池田 進 (IKEDA, Susumu)

東北大学・材料科学高等研究所・准教授

研究者番号：20401234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：グラフォエピタキシーは、基板表面に人工的に作製した溝等の微細構造に対して面内配向した結晶薄膜が成長する疑似的なエピタキシー現象である。この現象が有機半導体分子系でも起こることを2006年に報告したが、メカニズムは未明瞭であり、本課題では、分子動力学(MD)シミュレーションを駆使して分子レベルの素過程を解明する研究に取り組んだ。溝のある基板のモデルを作成し、その溝の中で有機半導体分子がどのように振舞うかをシミュレートしたところ、実験で得られた溝壁面に対する面内配向を再現できたほか、分子の堆積、結晶化過程まで含めた有機グラフォエピタキシーの総合的シミュレーションにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Graphoepitaxy is an artificial epitaxial thin film growth on the substrate surfaces with artificial microstructures. Although we reported the graphoepitaxy of organic semiconductor molecules in 2006, the mechanism of the in-plane oriented growth has not been clarified. In this study, molecular dynamics (MD) simulations were applied to the elucidation of the initial processes of the organic graphoepitaxy at the molecular level. First, the models of the grooved substrates were made and behavior of organic semiconductor molecules in the groove was simulated. By MD simulations, in-plane orientations observed in the experiments were reproduced. Furthermore, the overall processes including deposition and crystallization were also reproduced in MD simulations. MD simulations worked well to visualize the movement of individual molecules and to clarify how the orientations of crystals are arranged and adjusted to the edge of the microgrooves.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：有機半導体 グラフォエピタキシー 分子動力学シミュレーション 面内配向 セクシチオフエン ペンタセン

## 1. 研究開始当初の背景

シリコンを中心とする無機半導体の微細化による性能向上の限界が現実問題となり、新たな可能性をもつ有機半導体への期待が高まっている。有機半導体は、印刷技術による低コスト化や、曲げられるという長所を活かしたフレキシブルディスプレイへの応用など、魅力的な可能性を秘めている。有機発光素子である有機 EL (有機 LED) は既に製品化され、デバイス駆動の要となる有機薄膜トランジスタ (有機 TFT) の研究が精力的に行われているが、移動度の低さが問題となっている (最大で  $1\sim 5\text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度)。有機半導体であっても単結晶トランジスタでは大きな移動度 (数十  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) が観測されていることから、TFT でも結晶の面内方位を揃え単結晶化できれば移動度改善が期待できる。しかしながら、成長基板がアモルファスのゲート絶縁膜でありエピタキシー技術を利用できないため、面内配向制御が難しい。当研究者はこの問題を解決するため、2005年から、アモルファス絶縁基板上での面内配向制御手法としてグラフォエピタキシーに着目し、無機材料系のグラフォエピタキシー研究経験と高度なリソグラフィ技術をもつ和田恭雄教授 (当時早稲田大学) と共同研究を開始、2006年に世界で初めて有機分子系でのグラフォエピタキシー成功事例を報告することができた (S. Ikeda et al., Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 251905)。この成果は有機 TFT キャリア移動度向上のための新しい技術として注目され、その後、他のグループからも、キャリア移動度向上の実例も含め、グラフォエピタキシーの研究成果が報告されている (例えば、S.-G. Li et al., Org. Electron. 13 (2012) 864)。

以上のように、グラフォエピタキシーは有機薄膜の有効な面内配向制御技術となる潜在力を秘めているが、本科研費課題研究を開始した 2015 年において、グラフォエピタキシーを有機 TFT の実デバイスに応用するにはまだ技術的に成熟しておらず、その最大の原因は、有機グラフォエピタキシーの分子レベルでのメカニズムが不明であり、制御すべきパラメータが明瞭でない、という点にあった。この問題を解決するため、本研究では、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いた分子レベルでのメカニズム解明という新たな研究の着想に至ったのである。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、MD シミュレーションを用いて有機グラフォエピタキシーのメカニズムを分子レベルで解明し、50%程度にとどまっている面内配向の割合を更に向上させるための足掛かりを得ることである。当研究者は、過去の実験的研究において、基板の表面状態 (親水性、疎水性などの化学状態) によって面内配向方位が変化する有機グラフォエピタキシー特有の現象 (S. Ikeda et al.,

J. Appl. Phys. 103 (2008) 084313) も発見して報告したが、何故そのようなことが起こるのか、実験のみから推測することは難しかった。このようなことは、「分子の視点」で追究しない限り解明できないことであり、本研究では、MD シミュレーションを軸とした分子レベルでの解析によって、分子の吸着、移動、核形成、結晶成長等の初期過程における分子の振る舞いを徹底的に追究し、有機グラフォエピタキシーのメカニズムを解明する。

## 3. 研究の方法

MD シミュレーションには、ユーザインターフェース機能が充実し、基板や分子の複雑な構造をモデル化できる富士通株式会社製 SCIGRESS を用いた。具体的には下記のような方法で研究を進めた。

## (1) 基板および有機半導体分子のモデル化

基板はアモルファス  $\text{SiO}_2$  によって構成される  $1.6 \times 1.6 \times 1.6\text{ nm}^3$  の立方体セル (密度  $2.19\text{ gcm}^3$ ) をユニットセルとして構築した。ユニットセル内の Si 原子と O 原子の位置については、高温熔融状態での MD シミュレーションで無秩序状態にした後に、室温における MD シミュレーションで構造を緩和させ、ある時刻の原子配置 (スナップショット) をもって基本モデル構造として決定した (これらの MD シミュレーションは周期境界条件を用いて行った)。このユニットセルを図 1 のように組み合わせて溝の構造を作成し、その表面 (溝の底面と壁面) の Si 原子にヒドロキシ基、またはトリメチルシロキシ基を結合させ、親水性、ならびに疎水性の表面を準備した。なお、トリメチルシロキシ基は、実験的にはシリコン基板表面の代表的な疎水化処理法であるヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理によって表面に得られる官能基である。

これら表面修飾のための官能基、ならびに、薄膜の材料となる有機半導体分子  $\alpha$ -セクシチオフェン (分子式は  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{S}_6$ : 以降 6T と称す) とペンタセン ( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ ) の孤立分子としての安定構造を Gaussian 09 を用いた分子軌道法計算 (ハートリー・ホック法、基底関数は 6-31G(d)) によって予め計算し、図 1 に示すように部分電荷 (Mulliken 電荷) も求めた。この部分電荷は、MD シミュレーションにおいて、各原子間のクーロン相互作用を計算する際に用いられる。また、官能基も含めた基板の総電荷がゼロ (電荷中性) となるよう、基板の Si 原子と O 原子の電荷を微調整している。

## (2) 相互作用ポテンシャル

MD シミュレーションを実行するための分子内相互作用、分子-分子間の相互作用は Dreiding force field を用い、特に、分子間の相互作用 (ファンデルワールス力) はレナード=ジョーンズ・ポテンシャル、またはバ

ッキンガムポテンシャルを用いて計算した。今回の研究の範囲では、レナード=ジョーンズ・ポテンシャルとバッキンガムポテンシャルで、顕著な差は認められなかった。

### (3) シミュレーションの方法

MD シミュレーションにおいては、基板の Si 原子と O 原子は固定 (温度、運動エネルギーゼロ) とし、表面修飾の官能基に関しては、固定化した場合と可動とした場合の両方を試行し比較した (今回の研究の範囲では、修飾官能基の固定、可動の違いが、有機半導体分子の挙動に大きな差異をもたらすことはなかった)。このような基板モデルの溝の中に 6T やペンタセンなどの有機半導体分子を、例えば 60 分子の集団を 2 層積み重ねて計 120 分子配置し、0.2~0.5 フェムト秒を 1 ステップとして、ステップごとにクーロン相互作用を含む全相互作用を計算し運動方程式を解いて、次のステップにおける全原子位置を計算した。この繰り返し (MD シミュレーション) によって、分子の動的な挙動を探ることができる。シミュレーションでは、粒子数 (N)・温度 (T)・体積 (V) を一定する NTV アンサンブルを基本とし、また、周期境界条件の適用に関しては、シミュレーションの目的ごとに判断した。

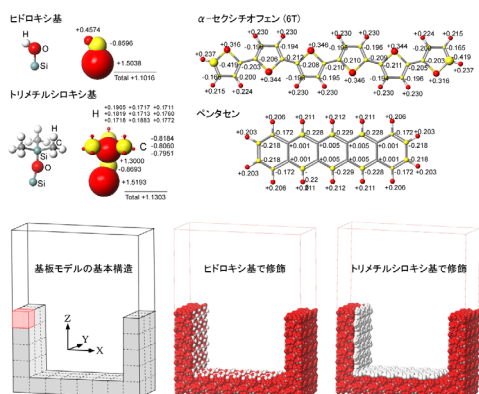


図1 基板のモデル (下段) と、表面修飾官能基、有機半導体分子の構造 (数値は分子軌道法にて計算した部分電荷)。 図1~4は本研究課題の成果である S. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 03EG04 DOI: 10.7567/JJAP.57.03EG04 に掲載されたものを一部改変して使用した。

有機半導体分子は結晶を形成する際に互いの  $\pi$  軌道の重なりが大きくなるように配列するが、基板との間に生じる界面エネルギーも含めた総エネルギーが最小となる構造を形成する。結果として、 $\text{SiO}_2$  などの不活性基板上においては、6T やペンタセンなどの棒状の分子は、基板に対して立って配列し結晶化する一般的傾向がある。そのため、本研究では、シミュレーションの初期構造として、棒状の分子が溝の底面に対して立った形で配列するような形態をとった。但し、分子を 1 個ずつ発生させ、分子の堆積過程を調べる

シミュレーションにおいては、分子発生時の向きはランダムとした。

## 4. 研究成果

### (1) 水分子を用いた予察的 MD シミュレーション

ヒドロキシ基 (表面を親水化)、またはトリメチルシロキシ基 (表面を疎水化) で表面を修飾した基板モデルを用意した理由は、6T がグラフトエピタキシャル成長する際の面内方位が、親水性基板と疎水性基板で異なるという現象が実験で観測され (S. Ikeda et al., J. Appl. Phys. 103 (2008) 084313)、そのような変化が起こる原因を MD シミュレーションで探るためであったが、このような表面修飾の効果を MD シミュレーションで適切に取り扱えるかどうかは自明ではなく、その確認のため、これらの基板と水滴 (1000 個の水分子) との間に起こる相互作用を MD でシミュレートした (水分子間の相互作用ポテンシャルには TIP5P モデルを用いた)。図2に示すように、壁面のある溝基板においても壁面のない平坦基板においても、ヒドロキシ基修飾の場合は水滴が基板表面に対して自発的に付着して広がり (濡れ性が高い)、トリメチルシロキシ基修飾の場合は基板表面に弾かれて塊状になった (撥水効果が認められた)。これにより、基板表面をヒドロキシ基やトリメチルシロキシ基などの官能基で修飾したモデルを作り、MD シミュレーションを行うことは、物理・化学的に有意であることが確認でき、実際の有機分子を用いたシミュレーションへと進むことができた。

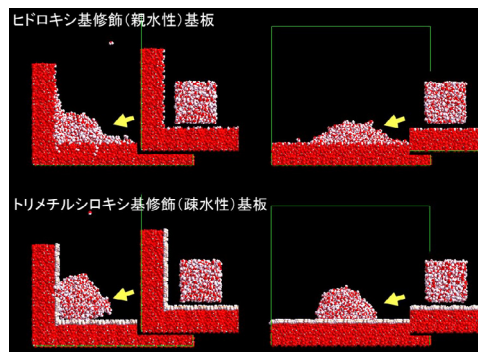


図2 親水性、疎水性を模した基板上における水 1000 分子の MD シミュレーション結果。

### (2) 6T のシミュレーション

有機半導体分子を用い最初に行ったのは、溝壁面近傍における 6T 分子の集団挙動シミュレーションである。120 個の 6T 分子 (60 分子の集団を上下 2 段に積み重ね) を壁面近傍に配列させ、分子の振る舞いをシミュレートした。6T、ペンタセンなど棒状平板の有機分子の多くは、結晶化する際に、分子面がニシンの骨のように並んでパッキングしたヘリンボーン構造をとる。今回の MD シミュレーションでは、数ピコ秒という短時間において、

このヘリンボーン構造が出現し、適用した分子間相互作用ポテンシャルが適切かつ有効に機能していることが確認された。ヘリンボーン構造が再現できると、結晶方位も特定でき、面内配向方位に関しても考察が可能となる。図3(a)に示す例では、MDシミュレーションの結果、ヘリンボーンの矢羽の向き（結晶学的な $c$ 軸方向）が溝の壁面の方向と平行になっており、過去の実験事実とも整合する面内方位が再現されている(6Tの単斜晶系の単位胞は $b$ 軸と $c$ 軸が基板表面の面内にあり、最も長い $a$ 軸が表面に対して垂直方向にある)。

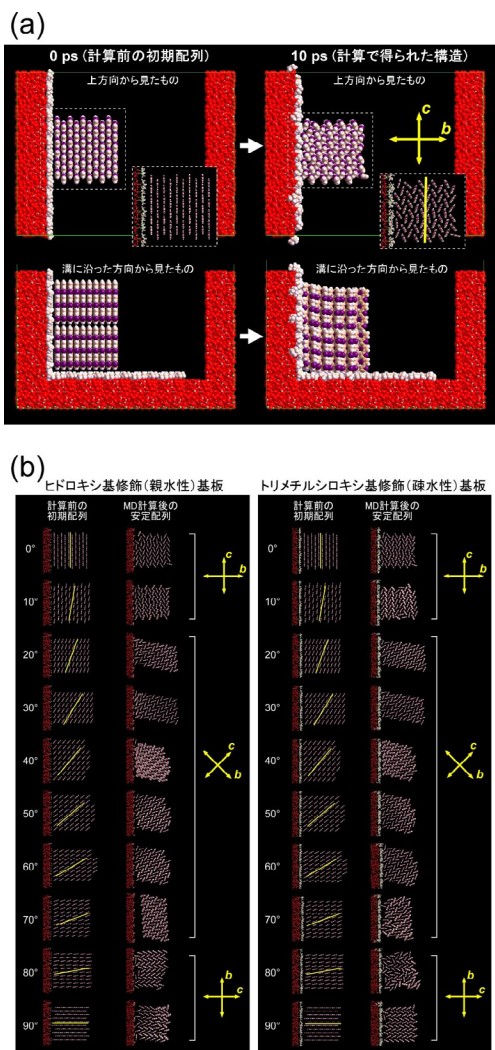


図3 (a) 溝壁面近傍に配置された6T分子(60分子2層、計120分子)のMDシミュレーション結果の一例。  
(b) 初期配列とMDシミュレーション後の面内配向。

MDシミュレーションを繰り返し実行してわかったことは、シミュレーションで得られる安定的な面内配向( $b$ 軸、 $c$ 軸の方向)が、計算前の初期配列の傾向によって異なってくる、ということである(初期配列依存性がある)。図3(b)に示すように、分子面を溝の壁面に対して平行に近い形で配列した状態から計算を出発すると、 $c$ 軸が壁面に平行な配向で安定化する。また、分子面を壁面に對

して垂直に近い形で配列した状態から計算を出発すると、 $c$ 軸が壁面に垂直な配向で安定化する。斜めから出発すると、 $c$ 軸が壁面に対して約 $45^\circ$ の角度をもって安定化する。溝のある基板上での6Tの面内配向方位がこれら3つ存在することは実験によっても認められていた事実であり、図3(b)の結果は、MDシミュレーションが有機グラフォエピタキシーの面内配向を再現でき、そのメカニズム探究に有効であることの証拠ともなっている。

さて、3つの配向方位を再現できたことは大きな前進であったが、全てが明らかになったわけではなく、問題も残った。実験の場合、基板表面に吸着した1分子1分子が徐々に拡散して壁面に近づいてくるため、図3のMDシミュレーションで初期条件として与えたような明白な初期配列構造があるとは考えにくい。また、実験では、親水性基板において「 $c$ 軸 $\perp$ 溝壁面」の割合が多く、疎水性基板において「 $c$ 軸//溝壁面」の割合が多いが、MDシミュレーションでは、基板の親水性、疎水性の違いによって、このような面内配向の量比が変化することを明白に示す結果は得られていない。では、何故、現実の系では、基板表面の状態によって、優勢な面内配向方位が異なってくるのであろうか。この考察のためには、分子を最初から壁面近傍に並べてシミュレーションするのではなく、1分子1分子が基板に堆積していく過程からシミュレーションをする必要があるという結論に至った。

### (3) 分子堆積過程のシミュレーション

分子堆積過程をシミュレートするにあたり、まず、6T分子を用いて試験的にシミュレーションを行ったところ、6T分子の骨格が柔らかく、堆積過程で分子同士が絡み合ってしまう、結晶化の過程を観測することが難しいことが判明した(結晶化しないと配向方位がわからない)。そこで、分子堆積過程のシミュレーションには分子骨格が頑強なペンタセンを用いることにした。図4はペンタセン400分子を溝内に徐々に堆積させたシミュレーションの過程を示す。約150ピコ秒より、2つの結晶(ヘリンボーン構造をもつ)が出現しており、そのうちの1つは基板に対して寝た分子が基板底面に対して垂直方向に積み重なって結晶を形成、もう一つは、溝の壁面と前出の結晶の間に挟まれるような格好で、基板底面に対して分子が立った状態で結晶を形成している。図4の断面図でも確認できるように、この立った分子からなる結晶は、ヘリンボーンの矢羽の向き(ペンタセンではこの方向が $a$ 軸に相当)が溝の壁面に対して平行となっており、この面内配向方位は他グループによって報告されたペンタセンのグラフォエピタキシーの実験結果(S.-G. Li et al., Org. Electron. 13 (2012) 864)と一致した。これは、分子の堆積、核形成、結晶



成長過程まで含めたグラフォエピタキシャル成長の総合的シミュレーションに成功した初の例であると言えるであろう。

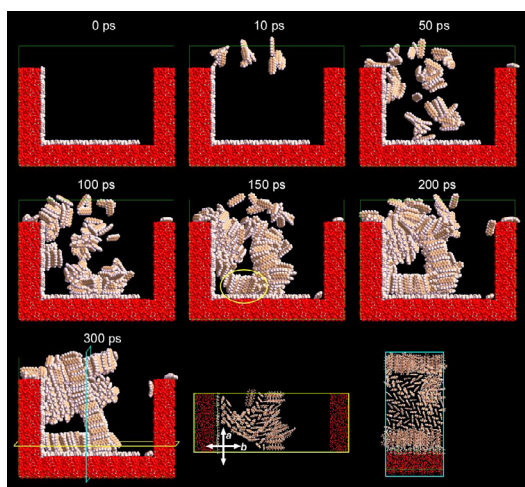


図4 ペンタセン400分子が溝内に堆積し結晶を形成する過程のシミュレーション。

不活性基板上において分子が立った状態で薄膜成長するのは普遍的事実であるが、シミュレーションでその瞬間を見た例はこれまで報告されていなかった。孤立分子は基板との相互作用によって寝ているはずであり、それが集団状態となると、エネルギー的利得のために立つのであるが、いつ、どのようなことをきっかけとして立つのかは不明である。今回、壁面が存在する特殊な場でのシミュレーションではあるが、その瞬間をMDシミュレーションで見ることができたのは、画期的なことであると考えられる。

本研究では、MDシミュレーションを用い、有機半導体分子がグラフォエピタキシー現象を起こす初期過程を分子レベルで詳細に調べた。溝の壁面近傍において面内配向方向が定まるメカニズム(初期配列依存性に関しては議論の余地が残るが、6Tの場合、3つの方位で安定化する)を探ることができただけでなく、ペンタセンを用いた場合において、分子の堆積、結晶化過程まで含めたグラフォエピタキシャル成長の総合的シミュレーションに成功した。このような知見を背景に、グラフォエピタキシーの技術改良を進め、当該分野の発展に寄与していきたい。

##### 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2件)

- ① Susumu Ikeda: Molecular dynamics simulations of graphoepitaxy of organic semiconductors, sexithiophene, and pentacene: Molecular-scale mechanisms of organic graphoepitaxy. Japanese Journal of Applied Physics 57

(3S2), 03EG04 (2018).

DOI: 10.7567/JJAP.57.03EG04

査読有

- ② 池田 進: グラフォエピタキシーによる有機分子の配向制御. 電気学会誌, vol. 136(2) pp. 74-77 (2016). DOI: 10.1541/ieejjournal.136.74 査読有(解説)

[学会発表] (計9件)

- ① 池田 進, 「有機グラフォエピタキシーの分子動力学シミュレーション 5(最終) - 溝の影響に関する総括と有機薄膜成長一般論への応用に向けた展望 - (18a-G205-7)」第65回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学 西早稲田キャンパス(東京都新宿区), 2018年3月18日(口頭発表).
- ② Susumu Ikeda, “Molecular dynamics simulations of graphoepitaxy of organic semiconductors - Molecular-scale mechanisms of organic graphoepitaxy -”, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9), Kanazawa, Ishikawa, Japan, June 26, 2017 (Poster).
- ③ Susumu Ikeda, “Molecular dynamics simulations of graphoepitaxy of organic semiconductors, sexithiophene and pentacene”, E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22, 2017 (Poster).
- ④ Susumu Ikeda, “Molecular dynamics simulations of graphoepitaxy of organic semiconductors”, NanoMat2017 (the joint meeting comprising the 12th Japan-France Workshop on Nanomaterials and 3rd WPI Workshop on Materials Science), I<sup>2</sup>CNER, Kyushu University, Fukuoka, Japan, May 18, 2017 (Poster).
- ⑤ 池田 進, 「有機グラフォエピタキシーの分子動力学シミュレーション 4 - ペンタセン分子堆積過程のシミュレーション - (14p-313-4)」第64回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜(横浜市西区), 2017年3月14日(口頭発表).
- ⑥ 池田 進, 「有機グラフォエピタキシーの分子動力学シミュレーション 3 - 分子堆積過程のシミュレーション - (16a-B5-6)」第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ(新潟市中央区), 2016年9月16日(口頭発表).
- ⑦ Susumu Ikeda, “Graphoepitaxy of organic semiconductor thin films - experiments and simulations -”, 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2016), Nara

Kasugano International Forum, Nara,  
Japan, July 4, 2016 (Oral).

- ⑧ 池田 進, 「有機グラフォエピタキシーの分子動力学シミュレーション 2 - 面内方位の変化を引き起こすメカニズム - (19p-W242-3)」第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 (東京都目黒区), 2016 年 3 月 19 日 (口頭発表).
- ⑨ 池田 進, 「有機グラフォエピタキシーの分子動力学シミュレーション 1 - 系のモデル化と予察的計算結果 - (14a-1E-4)」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (名古屋市熱田区), 2015 年 9 月 14 日 (口頭発表).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池田 進 (IKEDA, Susumu)

東北大学・材料科学高等研究所 (AIMR)・  
准教授

研究者番号 : 2 0 4 0 1 2 3 4

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし

### (4) 研究協力者

該当なし