

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05151

研究課題名(和文)ヘテロジニアスマデリングによるアダプティブ溶液プロセスシミュレーション手法の開発

研究課題名(英文)Development of adaptive solution process simulation method with heterogeneous modelling

研究代表者

米谷 慎 (Yoneya, Makoto)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員

研究者番号：30443237

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機半導体薄膜の溶液プロセスの分子シミュレーションにおいて、溶液を構成する溶質・溶媒それぞれを粗視化度の異なるモデルを組み合わせたヘテロジニアスマデリングを用い、さらにその粗視化度を、溶液濃度の変化等の系の発展に応じてダイナミックに変化させるアダプティブシミュレーションを可能にすることを旨とした。

開発手法の適用により、可溶性フタロシアニン溶液のバーコートプロセスによる薄膜形成プロセスに於いては、相互作用による自発的に形成されたカラムがせん断流により配向し、さらに濃度上昇によるクロモニック液晶的な配向増強機構により高配向薄膜が得られることがシミュレーションにより示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、溶液プロセスによる有機半導体薄膜形成メカニズムを解明・解明するためのヘテロジニアスマデリングを用いたアダプティブシミュレーション手法の一つを確立することができた。

本研究中の可溶性フタロシアニン溶液のバーコートプロセスによる薄膜形成プロセスへの適用例が示す様に、本開発手法は、溶液プロセスによる有機半導体薄膜形成メカニズムを解明・解明する有力な手法の一つとなると考えられ、今後の種々の課題への適用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we established an adaptive simulation method using heterogeneous molecular modeling to investigate solution process of organic semiconductor thin-film fabrication.

By applying this method, we clarified thin-film fabrication mechanism in bar-coating process of soluble phthalocyanine solution as stating from local column self-assembly via pi-pi stacking, then alignment of these columns with shear flow and finally, further alignment with chromonic liquid crystal like interactions between columns via solution condensation.

研究分野：計算物理、計算化学

キーワード：モデリング 粗視化 シミュレーション 溶液プロセス

1. 研究開始当初の背景

溶液プロセスによる有機薄膜トランジスタや、有機薄膜太陽電池等の有機半導体薄膜素子が、脱真空プロセスによる大幅な製造エネルギー低減と、フレキシブル性等の新規機能を可能とする次世代技術として期待され、国内外で活発な研究が行われている。

しかしながら、有機半導体薄膜の溶液プロセス形成機構は、従来のシリコンに代表される無機半導体薄膜の真空プロセス形成機構と全く異なるため、その広範な実用化には学際的な研究による学理の基礎づけが必須となっている。

学際的なアプローチの一つとして、近年大きな進歩を見せている粗視化シミュレーション手法の活用が期待されているが、有機半導体薄膜の溶液プロセス形成機構の様な具体的な工学的問題解決という社会的要請に答えるには至っていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、溶液プロセスによる有機半導体薄膜形成メカニズムを解明・解明するためのヘテロジニアス分子モデリングを用いたアダプティブシミュレーション手法を確立することにある。低製造エネルギー化を可能とする溶液プロセスによる有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池等の実用化には、その薄膜形成メカニズムの理解が必須である。本研究では、有機半導体薄膜の溶液プロセスの分子シミュレーションにおいて、溶液を構成する溶質・溶媒それぞれを粗視化度の異なるモデルを組み合わせたヘテロジニアスなモデリングを用い、さらにその粗視化度を、溶液濃度の変化等の系の発展に応じてダイナミックに変化させるアダプティブシミュレーションを可能にすることを旨とした。

3. 研究の方法

本研究では、有機半導体の溶液プロセスのモデル化において、溶液を構成する溶質・溶媒それぞれを詳細度（粗視化度）の異なる分子モデルを組み合わせたヘテロジニアスなモデリングを用い、さらにそれらの粗視化度を、溶液濃度の変化等の系の発展に応じてダイナミックに最適化するアダプティブな分子シミュレーション手法の確立を目指す。

本研究で取り組む領域を、図1に示す横軸、縦軸にそれぞれ溶質分子、溶媒分子の分子モデルの詳細度を取った座標系を用いより具体的に説明する。

ここで、図1の座標軸に示された各分子モデルは、図2のトルエン（溶媒）分子で例示した様に、その分子モデルの詳細度が、全原子モデルから、水素原子を結合する原子に融合した融合原子（united-atom）モデル、さらに融合を4原子程度まで進めた MARTINI モデル、さらに1低分子を1サイト粗視化原子で表したモデルまで階層的に異なっている。

一般的な分子シミュレーションでは、水中の蛋白分子の全原子モデル（図1の座標系の第1象限に位置）や、水中の両親媒性分子から成るミセルの疎視化モデル（第3象限に位置）等、溶質・溶媒のモデル詳細度がホモジニアスなモデリングがほとんどの場合に用いられている。

本研究では、前述のように有機半導体溶液プロセスで重要となる溶質有機半導体間の π - π 相互作用を取り込むために、溶質の分子モデルを全原子モデルに保ったまま、溶媒分子の粗視化度を、溶液濃度の変化等の系の発展に応じ、希薄溶液（大部分が溶媒分子）の場合の陰溶媒モデル（いわゆる implicit solvent）から、1サイト粗視化モデル（図2d）、MARTINI モデル（図2c）、融合原子（united-atom）モデル（図2b）、過飽和濃度溶液の場合の全原子モデル（図2a）までダイナミックに最適化するアダプティブシミュレーション手法を確立し、可溶性有機半導体の溶液プロセスによる薄膜形成機構の解明を目指した。

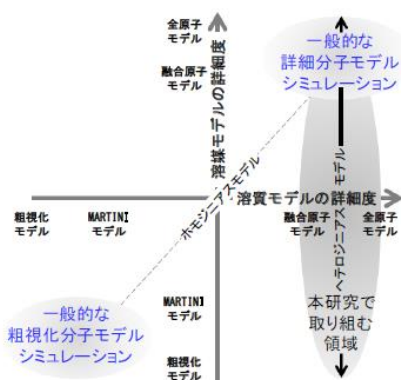


図1 溶質・溶媒モデルの詳細度の座標系で示した、一般的な詳細分子・粗視化分子モデルシミュレーションと、本研究で取り組む領域

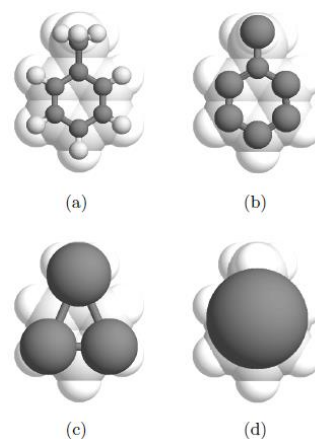


図2 トルエン（溶媒）分子の異なる詳細度のモデル

4. 研究成果

初年度は、上記手法の開発を行うのに最も適した具体的な溶液系の検討を行い、有機溶媒のみならず、水溶媒も含む、より広範囲の溶媒・溶液系の系統的な研究を考慮し、ターシャルブチル置換修飾した有機溶媒可溶性フタロシアニン溶液および、スルホン酸ナトリウム置換修飾した水溶性フタロシアニンの水溶液系を選択し、その溶媒・溶液の基本的な分子モデリングと溶液挙動の確認を行った。

第二年度は、スピコート等の溶液印刷プロセス時に加わるせん断流場の考慮を可能とする枠組みを中心に検討し、まず、ベースとしている分子動力学パッケージである GROMACS の機能としてのシミュレーションボックスのせん断変形による方法を試み、次に、より一般的な方法である SLLOD アルゴリズムを、GROMACS 開発チームの一員である Prof. Berk Hess (KTH Royal Inst. of Tech., Sweden) らによる関連文献[1]を基に追加実装し、上記手法との比較検討を水等の基本的な溶媒について行い、基本的に同等の結果が得られることを確認した。

最終年度は、可溶性フタロシアニン溶液のバーコートプロセスによる高配向薄膜形成プロセスに本研究で得られた手法を適用し、その高配向膜形成機構の解明を試みた。このプロセスにおいては、希薄溶液状態から最終的には結晶性薄膜まで溶質であるフタロシアニンの濃度が大きく変化する。

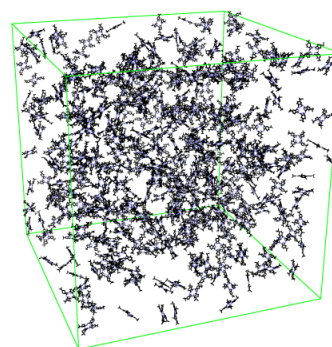
本手法では、まず、希薄溶液状態をランジュバンダイナミクスと拡張 WCA ポテンシャル(パラメータにより斥力のみのもので本来の WCA ポテンシャルから引力を含んだ通常の LJ ポテンシャルまで調整可能に拡張したもの)及びリアクションフィールドを組み合わせた陰溶媒(implicit solvent)モデルでモデリングすることにより、溶質フタロシアニンが単分散状態から $\pi-\pi$ 相互作用により自発的にカラム状にスタッキングする様をシミュレーションすることができた(図3)。バーコートプロセスにより溶液に加わるせん断流場は上記の陰溶媒モデルでは実現不可能であるが、MARTINI モデルで粗視化した溶媒でモデル化することにより SLLOD 法でせん断流場シミュレーションが可能となり、これによりスタッキングしたカラムがせん断流方向に配向する様をシミュレーションすることができた(図4)。さらに溶媒を MARTINI モデルから融合原子モデルと溶液濃度に応じて変化させて行き、濃度上昇により多数のカラムがクロモニック液晶的な配向増強によりさらに高配向化する様がシミュレーションできた。

以上、本手法の適用により、可溶性フタロシアニン溶液のバーコートプロセスによる高配向薄膜形成プロセスに於いては、 $\pi-\pi$ 相互作用により自発的に形成された局所カラムがせん断場により初期配向し、さらに濃度上昇によるクロモニック液晶的な配向増強機構により高配向薄膜が得られることがシミュレーションにより示唆された。

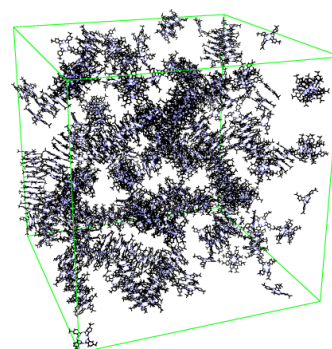
この例の様に、本手法は、溶液プロセスによる有機半導体薄膜形成メカニズムを解明・解明する有力な手法の一つとなると考えられる。

引用文献

[1] Hess B., *J. Chem. Phys.*, **116**(1), pp.209-217, 2002

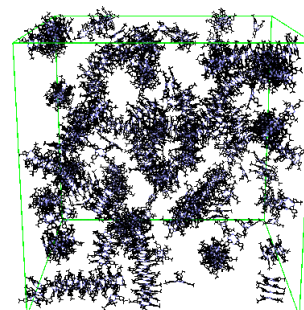


初期単分散溶液構造 (t=0)

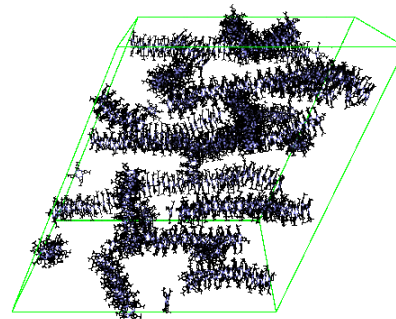


局所カラム溶液構造 (t=30ns)

図3 H₂Pc(tBr)₄/陰溶媒系のシミュレーションスナップショット



せん断流印加前の溶液構造 (t=30ns)



せん断流(水平方向)印加後 (t=40ns)

図4 H₂Pc(tBr)₄/MARTINI 溶媒系のシミュレーションスナップショット(溶媒原子は微小点で表示)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Uzurano Genya, Yabuuchi Yuta, Ishiura Ryo, Yoneya Makoto, Nagano Shusaku, Fujii Akihiko, Ozaki Masanori | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Solution processed uniaxially oriented thin film of tert-butyl-substituted phthalocyanine | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 SDDA05 ~ SDDA05 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab5177 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yoneya Makoto, Sugisawa Shin-ya | 4. 巻 123 |
| 2. 論文標題 Simulation of Colloidal Silver Nanoparticle Formation from a Precursor Complex | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 11257 ~ 11263 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b01360 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yoneya Makoto, Harada Jun | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation Study of the Plastic/Ferroelectric Crystal Quinuclidinium Perrhenate | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 2171 ~ 2177 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09559 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yoneya Makoto | 4. 巻 122 |
| 2. 論文標題 Monolayer Crystal Structure of the Organic Semiconductor 7-Decyl-2-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 22225 ~ 22231 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b04386 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yoneya Makoto, Miyamoto Ayano, Shimizu Yo, Ohmori Masashi, Fujii Akihiko, Ozaki Masanori | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Characterization of crystal polymorphs of the organic semiconductor non-peripheral octa-hexyl phthalocyanine | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 081601 ~ 081601 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.56.081601 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Yoneya Makoto, Matsuoka Satoshi, Tsutsumi Jun 'ya, Hasegawa Tatsuo | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 Self-assembly of donor?acceptor semiconducting polymers in solution thin films: a molecular dynamics simulation study | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 9602 ~ 9610 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7TC01014A | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Yoneya Makoto, Minemawari Hiromi, Yamada Toshikazu, Hasegawa Tatsuo | 4. 巻 121 |
| 2. 論文標題 Interface-Mediated Self-Assembly in Inkjet Printing of Single-Crystal Organic Semiconductor Films | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 8796 ~ 8803 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b02143 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計27件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤崎 雅隆、中野 知佳、米谷 慎、藤内 謙光、藤井彰彦、尾崎雅則 |
| 2. 発表標題 DFT 計算を用いたテトラベンゾトリアザポルフィリン誘導体の電荷輸送シミュレーション |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鷗野 弦也、藪内 湧太、石裏 遼、米谷 慎、藤井彰彦、永野修作、尾崎雅則 |
| 2. 発表標題 パーコート法により作製したtert-ブチル置換フタロシアンニン薄膜における電気特性 |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 米谷 慎、原田 潤 |
| 2. 発表標題 柔粘性 / 強誘電性結晶の分子動力学計算による検討 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎 |
| 2. 発表標題 MD/DFT/MC連携による有機半導体材料結晶多形移動度の比較検討 |
| 3. 学会等名 第33回分子シミュレーション討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米谷 慎、原田 潤 |
| 2. 発表標題 Molecular dynamics simulation study of plastic/ferroelectric crystal quinuclidinium perrhenate |
| 3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 米谷 慎、原田 潤 |
| 2. 発表標題 柔粘性 / 強誘電性結晶の分子動力学計算による検討 |
| 3. 学会等名 第9回ソフトマター研究会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 米谷 慎、原田 潤 |
| 2. 発表標題 強誘電性 / 柔粘性結晶の分子動力学計算による検討 |
| 3. 学会等名 つくばソフトマター研究会2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 米谷 慎、原田 潤 |
| 2. 発表標題 強誘電性 / 柔粘性結晶の分子動力学シミュレーション |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎 |
| 2. 発表標題 シミュレーションによる液晶性有機半導体薄膜プロセスの探索 |
| 3. 学会等名 ERATO横山液晶微界面プロジェクト発足20周年記念研究会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎 |
| 2. 発表標題 MD/DFT/MCによる有機半導体材料結晶多形移動度の比較検討 |
| 3. 学会等名 第22回理論化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎 |
| 2. 発表標題 On the monolayer polymorph crystal structure of organic semiconductor, 7-decyl-2-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene |
| 3. 学会等名 Interface Properties in Organic and Hybrid Electronics 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米谷 慎 |
| 2. 発表標題 Self-assembly of liquid-crystalline semiconductors in double-shot inkjet printing of organic thin-film transistors |
| 3. 学会等名 CECAM workshop on fabrication processes and molecular organization in organic thin films (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎 |
| 2. 発表標題 Simulation of semiconducting polymer self-assembly in solution thin films |
| 3. 学会等名 Sixth International Symposium Frontiers in Polymer Science (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎, 峯廻 洋美, 長谷川 達生 |
| 2. 発表標題 Interface-mediated self-assembly of liquid-crystalline semiconductors in inkjet printing of organic thin-film transistors |
| 3. 学会等名 27th. International Liquid Crystal Conference (ILCC2018) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米谷 慎, 則包 恭央 |
| 2. 発表標題 Azo-dye as a light-driven active matter: molecular dynamics simulation study |
| 3. 学会等名 3rd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-----------------------------|
| 1. 発表者名 米谷 慎, 則包 恭央 |
| 2. 発表標題 アクティブマターとしてのアゾ液晶 |
| 3. 学会等名 2018日本液晶学会討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米谷 慎, 杉澤 進也, 長谷川 達生 |
| 2. 発表標題 印刷配線用銀ナノコロイド粒子形成過程の分子シミュレーションによる検討 |
| 3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎 |
| 2. 発表標題 Simulation of 3-D diamond metal-organic framework self-assembly |
| 3. 学会等名 6th. Int. Conf. on Metal-Organic Frameworks (MOF2018) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷 慎, 則包 恭央 |
| 2. 発表標題 Azo liquid-crystals as a molecular active matter: molecular dynamics simulation study |
| 3. 学会等名 アクティブマター研究会2019 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 米谷慎、峯廻洋美、山田寿一、長谷川達生 |
| 2. 発表標題 液晶性有機半導体の溶液プロセスにおける自己組織化 |
| 3. 学会等名 つくばソフトマター研究会2017 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yoneya Makoto, Matsuoka Satoshi, Tsutsumi Jun ' ya, Hasegawa Tatsuo |
| 2. 発表標題 Interface-mediated self-assembly of donor-acceptor semiconducting polymers in solution thin films |
| 3. 学会等名 International Conference "Interface Properties in Organic Electronics" (IPOE2017) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米谷慎、峯廻洋美、長谷川達生 |
| 2. 発表標題 ダブルショットインクジェット印刷適合有機半導体材料の検討 |
| 3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷慎、峯廻洋美、長谷川達生 |
| 2. 発表標題 液晶性有機半導PhBTBT10のスメクチック E 相のDFT計算による検討 |
| 3. 学会等名 2017年液晶学会討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 米谷慎 |
| 2. 発表標題 分子動力学シミュレーションで見るソフトマターの秩序形成 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 米谷慎、杉澤進也、長谷川達生 |
| 2. 発表標題 銀ナノ粒子形成過程のシミュレーション |
| 3. 学会等名 第31回分子シミュレーション討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米谷慎、杉澤進也、長谷川達生 |
| 2. 発表標題 印刷配線用銀ナノコロイド粒子形成過程の分子シミュレーションによる検討 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米谷慎、則包恭央 |
| 2. 発表標題 Azo-dyes as a molecular active matter: Molecular dynamics simulation study |
| 3. 学会等名 アクティブマター研究会2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| 研究代表者ホームページ https://staff.aist.go.jp/makoto-yoneya/ |
|--|

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 連携研究者 | 長谷川 達生 (Hasegawa Tatsuo) (00242016) | 東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授 (12601) | |