

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05253

研究課題名(和文)有機半導体薄膜成長過程に見られる普遍的分子集団挙動の分子動力学法による解明

研究課題名(英文)Molecular dynamics simulations to elucidate the mechanism of the universal behavior of molecular assemblies observed in the processes of organic semiconductor thin film growth

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子動力学(MD)シミュレーションによって有機半導体の核生成、薄膜成長のメカニズムを分子レベルで解明することを目的とし、特に、棒状有機分子が基板表面に立った状態で配列して成長するという普遍的現象に焦点を当てた。具体的には、基板上で立った状態にあるペンタセン分子が集合したクラスターの安定性をMDシミュレーションで調べ、10分子を超えると横転する(分子が寝る)ことなく安定して存在でき、更なる成長も可能であることがわかった。この臨界核と考えられる10分子クラスターの詳細なMDシミュレーション結果を、古典的核生成理論に基づいた計算結果とも照らし合わせ、臨界核が示す確率論的挙動を理解するに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代電子デバイス用材料として期待される有機半導体には、物質固有のキャリア移動度が無機半導体に比べ小さいという問題があるが、薄膜化してデバイスに用いる場合、粒界や分子配列の乱れによって移動度は更に小さなものとなる。移動度最大の高品質薄膜を得るためには、核生成、薄膜成長のプロセスを完全に制御する必要があり、その基礎として、分子レベルのメカニズム解明が必須となる。本研究では、棒状の有機半導体分子が基板表面上で立った状態で配列するという普遍的な現象に着目し、その要因を分子動力学シミュレーションによって明らかにした。有機エレクトロニクスによる社会貢献の基盤となる基礎的知見を提供するものである。

研究成果の概要(英文)：Molecular dynamics (MD) simulations were applied to elucidate the mechanism of nucleation and growth of organic semiconductor thin films. In particular, the phenomenon which is universally observed in thin film growth of organic semiconductors, that is, rod-shaped molecules are aligned with standing manner on substrate surfaces, was focused on. Specifically, the stability of clusters (nuclei) comprising standing molecules of pentacene was investigated by MD simulations. In the simulations, the clusters consisting of more than ten standing molecules could stably exist, and furthermore, the stabilized clusters could grow by capturing additional molecules in MD simulations. The results of the simulations were compared with the results of theoretical calculations based on the classical nucleation theory, and their consistency led us to understanding the stochastic behavior which critical nuclei show.

研究分野：材料科学、有機半導体、薄膜成長

キーワード：有機半導体 分子動力学シミュレーション 薄膜 核生成 臨界核 結晶成長 ペンタセン

1. 研究開始当初の背景

現代社会を支える電子デバイスの多くは無機物の半導体であるシリコンで作られている。シリコンは半導体としての電気伝導特性とリソグラフィ技術による加工性の両面で秀でており、今後もその重要性は変わらないであろう。一方、素子の微細化により計算機の処理速度向上を実現してきたシリコンを主材料とするデバイス開発の基本戦略も、各素子の大きさが原子サイズに近づき、近い将来限界を迎えることは必然であり、ポストシリコン材料の研究が精力的に進められている。また、社会のニーズも多様化し、曲げても壊れないフレキシブルディスプレイの作製や、インクジェットプリント技術を用いた超低コストデバイスの実現など新しい可能性を提供する有機半導体の研究が活発化している。

トランジスタに先行し、発光ダイオード用の有機材料の開発が進み、有機 EL (又は有機 LED) として既に商品化に至っている。市販有機 EL ディスプレイの発光素子部分は有機化合物で作成しているが、電流制御にはシリコンのトランジスタが使われており、オール有機ディスプレイの実用化までには、もう 1 ステップ、有機半導体トランジスタの性能向上が不可欠である。有機半導体は分子が相互作用の弱いファンデルワールス力によって凝集した固体で、電子の移動がバンド伝導ではなく主にホッピング伝導によって起こっていることから、無機半導体に比べそもそもキャリア移動度が小さい。また、有機半導体は薄膜化が容易であることを長所とし、実用デバイスも薄膜の形で作製、使用されると考えられるが、薄膜では、粒界や分子配列の乱れによって更に移動度が小さくなる。有機半導体が潜在的にもつ最大限の移動度を実現するためには、高品質薄膜作製技術を確立する必要があり、それには、核生成、成長のメカニズムを分子レベルで解明することが必須となる。本研究を開始した当初は、このような分子レベルのメカニズムに関する知見は十分でなく、それを探究するための方法論を確立することが急務となっていた。

2. 研究の目的

棒状の構造をもつ有機半導体分子を基板上に堆積させると、分子が基板表面に対して立った状態で配列し薄膜成長することが多い。このような薄膜形成過程における分子の普遍的な集団挙動は、分子-分子間、分子-基板間の相互作用や表面エネルギー等を考慮した熱力学的考察や分子の再蒸発速度等を考慮した速度論的考察から説明可能であるが、分子堆積の最初期において、孤立状態にある分子は基板表面に寝て吸着したほうが安定であると考えられ、分子がいつのようにして立つのか、という動的メカニズムに関して議論の余地を残している。分子が寝た状態から立った状態への構造の変化は、分子配列の乱れの要因になる可能性が高く、薄膜成長を分子レベルで制御して高品質薄膜を作製する技術を確立していくための重要ポイントになると考えられる。本研究では、このような動的構造変化過程を分子動力学 (MD) シミュレーションで再現し理解することを目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

薄膜化しても比較的高いキャリア (正孔) 移動度を示す低分子有機半導体ペンタセン ($C_{22}H_{14}$) を主たる研究対象とした。図 1 に示すように、アモルファスシリカ (SiO_2) を基板の主要物質とし、その表面をヒドロキシ基 (-OH) で修飾して親水性としたもの、ならびに、トリメチルシロキシ基 ($-OSi(CH_3)_3$) で修飾して疎水性としたものの 2 種類の基板モデルを準備した。ペンタセン、ヒドロキシ基、トリメチルシロキシ基の分子内の部分電荷に関しては、あらかじめ分子軌道法 (ハートリー・フォック法) を用いて計算したものを MD シミュレーションに供した。

分子堆積の最初期において、孤立状態にある分子は基板表面に寝て吸着していると考えられる

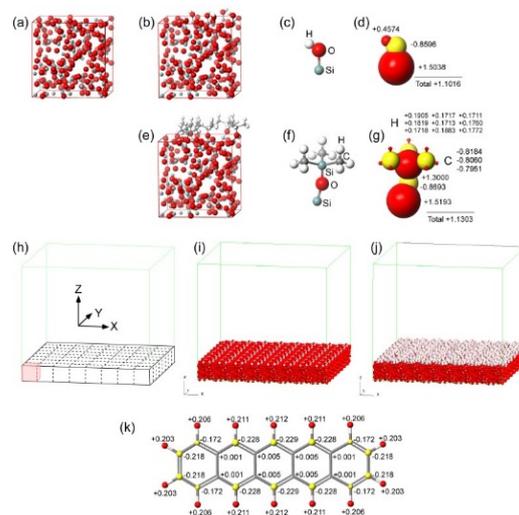


図 1 MD シミュレーションで用いた基板およびペンタセン分子のモデル。(a): アモルファスシリカの単位ユニット。(b): (a)の表面にヒドロキシ基を付けたもの。(c, d): 分子軌道法によるヒドロキシ基の構造と部分電荷。(e): (a)の表面にトリメチルシロキシ基を付けたもの。(f, g): 分子軌道法によるトリメチルシロキシ基の構造と部分電荷。(h): 基板を作るための単位ユニットの積み重ね方法。(i): ヒドロキシ基で表面修飾した基板のモデル。(j): トリメチルシロキシ基で表面修飾した基板のモデル。(k): 分子軌道法によるペンタセン分子の構造と部分電荷。
S. Ikeda, *Appl. Phys. Express* **13**, 015508 (2020)
DOI: 10.7567/1882-0786/ab5c44 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載。

ため、そのような寝た状態から立った状態に移行する瞬間を MD シミュレーションでとらえることが最終目標となる。しかしながら、この構造変化過程は確率論的なものであり、現有の計算システムで取り扱うことが可能な空間、時間スケールの範囲内で扱うことは困難と考えられたため、本研究では、分子が立っている状態を初期条件として（立った分子によって構成されるクラスターが基板表面上にある確率をもって出現するものと仮定して）、立った分子からなるクラスターの安定性を MD シミュレーションで調べ核生成に関する知見を得る、という研究手法をとった。具体的には、親水性、および疎水性基板上で立った状態にある 4 個、8 個、15 個、28 個、60 個のペンタセン分子からなるクラスターを初期構造として配置し、それらの分子クラスターが立った状態で安定的に存在できるかを調べるとともに、更なる分子の補給があった場合に、クラスターが成長可能であるかを調べた（親水性基板上では 112 分子クラスターもシミュレーションの対象とした）。

MD シミュレーションと並行して、核生成の自由エネルギー変化に関する理論計算も行い、シミュレーションで得られた結果の解釈に用いた。

4. 研究成果

親水性、および疎水性基板上における、立ったペンタセン分子からなるクラスターの安定性を調べたところ、図 2 に見られるように、親水性基板の場合は、28 分子クラスターでも壊れて横転する傾向にあり、60 分子程度集合しないと安定的に存在できないことがわかった。それに対して疎水性基板上では、図 3 に示すように、8 分子では横転したが、15 分子のクラスターは少なくとも 100 ピコ秒の間、倒れることなく安定して存在しうることがわかった。親水性基板上よりも疎水性基板上においてクラスターが安定的に存在できる挙動は、表面を修飾する官能基がもつ極性の違いに起因していると解釈されるが、実験的に認められている親水・疎水性表面上での核生成密度の違い（疎水性基板上の方が核密度が大きく、核生成の確率的頻度が大きい、すなわち立った分子のクラスターの安定性が高いと解釈される）とも調和的である。

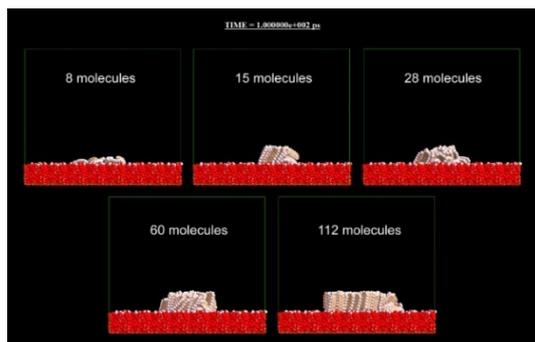


図 2 親水性基板上に配置した立ったペンタセン分子からなるクラスターの MD シミュレーション結果。
S. Ikeda, *Appl. Phys. Express* **13**, 015508 (2020)
DOI: 10.7567/1882-0786/ab5c44 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載。

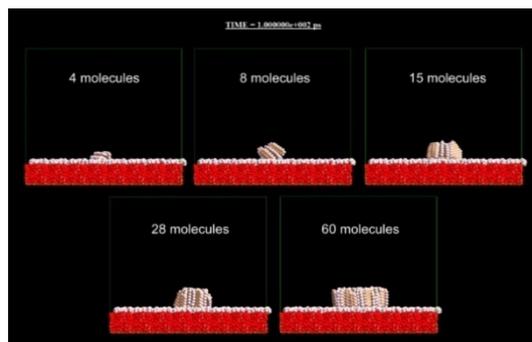


図 3 疎水性基板上に配置した立ったペンタセン分子からなるクラスターの MD シミュレーション結果。
S. Ikeda, *Appl. Phys. Express* **13**, 015508 (2020)
DOI: 10.7567/1882-0786/ab5c44 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載。

親水性基板、疎水性基板の両方において、ひとたび安定化したクラスターの周囲に新たなペンタセン分子を発生させたところ、図 4（疎水性基板の場合の例）に示すように、クラスターがそれらの分子を取り込んで更に大きく安定なクラスターに成長する様子を観察できた。これは既に臨界核の大きさを超え、大きく成長するほど熱力学的に安定化する様子をシミュレーションで見ているものと解釈される。

図 3 のシミュレーション結果を踏まえると、ペンタセンの場合、疎水性基板上での臨界核の大きさは、8 分子から 15 分子の間にあると予想された。そこで 10 分子、ならびに 12 分子のクラスターの安定性を同様に MD シミュレーションで調べたところ、12 分子では複数回のシミュレーションで横転せず、10 分子の場合は、立った状態を維持する場合や横転し

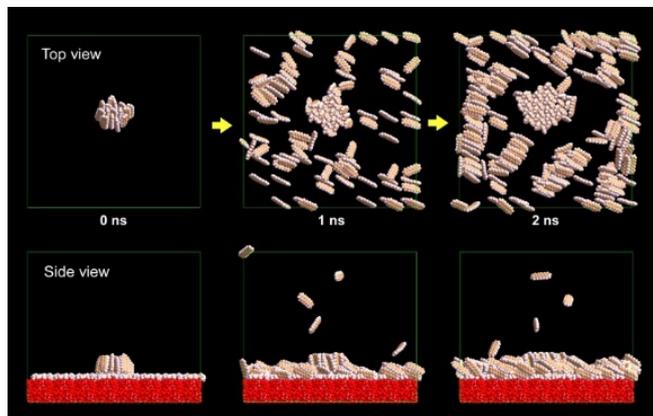


図 4 疎水性基板上の 15 分子クラスターがペンタセン分子を取り込んで更に成長する様子をシミュレートした結果。
S. Ikeda, *Appl. Phys. Express* **13**, 015508 (2020)
DOI: 10.7567/1882-0786/ab5c44 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載。

てしまう場合があることがわかった。そこで 10 分子クラスターのシミュレーション（計算開始時の初期構造は全て同じであるが、各原子の初期速度などを決定する際に使用される乱数系列は実行毎に変化させた）を 6 回行ったところ、図 5 に見られるように、①100 ピコ秒の間、立った状態を維持したもの（分子が補充されれば取り込んで成長できる）、②分裂して横転したもの、③ヘリンボーン構造を保ちつつも横転した（寝た）もの、の 3 パターンが観察されることがわかった。図 6 は、立った分子からなるクラスターと寝た分子からなるクラスターの構成分子数に対する自由エネルギー変化を古典的核生成理論に基づいて計算した結果であるが、上記 3 パターンは、自由エネルギー曲線の極大点に偶然置かれたクラスターが、エネルギー的安定化を図るために①、②、③の矢印の方向に確率論的に状態変化したものと理解される。このような確率論的挙動が MD シミュレーションで確認できたことから、10 分子程度が自由エネルギー曲線の極大点と一致し、それが臨界核に相当すると結論できる。

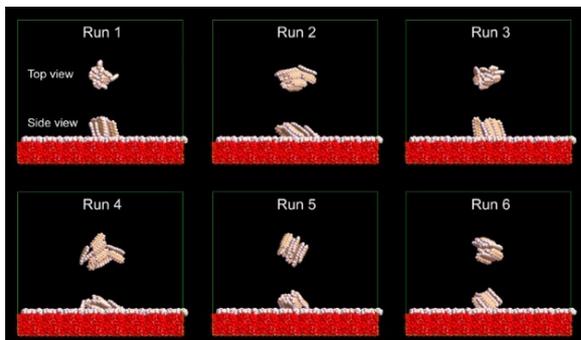


図 5 疎水性基板上に配置した立ったペンタセン 10 分子からなるクラスターの 6 回の MD シミュレーション結果。
S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 115506 (2020)
DOI: 10.35848/1347-4065/abc459 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載。

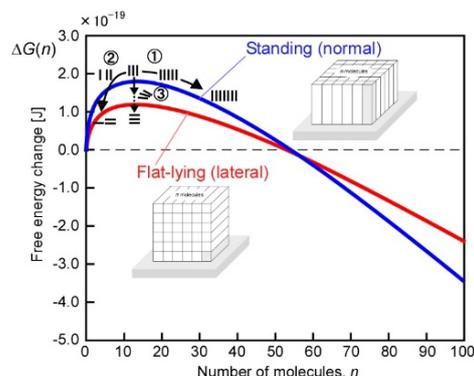


図 6 立った分子、および寝た分子が凝集して核生成する際の自由エネルギー変化を計算した結果の一例。
S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 115506 (2020)
DOI: 10.35848/1347-4065/abc459 (CC BY 4.0) に掲載されたものを一部改変して転載。

先行研究において、分子線蒸着実験で得られたアイランド形成密度等の測定結果をスケーリングの理論を用いて解析し、ペンタセンの臨界核の大きさを 4 分子程度（あるいはそれ以下）と見積もった報告が複数なされている。本研究では、4 分子でもヘリンボーン構造は崩れずに寝たクラスターとして安定化できることを MD シミュレーションで明らかにしており、「寝た状態」も含めれば、4 分子を臨界核と称することも可能である。しかしながら、実際に成長する薄膜中において分子は立っており、「臨界核」を立った分子からなるものと定義すれば、ペンタセンの臨界核の大きさは 10 分子程度と考えたほうが妥当と言える。

本研究では、ペンタセンをモデル分子とし、MD シミュレーションによって有機半導体の核生成、薄膜成長の初期過程を分子レベルで見ることに成功した。この研究を更に広げることで、核生成、薄膜成長全過程の詳細なメカニズムの理解をもたらし、高品質薄膜作製を実現するための制御因子の抽出、提案が可能となるものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Susumu Ikeda	4. 巻 13
2. 論文標題 Molecular dynamics simulations of pentacene thin film growth: Stability of nuclei comprising standing molecules and their subsequent growth	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 15508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab5c44	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Susumu Ikeda	4. 巻 59
2. 論文標題 Behavior of critical nuclei of pentacene formed on a substrate surface discussed based on the results of molecular dynamics simulations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 115506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abc459	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Susumu Ikeda
2. 発表標題 Molecular dynamics simulations of organic semiconductor thin film growth: stability of nuclei and their growth
3. 学会等名 E-MRS 2019 Spring Meeting, Nice, France (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Susumu Ikeda
2. 発表標題 Molecular Dynamics Simulations of Organic Semiconductor Thin Film Growth
3. 学会等名 13th Japan-France Workshop on Nanomaterials / 4th WPI-Workshop on Materials Science (NanoMat2019), Paris, France (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田 進
2. 発表標題 有機半導体薄膜成長の分子動力学シミュレーション - 立った分子からなる核の安定性と成長 -
3. 学会等名 2019年（平成31年）第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田 進
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションを用いたペンタセンの臨界核に関する考察（新型コロナウイルスの影響で講演会は中止になったが、発表は成立した扱いとなっている）
3. 学会等名 2020年（令和2年）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 池田 進
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションで見たペンタセン臨界核の挙動
3. 学会等名 2020年（令和2年）第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------