

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05205

研究課題名(和文) 分子動力学法による有機半導体の核生成・薄膜成長全過程包括シミュレーション

研究課題名(英文) Comprehensive molecular dynamics simulations to reproduce the whole processes of nucleation and growth of organic semiconductor thin films

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：基板表面における有機半導体の分子吸着、拡散、核生成から薄膜成長に至る全過程を分子動力学(MD)シミュレーションによって再現し、各素過程を支配する物理的要因を包括的に理解することを目指した。基板上で寝た状態にある分子が立った状態に再配向する過程をシミュレーションで再現することが最も難しく、本研究では特にその再現に集中したが、立った分子からなるクラスターを初期構造モデルに配置(寝た分子、分子クラスターと共存)させることで、寝た分子、分子クラスターが立った分子クラスターの影響により立ち上がるを見出した。これにより、再配向過程も含めた全過程包括MDシミュレーションを実現する展望を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の薄膜トランジスタ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潜在的な問題があるが、薄膜化すると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、核生成・薄膜成長メカニズムを分子レベルで解明、理解することが必須となる。本研究では、有機半導体の核生成・薄膜成長プロセスを分子動力学シミュレーションによって包括的に明らかにし、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。

研究成果の概要(英文)：This study aimed for comprehensive molecular dynamics (MD) simulations reproducing the whole processes of nucleation and growth of organic semiconductor thin films to understand the mechanism governing elementary processes indwelling in nucleation and growth. There is a universally observed but unsolved phenomenon in which rod-shaped molecules are aligned with standing manner on substrate surfaces. In this study, this phenomenon was especially focused on as the target of MD simulations. Such reorientation process of molecules from flat-lying to standing manners could be reproduced by MD simulations under the condition where a cluster comprising standing molecules was placed in the initial model together with flat-lying molecules and clusters. The result of this study opens up new prospects for reproducing the whole processes of nucleation and growth including the reorientation process by MD simulations.

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 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

現代の電子デバイスは、電流のオン・オフ制御を可能とする半導体の特性を巧みに利用して組み上げられている。そして、その半導体材料としては、製造コストと性能のバランスにおいてシリコンが突出していたため、長くシリコンが使われてきた。今後もしばらくはシリコンへの依存が続くと予想されるが、トランジスタ等素子の微細化（ノイマン型計算機では高速化のために微細化が必須）によって支えられてきた成長戦略も、素子そのものの大きさ・厚さが原子サイズに近づきつつある今日、転換を迫られ、シリコン以外の無機材料を使うことで種々の問題を解決する試みがなされている。一方、世の中のニーズも多様化し、小型化や高速化とは異なる価値をもつデバイス、曲げても割れないフレキシブルディスプレイや、環境親和性（廃棄時の環境負荷が小さい）を有しかつインクジェットプリンタで回路自体を作製可能な超低コストデバイスなども注目されるようになり、それらを実現可能な有機半導体材料の研究が活発化している。有機半導体は有機 EL（有機 LED）の商品化によって脚光を浴びたが、有機 EL を光らせる（電流制御する）ためのトランジスタはシリコンで作製されているため、例えば、有機材料のみでフレキシブルディスプレイを実現するためには、トランジスタも有機半導体で作製する必要がある。有機半導体は無機半導体に比べキャリア（電子・正孔）の移動度が低く、薄膜作製過程で生じる結晶粒界や欠陥等の影響により移動度は更に低下する。高い移動度をもった有機半導体の薄膜を得るためには、高品質薄膜作製技術が必要であり、核生成・薄膜成長のメカニズムを分子レベルで理解し、学理に基づいて技術開発を進めることが、最善・最速の道と考えられている。

2. 研究の目的

棒状の分子形状をもつ有機半導体を真空蒸着法によって基板上に堆積させ、得られた結晶性薄膜の構造を解析すると、分子が基板表面に対して立った状態で配列していることが多い。この普遍的な分子配列は系の自由エネルギーを最小化するものであり、巨視的、熱力学的視点で見れば不思議はない。しかし、微視的、動的な過程を考えると、孤立分子は基板に寝て吸着したほうが安定であることから、堆積の初期において分子は寝ているはずであり、核生成の前後で、寝ていた分子が立ち上がるという動的変化（分子再配向）が起こっている。しかしながら、寝ていた分子が、いつ、どのようにして立つのかという具体的描像、理解は得られていない。ここに有機半導体の薄膜成長を制御する際の妨げとなる未知の素過程が存在する。この素過程を完全に理解できれば、高品質薄膜作製技術の確立に大きく貢献できるはずである。

本研究代表者はこれまでも、有機半導体の薄膜成長を分子レベルで理解するため、分子動力学（MD）シミュレーションを用いて探究してきた。本研究では、引き続き MD シミュレーションを活用し、特に、上述のような分子再配向に焦点を当てつつ、有機半導体薄膜の核生成・成長過程を包括的に理解し、実際の薄膜成長に役立つ知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究代表者は、2015 年度に有機半導体薄膜成長の分子動力学（MD）シミュレーションを開始し、有機半導体グラフォエピタキシーの探究を皮切りに、基板上における有機半導体薄膜成長の分子レベルメカニズム解明を進めてきた。2018 年度からは、ペンタセンに代表される棒状有機半導体の薄膜において分子が基板表面上で立って配列している、という普遍的に見られる現象を MD シミュレーションで追究する方法を検討した。具体的には、立ったペンタセン分子からなる分子クラスターの安定性を MD シミュレーションで解析し、臨界核の大きさ近傍で見出された 3 つの挙動（クラスターのまま倒れて寝る、クラスターが分

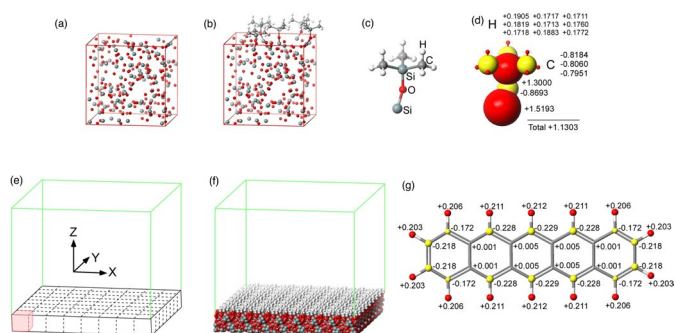


図 1 MD シミュレーションで用いた基板およびペンタセン分子のモデル。(a) アモルファスシリカの単位ユニット。(b) (a) の表面をトリメチルシロキシ基で終端したもの。(c, d) 分子軌道法によるトリメチルシロキシ基の構造と部分電荷。(e) 基板を作るための単位ユニット(b)の積み重ね方法。(f) トリメチルシロキシ基で表面修飾した基板のモデル。(g) 分子軌道法によるペンタセン分子の構造と部分電荷。S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 125504 (2022) DOI: 10.35848/1347-4065/ac9ef3 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載した。

裂後に倒れて寝る、クラスターが立った状態を維持し成長する)を熱力学に基づく核生成理論からの予測と照らし合わせ、臨界核に関する理解を深めた。但し、この研究は、最初から立っている分子クラスターの安定性を MD シミュレーションで解析したものであり、寝た分子が自発的に立つ瞬間までは見ることはできず、分子が立つという動的過程を理解したものではなかった。2021 年度に開始した本研究課題では、これまでのシミュレーションでは再現できなかった分子が立ち上がるという分子再配向に焦点を当てつつ、核生成・薄膜成長の全過程を MD シミュレーションによって再現し、各素過程を支配する物理的要因を包括的に理解することを目指した。シミュレーションの初期条件(初期分子配置)等の詳細に関しては次節において結果と併わせて記述するが、基本的には図 1 に示すような疎水性基板、ならびにペンタセン分子の構造モデルを用意し、各シミュレーションに供した。

4. 研究成果

図 1(f)のモデル中で図 1(g)のペンタセン分子を 1 分子ずつ発生させ、基板表面に堆積させていった場合、基板と分子間に働く相互作用のため、ペンタセン分子は基板表面に寝るような形で吸着し、他の分子とクラスターを形成した後も、シミュレーションで立ち上がる瞬間を確認することはできなかった。そこで、一つの工夫として、基板上(基板モデルの中央部)に立ったペンタセン 50 分子からなるクラスターを配置、その周囲に(分子の発生、堆積のシミュレーションで得られた)寝た分子、分子クラスターを配置し、これを初期モデルとしてシミュレーションを行ったところ、図 2 に示すように、寝ていた分子、分子クラスターが、立った分子クラスターの影響により立ち上がっていく様子をシミュレートできた。本シミュレーションで用いた力場、すなわち、分子間の相互作用はファンデルワールス力とクーロン力の 2 つのみによって記述されるため、寝た分子が立ち上がる際には、立った分子との間にこれら 2 つの力のどちらか、あるいは両方が寄与しているはずである。分子間の距離が近い場合はファンデルワールス力が優勢であると考えられるが、図 2 において、距離の離れた分子、分子クラスター間でも影響し合っている様子が確認されることから、クーロン力も寄与していると考察される。

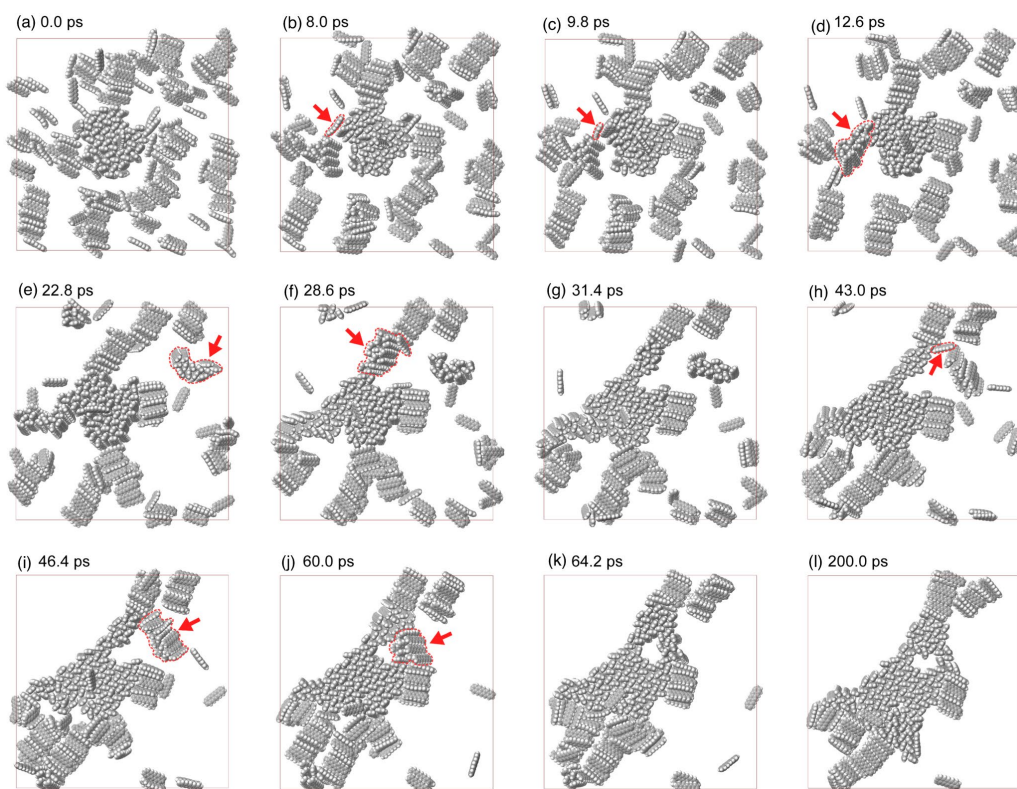


図 2 立ったペンタセン 50 分子クラスター(中央部)と寝た分子、分子クラスターが共存する初期モデル(a)、および時間発展の一例(370K 1st run)。(b)以降で、寝ていた分子が立ち上がる再配向の過程を見ることができる。S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 125504 (2022) DOI: 10.35848/1347-4065/ac9ef3 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載した。

図 2(a)と同じ初期構造モデルを用い、12 水準の温度条件(245 K~520 K、25 °Cきざみ)で 2 回ずつシミュレーションした結果を図 3 に示す。高温になるほど、立っている分子数が多くなっているように見えるが、より定量的に考察するため、立っている分子数を数え、それを温度に対してプロットしたものを図 4(a)に示す。グラフより、ゆるやかではあるが温度依存性が確認され、

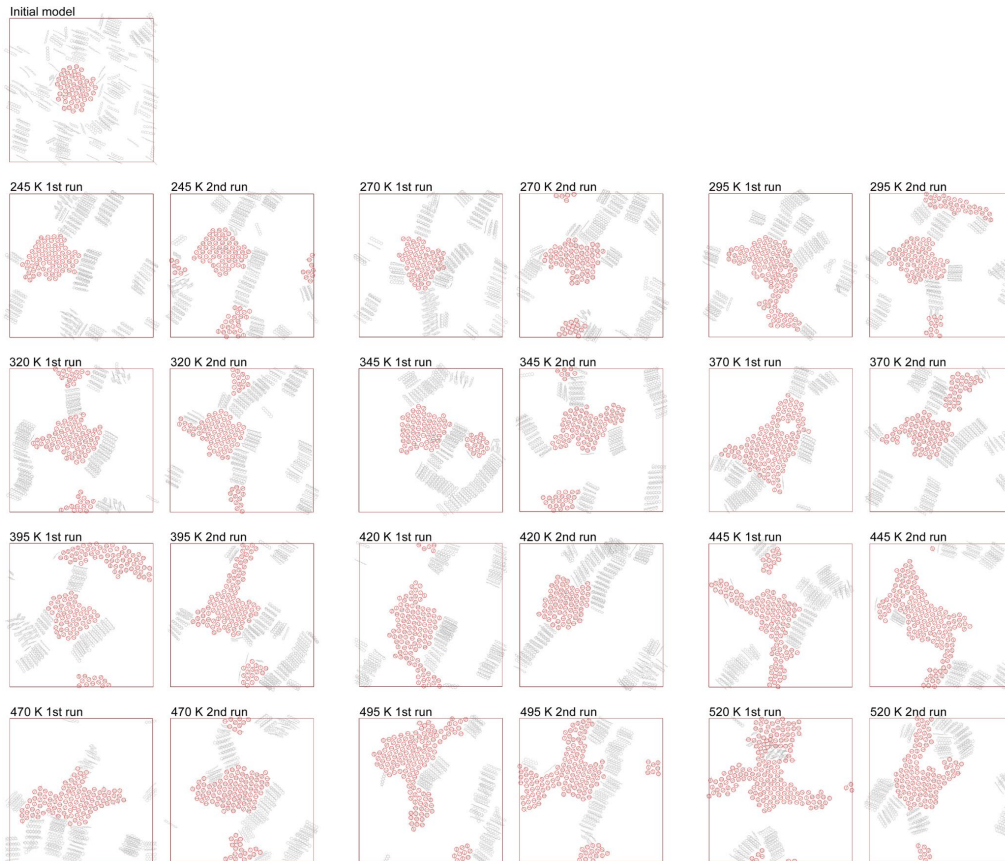


図3 12水準の温度条件でシミュレートした結果(200 ps 経過時の状態)。各温度条件で2回ずつシミュレーションを実施(1st run, 2nd run)。立った状態にある分子を赤丸で示している。S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 125504 (2022) DOI: 10.35848/1347-4065/ac9ef3 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載した。

この温度依存性を先行研究で示された理論を参考に解釈することを試みた。ペンタセンのような低分子の挙動解析に最適の物理モデルであるかどうか不明瞭な部分もあるが、ポリマー・オリゴマーの再配向の温度依存性を研究したモデル (I.C. Sanchez et al., *J. Appl. Phys.* **44**, 4332 (1973); K. Fukao et al., *Thin Solid Films* **197**, 157 (1991)) を参考にした。時刻 t において、寝ている分子と立っている分子の数の変化は微分方程式で記述されると考えられ、

$$\frac{dn_n(t)}{dt} = k\{n_n^\infty - n_n(t)\} \quad (1)$$

を基礎方程式として、この解、

$$n_n(t) = n_n^\infty - (n_n^\infty - n_n^0)\exp(-kt) \quad (2)$$

をデータの解釈に用いた。ここで、 $n_n(t)$ は時刻 t において立っている分子数、 n_n^∞ は観察対象としている全分子数、 n_n^0 は時刻 $t = 0$ において最初から立っていた分子数、 k は速度定数である。式(2)の各パラメータに初期データとシミュレーションから得られた数値を代入し、各シミュレーション結果の速度定数 k を求め、横軸 $\Delta T/TT_m$ に対してプロットすることで図 4(b)を得た。 ΔT は $\Delta T = T_m - T$ で定義される過冷却度、 T_m 融点である。更に、 ΔH_f を融解のエントルピー、 R を気体定数、そして、 ν を再配向時に協同運動する分子数として、

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\nu\Delta H_f \Delta T}{RTT_m}\right) \quad (3)$$

と書くことができる。ここで、図 4(b)のプロットの傾きは式(3)右辺中の $-\nu\Delta H_f/R$ に相当し、気体定数 R は既知、また、ペンタセンの融解のエントルピー ΔH_f は昇華のエントルピーの文献値から粗く推定できるので、それぞれ代入すると、 $\nu \approx 0.02$ が得られる。

ν は、一般的には1以上であり、数が大きくなるほど、単一分子が自由に動くことができず、 ν 個の分子からなる塊が互いに影響し合って動く必要があるため、動きが遅くなる(活性化エネルギーは ν に比例して上昇)と解釈される。しかしながら、今回得られた0.02は、ペンタセンの分子再配向の挙動が、一般的に知られた協同運動的な振舞いとは大きく異なることを示唆する

ものである。図2のシミュレーション過程を見直してみると、立った分子クラスターの影響で寝ていた1分子が立ち上がると同時に、それに隣接した分子クラスターも一気に立ち上がる挙動が確認できる。すなわち、1分子を再配向させる程度の小さな刺激でクラスター全体が再配向している可能性があり、1よりも相当小さい ν の値は、そのような1分子の動きに他の分子も追従するシンクロナイゼーションのようなメカニズムの存在を示唆していると考えられる。

本研究では、低分子系有機半導体の代表的分子としてペンタセンを扱い、基板表面上における核生成・薄膜成長の各過程をシームレスにつなぐシミュレーション技術構築を、特に、寝ていた分子が立ち上がる再配向過程の再現に力点を置き試みた。結果としては、基板表面に寝て吸着した孤立分子が（周囲に1つも立った分子が存在しない状況において）自ら立ち上がる状況をシミュレーションで再現することができず、人為的に立った分子クラスターを予め配置し共存させる必要があった。もちろん、実際の核生成・薄膜成長では、そのような人為的操作無しに、どこかで分子が自発的に立ち上がり、それが、本研究のMDシミュレーションで視覚的に確認できたように、引き金となって周囲の寝ていた分子も立ち上がり、立った分子からなる薄膜が成長すると考えられる。

課題は残るが、立った分子からなるクラスターを共存させることで、寝ていた分子、分子クラスターが立つ過程をシミュレーションで再現し、視覚的に理解できるようになったのは大きな前進である。これにより、全過程をシームレスにつなぐMDシミュレーションの実現に向けた展望を開くことができた。立った分子クラスターの自発的出現は確率が関係する問題であり、現在のMDシミュレーションシステムで処理可能な時間的・空間的スケールでは不足している可能性も大きい。単純に時間・空間スケール不足の問題であるのか、あるいは、寝た分子が立つ再配向過程の中に未知の物理が潜んでいるのか、引き続き追究していきたい。

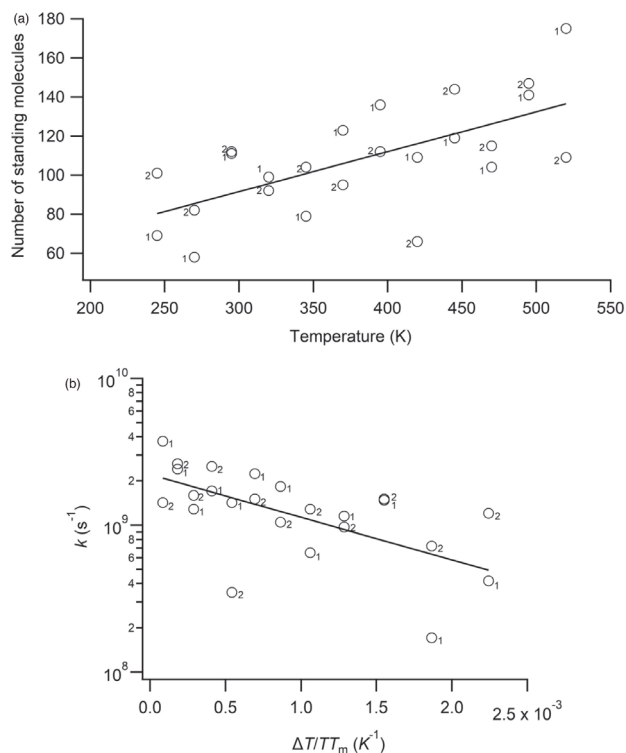


図4 (a) 図3のシミュレーションで立った分子の個数を温度に対してプロットしたグラフ。(b) 速度定数 k を $\Delta T/TT_m$ に対してプロットしたグラフ。各点に振られた1, 2の添え字は、図3の1st run, 2nd runに対応する。S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 125504 (2022) DOI: 10.35848/1347-4065/ac9ef3 (CC BY 4.0) に掲載されたものを転載した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Susumu Ikeda	4. 巻 61
2. 論文標題 Reorientation of pentacene molecules from flat-lying to standing manners on a surface-modified amorphous SiO ₂ substrate investigated by molecular dynamics simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 125504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac9ef3	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2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 池田 進
2. 発表標題 基板表面に寝て吸着したペンタセン分子が立ち上がる配向変化の分子動力学シミュレーションによる再現
3. 学会等名 2022年（令和4年）第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田 進
2. 発表標題 有機半導体蒸着過程の分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 電気学会 グリーン社会に向けた有機・バイオ技術と関連シミュレーションに関する調査専門委員会 第1回講演会（日本表面真空学会共催）（招待講演）
4. 発表年 2023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
---------	---------