

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「実験と理論・計算・データ科学を融合し
た材料開発の革新」
研究課題「実験・計算・データ科学融合による塗布
型電子材料の開発」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者：長谷川 達生
(東京大学 大学院工学系研究科 教授)

§1 研究実施の概要

(1)実施概要

- ◇ **データ科学による材料探索**では、ケンブリッジ結晶構造データベース(CSD)を用いて、擬対称性等にもとづく強誘電体(堀内 G)、バンド構造計算等にもとづく n 型半導体(松井 G)等を網羅的に探索した。塗布型強誘電体について既存物質のデーター一覧表整備と、これにもとづく DB 解析により、新たな強誘電性発現機構にもとづく強誘電体の候補抽出に成功した(堀内 G)。半導体探索では、HOMO/LUMO エネルギー・有効質量・原子間移動積分・溶解度(予測値)等にもとづくスクリーニングにより、新奇候補材料・n 型半導体等の候補を抽出した(松井 G)。
- ◇ **計算科学による構造・機能予測**では、段階的構造予測法(長谷川 G)と自由エネルギー極小化法(松井 G)の2種アプローチによる結晶構造予測法開発を行い、また分子動力学(MD)シミュレーションによる塗布製膜過程の解明を行った。高精度量子化学計算を用いた段階的結晶構造予測では、ポリアセン系列の4つの類型構造とモノアルキル BTBT の多型構造再現に成功し、ポテンシャルマップ解析により各構造の安定性の起源を明らかにした(長谷川 G)。擬調和振動子近似(QHA)にもとづく自由エネルギー極小化法ではベンゼン結晶の一致を確認した(松井 G)。また MD シミュレーションにより層状有機半導体の結晶相と層状液晶相の相転移温度の再現に成功し、特に層状液晶相間の転移が、分子層の間隙を縫うように分子が動き始める特異な動的挙動に由来した分子配向反転により生じていることが明らかになった(松井 G)。
- ◇ **実材料開発**では、塗布型強誘電体では DB 解析により新たな強誘電性発現機構を示す新物質開発(堀内 G)、塗布型半導体では、FET 構築に最適な高い層状結晶性を示す π 電子骨格-アルキル連結系の物質開発(長谷川 G、堀内 G)を進めた。強誘電体で、①分極反転自由度を複数持つ新物質、②強誘電/反強誘電秩序が競合する新物質、③ π 骨格を有する高分極スピナー型強誘電体等の実物質を見い出した(堀内 G)。半導体では、各種の拡張 π 骨格開発・新規置換基導入・各アルキル鎖長依存性等をもとに、高移動度・高耐熱性・溶解性を示す材料開発に成功した。また分子配向乱れが凍結した特異な液晶性有機半導体や、アルキル炭素数により極性/反極性の制御が可能な顕著な偶奇効果を見い出した(長谷川 G、堀内 G)。
- ◇ **結晶構造解析**では、放射光 X 線(熊井 G)、クライオ電子顕微鏡・X 線自由電子レーザー(XFEL)(米倉 G)を用いて、通常解析困難な極薄・極微な試料の結晶構造解析手法開発を進めた。放射光 X 線構造解析では、強誘電体結晶の精密構造解析と、粉末回折を用いた層状有機半導体の構造解析手法開発を進めた(熊井 G)。電子線構造解析では、高い散乱能を活かすとともに、AI による自動回折データ測定・XFEL による回折データと併用した解析技術の高度化を進展させた。また電子線トモグラフィー法による層状構造可視化に成功した(米倉 G)。
- ◇ **デバイス開発**では、塗布型半導体を用いた TFT の高性能化・簡易製膜化(長谷川 G、松井 G)と、塗布型強誘電体のデバイス開発を進めた(長谷川 G)。半導体デバイスでは、高纯净な半導体-絶縁層界面を有する半導体塗布法を開発し、これにより理論限界に迫るスイッチング性能を達成した。またその動作機構を解明する過程で、ボトムゲート・ボトムコンタクト型 TFT の性能が、電極-半導体-絶縁層による3元界面のキャリア注入によりを律速されることを見い出した(長谷川 G)。また TFT 素子内にフィールドプレート電極を配する素子構造構築により、世界最高利得の印刷型有機 FET 増幅回路を開発した(松井 G)。また簡易製膜手法の開発を進め、絶縁ポリマーブレンド法により高移動度・高急峻スイッチングを示す TFT 開発に成功するとともに、ブレンド層内部の相分離構造を高分子ナノメカニクス法により明らかにした(長谷川 G)。強誘電体デバイスでは、ドメイン壁を可視化する複屈折電界変調イメージング法開発し、これを用いて柔軟性強誘電体による多軸性薄膜のドメイン壁間の交差と運動挙動可視化に成功した。さらに多軸性強誘電体の特徴を活かした多結晶薄膜によるデバイス化を進展させた(長谷川 G)。

(2)顕著な成果

＜優れた基礎研究としての成果＞

1. 高い層状結晶性を示す塗布型有機半導体の設計と材料高度化

概要： π 電子骨格と直鎖アルキル基が連結した棒状分子系が、電界効果トランジスタの構築に最適な、著しく高い層状結晶性を示すことに着目し、製膜性と電子機能の最大化を目指した系統的な材料開発を行った。各種の拡張 π 電子骨格の開発・新規置換基導入・各アルキル鎖長依存性等をもとに、高移動度・高耐熱性・溶解性を示す材料の開発に成功した。また分子配向乱れが凍結した特異な液晶性有機半導体や、アルキル炭素数により極性／反極性の配列制御が可能な偶奇効果を見出した。[Inoue et al., *Chem. Mater.* (2018), Inoue et al., *Chem. Sci.* (2020), Higashino et al., *CrstEngComm* (2020), Higashino et al., *Chem. Mater.* (2021), Matsunaga et al., *ChemistrySelect* (2021), Inoue et al., *Chem. Mater.* (2022), Nikaido et al., *Adv. Mater. Int.* (2022), Shibuya et al., *Crst. Growth Des.* (2022), Arai et al., *Phys. Rev. Mater.* (2023), Higashino et al., *Chem. Mater.* (2024), Inoue et al., *Adv. Sci.* (2024).]

2. データベース解析による塗布型強誘電体の発見と材料高度化

概要： ケンブリッジ結晶構造DBの解析をもとに、各種塗布型電子材料の探索手法を整備した。特に塗布型強誘電体について既存物質のデーター一覧表整備、及びこれにもとづくDB解析により、①分極反転自由度を複数持つ水素結合型強誘電体、②強誘電／反強誘電秩序が競合する水素結合型強誘電体、③ π 電子をコアとする高分極スピナー型強誘電体を見出した。さらに各種の強誘電体の塗布製膜に成功し、電界変調イメージングを用いた観察により分極反転機構を可視化することに成功した。[Horiuchi et al., *RSC Adv.* (2019), Uemura et al., *Phys. Rev. Appl.* (2019), Horiuchi, Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* (2020), Uemura et al., *Phys. Rev. Appl.* (2020), Horiuchi, Ishibashi, *Chem. Sci.* (2021), Horiuchi et al., *J. Mater. Chem. C* (2021), Shimoi et al., *J. Mater. Chem. C* (2022), Horiuchi et al., *Mater. Horiz.* (2023), Uemura et al., *Phys. Rev. Mater.* (2023).]

3. MDシミュレーションによる塗布型半導体の秩序化過程解明

概要： 層状結晶性有機半導体は、塗布プロセス下で気液界面近傍に層状(スメクチック型)液晶相を形成すると考えられ、そこでの分子配列状態や秩序化機構の解明により、製膜過程の制御・高度化が可能になると期待される。新規分子・pTolyl-BTBT-C10 の分子動力学(MD)シミュレーションにより、結晶相／SmE 相／SmA 相の転移温度を含む再現に成功した。特にSmA 相への転移は分子層内の分子長軸の反転により生じており、分子の反転は、分子が分子層の間隙に配向を 90 度変えながら移動し、同じ分子層内に配向を反転させて戻ることによって生じることが明らかになった。[T. Suzuki, H. Matsui et al., *Chem. Commun.* (2024).]

＜科学技術イノベーションに大きく寄与する成果＞

1. スイッチング特性の理論限界に迫る塗布型薄膜トランジスタを開発

概要： 塗布型半導体による薄膜トランジスタにおいて、キャリア輸送が生じる半導体-ゲート絶縁層界面を高度に清浄化したデバイスを構築するため、液体を強くはじくフッ素樹脂を用いたゲート絶縁層表面に塗布型半導体結晶を高均質に製膜できる新技術を開発した。これにより理論限界に迫るサブスレッショルドスイング値を示す高急峻なスイッチング特性を示す塗布型薄膜トランジスタの開発に成功した。3元界面の挙動が重要であることを明らかにした。[特願 2021-007036, Kitahara et al., *Sci. Adv.* (2020), Kitahara et al., *Adv. Funct. Mater.* (2021), Miyata et al., *ACS Appl. Mater. Int.* (2022), Y. Hemmi, H. Matsui et al., *Adv. Electron. Mater.* (2023), K. Murata et al., *Phys. Rev. Appl.* (2024).]

2. 段階的結晶構造最適化法の開発

概要： 高性能な薄膜トランジスタを与える塗布型有機半導体のほとんどが高い層状性と対称性よりなる結晶構造を取ることに着眼し、これらをもとに結晶内での分子間の相対配置を記述するパラメータを集約し、これらを段階的に最適化することにより、結晶構造を予測・最適化する

る手法を開発した。分散力補正密度汎関数法による高精度な分子間相互作用計算を用いることで、ペントセン結晶等のポリアセン系、及びアルキル置換 BTBT の結晶構造を多形を含め再現できることを確認した。[特願 2020-139341, Ohno et al. 論文出版予定, Tsuzuki et al. 論文出版予定.]

3. 微小・極薄試料を用いた単結晶構造解析法の開発と高度化

概要：クライオ電子顕微鏡・X 線自由電子レーザー(XFEL)・放射光 X 線を用いた回折パターン の高精度測定と解析手法の高度化により、高い効率と精度で微小・極薄の有機半導体単結晶試料の結晶構造や、強誘電体結晶の精密構造を決定する手法を開発した。AI を用いたデータの電子回折の自動測定、高強度の X 線パルスを発生する XFEL による解析技術により、原子レベルの詳細構造解析を進めた。また電子線トモグラフィー法により、有機半導体の層状構造の乱れを可視化した。[Takaba et al. *Front. Mol. Biosci.* (2021), Yonekura et al., *Commun. Biol.* (2021), Yonekura et al., *Commun. Biol.* (2021), Inoue et al., *Chem. Mater.* (2022), Takaba, Maki-Yonekura et al., *Nat. Chem.* (2023), Higashino et al., *Chem. Mater.* (2024), Takaba, Maki-Yonekura et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2024).]

<代表的な論文>

1. “Meniscus-Controlled Printing of Single-Crystal Interfaces Showing Extremely Sharp Switching Transistor Operation”, Gyo Kitahara, Satoru Inoue, Toshiki Higashino, Mitsuhiro Ikawa, Taichi Hayashi, Satoshi Matsuoka, Shunto Arai, and Tatsuo Hasegawa *Sci. Adv.* 6, eabc8847 (2020).

概要：高い層状結晶性を示す塗布型半導体が、溶液の気液界面近傍で結晶成長することを利用して、液体を強く弾くフッ素樹脂表面上に半導体層を高均質製膜できる新技術を開発した。これにより 2V 以下の低電圧駆動／オンオフ履歴なし／理論限界に迫る高急峻なスイッチングを示す全塗布型薄膜トランジスタ開発に成功した。

2. “Control of Polar/Antipolar Layered Organic Semiconductors by the Odd-Even Effect of Alkyl Chain”, Satoru Inoue, Toshiki Higashino, Kiyoshi Nikaido, Ryo Miyata, Satoshi Matsuoka, Mutsuo Tanaka, Seiji Tsuzuki, Sachio Horiuchi, Ryusuke Kondo, Ryoko Sagayama, Reiji Kumai, Daiki Sekine, Takayoshi Koyanagi, Masakazu Matsubara, and Tatsuo Hasegawa *Adv. Sci.* 11, 2308270 (2024).

概要：本論文では、層状有機半導体内の層間相互作用をアルキル基の偶奇により制御し、非対称分子の方位が全て揃った極性層状結晶の開発に成功した。得られた薄膜が強い SHG 光を示すとともに、優れたキャリア移動度と高急峻スイッチングを両立することを明らかにした。

3. “Comprehensive Application of XFEL Microcrystallography for Challenging Targets in Various Organic Compounds”, Kiyofumi Takaba, Saori Maki-Yonekura, Ichiro Inoue, Kensuke Tono, Yasuhiro Fukuda, Yota Shiratori, Yiyang Peng, Jumpei Morimoto, Satoru Inoue, Toshiki Higashino, Shinsuke Sando, Tatsuo Hasegawa, Makina Yabashi, and Koji Yonekura *J. Am. Chem. Soc.* vol. 146, 5872 (2024).

概要：本論文では、X 線自由電子レーザーパルスと2D／回転スキャンを組み合わせた高速回折画像収集・処理技術を新たに開発し、従来の結晶構造解析技術では困難な極薄の層状有機半導体結晶の構造解析・結晶粒子の品質評価にきわめて有効なことを実証した。

§ 2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

① 長谷川グループ

研究代表者:長谷川 達生 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

研究項目: 実験科学による塗布型電子材料の開発

② 堀内グループ

研究代表者:堀内 佐智雄 (産業技術総合研究所電子光技術研究部門 上級主任研究員)

研究項目: 塗布型有機強誘電体材料の開発

③ 松井グループ

研究代表者:松井 弘之 (山形大学大学院有機材料システム研究科 准教授)

研究項目: 機械学習と計算科学による塗布型電子材料の構造・機能予測

④ 熊井グループ

研究代表者:熊井 玲児 (高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 教授)

研究項目: 塗布型電子材料の高度結晶構造解析

⑤ 米倉グループ

研究代表者:米倉 功治 (理化学研究所 放射光科学研究センター グループディレクター / 東北大学 多元物質科学研究所 教授)

研究項目: クライオ電子顕微鏡を用いた塗布型電子材料の電子線結晶構造解析／高精度測定・解析の手法の開発／電子回折の特性を利用した構造多形解析や電荷情報の取得

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

産業界との連携については、東京大学 TLO が窓口となり、物質・計算・手法について、国内外を問わず広く協議を進めている。また日本学術振興会産学連携委員会や応用物理学会・有機エレクトロニクス分科会等での活動を通じたネットワーク形成を図っている。