

実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新
2018年度採択研究代表者

2019年度 実績報告書

長谷川 達生

東京大学大学院工学系研究科
教授

実験・計算・データ科学融合による塗布型電子材料の開発

§ 1. 研究成果の概要

- ① データ科学による材料探索では、昨年度に引き続き、結晶構造データベースから有望材料を網羅的に探索する手法の開発を進めた。塗布型強誘電体の探索では、分子回転・変形などの運動の自由度を併せもつプロトン DA 型強誘電体／電子型強誘電体／イオン変位型強誘電体等を対象とする有望分子の選定を進めるとともに、データベース解析の基盤となる有機強誘電体・反強誘電体物質の一覧表を整備した。塗布型半導体の探索では、約 22 万件の結晶構造データからの学習をもとに、分子構造だけで半導体特性を瞬時に予測可能な学習モデルを得た。また昨年度開発に着手した自由エネルギー極小化 (FEM) 法による結晶構造予測法について、最も単純な固体アルゴンについての予測をもとに、従来の格子エネルギー最小化 (LEM) 法より格段に有効であることを実証した。
- ② 計算科学による機能予測では、塗布型半導体について、アルキル置換 BTBT の結晶中の分子間相互作用とその内訳を解析し、ペンタセン等の芳香族分子との比較から、結晶の安定化に重要な役割を果たす分子間力の種類を明かにした。またヘリンボーン構造を取る芳香族分子結晶中の T 字型隣接分子間の傾き角と結晶の安定性の関係を検討した。さらに分散力補正 DFT 法を用いて計算した含硫黄芳香族分子の相互作用エネルギーを、高精度の CCSD(T) 計算の結果と比較し、汎関数と分散力補正法の選択が相互作用エネルギーの計算精度に与える影響の検討から、良好な結果を得るための手法の絞り込みを行った。塗布型強誘電体については、特異な逐次転移を示すビピリジン-アニル酸共晶の低温相の自発分極の予測値が、実測値と概ね一致していることを確認した。
- ③ 実材料開発では、塗布型半導体について、優れた層状結晶性による高いデバイス性能が期待できる 2 分子膜ヘリンボーン型分子配列構造に凝集する非対称分子材料の開発を精力的に進めた。まず無置換体では層状を示さない BBBT 骨格が、アルキル鎖置換により層状分子配列が得られることを確認し、本プロジェクトで行う分子設計指針が新たな結晶工学手法として有効なことを実証した。これに加えて 9 種類の新規分子材料を新たに開発し、いずれも 2 分子膜ヘリンボーン型分子配列構造による優れた半導体特性を示すことを見出した。塗布型強誘電体の開発においては、耐熱性向上に向けて、複数の極性ユニットを連結した架橋型分子において電場や温度変化で現れる逐次相転移や、酸-塩基型共晶の新たな強誘電体でみられる特異な同位体効果を見出し、それらの起源を明らかにした。
- ④ 結晶構造解析では、塗布型強誘電体については、分子または置換基の回転により自発分極を発現する回転型強誘電体の強誘電相と常誘電相の精密構造解析に成功し、常誘電相において分子内のアセチル基が回転・振動している挙動の確認に成功した。塗布型半導体については、高い層状結晶性のため通常の結晶構造解析が困難な超極薄単結晶の構造解析手法の開発を進めた。面内反射から層内分子配列構造を推定可能か調べるため、構造既知の極薄モデル単結晶を対象とし、放射光 X 線による限られた数の面内反射から計算したパターンソン関数と、実際の結晶構造から求めたパターンソン関数を比較し、前者により層内分子配列が十分推定可能なことを確認した。さらに構造解析の困難な超極薄単結晶について、クライオ電子顕微鏡を用いた電子線回折による結晶構造解析手法の適用を新たに試み、X 線回折では不可能だった PE-BTBT-C6 の構造解析に成功した。
- ⑤ 薄膜デバイス開発では、塗布型半導体／強誘電体の塗布製膜とデバイス構築による性能評価と高精細電極配線印刷法との統合に必要な新たな製膜法開発を進め、特に超高撥水なアモル

フラスポリマー上に均質性にきわめて優れた低分子系半導体の単結晶性薄膜を得ることに成功した。さらにこれより得た TFT が、理論限界に近いきわめて急峻なスイッチング特性と、ほぼ履歴の無い優れたデバイス特性を示すことを確認し、常温常圧での塗布形成という簡易プロセスにより、トラップ等の発生が著しく抑制された優れた半導体-絶縁層界面の構築が可能なことを実証した。さらに単層2分子膜型構造により超極薄の単結晶 FET が得られる塗布型半導体の特徴を活かし、半導体の積層数に依存した極めて大きな環境応答特性の観測に成功するとともに、これらの環境応答特性が、単結晶 FET を構成するゲート絶縁層の表面エネルギーにも大きく依存することを見出した。

【代表的な原著論文】

1. Sachio Horiuchi, Shoji Ishibashi, “Hydrogen-Bonded Small-Molecular Crystals Yielding Strong Ferroelectric and Antiferroelectric Polarizations”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 89, 051009; 1-25 (2020) [<https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.051009>].
2. Toshiki Higashino, Shunto Arai, Satoru Inoue, Seiji Tsuzuki, Yukihiro Shimoi, Sachio Horiuchi, Tatsuo Hasegawa, and Reiko Azumi, “Architecting Layered Molecular Packing in Substituted Benzobisbenzothiophene (BBBT) Semiconductor Crystals”, *CrystEngComm*, Vol. 22, 3618-3626 (2020) [<https://doi.org/10.1039/D0CE00285B>].
3. Yuya Hirakawa, Keisuke Aoshima, Shunto Arai, and Tatsuo Hasegawa, “Phase and Dispersion Stability of Silver Nanocolloids for Nanoparticle-Chemisorption Printing”, *ACS Appl. Nano Mater.* Vol. 2, 4342-4349 (2019) [<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00795>].

§ 2. 研究実施体制

(1) 長谷川グループ

① 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)

② 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

① 主たる共同研究者: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)

② 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

① 主たる共同研究者: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)

② 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) 都築グループ

① 主たる共同研究者: 都築 誠二 (産業技術総合研究所機能材料コンピューショナルデザイン研究センター 上級主任研究員)

② 研究項目

- ・計算科学による塗布型電子材料の精密電子構造解析

(5) 熊井グループ

① 主たる共同研究者: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)

② 研究項目

- ・塗布型電子材料の高度結晶構造解析