

論文内容要旨 (和文)

2021年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 鈴木 朝香



論文題目 Molecular Dynamics Simulations to Clarify Characteristics of Organic Semiconductors
(分子動力学シミュレーションによる有機半導体の物性解明)

本論文では、有機半導体分子を対象とした分子動力学(MD)計算によって得られた分子物性や相分離、相転移挙動について論述する。

フレキシブルな有機エレクトロニクスデバイスは、従来の無機エレクトロニクスとは異なる特徴を持つことから近年盛んに研究が行われている分野である。有機半導体材料は柔軟性を有し、低温で結晶成長可能であるため、プラスチック基板上などで電子デバイス作製をすることで、軽量で低コストかつ耐衝撃性に優れたトランジスタが実現可能である。ここで挙げたように有機半導体にはユニークな特徴が多数ある一方で、有機半導体材料の移動度は無機半導体に未だ及んでいない点や安定性、耐久性の面で課題が残されているのが現状である。また材料開発においては実験の繰り返しによるデータ収集や、実験条件の最適化などにも莫大な時間とコストが必要となる。そこで近年では材料開発や新規材料設計においてマテリアルズインフォマティクス利用も活発に行われている。本研究においても実験的に報告されている現象を基にした MD 計算を行い、実験では明らかにすることが難しいミクロな挙動を理解し、メカニズム解明することを目的として研究を行った。

第 2 章では、低分子有機半導体である 6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPS ペンタセン)と絶縁性高分子のポリスチレンをトルエン溶媒で混合した系における MD 計算について論じる。TIPS ペンタセンは室温で合成でき、ペンタセンに比べて低コストで製造が可能、ポリマー半導体に比べて高いキャリア移動度を持つことなどが特徴として挙げられる。実験的に行われた研究では、TIPS ペンタセンを用いて溶液処理した有機薄膜トランジスタの作製に成功しており、トルエン溶媒で混合した TIPS ペンタセンの溶液にポリ(α -メチルスチレン)を添加することで、物理的に均一な膜が形成されることが報告されている。また溶液プロセスを用いて塗布された TIPS ペンタセンとポリ(α -メチルスチレン)の混合溶液は薄膜形成時に 3 層構造を形成することが実験的に明らかにされているが、そのメカニズムおよび薄膜表面付近での分子配向や配列は明らかにされていない。本章では TIPS ペンタセンと重合度の異なる 2 種類のアタクチックポリスチレンをそれぞれトルエン溶媒

で混合した溶液の蒸発過程を MD 計算で再現し、真空相とバルク相の界面における分子配向がデバイスの特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。得られた計算結果を基に、系内密度、根二乗平均距離および系内の拡散係数、界面付近での分子配向、表面粗さについてそれぞれ解析を行った。その結果、ポリスチレンの重合度が低い系であっても、ごく表面に近い部分ではバルク内よりも多くの TIPS ペンタセン分子が含まれていることを初めて明らかにした。しかしながら界面、バルク内のどこにおいても TIPS ペンタセンの特定の配向は観測されなかった。一方でポリスチレンの重合度が高い系においては TIPS ペンタセンとポリスチレンの 3 層構造がはっきりと表れ、蒸発過程が進みトルエン分子が減少するにつれて相分離が顕著になることが明らかになった。また、そのような系においては真空相とバルク相の界面付近で TIPS ペンタセンが界面に対して平行な配向を有する可能性があることも明らかにした。

第 3 章では非対称液晶性有機半導体分子の 1 つであるトリル置換ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT)-C₁₀ 結晶に対する MD 計算について論述する。トリル置換 BTBT-C₁₀ は、Ph-BTBT-C₁₀ のフェニル基にメチル基を置換した液晶性有機半導体であり、メチル基の置換位置(オルト/メタ/パラ位)に応じて融点や溶解度が著しく異なることが実験から明らかにされている。Ph-BTBT-C₁₀ においてはスメクチック E 相が発現する温度域で塗布成膜することで非常に均一性の高い二分子層の結晶膜が形成されることが報告されている。またこのような液晶状態においては分子の層間移動や flip-flop 運動と呼ばれる分子反転挙動が実験的に観測されているが、パラトリル BTBT-C₁₀ のような分子長軸が一方方向を向いている polar 型結晶を有する分子では層間移動だけでは flip-flop 運動を説明できない。本章では MD 計算でメタ/パラトリル BTBT-C₁₀ 結晶の熱アニーリングを行うことで相転移の様子を観測し、相転移温度付近における分子の層間移動や分子反転挙動メカニズムを解明することを目的とした。また、微小な構造差異が溶解度や熱物性に与える影響についても考察する。実験的に得られた DSC 測定の結果を基にシミュレーションアニーリングを行ったところ、メタトリル BTBT-C₁₀ においては液晶転移が再現できなかったものの、パラトリル BTBT-C₁₀ 結晶においては、結晶相からスメクチック E 相、スメクチック B 相への転移を観察することに成功した。これは DSC 測定の結果とよく一致するものである。この計算結果を基に解析を行ったところ、パラトリル BTBT-C₁₀ においては層間移動および flip-flop 運動を観測することができた。flip-flop 運動が起きる際には、分子が一度層間に横たわり、再度元の層あるいは隣接した層に戻る際に分子反転が起きていることも明らかにした。

論文内容要旨 (英文)

2021 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 鈴木 朝香



論文題目 Molecular Dynamics Simulations to Clarify Characteristics of Organic Semiconductors

In this paper, we discuss molecular properties, layer separation, and phase transition behavior investigated by molecular dynamics (MD) simulations for organic semiconductor molecules.

Flexible organic electronic devices have been extensively studied in recent years because of their unique properties that differ from those of conventional inorganic electronics. In this study, we conducted MD simulations to understand the microscopic behaviors that are difficult to experimentally clarify and to elucidate these mechanisms.

We performed MD simulations for the system in which 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS-P) and atactic polystyrene (aPS) are mixed in a toluene solvent. It has been experimentally reported that the mixture of TIPS-P and poly(α -methylstyrene) applied using a solution process forms a tri-layer structure during thin film formation, however, the mechanism and the molecular orientation and arrangement at the interface have not been revealed. We aimed to clarify the effect of molecular orientation at

the interface between the vacuum/bulk phases on device properties by reproducing the evaporation process of a mixture of TIPS-P and aPS with different degrees of polymerization in toluene solvent using MD simulations. From the results, a tri-layer structure was observed for the system of the higher degree of polymerization of aPS. It was also revealed that in such a system, TIPS-P might have a parallel orientation respect to the interface of the vacuum/bulk phases.

Inoue et al. developed new derivatives of asymmetric [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT), *o*-, *m*- and *p*-tolyl-BTBT-C₁₀. These three derivatives exhibit a significant difference in the solubilities and melting points despite the very small structural difference. However, it has not been revealed why these differences in molecular structure affect the solubility and melting point. We performed MD simulations for each of the *m*- and *p*-tolyl-BTBT-C₁₀ crystals to elucidate the effect of the position of the methyl group and the mechanism of molecular diffusion between layers and flip-flop motion. Although we could not observe the liquid crystal transition in *m*-tolyl-BTBT-C₁₀, we succeeded in observing the crystal/Smectic E (SmE)/Smectic B (SmB) transitions in *p*-tolyl-BTBT-C₁₀. In addition, the analysis of MD simulation around the SmE/SmB transition temperature revealed the molecular diffusion and flip-flop dynamics.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 6 年 2 月 6 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 松井 弘之 印

副査 東原 知哉 印

副査 スクマラン サティシュ 印

副査 印

副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻	氏名	鈴木 朝香
論文題目	Molecular Dynamics Simulations to Clarify Characteristics of Organic Semiconductors (分子動力学シミュレーションによる有機半導体の物性解明)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 6 年 1 月 31 日～ 令和 6 年 2 月 6 日
論文公聴会	令和 6 年 2 月 6 日	場 所	工学部 11 号館未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 6 年 2 月 6 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文は、三種の有機半導体材料について分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、その薄膜構造や温度変化による相転移挙動を分子スケールで明らかにしたものである。有機半導体材料は常温・常圧下で塗布成膜可能であること、柔軟性を持つことなどを特徴とし、フレキシブル・プリンテッドエレクトロニクスへの応用が期待されている。有機半導体層の成膜の際にポリ α メチルスチレン (PaMS) などの絶縁性高分子を混合することはトランジスタ性能向上のために用いられる手法であるが、その際の薄膜内の構造については不明なままである。また、液晶性有機半導体は自己組織化による移動度向上が期待される一方、移動度・耐熱性・溶解性を総合的に向上させていくには熱物性などを分子スケールで理解していくことが重要である。

本論文の第 2 章では、有機半導体である TIPS ペンタセンと絶縁性高分子 PaMS の混合溶液の乾燥過程を模擬した MD シミュレーションの研究について述べられている。過去の Ohe らの実験において、PaMS の分子量が 100,000 以上の場合には相分離が起こり、トランジスタ特性が向上することが知られている。今回は溶媒であるトルエン分子を徐々に減らしていくことで乾燥過程の MD シミュレーションを行った。その結果、PaMS の分子量が 1,000～3,000 程度と小さい場合であっても、表面 2 nm 程度の領域において PaMS よりも TIPS ペンタセンの割合が多くなり、相分離あるいはその前兆現象を捉えることに成功した。このような現象を実験で捉えることは空間分解能の観点から困難であり、MD シミュレーションによって初めて成し得た結果であると考えられる。

第 3 章では、液晶性有機半導体である *p*-tolyl-BTBT-C₁₀ および *m*-tolyl-BTBT-C₁₀ の相転移の MD シミュレーションについて述べられている。これらは常温の結晶状態から 3 つの相転移を経て等方相へと変化することが実験から分かっているが、中間相の構造やその中で起こる分子反転のメカニズムは不明であった。そこで温度を徐々に上げながら MD シミュレーションを行ったところ、*p*-tolyl-BTBT-C₁₀ においては結晶相→SmE→SmB→等方相の転移の再現するとともに、分子反転がスメクチック層間の空間を介して起こっていることを明らかにした。*m*-tolyl-BTBT-C₁₀ においては、結晶相 1→結晶相 2→SmE→等方相の転移が得られ、僅かな分子構造の差異が大きな熱物性の違いをもたらすことを明らかにした。

研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。従って、合格と判定した。

なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

学位論文を中心とし、関連のある科目について口頭により行った結果、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断された。また、査読付き国際論文 2 報はいずれもハイインパクトファクタージャーナル (Chemical Communications: 4.9, Nanomaterials: 5.3) に掲載されている。以上より、最終試験を合格と判定した。