

有機半導体の電子物性の高速評価とその予測

所属： 大阪公立大学 工学研究科 物質化学生命系専攻

助成対象者：内藤裕義

共同研究者：麻田俊雄

概要

正孔輸送性を示す分子の凝集アモルファス構造を分子動力学法により作製し、各分子間の電荷移動速度、分子間相互作用を求ることで電子物性（正孔移動度、禁制帯中の局在準位分布、価電子帯の状態密度、価電子帯の有効状態密度）を計算することができた。計算した電子物性は実験値とよく一致し、電子物性を予測する手法を示せた。これにより、結晶半導体における Bragg の法則による結晶構造の決定、それに基づくバンド構造からの電子物性予測に匹敵する学術分野の端緒を拓くことができた。機械学習を活用して、目的とする正孔移動度を示す新規な有機分子を設計できる自動分子設計システム、複素インピーダンススペクトル測定系の構築に成功した。

abstract

We have developed a method to predict key electronic properties of amorphous organic semiconductors, including hole mobility, localized state distribution, and density of states in the valence band. This is achieved by calculating charge transfer rates and intermolecular interactions within amorphous structures generated via molecular dynamics simulations. The predicted values show good agreement with experimental results. Additionally, we have developed two systems to accelerate material synthesis: a machine-learning-based molecular design tool for generating compounds with desired hole mobility, and a rapid data acquisition system for impedance spectra using a combination of up-chirp and down chirp time-stretched pulses. These tools enable efficient molecule design and rapid experimental determination of the electronic properties.

研究内容

「背景」

有機アモルファス半導体は、2007年から有機EL（有機発光ダイオード：OLED）テレビとして実用化されているが、OLEDは、IoTデバイス、バイオセンサー、低光量療法のフレキシブル光源として重要である。有機エレクトロニクスは、新規な高機能性を発現する有機分子の合成により進展してきた。今後は、効率的な有機合成を支援するために、短時間、低コストで、有機分子のアモルファス薄膜における電子物性を予測する手法の確立が重要である。電子物性がわかれば、デバイスシミュレーションにより有機デバイスの性能を予測することができる。電子物性予測が可能になると、実際に合成しなくとも有機デバイスの特性を予め把握できるようになる。結晶半導体におけるBraggの法則による結晶構造の決定、それに基づくバンド構造からの電子物性予測に基づき、様々な発光色を有する発光ダイオード(LED)が開発されてきた。結晶半導体での電子物性予測に匹敵する予測法の確立がアモルファス有機半導体で極めて重要である。

「目的」

電荷輸送性を有する分子の凝集アモルファス構造を分子動力学法により作製し、各分子間の電荷移動速度、分子間相互作用を求ることで電子物性（電荷移動度、禁制帶中の局在準位分布、有効状態密度など）を予測する手法を確立する。複素インピーダンススペクトルの高速測定による実験結果と比較することで本方法の有用性を実証する。学術的には「結晶半導体におけるBraggの法則による結晶構造の決定、それに基づくバンド構造からの電子物性予測」に匹敵する学術分野の端緒となり、アモルファス有機半導体の社会実装上でも電子物性予測は有用と思われる。

「結果」

(1)アモルファス有機半導体の電子物性予測

電子物性が報告されている典型的な正孔輸送材料として、TPD、NPD、o-BPD、TCTA、m-MTDATAを対象とした。図1に正孔輸送材料の化学構造を示す。それぞれ500分子程度からなるアモルファス構造を分子動力学シミュレーションにより作製した。アモルファス構造において、量子化学計算を行った。量子化学計算にはCAM-B3LYP/6-31G(d)を用いて、軌道エネルギー、および、アモルファス構造の状態密度分布を計算した。分子間のファン・デル・ワールス相互作用は近距離力であることから、ここでは最近接原子間距離が2.5Å

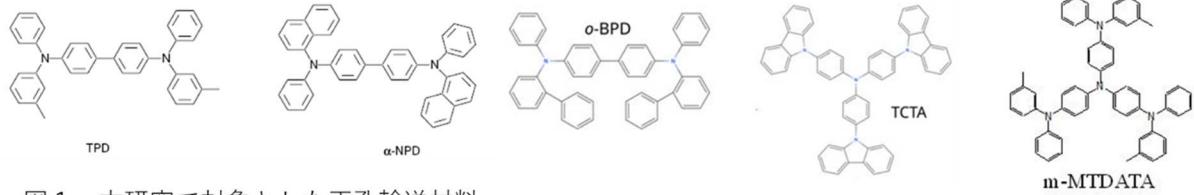


図1 本研究で対象とした正孔輸送材料

以内に存在する分子対の軌道エネルギーを計算した。

生成したアモルファス凝集構造において移動度を計算し、実験値とほぼ一致することを確かめた後[1]、量子化学計算から得られた価電子帯の状態密度分布と紫外光電子分光(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy : UPS)スペクトルを比較した一例(TCTA)を図2に示す。実線がUPSスペクトル、ヒストグラムが量子化学計算から得られた状態密度分布であり、特徴的な構造を再現できていることがわかる。他の正孔輸送材料においても同様な結果が得られている。

図2より、価電子帯端付近の局在準位分布を計算した。ここで局在準位とは価電子帯端(移動度端)から禁制帯中央と向かって分布した準位(裾準位と呼ばれることがある)である。裾準位はガウス分布する場合が多く、

$$g(E) = \frac{N_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_v)^2}{2\sigma^2}\right]$$

と表される。ここで、 N_0 は全局在準位密度、 E_v は価電子帯の移動度端エネルギー、 σ は局在準位密度のエネルギー分布幅である。実験的には、time-of-flight (TOF) 法により、ドリフト移動度 μ の温度依存性を測定し、Gaussian disorder model (GMD)

$$\mu \propto \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3k_B T}\right)^2\right]$$

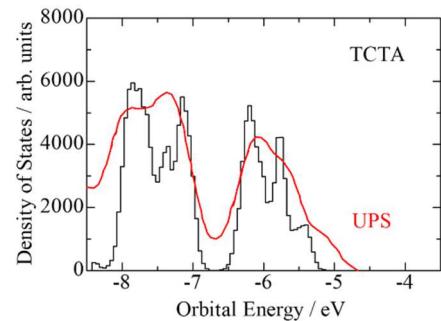


図2 量子化学計算により算出したTCTAの状態密度とUPSスペクトル

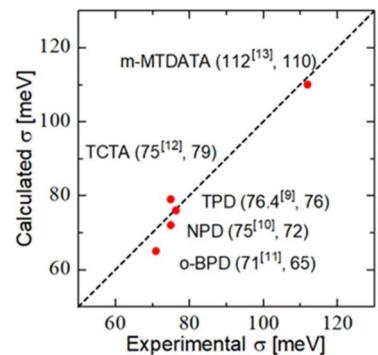


図3 量子化学計算と実験により得られたσの値

を用いて σ を決定できる。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。図3に、図2から求めた σ の値、および、実験から得られた σ の値を示す。量子化学計算から得られた σ の値は実験値とよく一致していることがわかる。

価電子帯の状態密度分布から価電子帯の有効状態密度を算出した。アモルファス半導体において、有効状態密度は結晶半導体のように簡単に決定できない。フェルミ準位が禁制

帶中央付近に位置している場合、 $1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (TPD)、 $2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (NPD)、 $7.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (o-BPD)、 $5.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (TCTA)、 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (m-MTDATA) の値が得られた。

以上、アモルファス有機半導体の電子物性予測の端緒を拓くことができた。また、価電子帯の状態密度分布から価電子帯の有効状態密度を計算すると 10^{18} cm^{-3} 程度であることがわかった。有機アモルファス半導体の有効状態密度に関してはその値の報告はほとんどなく、デバイスシミュレーション等を行う際には有用な知見となる。さらに、有機アモルファス半導体の電荷輸送には、有機分子の双極子モーメントの寄与が大きいとされているが、構造乱れによるサイトエネルギーの広がりの方がはるかに大きな寄与があることがわかった。

(2) 目的の移動度を有する有機分子の自動設計システムの構築

機械学習を活用して、目的とする正孔移動度を示す新規な有機分子を設計できる自動分子設計システムを構築した。321 個のアモルファス有機半導体の正孔移動度の実験値を収集することで正孔移動度のデータセットを構築した。次に、ランダムフォレスト (RF) による機械学習を行い、短時間で正孔移動度を予測することができるモデルを構築した。69 個の構造記述子を用いて最適化した RFにおいて。記述子の重要度評価から、硫黄原子数とトポロジカル極性表面積 (TPSA) が、それぞれ 0~1、約 4 または 約 8 \AA^2 の時に高い正孔移動度を示すことがわかった。

機械学習モデルを活用して、SMILES の自動生成アルゴリズム ChemTS を基に RF を高速な正孔移動度予測関数として取り入れた分子設計システムを構築した。このシステムを用いて、10,000 分子を設計し、図 4 に示す分子 (a)、(b) において $7.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $2.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い正孔移動度を有すると予測できた。

(3) Time-stretched pulse を用いた複素インピーダンススペクトルの高速測定と機械学習によるインピーダンススペクトルからの瞬時移動度評価

アモルファス有機半導体のインピーダンススペクトルより電子物性が評価できる。マテリアルズインフォマティクスのような

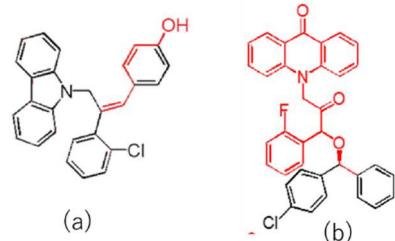


図 4 機械学習モデルにより自動生成された高正孔移動度材料

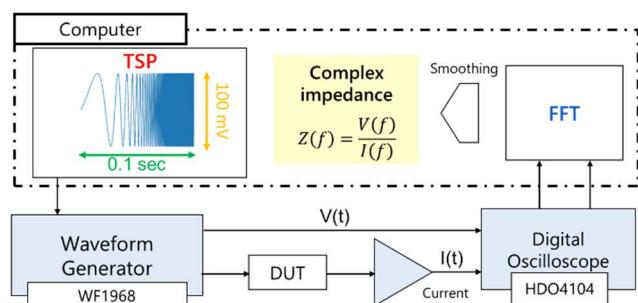


図 5 TSPを用いた高速複素インピーダンス測定系

材料設計手法には多数のデータが必要であるため、Time-stretched pulse (TSP) を用いた複素インピーダンススペクトルの高速測定系を開発した [3]。この測定系では、試料に電圧入力信号として TSP を印加し、得られた電流出力信号を高速 Fourier 変換 (FFT) により複素インピーダンススペクトルを得る (図 5)。従来の手法と比較して、データ取得時間は飛躍的に短縮できる (測定時間は数秒である)。さらに、up-chirp TSP と down-chirp TSP を組み合わせた入力信号により大幅に S/N 比を向上させることができた。

複素インピーダンススペクトルをニューラルネットワークの学習データとすることで、手作業よりも短時間で、かつ、専門知識を必要とすることなく、複素インピーダンススペクトルから電子物性を抽出するできることを示した。多数の複素インピーダンススペクトルはデバイスシミュレーションにより生成し、決定係数は約 0.9 であった。手作業による移動度決定 (約 150 s) と比べ、ニューラルネットワークによる学習モデルを用いるとほぼ瞬時 (10 ms) に移動度を決定できることを示せた。さらに、デバイスシミュレーションにより生成した複素インピーダンススペクトルにノイズを重畠して得られた学習モデルにより、より正確に実際の複素インピーダンススペクトルを解析することができた。

「今後」

上述の(1)アモルファス有機半導体の電子物性予測、(2)目的の移動度を有する有機分子の自動設計システムの構築、(3)Time-stretched pulse を用いた複素インピーダンススペクトルの高速測定と機械学習による移動度評価を協調的に進化させることにより、いままでにはなかったアモルファス有機半導体開発の学術領域をさらに高い水準に押し上げることを目指す。

引用文献

1. T. Asada, S. Koseki: Org. Electron. **53**, 141 (2018)
2. K. Nakaguro, Y. Mitsuta, S. Koseki, T. Oshiyama, T. Asada: Bull. Chem. Soc. Jpn. **96**, 1099 (2023)
3. 岡田、内藤: 画像学会誌, **62**, 3 (2023)

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. Atsushi Okada, Takayuki Kinoshita, Hiroyoshi Naito: Device Simulation for

Machine-learning Studies of Design and Characterization of Organic Light-Emitting Diodes, Proceedings of the International Display Workshops, **31**, 639-642 (2024).

[口頭発表]

1. 麻田俊雄: 分子シミュレーションと機械学習を活用した高い電荷移動度を有する自動分子設計システムの開発, 第48回有機電子移動化学討論会・第18回有機電子移動化学若手の会 (2024) (招待講演)
2. 内藤裕義: 有機光デバイスの光電物性評価, 第20回有機光エレクトロニクス産業化研究会 (2025) (招待講演)
3. Hiroyoshi Naito: Modulation spectroscopies for the characterization of the electronic transport properties of operating organic photovoltaics, 10th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (2024) (招待講演)
4. Atsushi Okada、Takayuki Kinoshita、Hiroyoshi Naito: Device Simulation for Machine-Learning Studies of Design and Characterization of Organic Light-Emitting Diodes, The 31st International Display Workshops (2024) (招待講演)

[ポスター発表]

1. 内藤 裕義、麻田 俊雄: Kinetic Monte Carlo 法によるアモルファス有機半導体の過渡光電流 simulation, 第72回応用物理学会春季学術講演会 (2025)
2. Yuto Nakajima, Hayate Fujimura, Takashi Nagase, Takashi Kobayashi, Toshio Asada, Hiroyoshi Naito: An investigation on the mechanism of the hole transfer from a host material into a guest material in organic light emitting diodes, 14th International Conference on Electroluminescence and Optoelectronic Devices
3. Hayate Fujimura, Toshio Asada、Hiroyoshi Naito: Quantum Chemical Calculation of Electronic Transport Properties of Amorphous Organic Semiconductors, The 16th Asian Conference on Organic Electronics

[その他] <受賞>

1. 日本画像学会 第39回論文賞 (2024年度) : 機械学習による CdSe 量子ドット赤色発光ダイオードの効率予測 (日本画像学会誌 **63**, 3-11 (2024))
2. The 31st International Display Workshop 2024, Best Paper Award