

# 研究報告書

## 「高性能有機材料創出のための分子描像に立脚した大規模量子伝導計算理論の確立とその応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 石井 宏幸

### 1. 研究のねらい

現在のエレクトロニクスを支える無機半導体デバイスは高性能である反面、その製造には多大なエネルギーを要し環境負荷が大きい。一方、有機半導体デバイスの製造は、低環境負荷な印刷塗布が可能である点で優れている。しかし現状では、デバイス性能を左右するキャリア移動度が低いなどの課題もある。有機エレクトロニクスの実用化に向けて重要な点は、有機半導体の電子状態や伝導物性を分子レベルで制御して、如何に有用で高移動度な有機材料を提案できるかということである。最近の多くの実験研究では、既存の有機分子骨格への分子修飾でデバイス性能向上を目指しているが、大幅な性能改善には結びついていない。

本研究のねらいは、量子論に基づく数値シミュレーションを用いて、無限の多様性がある有機材料の中から高移動度な有機デバイス材料を見つけ出し、世界に先駆けて日本が迅速に有機エレクトロニクスの実用化を実現させる分子技術の確立である。最終的には、実験に先駆けて数値計算から高性能有機半導体創出のための分子設計指針の提案を目指す。

そのためには、まず既存の有機半導体のキャリア伝導機構を分子レベルから理論的に解明・理解することが必須である。しかし、最近の有機半導体の伝導物性は、バンド伝導とホッピング伝導の中間的性質を示すために既存のバンド理論やホッピング理論では説明できない。そこで既存の理論に代わって、有機半導体の電子状態やキャリア伝導物性を、分子レベルから系統的に数値評価・予測できる量子論的大規模伝導計算理論を新たに確立する。これを用いて既に知られている多数の有機半導体を系統的に調べ、実験結果等と比較・検討することで、その微視的伝導機構を解明し、高性能で新しい有機半導体創出のための分子設計指針を提案することを目標とする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

マイクロスケールの有機半導体のキャリア伝導を分子レベルから計算・予測するために1億個の分子群を扱える大規模量子伝導計算理論「時間依存波束拡散法」を開発した。この方法は、電子波束ダイナミクスの超高速計算と分子動力学計算を毎時間ステップ連立して解くことで、有機半導体の強い電子-分子振動相互作用を摂動論を用いずに計算可能にする新しい伝導計算法である。無機半導体と違って多種多様な有機半導体の伝導物性を計算するには、各々の材料に対して物性パラメータ(分子間のトランスファー積分や電子-分子振動相互作用定数等)を定量的に求める必要がある。そこで、時間依存波束拡散法を第一原理計算と連携させ、全ての物性パラメータを数値計算から得る方法を確立した。これは未知の材料に対しても伝導物性を定量的に評価できることを意味し、将来の新規有機半導体の開発支援シ

ステムの礎になると期待できる。

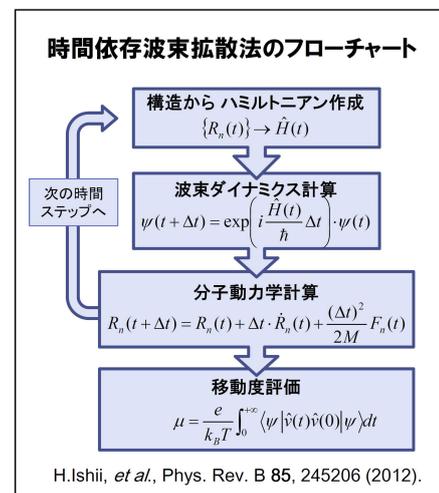
最初に、この方法を代表的な有機半導体であるペンタセン単結晶やルブレン単結晶に適用し、既に報告されている移動度や Hall 効果の測定結果と比較・検討することにより、本計算法の妥当性を確認した。その後、最近合成された新しい有機半導体のキャリア移動度を計算し、系統的に有機半導体の微視的伝導機構を調べた後、高性能有機半導体を創出するための分子設計指針の考察を行った。また、実際の有機トランジスタの移動度を実験結果と定量的に比較する際にはゲート絶縁膜など、有機半導体以外の外的要因の影響も重要である。しかし未だに理論的には明らかになっていない。本研究では、その影響についても解析して移動度の大きさだけでなく、その温度依存性も劇的に変えることを明らかにした。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「分子描像に立脚した大規模量子伝導計算理論の確立」

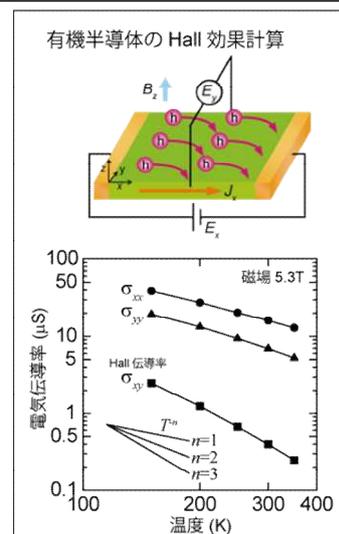
#### ① 有機半導体のための大規模量子伝導計算理論の開発

私が独自に開発してきた大規模量子伝導計算理論「時間依存波束拡散法」を、分子性結晶のキャリア伝導も扱えるように、電子ダイナミクス計算と分子振動ダイナミクス計算を連立して解いてポーラロン効果を取り入れるなどの手法の拡張を行なった。また1次元系を対象としていた計算プログラムを3次元系も扱えるように拡張し、有機薄膜系の伝導物性を計算可能にした(主な研究成果リスト(1)-1)。さらに有機半導体の解析を進めるうち、材料によっては、HOMO 軌道だけでなく、HOMO-1 軌道も正孔伝導に寄与する場合があることが分かったので、多バンド系への拡張も行い、様々な有機半導体への適用を可能にした。



#### ② Hall 効果解析のための時間依存波束拡散法の開発

有機半導体の本質的伝導機構は、ホッピング伝導か、それともバンド伝導か、という議論は今も続いている。最近、構造乱れの無い単結晶有機半導体が作成可能となったので本質的伝導物性の観測が可能となった。ペンタセン単結晶やルブレン単結晶の移動度は  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超え、従来の有機半導体の解析に使われてきたホッピング伝導理論(主に移動度  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$  以下)では説明出来ない。さらに Hall 効果も有機半導体で観測されている。Hall 効果は、電子波の位相情報と密接に関係しているために、有機半導体においても、無機半導体のようにバンド伝導が実現している証拠の一つと考えられている。

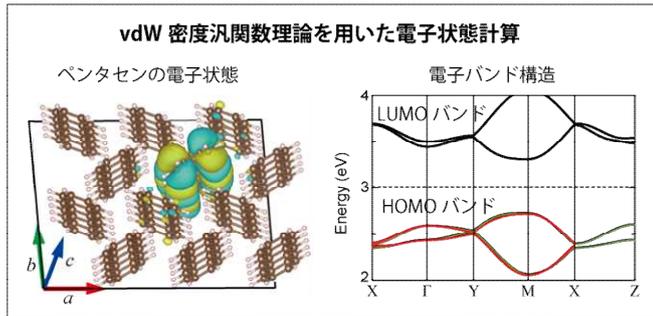


そこで、有機半導体の Hall 効果を解析するための「時間依存波束拡散法」を新たに開発してルブレン単結晶の Hall 効果を世界で初めて数値解析した。その結果、有機半導体

でも Hall 効果が発現するものの、強い電子-分子振動相互作用を反映して、理想的なバンド伝導とは異なることを明らかにした(主な研究成果リスト (1)-2, (1)-4)。これは Hall 効果の観測事実とも矛盾せず、本計算手法の有効性を示唆している。

### ③ ファン・デル・ワールス力補正を入れた第一原理計算との連携

多種多様な有機半導体の伝導物性を系統的に解析し比較するには、物性パラメータを各々の材料に対して定量的に求める必要がある。そこで、「時間依存波束拡散法」を第一原理計算と連携させ、全ての物性パラメータを第一原理的に得られるようにプログラムの改良を行った。分子間の弱い相互作用が支配する有機半導体の物性を計算するために高精度なファン・デル・ワールス密度汎関数理論を採用した。これを用いた構造最適化計算は実験の結晶構造を非常に良く再現することも分かった。



## 研究テーマ B 「様々な有機分子性材料のキャリア移動度の評価・予測」

上記の研究テーマ A で開発した「時間依存波束拡散法」を実際の有機半導体に適用し、その電子状態や伝導物性などを分子レベルから系統的に解明した。

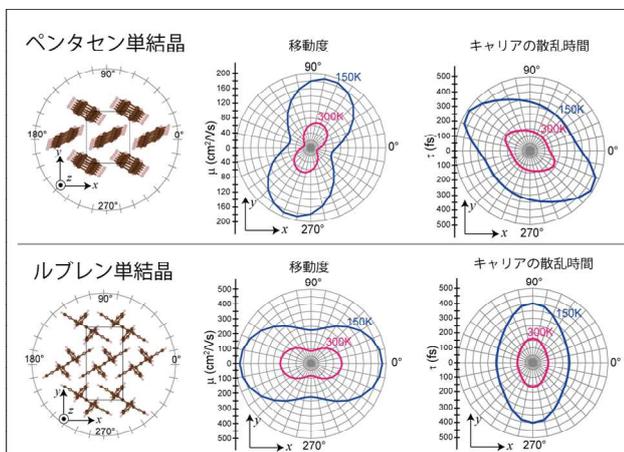
### ① ペンタセンの構造多形と電子状態の関係

有機半導体の物性は、単分子だけでなくパッキング構造の違いにも強く依存する。本研究では実験で観測されたペンタセンの HT 相と LT 相の違いに着目し、私はその電子状態を解析した。古典分子動力学と量子化学計算を用いて分子振動による電子状態の乱れを評価したところ、HT 相に比べ LT 相の熱的構造揺らぎが強く、結果として LT 相では電荷が空間的に局在しやすい傾向があること、これが実験結果を説明できることなどを明らかにした(主な研究成果リスト(1)-5)。



### ② 異なる有機材料間の伝導物性比較と分子設計指針の考察

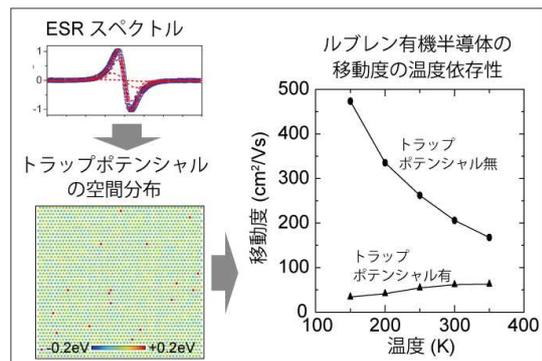
開発した「時間依存波束拡散法」を用いて、実際にペンタセン単結晶とルブレ単結晶の伝導物性を系統的に評価した。これまで有機半導体の移動度の空間異方性は、正孔の有効質量の異方性で決まると考えられていたが、分子間振動が引き起こすキャリ



ア散乱確率にも同様に空間異方性があり、有効質量とキャリア散乱確率の両方が、移動度の異方性に効くことを明らかにした。またペンタセンとルブレンは、パッキング構造の違いに由来して微視的散乱機構に差が生まれ、伝導物性の空間異方性やその温度依存性にも違いが現れることを解明した(主な研究成果リスト(1)-1)。ここで得られた知見を元に高移動度有機半導体創出に向けた分子設計指針の考察を行った(主な研究成果リスト(3)-1)。

### ③ トラップポテンシャルが伝導物性に与える影響

実際の有機トランジスタのキャリア移動度と計算結果を比較する場合、伝導キャリアを捕捉するトラップポテンシャルの存在が無視できない。トラップポテンシャルの微視的起源は未だに明らかになっていないが、電子スピン共鳴(ESR)スペクトルからトラップポテンシャルの定量的推定が可能である。本研究では、観測された ESR スペクトルを再現する



トラップポテンシャルを作り、それが有機半導体の移動度の温度依存性に与える影響を調べた。その結果、トラップポテンシャルの導入により移動度が劇的に減少するだけでなく、その温度依存性がバンド伝導的振る舞いからホッピング伝導的振る舞いに大きく変化することを明らかにした(主な研究成果リスト(1)-3)。

## 3. 今後の展開

有機半導体を実際に社会の役に立つデバイス材料にするには、キャリア移動度の向上が早急に解決すべき課題の1つである。今後さらに多くの有機半導体のキャリア移動度を系統的に評価することで、高移動度材料に共通する特徴を見出し、具体的な分子骨格の提案につなげていく。また今までの理論研究は、低分子系の単結晶有機半導体を主な対象としてきた。しかし応用を考えると高分子系のポリマー有機半導体の伝導理論構築も急務である。高分子系のバルク構造はさらに複雑になり、伝導機構も隣接分子間の電荷移動だけでなく分子内の電荷移動も考慮しなければならない。応用上重要な材料ではあるが、その微視的伝導機構はほとんど分かっていないため挑戦すべき課題と考えている。

## 4. 評価

### (1) 自己評価

(研究者)

有機半導体の伝導物性を計算するための大規模量子伝導計算理論「時間依存波束拡散法」の開発は、予定通り達成することが出来た。最大で約1億個分子からなる分子性材料を扱って Hall 効果まで計算できる本伝導計算法は、世界的に見ても他に例が無く、有機半導体の伝導物性研究にとって強力無比なツールとなった。これを用いてペンタセンやルブレンなど5種類の有機半導体のキャリア移動度を系統的に評価し、各々の材料の特徴を整理することが出来た点は意義深いと考えている。さきがけ研究開始後、招待講演の依頼が増えたことから

も本研究成果が注目されていると実感している。

さきがけ研究期間内には出来なかったが、今後さらに多くの有機半導体を系統的に比較することで、高移動度材料に共通する特徴を見出し、具体的な分子骨格の提案につなげていきたい。当初の研究計画にあった有機太陽電池における励起子の拡散長評価へ進めることが出来なかった原因は、有機半導体の分子振動のモデル化に予想以上に時間がかかったためで現時点でも問題は残っている。その代わりに当初の計画には無かった有機半導体の結晶構造予測に着手できたことは、今後の研究展開にとって重要な礎を築けたと考えている。

また、加藤研究総括に紹介頂いた企業研究者との議論から、移動度予測にかかる時間を1～2週間程度にしないと使える分子技術にならないという助言を頂いた。さきがけ研究を始める以前の私には、このような視点は無かったため、研究成果の社会への波及効果を考える際に良い経験となった。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機材料は今後のエレクトロニクス素材として期待されているが、キャリア移動度の向上が大きな課題である。石井研究者は“数値計算による高性能有機半導体創出のための分子設計指針確立”を目指してさきがけ研究を進めた。研究テーマを大きく2つに分け、研究テーマ A「分子描像に立脚した大規模量子伝導計算理論の確立」、研究テーマ B「様々な有機分子性材料のキャリア移動度の評価・予測」に取り組んだ。

テーマ A では、大規模量子伝導計算理論「時間依存波束拡散法」を開発、発展させると共にルブレン単結晶の Hall 効果を世界で初めて数値解析するなどの成果を上げている。また、テーマ B はシミュレーションを実際の有機半導体に適用したもので、その特性がパッキング構造に強く依存すること、有効質量とキャリア散乱確率の双方が移動度に影響していること、トラップポテンシャルが伝導物性に与える影響などを明らかにする成果を上げている。

これらの成果は学会でも注目を集め多くの招待講演依頼に結びつき、本分野のトップランナーの一人として認められ研究者としての飛躍につながった。また、理論研究に留まらずこれらの成果を基に、JST 戦略研究推進部の“SciFoS(Science for Society)活動プロジェクト”に参加すると共に、公益社団法人 新化学技術推進協会(JACI)との交流会で発表するなど研究成果の出口を模索・活用する活動を行っている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. “Strong anisotropy of momentum-relaxation time induced by intermolecular vibrations of single-crystal organic semiconductors”, H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose, Physical Review B, 2013, vol. 88, 205208-1–205208-6.
2. “Large-scale conductivity-tensor calculations for Hall effects in time-dependent wave-packet diffusion method”, H. Ishii, H. Tamura, M. Tsukada, N. Kobayashi, K. Hirose, Physical Review B, 2014, vol. 90, 155458-1–155458-5.

3. “Wave Packet Dynamical Calculations for Charge Transport of Organic Semiconductors: Role of Molecular Vibrations and Trap Potentials”, H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2015, vol. 620, 2–9.
4. “Correlation between thermal fluctuation effects and phase coherence factor in carrier transport of single-crystal organic semiconductors”, T. Fukami, H. Ishii, N. Kobayashi, T. Uemura, K. Sakai, Y. Okada, J. Takeya, K. Hirose, *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 106, 143302-1–143302-4.
5. “Evidence for Charge-Trapping Inducing Polymorphic Structural-Phase Transition in Pentacene”, M. Ando, T. B. Kehoe, M. Yoneya, H. Ishii, M. Kawasaki, C. M. Duffy, T. Minakata, R. T. Phillips, H. Sirringhaus, *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, 122–129.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

**【招待講演など】**

1. 化学と物理からのエレクトロニクス革命:「高移動度有機半導体開発のための大規模伝導計算 ~揺らぐ分子・結晶構造中の電子の流れ~」, 石井宏幸、第5回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、東京都、2015年10月14日。
2. 「Large-scale charge transport simulation of disordered organic semiconductors: Role of molecular vibrations, static disorder and polaron formations」, Hiroyuki Ishii, European Materials Research Society (E-MRS), Spring meeting, 2014, Lille, France, May 26th–30th, 2014.
3. 「Wave Packet Dynamical Calculations for Charge Transport of Disordered Organic Semiconductors」, Hiroyuki Ishii, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE 2014), Tsukuba, Japan, September 21st–24th, 2014.
4. 領域7・3合同シンポジウム「有機半導体におけるスピン自由度と電荷ダイナミクス」: 「時間依存波束拡散法を用いた有機半導体のキャリア輸送計算」、石井 宏幸、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学 常三島キャンパス、2013 年 9 月 25–28 日。

として出版することが出来た。