

2024. 12. 24 開催
第 12 回 ACADEMIC CAFE
「AI と人の協働」

AI を活用する有機半導体研究の最先端

工学研究科 教授 池田 浩

概要 物質科学の発展において人工知能（AI）、特に機械学習（ML）やシミュレーションを用いたマテリアルズ・インフォマティクス（MI）の必要性は言うまでもない。本カフェでは、AI 初心者である有機化学者が学内外の協力を得て行っている有機半導体の MI に関する取り組みを紹介する。AI の発達で「人が要らない」とも言われるが、その途上では以前にもまして「人が必要」な研究の現状と、将来の課題を語りたい。

キーワード 機械学習 シミュレーション マテリアルズ・インフォマティクス 有機半導体



座談会の様子

1. 理系、特に有機化学系における AI の重要性

我々の豊かな日常生活を支える基盤の一つに、物質科学という学問分野があり、私の専門である化学は物質開発や物性評価、そして人材育成などの面でそれを支えています。しかし、昨今のいわゆる「理系離れ」の問題もあり、現在および将来の状況は決して楽観視できません。特に私の専門である有機化学はときに学生から 3K（きつい、汚い、危険など）扱いをされることもあるようです（宝石のように色鮮やかな結晶や、眩いほどの蛍光など、かなり楽しいのですが...）。

このような状況の中で注目されるのがマテリアルズ・インフォマティクス（MI）で、これは機械学習（ML）などの情報科学（インフォマティクス）を用いて様々な物質（マテリアル）の開発を効率化するという新しい潮流です。人工知能（AI）などのデジタル技術の発展に伴って膨大な実験データの効率的な解析が可能となり、これまではいわば職人芸の世界であった有機化学でも、MI を採用する動きが出てきました。例えば、文科省 科研費「学術変革領域研究（A）：デジタル化による高度精密有機合成の新展開」（略称：デジタル有機合成、図 1 左）[a]がその一つです。

そこで本原稿では AI、MI、そして ML の初心者である著者が学外ではデジタル有機合成、学内では協創研究センター 分子エレクトロニックデバイス研究所（略称：RIMED、図 1 右）[b]の協力を得て行っている有機半導体の MI に関する取り組み（図 2）を紹介します[1]。

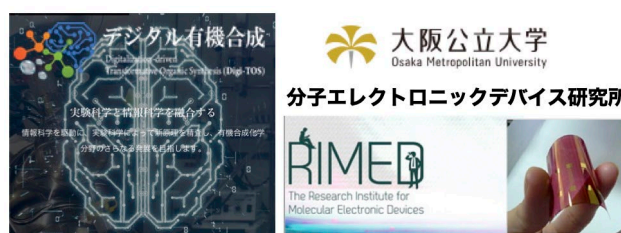


図 1 デジタル有機合成と RIMED の HP [a,b]。



図 2 RIMED における本研究の体制。

2. 有機半導体 C_n -TTN の設計

有機半導体とは、一般には絶縁体が多い有機化合物のうち、シリコンなどのように半導体の性質をもつものを指します。これらは合成が容易、柔軟、軽いなど、シリコンをはじめとする無機半導体にはない特徴をもち、フレキシブルな（図1右の写真参照）有機ELや太陽電池など次世代のエレクトロニックデバイスへの応用が期待されています。

代表的な p 型有機半導体の一つに、チオフェン（Thiophene）骨格が複数含まれる C_8 -BTBT [2] のような誘導体があります（図3）。より良い有機半導体を開発するには、これをヒントに類似化合物を合成すれば良さそうですが、そう簡単ではありません。なぜなら、「チオフェンを含む」だけの条件では、候補化合物は無限にあるからです。

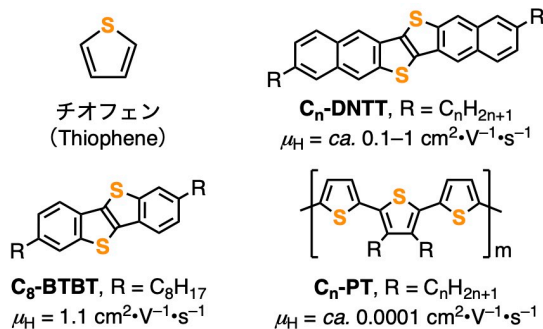


図3 チオフェンと代表的な p 型有機半導体。

そこで我々は高い正孔移動度をもつ有機半導体の分子設計の必要条件をさらに明らかにすべく、RIMED のメンバーである理学研究科化学専攻の麻田俊雄先生にこれらに関する ML をしていただきました。手法はランダムフォレスト（Random Forest）法で、ある条件（ML では記述子という）が必要かどうかの YES/No クイズを無数に行うことをイメージすれば、その名前や中身も想像できるかと思います（図4左）。図4右は研究初期（データ数 340 個）の ML の結果を簡単に示したもので、縦軸は水素結合アクセプター数（簡単に言えば窒素原子 N、酸素原子 O、硫黄原子 S の数）、横軸は N、O、S などのトポロジカル極性表面積の総和で、赤色が濃いほど正孔移動度 μ_{EXP} （ μ はミューと呼び、添字 EXP は実験値であることを示す）が高く、良い半導体であることを示します。一見して μ_{EXP} が高いと判断できるのは丸印をつけた領域で、水素結合アクセプター数が 4~6 個、極性表面積が 5 \AA^2 以下です。さらに別の研究からは、N、O、S の各原子の極性表面積はそれぞれ、 3.2 \AA^2 、

9.2 \AA^2 、 $\sim 0 \text{ \AA}^2$ ということもわかりました[3]。したがって、高い正孔移動度をもつ有機半導体の分子設計の必要条件を知るには、これらの“連立方程式”を解けばよいわけで、N : 0 個、O : 0 個、S : 4~6 個、あるいは N : 1 個、O : 0 個、S : 3~5 個となります（図5左）。

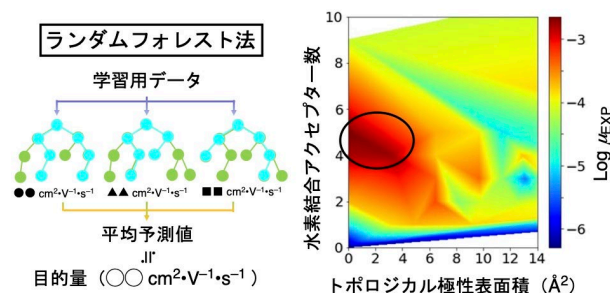


図4 (左) ランダムフォレスト法の概念図。(右) 代表的な p 型有機半導体の水素結合アクセプター数、トポロジカル極性表面積および正孔移動度 μ_{EXP} の対数値の相関。

正孔移動度が高い領域
 水素結合アクセプター数 : 4~6
 総トポロジカル極性表面積 : $< 5 \text{ \AA}^2$

水素結合アクセプター原子の
 トポロジカル極性表面積
 N = 3.2 \AA^2 , O = 9.2 \AA^2 , S $\sim 0 \text{ \AA}^2$

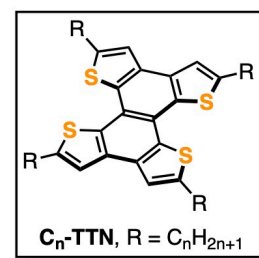


図5 (左) 高い正孔移動度をもつ有機半導体の分子設計の必要条件。(右) 本研究で取り扱った有機半導体 C_n -TTN。

上記のように ML のおかげで高い正孔移動度を実現するための分子設計の必要条件が明らかになりました。しかし、実際にはまだ相当数の化合物が設計可能です。そこで本研究ではこの段階で、炭素数 n のアルキル基 (C_n) が置換したチオフェンが4つ縮環したナフタレン C_n -TTN を有機半導体の標的分子にすることにしました（図5右）。 C_n -TTN は実は別目的で合成していたのですが、N : 0 個、O : 0 個、S : 4 個で上記の条件を満たしており、ML の結果が妥当ならば、必ずや高い正孔移動度を示すはずで、なお、「ML の結果から分子設計の必要条件だけではなく、さらに分子そのものを一義的に決定できないのか」という質問をしばしばいただきます。これは原理的には可能ですが、我々の現状では困難であること、前述のように分子設計の必要条件だけでなく標的分子が定まったこと、そしてさらには「人間である研究者が考える余地」を残しておきたいと考え、検討はしませんでした。



さらに麻田先生には、最新かつ独自の理論を用いたシミュレーション ASSiSt (Amorphous Solid Simulation-Statistics) 法で C_n -TTN のアモルファス固体の正孔移動度 (μ_{AM}) の評価をしていただきました[4]。正孔移動度は一般にアモルファス固体よりも単結晶での値がより高いのですが、アモルファス固体を想定したのは市場に廉価で供給することを考えてのことです。シミュレーションの結果、 μ_{AM} の値はいずれも $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度で期待通りに高いことのほかに、アルキル基 C_n の種類によっても大きく変化することがわかりました。

3. 有機半導体 C_n -TTN の合成

研究は、各種の C_n -TTN を実際に合成する段階に移ります。 C_n -TTN を合成する手段はいくつか考えられるのですが、本研究では簡便性、再現性、応用性、環境安全性などの観点から、図6に示す連続的な光誘起 6π 電子環化—芳香族化反応を採用しました。長所としては、1) C_n -TTN の原料となる C_n -TTE が安価なチオフェンから3段階で容易に合成できること、2) フロー反応が適用できるこ

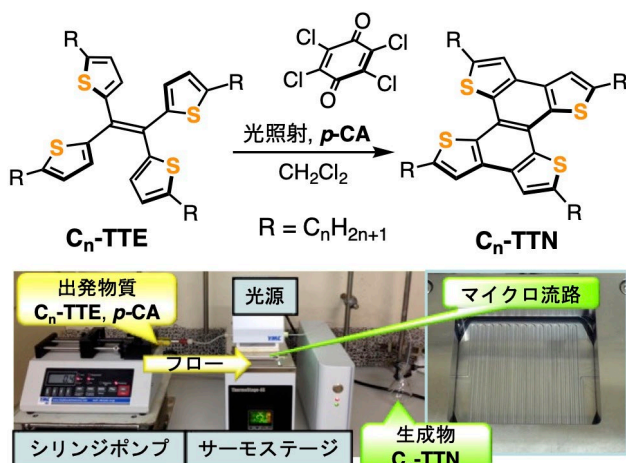


図6 (上) C_n -TTE の連続的な光誘起 6π 電子環化—芳香族化反応による有機半導体の C_n -TTN の合成。(下) フロー型光反応装置。

表1 C_n -TTE の光反応による C_n -TTN の合成

出発物質	方法	照射波長 (nm)	時間 (分)	生成物	収率 (%)
C_6 -TTE	フロー	365	1	C_6 -TTN	60
	バッチ	> 313	180		40
C_8 -TTE	フロー	> 313	1	C_8 -TTN	73
	バッチ	> 313	360		58
C_{10} -TTE	フロー	> 313	1	C_{10} -TTN	36
	バッチ	> 313	180		24

と、などが挙げられます。なお、フロー反応とは、反応容器として細い流路 (図6) に出発物の溶液を流しながら化学反応を行う新手法で、特に光反応の場合に時間短縮、収率向上などの改善がしばしば見られます。実際に本研究では、電子受容体および水素原子引抜剤を兼ねるパラクロラニル (p -CA) の存在下で C_n -TTE の光誘起 6π 電子環化—芳香族化反応をフロー反応条件で連続的にを行い、従来のバッチ法 (反応容器にフラスコや試験管を用いる方法) に比べ収率も効率もよく、各種の C_n -TTN を合成することに成功しました。

4. 有機半導体 C_n -TTN のデバイス評価

研究は次に、 C_n -TTN のデバイスを実際に作成し、1) p 型有機半導体として機能するか、2) 正孔移動度の実験値 μ_{EXP} はアモルファス固体を想定した計算値 μ_{AM} とよく対応するか、などを確かめる段階に移ります。 C_n -TTN を有機半導体とするデバイスとしては有機電界効果トランジスタ (OFET) を想定し (図7左上)、工学研究科電子物理学分野の内藤裕義先生にその作成と正孔移動度 μ_{EXP} の評価をいただきました。なお、電界効果トランジスタとは、ゲートに印加する電界 (電圧) で電流を制御する半導体素子のことで、半導体に有機物を使ったものが OFET です。

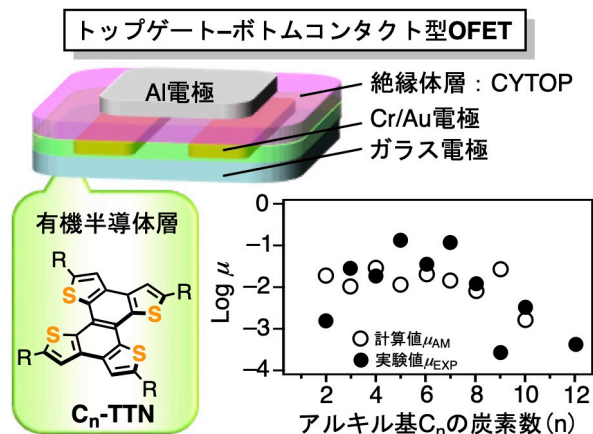


図7 (左上) C_n -TTN を有機半導体に用いた OFET の素子構造。(右下) C_n -TTN の ASSiSt 法による計算値 μ_{AM} と実験値 μ_{EXP} の関係。

検討の結果、図7右下に示すように 1) C_n -TTN は期待通りに良好な p 型有機半導体として機能して高い正孔移動度 μ_{EXP} をもつこと、さらに 2) μ_{EXP} はアモルファス固体を想定した計算値 μ_{AM} とよく対応することが確認されました (ただし例外もあり)。これによって、ASSiSt 法の高い信頼性が示されました。



一方、偏光顕微鏡による観察では、 C_n -TTNの薄膜はアモルファス固体ではなく、結晶粒と結晶粒界からなる多結晶膜と言うべきもので、アルキル基 C_n の種類にも大きく依存していました(図8上)。それにもかかわらず μ_{AM} と μ_{EXP} がよく対応することは、大変興味深いことです。その理由としてはX線回析の結果から、図8下のように大部分の体積を占める結晶粒は高移動度を示す単結晶状、それを包み込む結晶粒界は低移動度を示すアモルファス固体状であるため、と考えています。

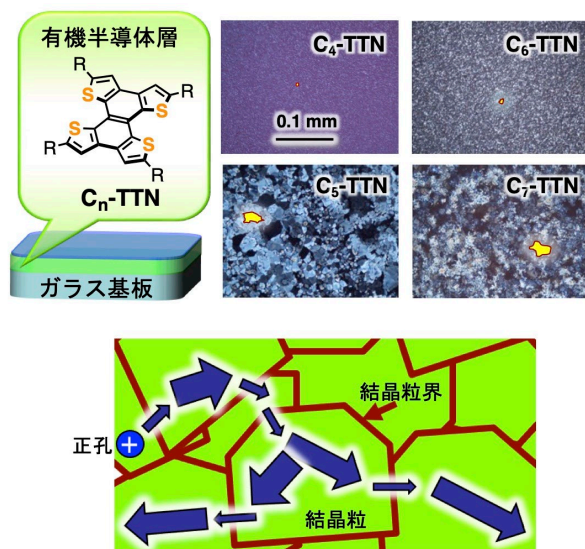


図8 (上) 電子顕微鏡による薄膜の写真。(下) 多結晶薄膜での正孔移動のモデル図。

5. まとめ

本研究ではまずMLを学内共同研究で行うことによって、p型有機半導体の高移動度を実現するための必要条件を明らかにし、独自の分子 C_n -TTNを設計しました。また、ASSiSt法というアモルファス固体を想定したシミュレーション法で C_n -TTNの正孔移動度 μ_{AM} を算出しました。次に C_n -TTNを実際に光フロー反応で効率よく合成しました。さらに C_n -TTNを有機半導体として用いたOFETデバイスを作成し、実験から正孔移動度 μ_{EXP} を測定しました。2つの移動度 μ_{AM} と μ_{EXP} の間ではよい一致が確認され、今回行ったMLやASSiSt法の高い信頼性が示されました。したがって、今後は上述の分子設計の必要条件(図5左)とASSiSt法を使って“仮想半導体”のMLを行えば、より少ない合成実験でより良い有機半導体の開発が可能であると考えられます[5][c]。

しかし、問題がまったくないわけではありません。上述のように、やはり「事実は小説よりも奇なり」なのです。ASSiSt法はアモルファス固体を

理論的に初めて評価する画期的なシミュレーション法でしたが、実験事実をよりの確に予測できるようにさらなる改良が進められています。そのためには、やはり新たな実験データが必要で、我々のような実験化学者が職を失うことは、今のところはなさそうです。

物質科学の研究開発は、AIなどの利用により「人が要らない」方向に進んでいるはずですが、しかし、その途上である現在では、AIの信頼性を高めるための作業も必要で、以前にも増して「人が必要」な状況です。また、人がすべき仕事をAIがやるうちは問題ありませんが、人がすべきではない仕事をするようになったら(AIの暴走)、人の存在意義はなくなります。そのような時代が来ないよう、AIとの付き合い方(使い方/使われ方)を我々、特に将来ある若い世代の方は真剣に考えるべきだと思います。

謝辞

この研究は複数の文科省科研費の支援の下に行われたものであり、特にデジタル有機合成(22H05377、24H01092)に感謝いたします。また、実際の研究に携わった研究室の学生の皆さんと松井康哲准教授、大垣拓也特任助教、ならびに本学の麻田俊雄教授、内藤裕義名誉教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] A. Yamamoto, Y. Matsui, T. Asada, M. Kumeda, K. Takagi, Y. Suenaga, K. Nagae, E. Ohta, H. Sato, S. Koseki, H. Naito, H. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3168–3176.
- [2] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732–15733.
- [3] P. Ertl, B. Rohde, P. Selzer, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3714–3717.
- [4] K. Nakaguro, Y. Mitsuta, S. Koseki, T. Oshiyama, T. Asada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 1099–1107.
- [5] T. Ogaki, Y. Matsui, H. Okamoto, N. Nishida, H. Sato, T. Asada, H. Naito, H. Ikeda, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401080.

参考資料

- [a] 文部科学省科学研究費助成事業「学術変革研究A: デジタル化による高度精密有機合成の新展開」
<https://digi-tos.jp/>
- [b] 大阪公立大学 協創研究センター 分子エレクトロニックデバイス研究所
https://www.omu.ac.jp/orp/org/crc/electronic_devices/
<https://www.omu.ac.jp/orp/rimed/>
- [c] 大阪公立大学プレスリリース
効率化されたフローとAIで新たな有機半導体の合成に成功
https://www.omu.ac.jp/info/research_news/entry-13507.html

発表者紹介

大阪公立大学大学院工学研究科教授。東北大学大学院理学研究科博士課程後期課程(化学専攻)修了。理学博士。専門は有機化学、光化学、電子移動化学で、これらが融合した物理有機化学の基礎から応用に至る幅広いテーマを展開する。光化学協会、有機合成化学協会、基礎有機化学会などの学協会、Elsevier 光化学総説誌などの会長、理事、編集委員などの要職も多数務める。

