

課題名 (タイトル) :

## 新規有機半導体材料の開発

利用者氏名 : ○中野正浩、品村祥司、瀧宮和男、杉野寛佳、WANG Chengyuan

所属 : 創発物性科学研究センター 創発分子機能研究グループ

<p>1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係</p> <p>近年、軽量・柔軟・印刷が可能であるなどの特徴を持つ有機半導体デバイスが注目されている。有機半導体デバイスの性能を向上させるためには、適切に設計された半導体分子を開発し、デバイスへ応用していくことが重要であると考えられている。本課題では新規高性能有機半導体材料の開発を目的とし、様々な有機分子の開発を行った。</p> <p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>Gaussian 09 プログラムパッケージを用い、密度汎関数法により有機半導体分子 (NDTI 誘導体) のフロンティア軌道レベル、分子軌道、最安定構造に関する計算を行った。また、ADF プログラムを用い、半導体分子間の transfer integral についての計算も行った。</p> <p>3. 結果</p> <p>(1) 電子受容性の高い NDTI (ナフトジチオフェンジイミド) 骨格を基盤として、様々な n 型半導体材料の合成を行った。合成した NDTI 誘導体は、前もって行った量子科学計算結果とよく一致したフロンティア軌道エネルギーレベルを持ち、その値に応じた有機トランジスタ特性を示した (n 型、または両極性挙動)。また、計算により得られた分子軌道を用いて、NDTI 誘導体における置換基ユニットが及ぼす電子的な影響についての考察を行った。</p> <p>(2) p 型半導体材料として優れた分子骨格である DNTT (ジナフトチエノチオフェン) をベースに可用性置換基を導入した 2-E0-DNTT を合成した。2-E0-DNTT を用いて、溶液塗布により優れたトランジスタを作製することができた。また、量子科学計算結果を基にした分子配向の予想も行った。</p> <p>(3) BTD (ピチオフェンジオン) を基盤とした高分</p>	<p>子材料を開発し、その有機半導体特性を調査した。また、計算により得られた分子軌道を用いて、BTD 誘導体における置換基ユニットが及ぼす電子的な影響についての考察を行った。</p> <p>(4) QNDT3 (ナフトジチオフェンキノイド) を基盤とした有機半導体材料について、そのクロミズム変化を計算により、予想した。</p> <p>4. まとめ</p> <p>本研究では、様々な半導体材料の開発を行ったが、量子科学計算に基づく計算結果 (フロンティア軌道レベル、再配向エネルギーなど) は物性の予測・分子設計を行うにあたって非常に有用であった。</p> <p>5. 今後の計画・展望</p> <p>今回得られた分子設計に関する知見を用いて、より有用な有機半導体材料の開発を行う。</p>
--	---

## 平成 28 年度 利用研究成果リスト

## 【論文発表】

1. Naphthodithiophene Diimide-Based Copolymers: Ambipolar Semiconductors in Field-Effect Transistors and Electron Acceptors with Near-Infrared Response in Polymer Blend Solar Cells, K. Nakano, M. Nakano, B. Xiao, E. Zhou, K. Suzuki, I. Osaka, K. Takimiya, K. Tajima *Macromolecules*, 49, 1752-1760 (2016).
2. Soluble Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene Derivatives for Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors, M. Sawamoto, M. J. Kang, E. Miyazaki, H. Sugino, I. Osaka, K. Takimiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 3810-3824 (2016).
3. Very Small Bandgap  $\pi$ -Conjugated Polymers with Extended Thienoquinoids, K. Kawabata, M. Saito, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 7725-7732 (2016).
4. *N,N'*-Unsubstituted Naphthodithiophene Diimide (NDTI): Synthesis and Derivatization via *N*-Alkylation and -Arylation, M. Nakano, M. Sawamoto, M. Yuki, K. Takimiya, *Org. Lett.*, 18, 3770-3773 (2016).
5. *N,N'*-Bis(2-cyclohexylethyl)naphtho[2,3-*b*:6,7-*b'*]dithiophene diimides: Effects of Substituents, M. Nakano, D. Hashizume, K. Takimiya, *Molecules*, 21, 981 (2016).
6. Naphtho[2,3-*b*]thiophene Diimide (NTI): a Mono-Functionalizable Core-Extended Naphthalene Diimide Building Block for Electron-Deficient Architectures, W. Chen, M. Nakano, J.-H. Kim, K. Takimiya, Q. Zhang, *J. Mater. Chem. C.*, 4, 8879-8883 (2016).
7. Reversible Dimerization & Polymerization of a Janus Diradical Producing Labile CC Bonds and Giant Chromism, J. L. Zafra, L. Qiu, N. Yanai, T. Mori, M. Nakano, M. P. Alvarez, J. T. Lopez Navarrete, C. J. Gomez-Garcia, M. Kertesz, K. Takimiya, J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 14563-14568 (2016).
8. Control of major carriers in ambipolar polymer semiconductor by self-assembled monolayers, M. Nakano, I. Osaka, K. Takimiya, *Adv. Mater.*, 29, 1602893 (2017).
9. Effects of branching position of alkyl side chains on ordering structure and charge transport property in thienothiophenedione- and quinacridone-based semiconducting polymers, K. Kawabata, M. Saito, N. Takemura, I. Osaka, K. Takimiya, *Polymer J.*, 49, 169-176 (2017).
10. Effects of Selenium Atoms on [1]Benzochalcogenopheno[3,2-*b*][1]benzochalcogenophene-based Organic Semiconductors, H. Sugino, K. Takimiya, *Chem. Lett.*, *in press* (DOI: 10.1246/cl.161020).
11. Dithienyl Acenedithiophenediones as New  $\pi$ -Extended Quinoidal Cores: Synthesis and Properties, K. Kawabata, I. Osaka, M. Sawamoto, J. L. Zafra, P. Mayorga Burrezo, J. Casado, K. Takimiya, *Chem. Eur. J.*, *in press* (DOI: 10.1002/chem.201605104).
12. Naphthodithiophenediimide-Benzobisthiadiazole-Based Polymers: Versatile n-Type Materials for Field-Effect Transistors and Thermoelectric Devices, Y. Wang, M. Nakano, T. Michinobu, Y. Kiyota, T. Mori, K. Takimiya, *Macromolecules*, *accepted* (DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02313).
13. Selective thionation of naphtho[2,3-*b*]thiophene diimide: Tuning of the optoelectronic properties and packing structure, W. Chen, M. Nakano, K. Takimiya, Q. Zhang, *Org. Chem. Front.*, *accepted* (DOI: 10.1039/C6QO00871B)