

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H00906

研究課題名(和文) 超分子有機半導体の創製

研究課題名(英文) Development of supramolecular organic semiconductors

研究代表者

瀧宮 和男 (Takimiya, Kazuo)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：40263735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、有機半導体における超分子性を理解し、分子集合体での電子構造が精緻に設計された超分子有機半導体の具現化を目指すものである。主な成果は、1)置換基の選択的導入による有機半導体結晶の構造制御と超高移動度の実現、2)分子間相互作用に着目した結晶構造シミュレーション法(イン・シリコ結晶化法)の開発、3)光学活性分岐アルキル基による集合体構造の制御、3)非平面有機半導体の開発と集合体構造の制御及び4)n型半導体ポリマーの主鎖構造制御による物性改善、など多岐にわたる。いずれにおいても、分子集合体構造の制御を分子レベルで設計する考え方が鍵であり、今後、有機半導体開発の一潮流になると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により有機半導体における超分子性の理解に基づく分子集合体構造の予測や制御が可能になった。従来の有機半導体開発では、分子レベルでの物性予測をもとに分子の選択が行われていたが、本研究は、結晶構造シミュレーションを経る固体物性予測も、限られた系ではあるが、実現可能であることを明らかにし、学術的に有機半導体開発における新たなパラダイムを与えることが出来た。これに加え、超分子性を生かした材料開発により、超高移動度を持つ材料開発、高い熱電変換能を示す半導体ポリマーなど、従来の開発方針では見出すことが困難な高性能材料が開発され、将来的な社会実装や派生材料への展開が期待されている。

研究成果の概要(英文)：This research aims to understand the supramolecular nature of organic semiconductors and to realize "supramolecular organic semiconductors" with precisely designed electronic structures in molecular assemblies. Major achievements include 1) structural control of organic semiconductor crystals by selective introduction of substituents and realization of ultrahigh mobility, 2) development of crystal structure simulation method focusing on intermolecular interactions (in silico crystallization), 3) control of molecular assembly structure by optically active branched alkyl groups, 3) development of non-planar organic semiconductors and control of assembly structure, and 4) improvement of physical properties of n-type semiconductor polymers by controlling the main chain structure. In all of these achievements, the concept of molecular assembly control by molecular design is key and is expected to become a trend in the development of organic semiconductors in the future.

研究分野：有機機能化学

キーワード：有機半導体 超分子化学 有機電子デバイス 分子間相互作用 結晶構造 結晶構造予測

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクスにおいて最も重要な役割を演じる有機半導体と呼ばれる材料群を基礎化学の観点から見ると、「 π 電子系有機分子から成る有機固体、または分子集合体」と表現できる。分子が集合体となることで、個々の分子では成しえないキャリア（電子、又はホール）輸送が可能となり、光電変換や熱電変換といった半導体機能が発現する。これは、真に「創発現象」である。創発現象である分子性の半導体機能は、個々の分子の個性（分子物性）を色濃く反映する一方で、分子が有機固体中でどのような高次構造を取るのか（分子配列、分子配向、分子間相互作用、分子間距離、分子間での分子軌道の重なり、など）に強く支配される。従って、「超分子化学」的な分子間相互作用の理解に基づく分子配列制御が優れた有機半導体の開発に有効であると考えられている。実際に超分子化学的なアプローチ、即ち、分子集積を強く意識し、その駆動力となる水素結合やハロゲン結合といった比較的強い「超分子結合」により分子集合体を設計することで、高性能有機半導体を狙う研究例が数多く報告されている。しかし、期待に反して、こういった超分子結合により構築された有機半導体の多くは高い特性を示さない。これは「超分子結合による分子集積」を最優先した結果、固体状態での電子構造の一次元化が起こったり（チューブ構造や一次元カラム構造）、局所的な分子集積に特化したために、巨視的スケールで材料として機能しない系（例えば水素結合を利用した「超分子ナノワイヤー」など）になったりするためである。これらを含め多くの研究で示されているように、分子集合体における電子構造の次元性はデバイス応用における鍵となる一方で、異方性が高くかつ局所的な相互作用を誘起する強い超分子結合は、多くの場合制御が難しいだけでなく、次元性の低い電子構造を与える傾向が強い。このことは、平面 π 電子系から成る分子骨格と強い超分子結合を用いて、デバイス応用に適した多次元的な電子構造の有機半導体固体を設計することの難しさを示している。

これに対し研究代表者の瀧宮は分子レベルでの電子構造と分子間の軌道相互作用を俯瞰しつつ、固体状態での電子構造の多次元化を狙い、高性能有機半導体の開発に取り組んできた。その結果、世界最高レベルの高移動度 p 型有機半導体材料（例えば、BTBT や DNTT 誘導体など）、光電変換効率が 10% を超える有機太陽電池を実現する p 型半導体ポリマーや n 型低分子半導体、更には高い熱電変換能を示す n 型半導体ポリマー等の開発に成功してきた。これらの研究で開発された材料の特徴は、分子レベルの電子構造（HOMO、及び LUMO エネルギー準位）を π 骨格（有機半導体骨格）で明確に規定し、それ以外のアルキル基などの置換基の導入を最小限にとどめることで半導体性の起源である分子間における π 電子（若しくは p 軌道）間の相互作用の最大化と多次元化を考慮し、設計されていることである。

2. 研究の目的

一方で上記のような分子設計に基づく研究の中でも、分子骨格の形状、置換基の種類、導入位置、相対的サイズなどのわずかな変化により、分子配列と配向が大きく影響を受け、特性が劇的に変化する事例を多数確認してきた。これらの実験事実は有機半導体そのものが顕著な“超分子的”側面を持つことを示すものであり、その本質を掴むことが今後の有機半導体材料研究の鍵となると考えるに至った。そこで有機半導体が本質的に包含する超分子的複雑性を理解することに努めつつ、超分子的側面を活かすことでより優れた有機半導体（これを「超分子有機半導体」と定義する）の開発に挑戦することを着想した。従って、本研究課題において明らかにしたい「学術的な問い」は、有機半導体が本質的に持つ超分子性を理解し、それらをどのように活用し、より優れた材料開発に繋げるのか、ということである。

本研究では、有機半導体が本質的に包含する超分子性を理解し、制御することで、秀逸な新材料として具現化し、真に価値ある有機半導体材料の開発を目指す。この中で、分子集合体での構造と電子状態が精緻に設計された「超分子有機半導体」の合理的な設計方針を確立する。これを実現するため、有機半導体における超分子効果を整理し、具体的事例から分子設計に基づく制御法を明確にする。次に、この知見を、エネルギーデバイスを含む有機電子デバイスのための有機半導体の開発へと展開し、有用材料の創出を目指すことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で中心となる研究手法は、有機合成化学を駆使した有機半導体分子の合成と合成した分子の物性評価が基本となる。一方で、有機半導体の超分子性を理解するためには、単結晶 X 線構造解析により固体中での分子配列を明らかにすることに加え、それをもとに分子間相互作用を詳細に分析する必要がある。この目的のため、本研究においては、Hirshfeld 表面解析（フリーソフトウェアの CrystalExplorer を使用、<https://crystalexplorer.net/>）による分子間接触の可視化、NCIPlot（フリーソフトウェア、<https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/contrera/nciplot.html>）による非共有結合性分子間相互作用の可視化、Symmetry-Adapted Perturbation Theory (SAPT) 法による分子間力の分割と定量化（フリーソフトウェア、PSI4 を使用、<https://psicode.org/>）、など計算化学を駆使することで、有機半導体固体中において発現する分子間相互作用の定性的および定量的な分析を行

い、ある有機半導体分子が特定の分子配列や結晶構造パターンとなる原因の探求と考察を行った。さらに高分子半導体においては、薄膜X線回折により分子配向と結晶性を明らかにすることで、構造と物性の相関を明らかにすることを試みた。

さらに開発した有機半導体のうち、低分子半導体については可能な限り、単結晶電界効果トランジスタを作製し、結晶粒界の影響を受けないキャリア輸送特性を評価した。併せて単結晶X線構造解析により明らかにした結晶構造をもとに固体電子構造(ADFプログラムによる分子間移動積分の評価、またはCEYSAL17およびQuantumEspressoによるバンド構造計算)も実施し、キャリア輸送の次元性や大きさを固体電子構造の観点から調査した。これらの比較により、構造物性相関、伝導機構などについて論じるだけでなく、分子構造—分子間相互作用—結晶構造—固体電子構造—キャリア輸送特性の統一的な解釈を試みることで、超分子有機半導体(固体構造まで視野に入れた有機半導体分子)の設計について考察を行った。

一方、高分子半導体では電界効果トランジスタによりキャリア移動度を評価し、薄膜X線回折のデータと比較することで、分子集合状態での構造と特性の相関を明らかにしつつ、高分子主鎖の「うねり」の程度が特性にどのように影響するのか考察した。また、一部の材料については、化学ドーピングを行うことで、電気伝導度や熱電変換特性の評価も行った。

4. 研究成果

本研究における主な成果は、

- 1) 置換基の位置選択的導入による有機半導体結晶の構造制御と超高移動度の実現(論文2, 3, 7, 8, 14-17, 19)
- 2) 分子間相互作用に着目した結晶構造シミュレーション法(イン・シリコ結晶化法)の検討(論文18)
- 3) 光学活性分岐アルキル基による集合体構造の制御(論文11)
- 4) n型半導体ポリマーの主鎖構造制御による物性改善(論文5)
- 5) 超高HOMOを有する有機n型ドーパントの開発(論文9, 13)

など多岐にわたる。いずれにおいても分子集合体構造の制御を分子レベルで設計する考え方が鍵であり、中でもメチルカルコゲノ基を有機半導体骨格に位置選択的導入することで、結晶構造を制御し、バンド伝導を実現するような有機半導体、さらには極めて高い移動度(>10 cm²/Vs)を示す有機半導体の開発につながった1)の成果、及び、高い熱電変換特性を示したn型半導体ポリマーの開発に関する4)の成果について、以下に詳述する。その他の成果については、括弧内に示した下記の発表論文の内容を参照頂きたい。

4.1 置換基の位置選択的導入による有機半導体結晶の構造制御と超高移動度の実現

本研究を計画した時点において、研究代表者である瀧宮は最もシンプルな有機半導体骨格の一つであるbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene(BDT)のβ位にメチルチオ基を持つ誘導体が、有機半導体の中で最も高いキャリア移動度を示すrubreneと同様の結晶構造(pitched π-stack, 傾斜型π積層構造)となることを偶然見出していた。またこの構造変化の原因がメチルチオ基による分子間力への影響であることを作業仮説とし、量子化学計算によりそれらを明らかにするとともに高移動度有機半導体開発への展開を、本研究において計画した。具体的には、メチルカルコゲノ基を導入した種々の分子を合成し(図1、及び表1)、単結晶構造解析、理論計算、単結晶トランジスタによるキャリア移動度評価を組み合わせ、構造物性相関を明らかにした。主として4種の化合物系を母物質に、新規に合成したもの、既知化合物、また文献からのデータを得たものも含め、合計35種のメチルカルコゲノ基をもつ有機半導体の候補化合物の結晶構造と物性について検討を行った。結晶構造の制御に関しては、構造解析結果を利用した理論計算により、分子構造に由来する分子間相互作用の特徴とメチルカルコゲノ基の効果を理解することが可能となり、空間群や詳細な相対位置まで予測できないという意味で定性的ではあるものの、母物質の結晶構造から誘導体の構造を予測することが可能となった(表1)。

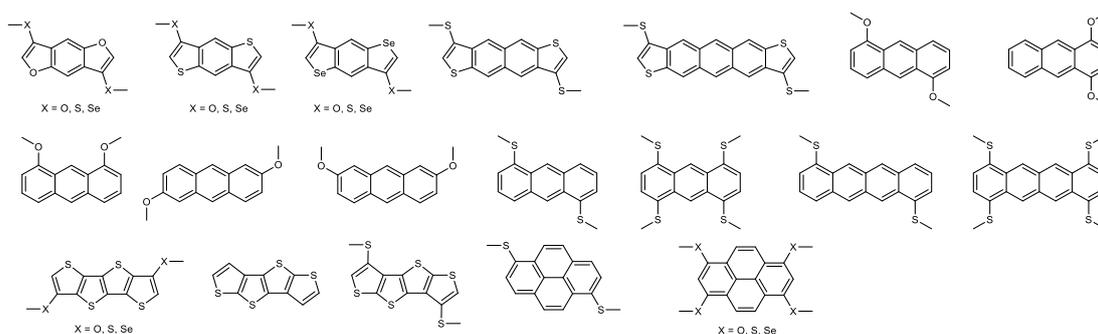


図1. 本研究にて検討した主な化合物の分子構造

表 1. 本研究における有機半導体母体の結晶構造とメチルカルコゲノ誘導体の結晶構造.

化合物系	化合物	母体化合物の結晶構造	メチルカルコゲノ誘導体 (化合物数)
アセンジカルコゲノフェン	BDX, NDT, ADT	Herringbone	Pitched π -stack (7) Brickwork (2) Other structures (3)
アセン	アントラセン、テトラセン	Herringbone	Pitched π -stack (9) Brickwork (1) Other structures (5)
チエノアセン	4TA	1D π -stack	Sandwich pitched p-stack (2) Pseudo π -stack (1)
	i4TA	1D π -stack, Pitched π -stack	Pitched π -stack (2)
ペリ縮合芳香族炭化水素	ピレン	Sandwich herringbone	Sandwich herringbone (1) Brickwork (3)

一方、有機半導体としての物性に関して、結晶構造を基にする電子構造予測により輸送特性の見積もりは、既に可能であったことから、本研究において特筆すべき点は多くない。しかし、ピレンのメチルチオ誘導体のように、既知化合物ながら極めて高いポテンシャルを持つ化合物(移動度 $> 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を見出すことができたこと、その特性は従来、汎用されてきたホッピングモデルから大きく逸脱することなど、新たな課題も提示していると考えられる。また、本研究から結晶構造制御には有効であるメトキシ基は半導体特性向上には大きく寄与しないことも実験的、理論的に確認でき、これも本研究より得られた重要な知見の一つである。

総合してメチルチオ基がもつ構造制御への有効性と輸送特性を向上させる効果が際立っており、今後の材料開発において重要な観点になると考えている。メチルチオ置換という単純な手法を他の多くの系に展開していくと同時に、同様の効果を発現する置換基の探索を引き続き行い、結晶構造制御による有機半導体の高度化、すなわち、真の「超分子有機半導体」の実現を追求していきたいと考えている。

4.2 n 型半導体ポリマーの主鎖構造制御による物性改善

2010 年頃より熱電変換材料に有機半導体を用いる研究が注目されてきたが、n 型材料に関しては半導体ポリマーの種類が少ないうえに、LUMO レベルが十分に低くないため電子ドープ後の安定性が問題となる材料が多かったが、最近になって -4 eV を下回る LUMO レベルをもつ半導体ポリマーが開発されるようになってきた。研究代表者らは、独自に開発した n 型有機半導体骨格であるナフトジチオフェンジイミド (NDTI) をモノマーとして利用することで、低い LUMO レベル ($\sim -4.4 \text{ eV}$) をもつ n 型半導体ポリマーである PNDTI-BBT を 2017 年に報告し、これを汎用の電子ドープ剤である N-DMBI によりドープすることで、n 型熱電変換材料として評価した。PNDTI-BBT は直線状の主鎖構造を持ち結晶性が高いため、溶解性を付与するために枝分かれ構造をもつアルキル基である 2-デシルテトラデシル (DT) 基を導入することで、溶液より製膜することが可能であった。電子ドープ後、 0.18 S cm^{-1} の電気伝導度、PF は $0.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と比較的良好的な特性を示した。さらに、可溶性置換基の分枝位置を高分子主鎖から炭素一つ離れた 3-デシルペンタデシル (DP) 基に変更したところ、ドープ後でも高い結晶性が維持され、伝導度が向上 (5.0 S cm^{-1}) するとともに、PF も $14.2 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と大幅に改善された。このことは、半導体特性の基盤となる主鎖構造だけではなく、可溶性置換基 (いわゆる側鎖構造) も熱電変換材料開発のためには重要な要素となることを示しており、特にドープ剤 (N-DMBI) 由来のカチオンを収容しつつ結晶性を維持できるような分子設計が重要であることが示唆された (図 2)。そこで、本研究において、様々なモノマーと組み合わせることで、主鎖が大きく波打つような構造やより直線に近いものなど、異なる主鎖構造をもつポリマーを設計・合成した。この場合も側鎖の分岐位置を調整することにより、薄膜中での結晶性や分子配向を制御できることが確認された。この中で、pNB-TzDP は $\sigma = 11.6 \text{ S cm}^{-1}$ 、PF = $53.4 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ を示すなど、これまでに報

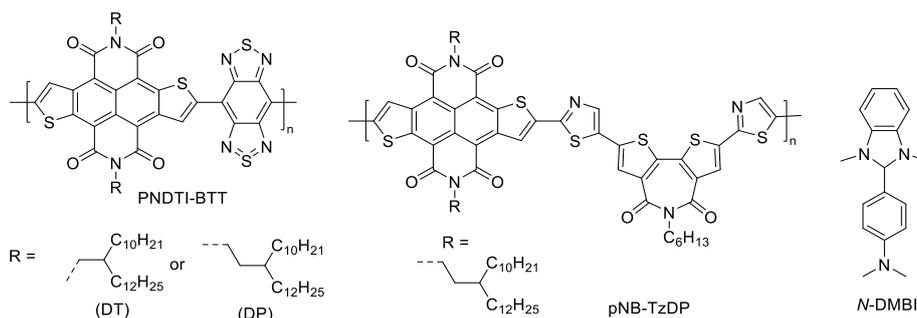


図 2. n 型熱電変換材料として用いられる新規半導体高分子

告されている n 型半導体ポリマーを用いた熱電変換材料の中での最高値に匹敵する特性を示した (図 2)。薄膜 X 線回折により分子配向を調査したところ、形成された結晶性ドメインの配向が複数確認され、三次元的な伝導経路をもつことが示唆された。現時点では類推であるものの、波打つような形状の主鎖構造と関連し、主鎖間の相互作用を妨げることなく、ドーパント由来のカチオン種を保持できる「空隙」の存在が、高い熱電特性を実現する鍵になると考えている。単結晶 X 線構造解析が可能な低分子有機半導体は異なり、高分子半導体では電子構造を計算できる精度での分子集合体構造を得ることは困難である。従って、これらの n 型熱電変換材料について、薄膜中での結晶構造や分子間相互作用を詳細に明らかにすることはできていないものの、共役ポリマーの主鎖構造、可溶性側鎖の構造といった、異種分子も含めた分子間相互作用を制御できるような構造を分子レベルで導入することが鍵となっていることは確実であり、今後の材料開発における指針になると考えている。

発表論文

1. Synthesis of soluble dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNNT) derivatives: one-step functionalization of 2-bromo-DNNT, K. Kawabata, S. Usui, K. Takimiya, *J. Org. Chem.*, **85**, 195-206 (2020).
2. "Disrupt and Induce" Intermolecular Interactions to Rationally Design Organic Semiconductor Crystals: from Herringbone to Rubrene-like Pitched π -Stack, C. Wang, D. Hashizume, M. Nakano, T. Ogaki, H. Takenaka, K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Sci.*, **11**, 1573-1580 (2020).
3. Crystal structures of dimethoxyanthracenes: a clue to a rational design of packing structures of π -conjugated molecules, K. Takimiya, T. Ogaki, C. Wang, K. Kawabata, *Chem. Asian J.*, **15**, 915-919 (2020).
4. "Heavy-atom Effects" in the Parent [1]Benzochalcogenopheno [3,2-*b*][1]benzochalcogenophene System, C. Wang, M. Abbas, G. Wantz, K. Kawabata, K. Takimiya, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 15119-15127 (2020).
5. Naphthodithiophenediimide-Bithiopheneimide Copolymers for High-Performance n-Type Organic Thermoelectrics: Significant Impact of Backbone Orientation on Conductivity and Thermoelectric Performance, Y. Wang, K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **32**, 2002060 (2020).
6. Carbonyl-terminated quinoidal oligothiophenes for p-type organic semiconductors, T. Asoh, K. Kawabata, K. Takimiya, *Materials*, **13**, 3020 (2020).
7. Crystal structures of β -methylchalcogenated tetrathienoacenes: from one-dimensional π -stack to sandwich pitched π -stack, K. Takimiya, K. Kanazawa, K. Kawabata, *Cryst. Growth Des.*, **21**, 4055-4063 (2021). (selected as Supplementary Journal Cover)
8. "Manipulation" of crystal structure by methylthiolation enabling ultrahigh mobility in a pyrene-based molecular semiconductor, K. Takimiya, K. Bulgarevich, M. Abbas, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Kawabata, A. Ablat, *Adv. Mater.*, **33**, 2102914 (2021). (selected as Front Cover)
9. Highly electron-donating bipyranilidene derivatives: potential n-type dopants for organic thermoelectrics, T. Matsuo, K. Kawabata, K. Takimiya, *Adv. Energy Sustainability Res.*, **2**, 2100084 (2021).
10. Packing structures of (trialkylsilyl)ethynyl-substituted dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophenes (DNNTs): effects of substituents on crystal structures and transport properties, K. Takimiya, S. Usui, A. Sato, K. Kanazawa, K. Kawabata, *J. Mater. Chem. C*, **10**, 2775-2782 (2022).
11. Enantiopure 2-(2-ethylhexyl)dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophenes: effects of stereoisomerism on solid-state structure and properties, K. Sumitomo, Y. Sudo, K. Kanazawa, K. Kawabata, K. Takimiya, *Mater. Horiz.*, **9**, 444-451 (2022).
12. Band-like versus temperature-independent carrier transport in isomeric diphenyldinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophenes (DPh-DNNTs), K. Takimiya, K. Bulgarevich, S. Horiuchi, A. Sato, K. Kawabata, *ACS Mater. Lett.*, **4**, 675-681 (2022).
13. Effects of conformation on doping efficiency in π -extended bipyranilidene molecules: relationship between molecular structure and electron-doping ability for developing n-type organic thermoelectrics, Takaya Matsuo, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 1047-1053 (2022).
14. 1,3,6,8-Tetrakis(methylchalcogeno)pyrenes: Effects of Chalcogen Atoms on Crystal Structure and Transport Properties, K. Bulgarevich, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Takimiya, *Chem. Mater.*, **34**, 6606-6616 (2022). (selected as Supplementary Journal Cover)
15. What defines a crystal structure? effects of chalcogen atoms in 3,7-bis(methylchalcogeno)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dichalcogenophene-based organic semiconductors, K. Takimiya, K. Bulgarevich, K. Sahara, K. Kanazawa, H. Takenaka, K. Kawabata, *Chin. J. Chem.*, **40**, 2546-2558 (2022).
16. Uncovered effects of thieno[2,3-*b*]thiophene substructure in a tetrathienoacene backbone: reorganization energy and intermolecular interaction, K. Kanazawa, K. Bulgarevich, K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Mater.*, **35**, 280-288 (2023). (selected as Supplementary Journal Cover)
17. Methylthiolation of acenes: change of crystal structure from herringbone to rubrene-like pitched π -stacking structure, K. Kanazawa, K. Bulgarevich, K. Kawabata, K. Takimiya, *Cryst. Growth Des.*, *under revision*.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Takimiya Kazuo, Kanazawa Kiseki, Kawabata Kohsuke	4. 巻 21
2. 論文標題 Crystal Structures of π -Methylchalcogenated Tetrathienoacenes: From One-Dimensional π -Stacking to Sandwich Pitched π -Stacking Structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4055 ~ 4063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00347	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Takimiya, Kirill Bulgarevich, M. Abbas, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Kawabata, A. Ablat,	4. 巻 33
2. 論文標題 "Manipulation" of crystal structure by methylthiolation enabling ultrahigh mobility in a pyrene-based molecular semiconductor,	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Adv. Mater	6. 最初と最後の頁 2102914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202102914	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Takimiya Kazuo, Usui Sayaka, Sato Aoi, Kanazawa Kiseki, Kawabata Kohsuke	4. 巻 10
2. 論文標題 Packing structures of (trialkylsilyl)ethynyl-substituted dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes (DNTTs): effects of substituents on crystal structures and transport properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2775 ~ 2782
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC04312A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sumitomo Kenta, Sudo Yuta, Kanazawa Kiseki, Kawabata Kohsuke, Takimiya Kazuo	4. 巻 9
2. 論文標題 Enantiopure 2-(2-ethylhexyl)dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes: synthesis, single-crystal structure and a surprising lack of influence of stereoisomerism on thin-film structure and electronic properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Horizons	6. 最初と最後の頁 444 ~ 451
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1MH01119G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takimiya, K. Bulgarevich, S. Horiuchi, A. Sato, K. Kawabata,	4. 巻 4
2. 論文標題 Band-like versus temperature-independent carrier transport in isomeric diphenyldinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes (DPH-DNTTs)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Mater. Lett.	6. 最初と最後の頁 675 ~ 681
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.2c00084	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Matsuo, K. Kawabata, K. Takimiya	4. 巻 2
2. 論文標題 Highly electron-donating bipyranilidene derivatives: potential n-type dopants for organic thermoelectrics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Adv. Energy Sustainability Res.	6. 最初と最後の頁 2100084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aesr.202100084	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Chengyuan Wang, Mamatimin Abbas, Guillaume Wantz, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya	4. 巻 8
2. 論文標題 "Heavy-atom effects" in the parent [1]benzochalcogenopheno[3,2-b][1]benzochalcogenophene system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 15119-15127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0tc01408g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yang Wang, Kazuo Takimiya	4. 巻 32
2. 論文標題 Naphthodithiophenediimide-Bithiopheneimide Copolymers for High Performance n Type Organic Thermoelectrics: Significant Impact of Backbone Orientation on Conductivity and Thermoelectric Performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2002060(1-9)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202002060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takato Asoh, Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya	4. 巻 13
2. 論文標題 Carbonyl-terminated quinoidal oligothiophenes for p-type organic semiconductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 3020(1-15)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13133020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kawabata Kohsuke, Usui Sayaka, Takimiya Kazuo	4. 巻 85
2. 論文標題 Synthesis of Soluble Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT) Derivatives: One-Step Functionalization of 2-Bromo-DNNT	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 195-206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Chengyuan, 橋爪 大輔, 中野 正浩, 大垣 拓也, 竹中 宏幸, 川畑 公輔, 瀧宮 和男	4. 巻 11
2. 論文標題 "Disrupt and induce" intermolecular interactions to rationally design organic semiconductor crystals: from herringbone to rubrene-like pitched π -stacking	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1573-1580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc05902d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takimiya Kazuo, Ogaki Takuya, Wang Chengyuan, Kawabata Kohsuke	4. 巻 15
2. 論文標題 Crystal Structures of Dimethoxyanthracens: A Clue to a Rational Design of Packing Structures of Conjugated Molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 915 ~ 919
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901756	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsuo Takaya, Kawabata Kohsuke, Takimiya Kazuo	4. 巻 95
2. 論文標題 Effects of Conformation on Doping Efficiency in -Extended Bipyranlydene Molecules: Relationship between Molecular Structure and Electron-Doping Ability for Developing n-Type Organic Thermoelectrics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1047 ~ 1053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Bulgarevich Kirill, Horiuchi Shingo, Ogaki Takuya, Takimiya Kazuo	4. 巻 34
2. 論文標題 1,3,6,8-Tetrakis(methylchalcogeno)pyrenes: Effects of Chalcogen Atoms on the Crystal Structure and Transport Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 6606 ~ 6616
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c01544	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takimiya Kazuo, Bulgarevich Kirill, Sahara Kamon, Kanazawa Kiseki, Takenaka Hiroyuki, Kawabata Kohsuke	4. 巻 40
2. 論文標題 What Defines a Crystal Structure? Effects of Chalcogen Atoms in 3, 7 Bis(methylchalcogeno)benzo[1,2 b:4,5 b]dichalcogenophene Based Organic Semiconductors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chinese Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 2546 ~ 2558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cjoc.202200302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanazawa Kiseki, Bulgarevich Kirill, Kawabata Kohsuke, Takimiya Kazuo	4. 巻 35
2. 論文標題 Uncovered Effects of thieno[2,3-b]thiophene Substructure in a Tetrathienoacene Backbone: Reorganization Energy and Intermolecular Interaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 280 ~ 288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c03160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 10件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 瀧宮和男
2. 発表標題 有機半導体の「制御」と熱電・太陽電池応用 ～有機半導体の設計と合成～
3. 学会等名 日本学術振興会 R025 先進薄膜表面機能創成委員会 第5回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金澤輝石、川畑公輔、Kirill Bulgarevich、瀧宮和男
2. 発表標題 チエノ[2,3-b]チオフェン構造をもつテトラチエノアセン誘導体の結晶構造と物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧宮和男
2. 発表標題 結晶構造制御によるピレン系有機半導体の高移動度化
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧宮和男
2. 発表標題 "Manipulation" of crystal structures of pyrene-based organic semiconductors enabling ultrahigh mobility
3. 学会等名 The international Conference on Flexible and Printed Electronics（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧宮和男
2. 発表標題 分子性半導体の結晶構造制御 ~高密度共役を目指して~
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧宮和男
2. 発表標題 Manipulation of crystal structures of pyrene-based organic semiconductors enabling ultrahigh mobility
3. 学会等名 IDW '21 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川畑公輔、瀧宮和男
2. 発表標題 アセンジカルコゲノフェンジオン骨格を有するドナーアクセプター型有機半導体の構造と物性
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kirill Bulgarevich, 瀧宮和男、大垣拓也、堀内信吾
2. 発表標題 カルコゲン原子の違いによるメチルカルコゲノ化ピレンの結晶構造と電荷輸送特性への影響
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀧宮 和男、川畑 公輔、大垣 拓也
2. 発表標題 分子性半導体の結晶構造制御の試み
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧宮 和男
2. 発表標題 分子性半導体の結晶構造制御への挑戦
3. 学会等名 東北大学材料科学ウェビナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤 輝石、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 Synthesis and Crystal Structures of α -Methylchalcogeno-substituted Oligothiophenoacenes
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 太一、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 Thin-Film Properties of BTBT Derivatives with Oligo(ethylene oxide) Chains
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤 輝石、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 Synthesis and Properties of -Methylchalcogeno-substituted Oligothienoacenes
3. 学会等名 第31回万有仙台シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 太一、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 Thin-Film Properties of BTBT Derivatives with Oligo(ethylene oxide) Chains
3. 学会等名 第31回万有仙台シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾 崇也、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 ピラニリデン置換複素芳香族化合物を用いた新規 n 型有機ドーパント開発と熱電材料への応用
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤 輝石、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 位にメチルカルコゲノ基を有するテトラチエノアセン誘導体の結晶構造と分子間相互作用
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井 太一、川畑 公輔、瀧宮 和男
2. 発表標題 オリゴエチレンオキシド鎖を有する2,7-ジフェニル[1]ベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン誘導体の薄膜構造と電荷輸送特性
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧宮 和男
2. 発表標題 Control of Packing Structure of Thienoacene-Based Organic Semiconductors: toward "Artificial Rubrene"
3. 学会等名 ICMAT2019: The 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀧宮 和男
2. 発表標題 Control of Packing Structure of Thienoacene-Based Organic Semiconductors
3. 学会等名 ISNA-18 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀧宮 和男
2. 発表標題 有機半導体の結晶構造制御: 小官能基による分子間相互作用への影響
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会 -有機化学コロキウム- Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾 崇也
2. 発表標題 高いHOMO準位を有するピラニリデン置換複素芳香族 化合物の合成と電荷移動錯体形成
3. 学会等名 9th CSJ Chemistry Festa 日本化学会秋季事業 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 臼井 沙耶香
2. 発表標題 2-プロモDNNTを経由した2位置換DNNT誘導体の合成
3. 学会等名 9th CSJ Chemistry Festa 日本化学会秋季事業 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀧宮 和男
2. 発表標題 Toward “Designed Organic Semiconductors” : Manipulation of Packing Structures by Molecular Design
3. 学会等名 13JS : 13rd Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wang Yang
2. 発表標題 Naphthodithiophenediimide (NDTI)-Based All-Acceptor Polymers for n-Type Organic Thermoelectrics
3. 学会等名 13JS : 13rd Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀧宮 和男
2. 発表標題 低分子有機半導体：高移動度化と将来展望
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 住友 健太
2. 発表標題 Synthesis and characterization of enantio-pure 2-(2-ethylhexyl)dinaphthothiophene
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（2020）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾 崇也
2. 発表標題 極めて高い電子供与能を有するピラニリデン置換複素芳香族化合物の合成と応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（2020）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 臼井 沙耶香
2. 発表標題 2-ブロモジナフトチエノチオフェン(DNTT)を経由した可溶性DNTT誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（2020）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	B u l g a r e v i c h K i r i l l (Bulgarevich Kirill) (60880268)	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員 (82401)	
研究 分担者	大垣 拓也 (Ogaki Takuya) (80804228)	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員 (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------