

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19750155  
 研究課題名（和文）有機安定ニトロキシドラジカルの電荷輸送特性と磁気抵抗効果の発現  
 研究課題名（英文）Organic stable nitroxide radicals and their charge transporting property and magnetoresistance  
 研究代表者  
 夫 勇進（PU YONG-JIN）  
 山形大学・大学院理工学研究科・助教  
 研究者番号：00350489

研究成果の概要：本研究では、有機安定ニトロキシドラジカルの電荷輸送能とその磁気抵抗効果の発現を目的としている。ラジカルスピン自身の安定化、電荷移動度の向上、膜の安定性を分子骨格に反映させながら、一連のラジカル誘導体を合成した。新しく合成した熱的に安定なニトロニルニトロキシドラジカル分子をホール輸送層として真空蒸着により成膜し、そのホール輸送性を明らかにした。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料 デバイス

キーワード：ラジカル、ニトロキシド、ホール輸送、有機デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

近年、電子の「電荷」としての側面を利用した従来のエレクトロニクスと電子が持つ「スピン」としての性質から成る磁気特性との効果的な融合を目指した、「スピネレクトロニクス」と呼ばれる研究が非常に盛んである。金属人工格子における巨大磁気抵抗効果

(GMR)、室温でのトンネル磁気抵抗効果 (TMR) の発見は、磁性と半導体技術が融合した特筆すべき例であり、GMR 効果を利用した高密度磁気記録ディスク用の再生ヘッドはすでに実用化されている。また TMR 効果を利用した MRAM (magnetoresistive random access memory) は、次世代不揮発性メモリとして活発な研究開発が行われてい

る。しかし有機エレクトロニクス研究において、実用化が始まりつつある有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子や有機太陽電池、次世代技術として研究が盛んである有機電界効果型トランジスタ (FET) は、いずれも有機材料の光-電気または電气的な特性 (半導体的な側面) を活かしたデバイスであり、磁气的な特性・効果を持つ有機半導体デバイスの研究例は極めて少ない。

## 2. 研究の目的

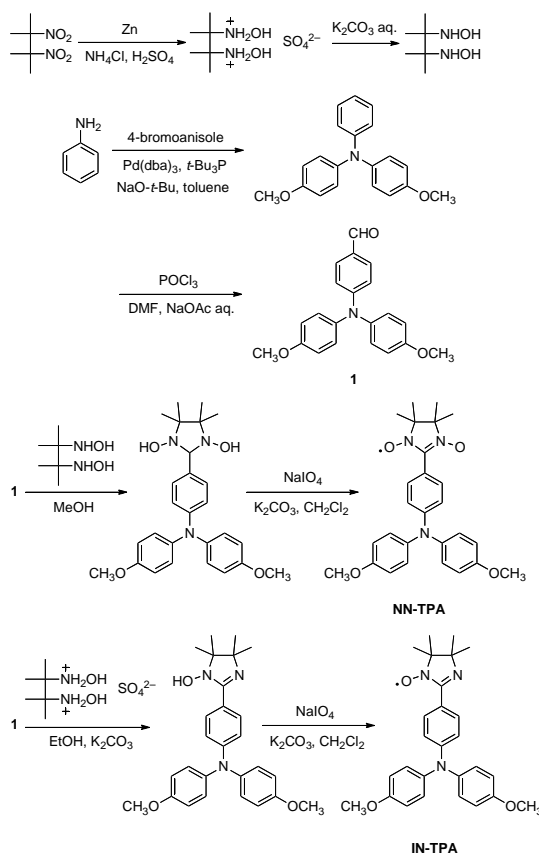
本研究では、不対電子スピンを有する有機安定ニトロキシドラジカルの電荷輸送能とその磁気抵抗効果の発現を目的としている。通常、TEMPO のようなニトロキシドラジカルは非常に安定ではあるが、電荷のトラップサイトとして働くためその電荷移動度は極めて低い。しかしラジカルスピンの密度が分子上に広く共役した (つまり多くの共鳴構造を取り得る) 分子では、ラジカル不対電子自身が酸化還元を繰り返し電荷をホッピング輸送する。特に、アリーールアミンと共役したニトロキシドラジカルではラジカルスピンはアミン窒素核上へも共鳴するため、隣接分子との波動関数の重なり合いが大きくなり、高い電荷の移動度が期待される。

このように、有機ラジカル分子は通常の閉殻分子とは異なる電子状態をもち、これらの電子デバイスへの応用は非常に興味深い。しかし、有機ラジカルは一般的に熱的に不安定な物質であり、真空蒸着法による成膜は非常に困難である。現在まで有機ラジカル分子を有機電子デバイス材料として真空蒸着した例はほとんど報告されていない。TEMPO に代表されるニトロキシドラジカルは熱的に安定であり、室温・大気下で扱える。そこで本研究では、ニトロキシドラジカルを置換したアリーールアミン誘導体を合成、真空蒸着により成膜し、ホール輸送層として有機発光 (EL) 素子へ応用した。

## 3. 研究の方法

### 4. 研究成果

研究の方法、結果、考察を以下に示す。



パラジウム触媒を用いた C-N クロスカップリング反応により 4,4'-ジメトキシトリフェニルアミンを合成した後、Vilsmeier 反応により 4,4'-ジメトキシ-4''-ホルミルトリフェニルアミン **1** を合成した。**1** と 2,3-ビス(ヒドロキシアミノ)-2,3-ジメチルブタンとの脱水縮合反応によりニトロニルニトロキシドラジカル前駆体を得た。過ヨウ素酸ナトリウムにより酸化し、ニトロニルニトロキシドラジカル誘導体 NN-TPA を得た。一方で、**1** と 2,3-ビス(ヒドロキシアミノ)-2,3-ジメチルブタン sulfonate との脱水縮合反応によりイミノキシドラジカル前駆体を得た。同様に過ヨウ素酸ナトリウムにより酸化し、イミノキシドラジカル誘導体 IN-TPA を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶にて精製し、MASS、元素分析により同定した。

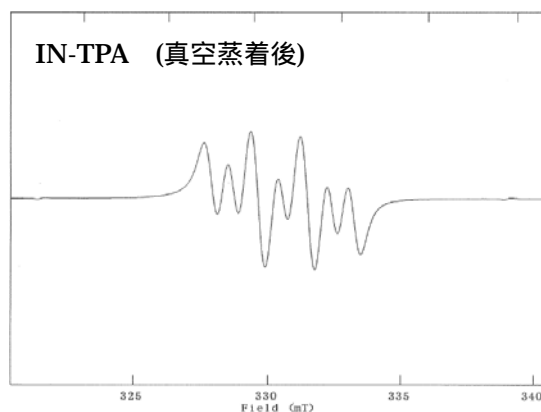
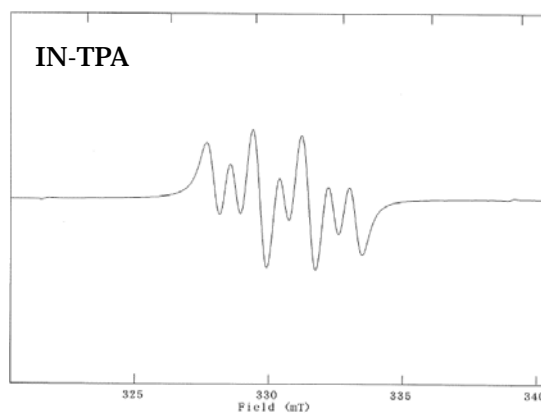
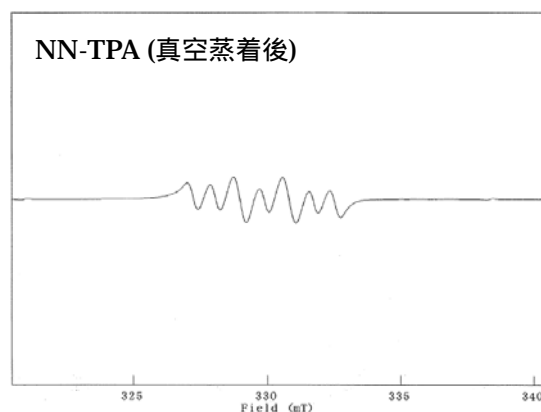
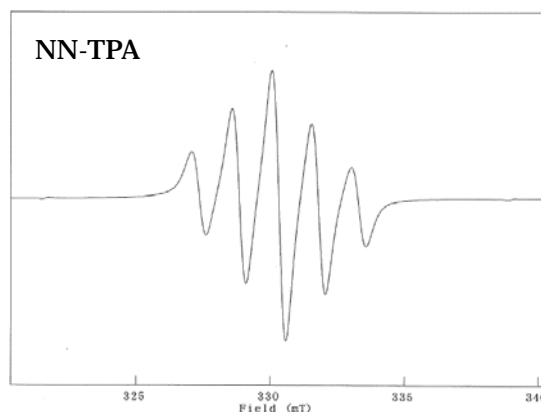
ESR により、IN-TPA は二つの非等価窒素核の影響を受け、1:1:2:1:2:1:1 の強度比で 7

本に分裂したピークを示す一方で、NN-TPA は等価な二つの窒素核の影響を受け、1:2:3:2:1 の強度比で 5 本に分裂したピークを示した。

熱重量分析から IN-TPA の分解温度(5%重量減少時)は、256 °C であった。NN-TPA では酸素原子一つの離脱に相当する重量減少が 190 °C において見られた。真空蒸着によりラジカルを成膜後、得られた膜をジクロロメタンに溶解させラジカルを回収し ESR により純度を定量した。真空蒸着条件は、IN-TPA において  $5.8 \times 10^{-6}$  torr、145 °C、16 時間、NN-TPA において  $5.8 \times 10^{-6}$  torr、170 °C、16 時間とした。NN-TPA は、真空蒸着後にピーク強度が 10% まで減少しピーク数が 5 本から 7 本に増え、NN-TPA と同じ分裂パターンを示した。これは NN-TPA が真空蒸着時の熱的影響により酸素原子が一つ離脱し、IN-TPA に変化したことを示唆している。一方で IN-TPA は、真空蒸着後もピーク強度、ピークパターンともに変化せず、ラジカル純度は 100% であった。また UV-vis スペクトルも真空蒸着前後で良い一致を示した。以上により、IN-TPA の高い耐熱性と真空蒸着プロセスが適用可能であることを明らかにした。

大気下光電子収量分光測定により、IN-TPA のイオン化ポテンシャルは、5.46eV であった。サイクリックボルタンメトリー測定では、0.30 V にアリアルアミン部位に、0.86 V にラジカル部位に由来する酸化還元波を示した。アリアルアミン部位の酸化還元電位がラジカル部位よりも低電位であることは、SOMO(singly occupied molecular orbital)準位が HOMO(highest occupied molecular orbital)準位よりも深い事表している。量子化学計算(UB3LYP 6311+G(3df, 2p)//631G(d))からも電気化学測定の結果を支持する値が得られた。

IN-TPA をホール輸送層として用いた有機 EL 素子を作成した。素子構造は ITO/IN-TPA(40nm)/Alq<sub>3</sub>(60nm)/LiF(0.5nm)/Al とした。リファレンスとして汎用なホール輸送材料である NPD を用いた素子



ITO/NPD(40nm)/Alq3(60nm)/LiF(0.5nm)/Al を作成し、比較した。Alq<sub>3</sub>由来の緑色の EL 発光が得られ、IN-TPA のホール輸送性が示された。ラジカルを用いた素子はリファレンス素子と比べ発光効率が低下した。ラジカル分子が Alq<sub>3</sub> に対して消光サイトとして働いている可能性があり、更なる高効率化のためには IN-TPA と Alq<sub>3</sub> 層の間に励起子ブロック層の挿入が必要であると考えられる。

以上より、本研究は、真空蒸着可能な耐熱性の高い有機安定ラジカルを合成、有機 EL 素子へと応用しラジカル分子のホール輸送性材料としての有用性を明らかにし、有機ラジカル分子の有機電子デバイスへの応用の可能性を切り開いた。

また、有機ラジカル分子の真空蒸着前後のラジカルの失活率や電子状態の変化を ESR により追跡し、その熱安定性を定量的に評価した例は今までになく、本研究の大きな成果である。

真空蒸着のようなドライプロセスは、スパインコートなどのウェットプロセスとは異なり、有機膜の多積層が可能である。したがって、本研究成果は、今後ラジカルスピンの磁氣的性質を活かしたデバイスの作成・検証においてデバイス作成条件の制約を取り払う、重要な研究成果であると考えられる。

有機ラジカルという「不安定な」材料を電子デバイスへと応用する上で、安定性に正面から切り込んでおり、有意義な足がかりになると期待される。

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計1件)

山下裕介、夫勇進、中山健一、城戸淳二、真空蒸着可能な安定ニトロキシドラジカル分子の合成と電子・磁気特性、有機 EL 素子への応用、高分子年次大会、2009 年 5 月 29 日、神戸

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称：有機ラジカル化合物、それを用いた有機デバイス

発明者：城戸淳二、夫勇進、大前吉則

権利者：ケミプロ化成株式会社

種類：特願

番号：2009-031925

出願年月日：2009 年 2 月 13 日

国内外の別：国内

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

夫勇進 (PU YONG-JIN)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00350489

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：