

令和 5 年 5 月 12 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02715

研究課題名(和文) トポロジカル励起スピン制御による ラジカル材料のエレクトロニクス素子への展開

研究課題名(英文) Development of  $\pi$ -Radical Materials for Electronic Devices Utilizing Topological Excited Spin-State Control

研究代表者

手木 芳男 (TEKI, Yoshio)

大阪公立大学・大学院工学研究科・客員教授

研究者番号：00180068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)： トポロジを利用した励起状態ダイナミクスを制御した、ラジカル材料を合成し、それらが光耐久性に及ぼす効果を評価した結果、光耐久性及び正孔輸送能の高い有機半導体材料として知られているTIPS-ペンタセンと比較して100倍以上の著しい光耐久性を有するペンタセン-ラジカル連結系の開発に成功した。

それらの有機エレクトロニクス材料としての有用性を評価する目的で、電界効果トランジスタ素子を試作して性能評価を実施した。同様の条件下で作製したTIPS-ペンタセン薄膜と比較して移動度が約1桁程度小さかったが、電流の増幅比は同程度である事が確認され、有機半導体材料として有効に機能する事を実証できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペンタセン骨格を有するラジカル連結系の分子内のトポロジを利用した励起状態ダイナミクスを制御する事により、有機半導体の代表的な物質であるTIPS-ペンタセンを遥かに凌駕する光耐久性及び学術的意義が高いと判断される。また、それらの光耐久性を向上したラジカル材料が、有機電界効果トランジスタ性能を示し、比較的高い正孔輸送能と電界効果トランジスタとしての増幅特性を実証できた点は、ラジカル材料の有機半導体材料としての有望性を明瞭に示す結果であり、その社会的意義は高いと思われる。

研究成果の概要(英文)： In this project,  $\pi$ -radical materials, which excited-state dynamics were controlled using  $\pi$ -conjugation network ( $\pi$ -topology), were synthesized and their photochemical stability was evaluated. As a result, we succeeded in developing pentacene-radical linked systems with remarkable high photostability and hole transport property. Their photochemical stability was more than 100 times higher than that of TIPS-pentacene (6,13-bis(triisopropylilylethynyl)pentacene), which is known as a representative organic semiconductor material. In addition, we fabricated field-effect transistor devices using these  $\pi$ -radical materials and evaluated their performance to evaluate their usefulness as organic electronics materials. Although the mobility was about one order of magnitude lower than that of TIPS-pentacene thin films fabricated under similar conditions, the amplification ratio of the current was confirmed to be comparable, demonstrating that they are promising organic semiconductor materials.

研究分野：スピン科学、物理化学

キーワード：ラジカル、ペンタセン誘導体、トポロジ、光耐久性、電界効果トランジスタ性能、励起状態ダイナミクス、有機半導体

## 1. 研究開始当初の背景

安定な $\pi$ ラジカルの電子的基底状態は学際的分野である分子磁性を中心に盛んに研究され、以下に述べるように基底状態でのスピン状態を制御する指針はすでに確立されていた。無機イオンでは幾何学的な対称性に基づく軌道縮退がおこり、それによりスピン状態が決まるのに対し、有機分子ではそのような高対称性の実現は困難である。その代わりに分子内の $\pi$ 共役系の繋がり方(以下では $\pi$ トポロジーと呼ぶ)に基づいて軌道縮退を起こさせる方法が考案され、高スピン有機分子が実証されてきた。 $\pi$ ラジカルを、別の $\pi$ 電子スピン系に接続する場合、連結する炭素原子を一つ分ずらすだけでスピン間相互作用の符号が逆転する。これは分子スピン系の特筆すべき性質の一つである。本研究課題の申請代表者は黎明期からこの学理の確立に直接的に寄与してきただけでなく、それを励起状態のスピン状態制御にも拡張し、次に記載する成功を収めてきた。代表者らは、分子内の $\pi$ トポロジーを利用した分子設計により、世界に先駆けて光励起高スピン状態をとる有機 $\pi$ ラジカル(励起高スピン $\pi$ ラジカル)を設計・合成し、その光励起による励起状態でのスピン整列を実証してきた [*J. Am. Chem. Soc.* 2000; 2001 他]。また、 $\pi$ ラジカルの光励起状態におけるスピン整列の $\pi$ トポロジー依存性も併せて解明してきた [*J. Am. Chem. Soc.* 2001; *Chem. Eur. J.* 2006 他]。この様に、本研究開始当初までに $\pi$ トポロジーを利用して光励起状態でのスピン状態の序列を制御(以下では、トポロジカル励起スピン制御と呼ぶ)できる事が、すでに申請代表者らにより実証されていた。これに加えて、代表者らは、本研究課題の基盤となる研究成果として、① $\pi$ ラジカルをペンタセン骨格に付加する事により著しい光耐久性の向上が達成できる事 [*Angew. Chem. Int. Ed.* 2013 (Hot Paper); *Chem. Commun.* 2016 (Inside Front Cover)]、② $\pi$ ラジカルをペンタセン等に $\pi$ 共役を介して付加する事により超高速の系間交差 [*Angew. Chem. Int. Ed.* 2014 (Inside Back Cover)]が起こることを、著名な国際学術雑誌に報告していた。また、本研究で用いたラジカル材料は、申請書作成以前の2018年度から合成に着手していた。

## 2. 研究の目的

本研究では、代表者らが蓄積してきた $\pi$ ラジカルの励起状態の知見に基づき、トポロジカル励起スピン制御により励起状態ダイナミクス制御した新規有機 $\pi$ ラジカル材料を設計・合成し、それらを用いた有機エレクトロニクスの基盤を創成する事を目的として研究を実施した。本研究の到達目標の一つは、 $\pi$ ラジカルの有機エレクトロニクス材料としての可能性と展望を明確に示す事である。近年、発光材料に関して励起状態でのスピン状態を意識した物質開発(励起三重項からの熱活性型の逆系間交差やラジカル特有の励起二重項からの発光の利用)等も行われているが、有機エレクトロニクス材料の開発において、 $\pi$ トポロジーによる励起状態のスピンダイナミクスの制御を利用する研究は、申請者の知る限り皆無で、本申請の学術的に独創的な点である。加えて、 $\pi$ ラジカル材料を利用した研究も数少ない。本研究課題は、トポロジカル励起スピン制御により、これまでの有機材料を遥かに凌駕する光耐久性を有するペンタセン誘導体を創生し(新規安定有機半導体材料の創造)、それを用いた電界効果トランジスタ(FET)性能等を実証する(有用性の実証)事により、 $\pi$ ラジカルを利用した次世代技術の基礎を創造する事を研究の最終的な到達目標とした。

## 3. 研究の方法

本課題では、以下の2課題を設定して段階的に研究を遂行した。

(I) トポロジカル励起スピン制御による高い光耐久性と機能性を有する $\pi$ ラジカルの創生

(II) 新規 $\pi$ ラジカル材料を用いた有機エレクトロニクス素子への展開

実験方法としては、初めに、これまでに申請代表者が蓄積してきた知見をもとに、ペンタセン骨格に、TIPS基(triisopropylsilylethynyl基)と安定 $\pi$ ラジカルを付加する事により、高い光耐久性と有機溶媒に対する高い溶解性を有する新規 $\pi$ ラジカル材料を設計して、それらの合成を行った。上記の $\pi$ ラジカル材料の開発において、光励起の後、基底状態へと失活する途中に介在する励起スピン状態の序列を、 $\pi$ トポロジーを利用して変えた系と、ラジカルの種類を変えた系の組合せを検討し、それらが励起状態ダイナミクスや光耐久性に及ぼす効果を評価した。光耐久性の評価は、光照射時間に伴うペンタセン骨格由来の吸収スペクトルの変化を追跡する事により実施した。加えて、超高速過渡吸収分光による励起状態ダイナミクスの解明も実施したが、こちらは主として2021年度まで同時並行で進行していた挑戦的研究(萌芽)(課題番号18K19062)の主たる課題であるので、この報告書では簡単にしか触れない。これらの研究方法により課題(I)の達成を目指した。次に、有機エレクトロニクス材料としての有用性を評価する目的で、それらの $\pi$ ラジカル材料を電荷輸送材料(有機半導体材料)として用いたFET素子を試作し、その性能評価を実施した。性能を評価するにあたっての参照材料としては、光耐久性が高くホール(正孔)輸送能の高い、代表的な有機半導体材料として米国化学メーカー(シグマ-アルドリッチ社)から市販されているTIPS-ペンタセン(6,13-bis(triisopropylilylethynyl)-pentacene、以下TIPS-Pnと略す)を用いて同様の手法で、FET素子を試作して、同一条件での比較検討を実施した。さらに、素子中のキャリアダイナミクスを解明する目的で、FET素子を動作させた条件下での電

氣的検出 ESR (以下では EDMR と略す)測定が可能な測定システムを構築し、本研究で合成した目的の  $\pi$ ラジカル種と TIPS-Pn のゲート電圧印加条件下でのキャリアダイナミクスの評価も実施した。また、素子の局所構造が FET 性能等に及ぼす影響を評価する目的で、局所光励起可能な EDMR 測定装置の試作と評価も試みた。これらの研究方法により課題 (II) の達成を目指した。

#### 4. 研究成果

(1) トポロジカル励起スピン制御による高い光耐久性と機能性を有する  $\pi$ ラジカルの創生

電子的安定化と溶解度の向上を担う TIPS 基と増強径間交差を引き起こすラジカル置換基を合わせもつ TIPS-ペンタセナーオキソフェルダジラジカル系 (**1p** と **1m**)、それらのラジカル種を変えた系 (**2p**)、ペンタセン骨格を挟んでラジカル種を 2 個つけた系 (**3m**他) の 3 種類の系の合成を試みた

(図 1 参照)。TIPS-ペンタセナーオキソフェルダジラジカル系に関しては、 $\pi$ トポロジーの異なるパラ置換体

(**1p**) とメタ置換体 (**1m**) の 2 種類を合成した。**1p** に関しては、本研究の申請書作成の 2019 年度にほぼ合成経路を確立して特許出願 [1] を行い、本研究課題の成果に基づいて修正後、2022 年 2 月に特許として取得しているが、その後改良を加えてスケールアップした合成と、ラジカル純度の向上を図った。電子スピン共鳴 (ESR) や吸収スペクトルによりラジカル種の同定と純度確認を行った後、単離に成功した。**2p** の合成は、途中経路で難題が生じて成功しなかった。ビラジカル系 (**3m**他) に関しては、前駆体の合成は完了し、酸化剤による目的のビラジカルの生成までは ESR により確認できたが単離には至らなかった。ラジカル純度を向上した **1p** と、今回全く新規に合成に成功した **1m** を用いた光耐久性の測定を実施して学会等で報告した [2]。これらの分子に関しては、フェムト秒レーザーを用いた超高速励起状態ダイナミクスの測定 (こちらは、挑戦的研究 (萌芽) (課題番号 18K19062) で主として実施) や、後で課題 (II) の成果として詳しく記載する FET 性能等と併せて、国際会議等で報告した [3-6]。さらに、課題 (I) の主たる成果である、**1p** と **1m** の合成、光耐久性と超高速励起状態ダイナミクスの測定結果は、学術論文として発表した [7]。図 1 に示したビラジカル系 (**3m**他) に関しても学会で発表したが [8]、単離には至らなかったため学術論文としては現段階では出版できていない。

図 2 に、最も純度良く単離できた **1p** および **1m** の光耐久性測定の結果を、これまで我々が報告してきたペンタセナー安定ラジカル系の結果を合わせて示した。また、この図には、光に対して安定なペンタセン誘導体としてシグマ・アルドリッチ社から市販され、広く世界中で研究されている TIPS-Pn の測定結果も合わせて示した。図 2 は、500W ゼノンランプの白色光を、バンドパスフィルター (**1p**, **1m** および TIPS-Pn) に対しては  $\lambda_{\text{ex}} = 650 \pm 25 \text{ nm}$ ; それ以外は  $\lambda_{\text{ex}} = 600 \pm 25 \text{ nm}$ ) を通して光強度 70 mW に調整した光を測定対象分子のジクロロメタン溶液に照射し、吸収スペクトル測定を行ってそれらのペンタセン骨格由来の吸収の 0-0 バンドのピーク強度の減衰を調べた結果である。**1p** および **1m** は、TIPS-Pn と比較してそれぞれ 139 倍と 187 倍もの著しい光耐久性の向上が確認された。また、以前に我々が報告してきた一連のペンタセナー安定ラジカル連結系と比較しても遥かに高い光耐久性を示しただけでなく、ラジカル置換基に加えて、TIPS 基を導入しているため、これまでのペンタセナー安定ラジカル連結系比べて溶解度にも著しい向上が見られた。また、電気化学測定の結果、基底状態の HOMO 及び LUMO のレドックス電位は、ラジカルにする前の前駆体とほぼ変化なく、有機半導体の性質において重要な電子状態は、ペンタセンの特性を保っていることも明らかになった。これにより、申請書に記載してあった研究目的の一つである「(1) トポロジカル励起スピン制御による高い光耐久性と機能性を有する  $\pi$ ラジカルの創生」に成功した。また、詳細は省くが、フェムト秒レーザーを用いた超高速過渡吸収分光測定により **1p**(**1m**) のペンタセン部位の励起三重項状態及び励起三重項状態の寿命は、それぞ

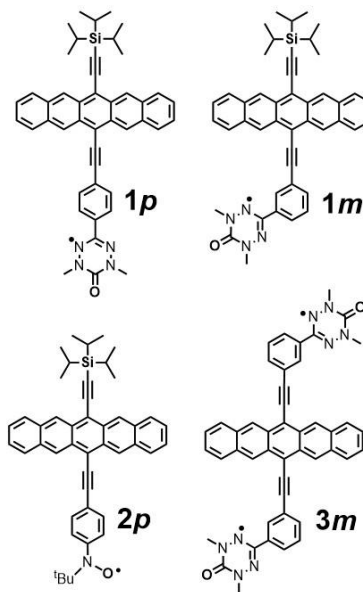


図 1 今回研究対象とした TIPS-基と  $\pi$ ラジカル置換基を有するペンタセナー安定ラジカル連結系

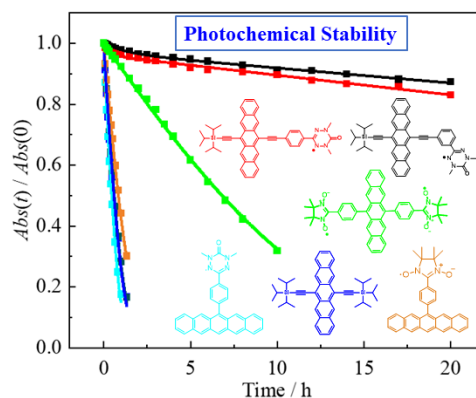


図 2 光耐久性の測定結果 それぞれの分子と光耐久性を示す減衰曲線は色で対応付けてある

の特性を保っていることも明らかになった。これにより、申請書に記載してあった研究目的の一つである「(1) トポロジカル励起スピン制御による高い光耐久性と機能性を有する  $\pi$ ラジカルの創生」に成功した。また、詳細は省くが、フェムト秒レーザーを用いた超高速過渡吸収分光測定により **1p**(**1m**) のペンタセン部位の励起三重項状態及び励起三重項状態の寿命は、それぞ

れ 135 (537) fs 及び 74 (49) ps と求まった。重原子を含まない純有機系で系間交差がサブピコ秒領域に入ったのは、我々が知る限り **1p** (**1m**) が最初だと思われる。この高速化は、ラジカル置換基の付加による増強系間交差（系全体ではスピン許容の二重項状態間の遷移になる）によるものであると考えられる。これらの主な研究成果は、学術論文として投稿し、受理されて著名な物理化学・化学物理の国際専門学術雑誌である *Phys. Chem. Chem. Phys.* 誌の Back Cover に選出された [7]。

(2) 新規  $\pi$  ラジカル材料を用いた有機エレクトロニクス素子への展開

**1p** と **1m** に対して電界効果トランジスタ (FET) 性能の評価を実施した。後程記載する FET 素子動作条件下での電氣的検出 ESR 測定を同時に行うには、素子基盤の誘電損失の克服が必要であった。特注の高抵抗のシリコン基板を用いて、その問題を克服した。独自設計の楕型電極を設計し、疎水表面処理した後、ドロップキャスト法で電極上に薄膜を作成することにより FET 素子を作成し、ペンタセンラジカル誘導体材料 (**1p** と **1m**) のホール移動度の測定に成功した。図 3 に、**1p** および **1m** の FET 性能測定の結果の一部を示した。図 3 の左図はソースドレイン間を流れる電流 ( $I_{DS}$ ) のゲート電圧 ( $V_{GS}$ ) 依存性を、右図は飽和電流値 ( $I_{DS, sat}$ ) の  $V_{GS}$  依存性である。**1p**、**1m** ともに  $|V_{GS}|$  の増加と共に、 $I_{DS}$  の増大が観測され、明瞭な FET 性能が実証できた。これらのデータから求まった **1p**、**1m** の移動度等のデータを TIPS-Pn の結果と比較して表 1 に示した。

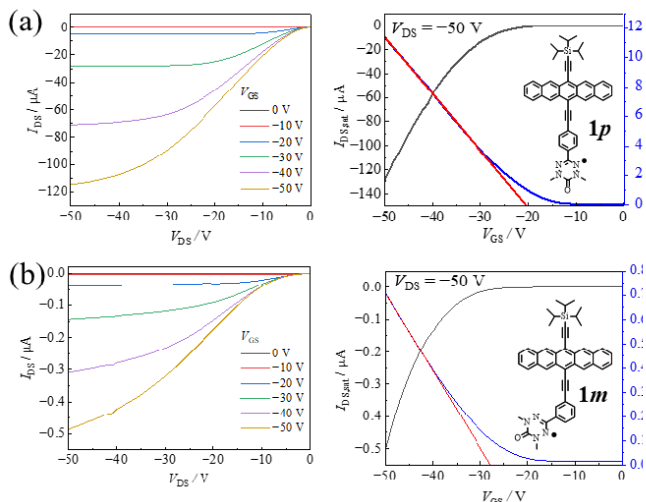


図 3 FET 性能の測定結果 (a) **1p**、(b) **1m**

表 1 **1p** と **1m** の FET 性能とそれらの TIPS-Pn との比較

|               | TIPS-Pn  | <b>1p</b>  | <b>1m</b>  |
|---------------|--|--|--|
| 移動度 $\mu$     | $1.28 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | $5.22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | $3.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| 閾値電圧 $V_{TH}$ | -4.12 V  | -20.6 V  | -27.8 V  |
| ON/OFF比       | $10^4$   | $10^4$   | $10^3$   |

**1p** (**1m**) は同様の条件下で作製した TIPS-Pn 薄膜と比較して移動度が約 1 桁 (3 桁) 程度小さかったが、電流の増幅比は  $10^4$  ( $10^3$ ) で同程度であった。これらのデータは、薄膜作製条件の検討により改善される事が期待される。以上の成果によりこれまでの有機材料を遥かに凌駕する光耐久性を有するペンタセン誘導体を創成し、それらを用いた電界効果トランジスタ (FET) 性能等を実証する (有用性の実証) 事に成功した。よって、課題 (II) の「新規  $\pi$  ラジカル材料を用いた有機エレクトロニクス素子への展開」にも成功し、 $\pi$  ラジカルを利用した次世代技術の端緒を開くことにも貢献できた。上記の一連の成果は、学会等で発表し [9, 10]、現在、論文として成果発表する事を念頭に更なる検討を行っている。

さらに、薄膜中のキャリアダイナミクスの情報を得る目的で、FET 素子動作条件下で EDMR 測定を可能にした装置の開発を並行して進め、TIPS-Pn 薄膜を用いた測定を実施した。この前段階の研究として TIPS-Pn 薄膜自体の光電流 EDMR による薄膜中のキャリアダイナミクスの研究を合わせて実施した。こちらは、まとまった成果が得られたので学会発表 [11-16] に加えて論文として成果発表した [17]。図 4 に TIPS-Pn 薄膜を用いた FET 素子を使用して、 $\lambda = 650 \pm 25 \text{ nm}$  (37 mW) の連続光照射条件下で測定した EDMR 信号強度の  $V_{GS}$  を調べた結果を示した。EDMR 信号強度は  $V_{GS} \approx V_{TH}$  ( $V_{TH}$ : キャリアの注入が始まるゲート電圧) のときが最大で、 $|V_{GS}|$  が大きくなるにつれて減少した。この挙動は、 $|V_{GS}| < |V_{TH}|$  では、 $V_{GS}$  の印加による電位障壁の低下により実効的な自由キャリアに分離す

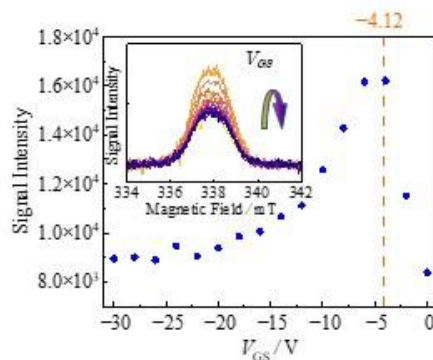


図 4 TIPS-Pn 薄膜の EDMR 信号強度の  $V_{GS}$  依存性 (挿入図: EDMR スペクトル)

る速度が増大し EDMR 信号強度が増加する。一方、 $|V_{GS}| > |V_{TH}|$  となり正孔が注入されはじめると、光生成した電子-正孔対の電子と注入された正孔が再結合し、再結合速度が加速することが考えられる。その結果 EDMR 信号強度が変化(減少)したと考えられる。**1p** を用いた素子でも同様に EDMR 信号を取得できたが、ノイズが大きいため、詳しい議論するに至らなかった。上記の一連の成果は、学会等で発表し[10, 18, 19]、現在、論文として成果発表する事を念頭に更なる検討を行っている。

これらの成果に加えて、素子の局所構造が FET 性能等に及ぼす影響を評価する目的で、局所光励起可能な EDMR 測定装置の試作と TIPS-Pn 薄膜を用いた評価も試みた。さらに、有機半導体材料を用いた新たな展開を模索する目的で、ペンタセン-ラジカル連結系のスピン輸送へ展開する前段階として、ペンタセン/PTCDA 二層膜やナフチルジアミン薄膜におけるスピン輸送の研究等[20, 21]の関連テーマも研究したが、本申請課題の主たるテーマでは無いので省略する。

#### <引用文献>

- ① 手木芳男、清水章皓、加島源大、加藤賢、*Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **2019**、特開 2019-201200、公開日 2019 年 11 月 21 日、特許登録日 2022 年 2 月 2 日 (特許第 7220463 号)。
- ② 南錦、前口慶治郎、加藤賢、吉田考平、清水章皓、加島源太、手木芳男、第 59 回電子スピンスイエンス学会年会、2020 年 11 月。
- ③ Yoshio Teki, Keijiro Maeguchi, Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto, The 17th International Conference on Molecule-based Magnets 2021 年 6 月 [国際学会]。
- ④ 南錦、前口慶治郎、加藤賢、吉田考平、清水章皓、加島源太、手木芳男、日本化学会第 101 春季年会、2021 年 3 月。
- ⑤ 南錦、吉田考平、小林陽奈、藤原正澄、浦上千藍紗、橋本秀樹、松下未知雄、手木芳男、第 16 回分子科学討論会、2022 年 9 月
- ⑥ 南錦、吉田考平、小林陽奈、藤原正澄、浦上千藍紗、橋本秀樹、松下未知雄、手木芳男、第 61 回電子スピンスイエンス学会年会 (SEST2022)、2022 年 12 月。
- ⑦ Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Keijiro Maeguchi, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto, Yoshio Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 13514–13518 (2022). [Back Cover] [DOI: 10.1039/d2cp00683a]
- ⑧ 島田幹太、吉田考平、手木芳男、第 15 回分子科学討論会、2021 年 9 月。
- ⑨ 小林陽菜、南錦、吉田考平、加藤賢、松下未知雄、手木芳男、第 15 回分子科学討論会、2021 年 9 月。
- ⑩ Yoshio Teki, Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Hina Kobayashi, Keijiro Maeguchi, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto, Spin Chemistry Meeting 2022 (国際学会)、2022 年 8 月。
- ⑪ 加藤賢、手木芳男、分子科学会 オンライン討論会 2020、2020 年 9 月。
- ⑫ 加藤賢、手木芳男、第 59 回電子スピンスイエンス学会年会、2020 年 11 月。
- ⑬ Ken Kato, Yoshio Teki、日本化学会第 101 春季年会、2021 年 3 月。
- ⑭ Ken Kato and Yoshio Teki、IES Virtual EPR Meeting (国際学会)、2021 年 3 月。
- ⑮ Yoshio Teki, Ken Kato, Hina Kobayashi、ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST(国際学会)、2021 年 8 月。
- ⑯ Yoshio Teki、The 7th Kanto Area Spin Chemistry Meeting (招待講演) (国際学会)、2021 年 12 月。
- ⑰ Ken Kato and Yoshio Teki, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 6351–6369 (2021). [Back Cover] Open Access [DOI:10.1039/d0cp05125j]
- ⑱ 小林陽奈、南錦、加藤賢、吉田考平、松下未知雄、藤原正澄、手木芳男、第 61 回電子スピンスイエンス学会年会 (SEST2022)、2022 年 12 月。
- ⑲ 南錦、吉田考平、小林陽奈、藤原正澄、浦上千藍紗、橋本秀樹、松下未知雄、手木芳男、第 61 回電子スピンスイエンス学会年会 (SEST2022)、2022 年 12 月。
- ⑳ 脇主助、手木芳男、仕幸英治、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、2022 年 9 月。
- ㉑ Yuichiro Onishi, Yoshio Teki, Eiji Shikoh, *Solid State Communications*, **360**, 115035(5 pages) (2022). [10.1016/j.ssc.2022.115035]

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Ken Kato and Yoshio Teki  | 4. 巻<br>23              |
| 2. 論文標題<br>Photogenerated Carrier Dynamics of TIPS-Pentacene Film as Studied by Photocurrent and Electrically Detected Magnetic Resonance | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Physical Chemistry Chemical Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>6351-6369 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1039/D0CP05125J   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Keijiro Maeguchi, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto, Yoshio Teki | 4. 巻<br>24                  |
| 2. 論文標題<br>-Topology and Ultra-Fast Excited-State Dynamics of Remarkably Photo-stabilized Pentacene Derivative Utilizing Radical Substituents                         | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Physical Chemistry Chemical Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>13514 - 13518 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1039/d2cp00683a   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Yuichiro Onishi, Yoshio Teki, Eiji Shikoh   | 4. 巻<br>360                   |
| 2. 論文標題<br>Spin transport properties in a naphthyl diamine derivative film investigated by the spin Pumping | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>Solid State Communications  | 6. 最初と最後の頁<br>115035(5 pages) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.ssc.2022.115035  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 2件/うち国際学会 7件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>南錦, 前口慶治郎, 加藤賢, 吉田考平, 清水章皓, 加島源太, 手木芳男            |
| 2. 発表標題<br>トポロジーを考慮して励起スピン状態を制御した新規ペンタセン - ラジカル連結系の合成とその光耐久性 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会                                     |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Ken Kato, Yoshio Teki  |
| 2. 発表標題<br>Spin Dynamics Study of Photo-Carrier Generation in TIPS-Pentacene Film by Electrically Detected Magnetic Resonance |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>南錦, 前口慶治郎, 加藤賢, 吉田考平, 清水章皓, 加島源太, 手木芳男       |
| 2. 発表標題<br>トポロジーを利用して励起スピン状態を制御した新規ペンタセン ラジカルの合成とその基礎物性 |
| 3. 学会等名<br>第59回電子スピンサイエンス学会年会                           |
| 4. 発表年<br>2020年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>加藤賢, 手木芳男  |
| 2. 発表標題<br>光電流および電氣的検出磁気共鳴法によるTIPS-ペンタセン薄膜におけるキャリアダイナミクスの研究 |
| 3. 学会等名<br>第59回電子スピンサイエンス学会年会                               |
| 4. 発表年<br>2020年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>加藤賢, 手木芳男   |
| 2. 発表標題<br>光電流と電氣的検出磁気共鳴 (EDMR) の温度変化測定による TIPS-ペンタセン薄膜の光伝導キャリアダイナミクスの機構解明 |
| 3. 学会等名<br>分子科学会 オンライン討論会 2020   |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Ken Kato and Yoshio Teki   |
| 2. 発表標題<br>Study of Photo-Carrier Generation Dynamics in TIPS-Pentacene Film by Temperature Dependence of Electrically Detected Magnetic Resonance Measurements |
| 3. 学会等名<br>IES Virtual EPR Meeting (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yoshio Teki, Keijiro Maeguchi, Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto |
| 2. 発表標題<br>-Topology and Ultra-Fast Excited-State Dynamics of Remarkably Photo-stabilized Pentacene Derivative Utilizing Radical Substituents                          |
| 3. 学会等名<br>The 17th International Conference on Molecule-Based Magnets (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yoshio Teki, Ken Kato, Hina Kobayashi   |
| 2. 発表標題<br>Photogenerated Carrier Dynamics in TIPS-Pentacene Film as Studied by Electrically Detected Magnetic Resonance |
| 3. 学会等名<br>ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>小林陽菜、南錦、吉田考平、加藤賢、松下未知雄、手木芳男                        |
| 2. 発表標題<br>電界効果トランジスタ性能と電氣的検出ESRの同時測定システムによるペンタセン誘導体の電気輸送性能評価 |
| 3. 学会等名<br>第15回分子科学討論会  |
| 4. 発表年<br>2021年   |



|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>島田幹太, 吉田考平, 手木芳男                            |
| 2. 発表標題<br>平面性を向上した安定ラジカルを2つ持つ新規ペンタセン誘導体の 設計・合成とその光耐久性 |
| 3. 学会等名<br>第15回分子科学討論会                                 |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>手木 芳男                    |
| 2. 発表標題<br>スピン系の励起状態ダイナミクスと磁気科学     |
| 3. 学会等名<br>日本磁気科学会、物理化学分科会講演会（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2021年                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yoshio Teki  |
| 2. 発表標題<br>Excited-State Spin Alignment and Spin Dynamics of Stable $\pi$ -Radicals |
| 3. 学会等名<br>The 7th Kanto Area Spin Chemistry Meeting（招待講演）（国際学会）                    |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>E. Shikoh, Y. Onishi, Y. Teki   |
| 2. 発表標題<br>Spin transport in thermally-evaporated alpha-NPD films by the spin pumping      |
| 3. 学会等名<br>24th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS-2022)（国際学会） |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yoshio Teki, Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Hina Kobayashi, Keijiro Maeguchi, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto |
| 2. 発表標題<br>-Topology, Ultrafast Excited-State Dynamics, and FET Performance of Remarkably Photochemically Stabilized Pentacene Derivatives with Radical Substituents                   |
| 3. 学会等名<br>Spin Chemistry Meeting 2022 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>南錦, 吉田考平, 小林陽奈, 藤原正澄, 浦上千藍紗, 橋本秀樹, 松下未知雄, 手木芳男     |
| 2. 発表標題<br>高い光耐久性を有するペンタセン - ラジカル連結系の励起状態 ダイナミクスと電界効果トランジスタ性能 |
| 3. 学会等名<br>第16回分子科学討論会  |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>大西裕一郎, 手木芳男, 仕幸英治              |
| 2. 発表標題<br>スピンポンピングを用いたナフチルジアミン薄膜のスピン輸送特性 |
| 3. 学会等名<br>第83回応用物理学会秋季学術講演会              |
| 4. 発表年<br>2022年                           |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>脇主助, 手木芳男, 仕幸英治             |
| 2. 発表標題<br>ペンタセン/PTCDA二層膜における動力学的スピン輸送 |
| 3. 学会等名<br>第83回応用物理学会秋季学術講演会           |
| 4. 発表年<br>2022年                        |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>小林陽奈, 南錦, 加藤賢, 吉田考平, 松下未知雄, 藤原正澄, 手木芳男                          |
| 2. 発表標題<br>ペンタセン誘導体の電界効果トランジスタ(FET)性能評価 及びFET 動作環境下における光電流電氣的検出ESR(EDMR)測定 |
| 3. 学会等名<br>第61回電子スピンサイエンス学会年会(SEST2022)                                    |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>南錦, 吉田考平, 小林陽奈, 藤原正澄, 浦上千藍紗, 橋本秀樹, 松下未知雄, 手木芳男             |
| 2. 発表標題<br>高い光耐久性を有するペンタセン - ラジカル連結系の トポロジー と励起状態ダイナミクス及び電界効果トランジスタ性能 |
| 3. 学会等名<br>第61回電子スピンサイエンス学会年会(SEST2022)                               |
| 4. 発表年<br>2022年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                       | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)             | 備考 |
|-------|---|-----------------------------------|----|
| 研究分担者 | 藤原 正澄<br>(Masazumi Fujiwara)<br><br>(30540190)  | 岡山大学・自然科学学域・研究教授<br><br>(15301)   |    |
| 研究分担者 | 松下 未知雄<br>(Michio Matsushita)<br><br>(80295477) | 名古屋大学・理学研究科・准教授<br><br>(13901)    |    |
| 研究分担者 | 鐘本 勝一<br>(Katsuichi Kanemoto)<br><br>(40336756) | 大阪公立大学・大学院理学研究科・教授<br><br>(24405) |    |

6. 研究組織（つづき）

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                      | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                       | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 仕幸 英治<br><br>(Eiji Shikoh)<br><br>(90377440)   | 大阪公立大学・大学院工学研究科・教授<br><br><br><br>(24405)   |    |
| 研究分担者 | 吉田 考平<br><br>(Kohei Yoshida)<br><br>(20845789) | 大阪市立大学・大学院理学研究科・特任助教<br><br><br><br>(24402) |    |

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 |
|---------|---------|
|         |         |