

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 7日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350125

研究課題名（和文） 光検出 NMR 法の開発とパイ共役系高分子デバイスへの応用

研究課題名（英文） Development of optically detected NMR instrument and its application to  $\pi$ -conjugated polymer devices

## 研究代表者

浅川 直紀 (ASAKAWA NAOKI)

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80270924

## 研究成果の概要（和文）：

本研究は、電子励起状態での核磁気共鳴観測を行う光検出磁気共鳴装置の開発と、パイ共役系高分子薄膜デバイス素子のダイナミクスへの応用に関するものである。まず、高分子薄膜試料に対してマイクロ波を印加可能かつ、静磁場印加および温度可変な発光測定治具を作製した。この測定治具を用いることにより、ポリ(9,9-デオクチルフルオレン) [PFO] やポリ(3-アルキルチオフェン) [P3AT] のスピコート薄膜に対して0-3.7mTの磁場条件下で、発光分光測定することが可能となった。

発光現象を用いた光検出磁気共鳴法では、磁気共鳴信号は、振動磁場を印加することにより、極めて微弱な発光強度変化として測定される。したがって、発光測定に用いるレーザー光の安定性が重要となる。そこで、レーザーパワーコントローラを用いてレーザー強度の安定化を試みた。また、大気中での酸素ドーブにより電子状態の変化を抑えるためにターボ分子ポンプ真空排気システムによる高真空下での磁気共鳴実験を試みた。しかし、作製した測定治具を用いた光検出磁気共鳴装置では、高分子薄膜デバイスに対してその検出感度は低く十分とは言えなかった。そこで、マイクロ波の試料への印加を確実にし、かつ、感度向上を目指すべく、数0.3Tesla程度の磁場条件下で磁気共鳴実験が可能な空洞共振器を作製し、光検出磁気共鳴装置の部分装置である電子スピン共鳴装置の作製と並行して、光検出磁気共鳴分光装置の作製を行った。さらに、ポリアルキルチオフェンやポリフルオレンを用いたクロスバージャンクション型の確率的閾値素子の作製を行い、光検出磁気共鳴法の適用を試みた。

磁気共鳴測定用のデバイス素子の作製について以下で述べる。P3ATは、アルキル側基の長さをチューニングすることにより、室温付近で大きな構造ゆらぎをもつと予想される。そのような構造的にゆらいだ状態での電気伝導特性や誘電特性の時間変動、すなわちノイズ特性を測定した。その結果、構造ゆらぎに起因すると考えられる電気伝導度のゆらぎや、インピーダンスの変化が観測された。以上の知見は、 $\pi$ 共役系高分子の動的性質を積極的に利用するニューロン型確率的閾値素子を創製するための基礎となると考えられ、生体型信号情報処理デバイスの実現のための重要な要素技術となることがわかった。

## 研究成果の概要（英文）：

The objective of this research project is to develop optically detected nuclear magnetic resonance spectrometer for materials under electronic excited states, and to apply to  $\pi$ -conjugated polymer devices. We developed a test fixture for optically detected magnetic resonance that was capable of microwave field irradiation, application of static magnetic field, and variable temperature experiments. We succeeded in

photoluminescence (PL) measurements for spuncoat membranes of  $\pi$ -conjugated polymers such as poly(9,9-dioctylfluorene) [PF0] and poly(3-alkylthiophene)s [P3ATs] under static magnetic field of 0–3.7mT.

Typical optically detected magnetic resonance (ODMR) signals are detected as small variation of PL intensity in association of microwave field irradiation. Thus, we used laser power stabilizer using a liquid crystal modulator in order to obtain PL signals with stable amplitude. Furthermore, since atmospheric oxygen likely affects on the electronic property of  $\pi$ -conjugated polymer devices, we tried to perform ODMR measurements in vacuo using a turbo molecular pump. However, the sensitivity of our preliminary ODMR instrument was no enough to detect signals from polymer thin film devices. Thus, we developed a resonant cavity for ODMR measurement under ca. 0.3T and attempted to perform electro spin resonance (ESR) measurements in association with ODMR measurements for polymeric devices

As for polymer electronics devices, we fabricated stochastic threshold device unit with the vertical Au/polymer/Au type and carried out variable temperature conductivity and alternating current impedance measurements for Au/polymer/Au elements. This type of the stochastic threshold device is thought of an important element for neuro-inspired information processing device.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	12,400,000	3,720,000	16,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性

### 1. 研究開始当初の背景

私共はこれまで光検出磁気共鳴分光装置の開発および $\pi$ 共役系高分子の構造と素励起ダイナミクスの研究(科学研究費補助金(基盤研究(B))平成12-13年度)を行ってきた。高分子材料のもつ分子構造や分子ダイナミクスの空間的・時間的不均一性とデバイスのもつ電子物性との関係は、問題の複雑さや解決アプローチ法が少ないことが原因で全く研究されてこなかった。研究の第一段階として、私共はいくつかの $\pi$ 共役系高分子の分子ダイナミクスの空間的・時間的不均一性を温度の関数としてNMR緩和時間スペクトロスコピー法により研究した。アプリケーション指向の研究が多い中で、 $\pi$ 共役系高分子を分子ダイナミクスの観点から研究した例はこれまでほとんど無かった。遅延蛍光はマイ

クロ秒からミリ秒オーダーの比較的遅い電子プロセスである。これまでの我々の研究から、遅延蛍光は分子運動と密接に関係していることが推測されている。しかし、実際に分子運動と遅延蛍光との関係を調べた研究例は未だ報告されていない。生産プロセスでのデバイスの品質管理の観点から、構造欠陥や不純物といった欠陥の発見と制御は最重要課題の一つであるため、新たな試験法の開発と試験装置の産業化が望まれている。しかし、新しい方法論の確立が立ち後れているのが現状である。そこで第二段階として、分子ダイナミクスと電子励起状態との関係を調べる手法が切望される。光検出NMR法はそのような手法の一つと期待されるが、現在のところ無機系量子井戸の研究例があるものの、量子井戸の幾何構造と電子状態との相関を研

究したもので、分子ダイナミクスとの関係を調べた研究例はない。また、現在のところ方法論そのものの開発段階にあり、実用材料への適用は皆無である。

## 2. 研究の目的

パイ共役系高分子デバイスの素励起ダイナミクスと分子ダイナミクスの関係はその重要性にも関わらずこれまであまり研究されてきていない。その原因は材料のもつ構造の空間的・時間的不均一性に由来する複雑性のみならず、素励起ダイナミクスと分子ダイナミクスを調べる方法論が限られているためである。本研究では、光による電子励起状態での電子-核間の超微細結合を利用したNMRの光学的検出を行い、励起ダイナミクスおよび分子ダイナミクスの相関を調べる方法論の開発に挑む。本研究により開発される方法は、高分子デバイスの欠陥の発見や制御にとって重要な知見を与え、デバイス生産プロセスでの新たな試験法を提供するものである。

高量子収率の高分子発光デバイスを作るにはできるだけ避けたい現象が幾つかある。例えば、励起子の無放射状態へのトラップ、分子ダイナミクスとの結合、金属電極によるクエンチなどである。さらに、励起子形成そのものや金属電極によるミラー効果といった発光減衰速度の減少を引き起こす要因もできるだけ減らすことが望ましい。このように、励起子の発生と消滅過程を実験的に追跡することは高分子オプトエレクトロニクスデバイスの開発には非常に重要であると考えられている。しかし、現実には励起子のサイズやダイナミクスには不明な点が多く、様々な切口からの系統的な研究と新しい方法論が望まれている。これまで、NMR法は分子構造や分子ダイナミクスの情報をサブナノメートルすなわち原子レベルで与えることに大きな貢献をしてきている。しかし、その大部分は電子基底状態での物質の構造やダイナミクスに関する情報であり、従来法では励起状態でのこれらの情報は与えてくれない。そこで、本研究では光検出NMR法を開発することにより電子励起状態でのNMR観測を行い、パイ共役系高分子薄膜の励起ダイナミクスを調べる装置開発と方法論の開発を目的として研究を行った。この方法により、

不純物や構造欠陥と電子励起状態との関係が明らかになり、オプトエレクトロニクスデバイス材料の生産プロセスでの試験法の確立を目指した。

## 3. 研究の方法

NMR分光装置は主に五つの部分から構成される。すなわち、1. レーザー光源、2. 電磁石による静磁場、3. 試料に対してマイクロ波やラジオ波磁場を印加可能な温度可変光学測定治具(クライオスタット)、4. 試料からの発光分光および検出器(光電子増倍管、CCDまたはフォトダイオード)、5. 各部分装置のコンピュータ制御とデータ取得・保存である。このうち、項目3以外は市販されている汎用装置であるかまたは容易に作製が可能なものである。項目3の測定治具の開発と並行して、種々のパイ共役系高分子のスピノコート薄膜の励起状態での磁気共鳴の観測を試みた。そのために、種々の $\pi$ 共役系高分子(PFOやP3AT)の合成または購入を行った。さらに、我々によって開発されているNMR緩和時間スペクトロスコーピーやスピンエコー実験と光検出NMR法を統合して、パイ共役系高分子デバイスの分子ダイナミクスの試験法を検討した。

## 4. 研究成果

本研究は、電子励起状態での核磁気共鳴観測を行う光検出磁気共鳴装置の開発と、パイ共役系高分子薄膜デバイス素子のダイナミクスへの応用に関するものである。3年間の研究期間のうち、1年目は、静磁場とマイクロ波磁場を印加可能な温度可変分光用測定治具の試作を行った。2年目はその測定治具を用いることにより、パイ共役系高分子薄膜の光検出磁気共鳴の検出を主目標として研究を行った。しかし、その検出感度は低く十分とは言えなかった。そこで3年目には、マイクロ波の試料への印加を確実にし、かつ、感度向上を目指すべく、数0.3Tesla程度の磁場条件下で磁気共鳴実験が可能な空洞共振器を作製し、光検出磁気共鳴装置の部分装置である電子スピン共鳴装置の作製と並行して、光検出磁気共鳴分光装置の作製を目指した。さらに、ポリアルキルチオフェンやポリフルオレンを用いたクロスバージャクション型の確率的閾値素子の作製を行い、光検出磁気共鳴法の適用を

試みた。また、最終年度として研究の総括を行った。

具体的には、光検出磁気共鳴信号の検出を高感度化するために、4-6GHzに共振周波数をもつ空洞共振器を作製し、電子スピン共鳴装置を作製した。空洞共振器の大きさ変更により、この周波数領域の複数の共鳴周波数での磁気共鳴を観測することができた。これは、分子ダイナミクスのゆらぎのスペクトル密度関数を与えるため、高分子のゆらぎを利用する生体模倣型デバイス素子の研究開発を後押しするものである。また、光検出磁気共鳴法では、レーザー光の導入が可能なスリットを空洞共振器に設け、かつ、迷光防止のために試料周辺を単純化することが望ましい。そのために、通常の磁場変調コイルを除去し、マイクロ波の周波数変調や強度変調により電子スピン共鳴信号の観測を行うことができた。現段階では、高分子デバイス素子のための周波数可変の電子スピン共鳴装置の作製に成功したが、高感度な光検出磁気共鳴測定のためには、装置のノイズ低減などの最適化が必要であることがわかった。

#### 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)

[雑誌論文] (計5件)

- ① Naoki Asakawa、Toshiki Obata、A utilization of internal/external quasi-static magnetic field gradient: transport phenomenon and magnetic resonance imaging of solid polymers、Polymer Journal、査読有、in press
- ② T. Kanki、Y. Hotta、N. Asakawa、T. Kawai、H. Tanaka、Noise-driven signal transmission using nonlinearity of VO<sub>2</sub> thin films、Applied Physics Letters、査読有、Vol. 96、2010、pp. 242108-1-242108-3
- ③ 矢澤宏次、浅川直紀、ポリアルキルチオフェンの動的構造と導電性・光機能への影響、高分子論文集、査読有、Vol. 68、

No. 1、2010、pp. 11-23.

- ④ K. Yazawa、Y. Inoue、T. Shimizu、M. Tansho、N. Asakawa、Molecular dynamics of regioregular poly(3-hexylthiophene) investigated by NMR relaxation and an interpretation of temperature dependent optical absorption、Journal of Physical Chemistry B、査読有、Vol. 114、No. 3、2010、pp. 1241-1248
- ⑤ 浅川直紀、高分子のノイズを利用した超省エネ情報処理デバイス、HiKaLo 技術情報誌、査読有、Vol. 9、2009、pp. 1

[学会発表] (計25件)

- ① 小畑命輝、浅川直紀、特殊環境下での高分子薄膜の固体NMR、第27回群馬・栃木地区講演会、2012. 3. 9、群馬大学(群馬県)
- ② 小畑命輝、浅川直紀、特殊条件下での高分子薄膜のNMR、高分子学会11-2NMR研究会、2011. 11. 9、東京工業大学(東京都)
- ③ Toshiki Obata and Naoki Asakawa、Solid-state NMR for Polymer Thin Film Devices、The International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance 2011: The 50<sup>th</sup> Memorial Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan、2011. 11. 16、OSANBASHI Hall(Kanagawa)
- ④ 小畑命輝、浅川直紀、特殊形状の高分子材料のNMRリモートセンシング、2011年日本レオロジー討論会、2011. 11. 6、桐生市市民文化会館(群馬県)
- ⑤ 吉川史織、浅川直紀、神経シナプス模倣素子を指向した高分子フォトカプラ、第60回高分子討論会、2011. 9. 29、岡山大学(岡山県)
- ⑥ 梅村香一郎、浅川直紀、ポリアルキルチオフェンを用いた確率的閾値素子、第60回高分子討論会、2011. 9. 29、岡山大学(岡山県)

- ⑦ 梅村香一郎、浅川直紀、ポリアルキルチオフェンを用いた確率的閾値素子、平成23年度繊維学会年次大会、2011. 6. 8、タワーホール船堀（東京都）
- ⑧ 谷裕人、篠田真澄、永井大介、粕谷健一、浅川直紀、低融点バイオベースポリマーを用いた遅延素子、第26回群馬・栃木地区講演会、2011. 3. 8、群馬大学(群馬県)
- ⑨ 吉川史織、浅川直紀、パイ共役系高分子を用いたシナプス模倣素子の研究開発、第26回群馬・栃木地区講演会、2011. 3. 8、群馬大学(群馬県)
- ⑩ N. Asakawa, Y. Inoue, T. Yamamoto, K. Yazawa, Dynamics of disordered structure of pi-conjugated polymers investigated by solid-state NMR, PACIFICHEM2010, 2010. 12. 15-20, Hawaii Convention Center (Hawaii, U. S. A.)
- ⑪ K. Yazawa, Y. Inoue, M. Tansho, T. Shimizu, N. Asakawa, Molecular dynamics of regioregular poly(3-alkylthiophene) investigated by NMR relaxation and an interpretation of temperature dependent optical absorption, PACIFICHEM2010, 2010. 12. 15-20, Hawaii Convention Center (Hawaii, U. S. A.)
- ⑫ T. Kanki, Y. Hotta, N. Asakawa, T. Kawai, and H. Tanaka, Direct observation of metallic path formation in stochastic resonance devices using VO<sub>2</sub>, 17<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics, 2010. 9. 19-22 (Hyogo, Japan)
- ⑬ 浅川直紀、ポリアルキルチオフェンの構造ダイナミクスと交流インピーダンス測定、第59回高分子討論会、2010. 9. 15、北海道大学(北海道)
- ⑭ 神吉輝夫、堀田育志、浅川直紀、川合知二、田中秀和、酸化バナジウム薄膜の非線形電気応答を利用した確率共鳴素子のマルチチャンネル特性評価、第71回応用物理学術講演会、2010. 9. 17、長崎大学(長崎県)
- ⑮ 浅川直紀、パイ共役系高分子の分子ダイナミクス、白樺夏季大学、2010. 8. 20-22 草津セミナーハウス(群馬県)
- ⑯ N. Asakawa, T. Suzuki, Bio-inspired information processor using emergent property of stochastic threshold units - A noise generator based on poly(alkylthiophene)s, 第59回高分子年次大会、2010. 5. 27、パシフィコ横浜(神奈川県)
- ⑰ 神吉輝夫、堀田育志、浅川直紀、川合知二、田中秀和、酸化バナジウム単層膜の金属-絶縁体双安定ポテンシャルを利用した確率共振の発現、第57回応用物理学連合講演会、2010. 3. 20、東海大学(神奈川県)
- ⑱ 神吉輝夫、堀田育志、浅川直紀、川合知二、田中秀和、VO<sub>2</sub>薄膜を用いた確率共振素子のマルチチャンネル特性評価、第57回応用物理学連合会 2010. 3. 19、東海大学(神奈川県)
- ⑲ 堀田育志、神吉輝夫、浅川直紀、川合知二、並列化確率共振ユニットを用いたリアルタイム音声信号検出、第57回応用

物理学連合講演会、東海大学 2010. 3. 20、  
東海大学(神奈川県)

- ⑳ 浅川直紀、ゆらぎ素子の協調動作を用いた生体型情報処理デバイス、オルガテクノ 2009 創発機能ワークショップ、2009. 11. 10、ベルサール八重洲(東京都)
- ㉑ 浅川直紀、第 46 回 固体 NMR・材料フォーラム、ポリアルキルチオフェンの分子構造ダイナミクス、2009. 10. 13、東京理科大学(東京都)
- ㉒ 矢澤 宏次、井上 義夫、清水 禎、丹所 正孝、浅川直紀、固体 NMR を用いた結合様式制御型ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の動的構造と共役長に関する研究、第 58 回高分子討論会、2009. 9. 16、熊本大学(熊本県)
- ㉓ 浅川直紀、高分子のダイナミクスを用いた確率共鳴素子とその階層化、第 58 回高分子討論会、2009. 9. 16、熊本大学(熊本県)
- ㉔ 神吉 輝夫、堀田 育志、浅川直紀、川合 知二、田中 秀和、酸化バナジウム薄膜の巨大非線形電気応答を利用した確率共振素子、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009.9.8、富山大学(富山県)
- ㉕ Naoki Asakawa, “Bio-inspired Stochastic Resonant Devices using Nanofibers”, Proceedings of International Nanofiber Symposium 2009, 2009. 6. 18, Tokyo. Inst. Tech. (Tokyo, Japan)

〔図書〕(計 1 件)

- ① N. Asakawa, Y. Inoue, T. Yamamoto, R. Shimizu, M. Tansho, and K. Yazawa, Dynamics of Disordered Structure of p-Conjugated Polymers, ACS Book: NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative NMR Strategies for Complex Macromolecular Systems, 査読有, 2011, pp. 161-178

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

- ①名称: コンパレータ、ノイズジェネレータ、及び確率共振素子  
発明者: 堀田育志, 神吉輝夫, 浅川直紀, 川合知二, 田中秀和  
権利者: 国立大学法人大阪大学  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2009/067261  
出願年月日: 2010. 4. 15  
国内外の別: 国外

- ②名称: 制御信号生成方法、その装置、及び移動体駆動制御装置  
発明者: 堀田育志, 神吉輝夫, 浅川直紀, 川合知二  
権利者: 国立大学法人大阪大学  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2009/063771  
出願年月日: 2010. 1. 27  
国内外の別: 国外

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.chem-bio.gunma-u.ac.jp/~asakawa-lab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

浅川直紀 (ASAKAWA NAOKI)  
群馬大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 80270924