

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870424

研究課題名(和文)電子スピン制御能を有する電子輸送型アモルファス分子材料の開発と薄膜デバイス応用

研究課題名(英文)Development of stable radical-substituted electron-transporting amorphous molecular materials and its thin-film fabrications

研究代表者

田中 啓之(Tanaka, Hiroyuki)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号：40547832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：電子輸送性アモルファス有機薄膜中での電子スピン状態を制御するため、tert-ブチルニトロキシドラジカルを2,4,6-tri-phenyl-1,3,5-triazineにm-phenylene連結型に導入した新規安定有機ラジカル導入型電子輸送性分子群を合成開発した。CVと溶液CW-ESRスペクトルの同時測定(電解ESR法)により、triazine上のアニオンラジカルと局在電子スピンであるニトロキシドラジカル間に強磁性的な交換相互作用( $J > 0$ )が働くことを確認した。また、スピンコート法による基板上への塗布薄膜の作製を行い、得られた薄膜がアモルファス性を保持することを確認した。

研究成果の概要(英文)：In order to control the state of electron spins in the electron-transporting amorphous thin film, novel stable neutral radical-substituted electron-transporting molecular materials were developed, in which tert-butyl nitroxide was introduced into 2,4,6-tri-phenyl-1,3,5-triazine of the electron-accepting moiety with m-phenylene-type linkage. By means of in-situ measurements of cyclic voltammetry and continuous wave-electron spin resonance spectrum at a low temperature, ferromagnetic exchange interaction ( $J > 0$ ) between the anion radical on the triazine-acceptor moiety and the nitroxide radical was detected in a solution state. For application to thin-film devices, fabrication of amorphous thin films from the solution was performed by spin-coating method. The amorphous state of the obtained thin films was revealed by XRD measurements and AFM observations.

研究分野：機能材料化学

キーワード：電子スピン アモルファス分子材料 電子輸送性材料 薄膜作製

## 1. 研究開始当初の背景

電子が持つ電荷とスピンの2つの自由度の両方を制御・利用するスピントロニクス研究が世界中で広く行われている。当初は強磁性金属/絶縁体/強磁性体の3層構造体に関する研究が主流だったが、現在では無機材料に限らずカーボン材料(CNT やグラフェン)や有機半導体材料といった分子材料にまで研究対象が拡大し、分子スピントロニクスとして研究が展開されている。しかしながら、単結晶をベースとする分子スピントロニクスでは、デバイスサイズが単結晶スケールと限定されてしまい、実用化を目指す上で、現行の有機エレクトロニクスデバイスへの応用展開に向けた課題も多いのが実状である。

その一方で、1987年のTangとVanSlykeらによる有機半導体材料を用いた電界発光(EL; ElectroLuminescence)(*Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913)が報告されて以来、有機EL研究が世界中で精力的に行われ、現在では有機ELディスプレイを搭載したスマートフォンが身近な存在として世に普及している。有機ELデバイスの主役を担っている有機半導体材料の基礎物性研究としてこれまで、有機伝導体、有機磁性体、そして有機ELが挙げられ、それぞれ個々の物性(電気物性、磁気物性、光物性)に特化した研究(例えば、超伝導体、強磁性体、熱活性型遅延蛍光など)がこれまで行われてきたが、物性間の融合という点では未開拓に近い。その中でも有機EL研究は、その他の基礎物性研究が対象とする結晶性固体とは異なり、アモルファス性有機薄膜を多重積層したデバイス構造を用いる。また、電気物性の観点としてcharge-carrierの輸送および注入、磁気物性の観点として電荷再結合過程でのスピン統計則による一重項および三重項励起子の生成、そして、光物性の観点として励起子失活過程での自発発光などが挙げられるように、アモルファス性有機薄膜積層型デバイス構造は個々の物性間の融合を図る上で最適な場であると考えられる。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究は、従来の磁性金属電極からのスピン注入によるスピン機能の発現という手法とは異なり、分子

性・有機磁性研究で培われてきた電子スピン間に働く交換相互作用を電子スピン状態の制御に応用することにより、アモルファス有機薄膜内での電子スピン制御法を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 安定有機ラジカル種を導入した電子輸送性アモルファス分子材料の合成開発

本研究の要となる、電子スピン制御能を有する電子輸送性アモルファス分子材料の合成開発を行う。電子輸送性材料には、電子親和力が強く、デバイス駆動時において高い耐久性を示すことが知られる1,3,5-triazineを母骨格に用いる。電子スピン状態の制御は、分子性・有機磁性研究において培われてきた電子間交換相互作用を利用する。具体的には、*tert*-ブチルニトロキシドラジカルを用い、 $\pi$ トポロジー的対称性により強磁性的な交換相互作用が働く様に、triazineアクセプターに対して*m*-フェニレン型連結となるように導入する。電解還元またはキャリア注入により生成するtriazineアクセプター上のアニオンラジカル(輸送電子)とニトロキシドラジカルの局在電子間に生じる交換相互作用( $J$ )を電子輸送性アモルファス有機薄膜内での電子スピン制御に用いる。

### (2) 電解ESR法による電子スピン間磁氣的相互作用の検出・評価

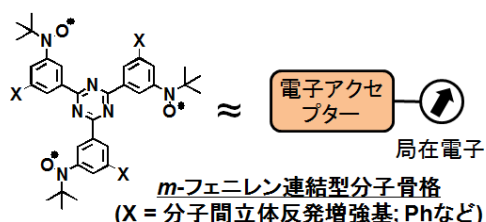
triazineアクセプター上に生成するアニオンラジカルとニトロキシドラジカル間に働く電子間磁氣的相互作用の検出・評価を、サイクリックボルタンメトリー(CV)と電子スピン共鳴(ESR)の同時測定手法である電解ESRスペクトルの測定により実施する。

### (3) 塗布方式によるアモルファス性有機薄膜の作製と薄膜評価

アモルファス性有機薄膜の作製には真空蒸着法が一般的な手法として用いられているが、導入するニトロキシドラジカルの熱安定性を考慮し、溶液からスピンコート装置などを用いて製膜する塗布方式を採用する。薄膜形状解析に関しては、原子間力顕微鏡(AFM)による薄膜表面観察やXRD装置を用いたアモルファス性の評価を行う。

#### 4. 研究成果

平成 26 年度は、安定中性有機ラジカル種を電子スピン制御の核として導入した電子輸送型アモルファス分子材料の合成開発を行った。電子輸送性アモルファス有機薄膜内のホッピング伝導電子のスピン状態を制御する手法として、電子アクセプター分子ユニットに安定有機ラジカルを導入し、アクセプターユニット間をホッピングする伝導電子と有機ラジカルの局在電子との間に働く電子-電子間交換相互作用を利用する。具体的には、強い電子親和性を有する電子アクセプター分子である 1,3,5-triazine(TRZ)を母骨格に用い、安定中性有機ラジカルである *tert*-ブチルニトロキシド(*t*-BuNO<sup>•</sup>)を *m*-phenylene 型連結の形で導入した。以下に、安定有機ラジカル導入型電子輸送性分子群の化学構造式を示す。



中心の 1,3,5-triazine アクセプター部位の 2,4,6 位の 3 つのフェニル基に *t*-BuNO<sup>•</sup>を *m*-phenylene 連結型に C<sub>3</sub> 構造対称となる様に導入することで、電解還元またはキャリア注入により生成する TRZ アクセプター上のアニオンラジカル(TRZ<sup>•-</sup>)の電子スピン分布に対して均一なスピン波動関数の重なりとなる様に分子設計した。また、薄膜形成後のアモルファス性(ガラス状態)を保持させるために、2,4,6 位の 3 つのフェニル基に種々の嵩高い置換基(分子間立体反発増強基)を導入することで分子間の凝集を抑制し、ガラス転移温度が高くなるように分子骨格をチューニングした。

平成 27 年度は、昨年度に引き続き、安定有機ラジカル導入型電子輸送性分子群の合成開発に加え、電解 ESR 法による電子スピン間磁氣的相互作用の検出・評価ならびに塗布方式によるアモルファス性有機薄膜の作製と薄膜形状評価を行った。

合成した安定有機ラジカル導入型電子輸送性分子群(tri-(*t*-BuNO<sup>•</sup>)-TRZ)の電子スピン密度分布を実験的に検証するために、ジ

クロロメタン溶液中(濃度: 10<sup>-5</sup>M)での CW-ESR スペクトルの測定を行った。tri-(*t*-BuNO<sup>•</sup>)-TRZ の CW-ESR スペクトルは、ニトロキシドラジカル部位(N-O)の窒素核(*I* = 1)に由来する 3 本線のスペクトルを示した。*t*-BuNO<sup>•</sup>の電子スピン分布が電子親和性の強い TRZ アクセプターにより引き寄せられ、TRZ 部位上に電子スピン密度分布を持った場合、TRZ 部位の 3 つの窒素核由来のスペクトル分裂を示すはずである。得られた ESR スペクトルの測定結果から、*t*-BuNO<sup>•</sup>の電子スピン密度はニトロキシド部位(N-O)上に主に分布し、TRZ アクセプター側に非局在化された電子スピン密度は小さい( $A_{N(N-O)} \gg A_{N(TRZ)}$ )ことが確認された。また、tri-(*t*-BuNO<sup>•</sup>)-TRZ 内の 3 つの *t*-BuNO<sup>•</sup>間の電子間磁氣的相互作用は小さく( $A_{N(N-O)} \gg J_{((N-O)-(N-O))}$ ), ESR スペクトルに検出されない程度であることも確認された。

続いて、tri-(*t*-BuNO<sup>•</sup>)-TRZ の CV と CW-ESR スペクトルの同時測定(電解 ESR 法)を行った。CV 測定による電解還元により、TRZ アクセプターは可逆な一電子還元波を示し、生成したアニオンラジカル(TRZ<sup>•-</sup>)が溶液中で安定であることを確認した。還元電流が検出されている際に CV の走査を止め、CW-ESR スペクトルの測定を行った。スペクトルは複雑なスペクトル分裂パターンを示した。電解還元無しの状態では綺麗な 3 本線のスペクトルを示したことから、電解還元下での複雑なスペクトル分裂パターンは、異なる超微細結合定数  $A_N(A_{N(N-O)})$  および  $A_N(A_{N(TRZ)})$  を有する *t*-BuNO<sup>•</sup>由来のスペクトル(窒素核(*I* = 1))によるスペクトル分裂と TRZ<sup>•-</sup>由来のスペクトル(3 つの等価な窒素核(*I* = 1))の重ね合わせに由来するものであると推察される。さらに、低温での凍結 ESR スペクトルの測定を行った。ESR スペクトルは *t*-BuNO<sup>•</sup>と TRZ<sup>•-</sup>の両電子スピン間の磁氣的相互作用を反映した微細構造分裂を示した。また、低磁場領域において  $\Delta m_s = \pm 2$  の禁制遷移を確認した。以上の測定結果より、*t*-BuNO<sup>•</sup>と TRZ<sup>•-</sup>の両電子スピン間の強磁性的な交換相互作用( $J > 0$ )に基づく三重項( $S = 1$ )以上の高スピン電子状態が存在することを確認した。

合成した *t*-BuNO<sup>•</sup>-TRZ 化合物群がアモルファス性有機薄膜を形成・保持すること

を確認するために、tri-(*t*-BuNO<sup>•</sup>)-TRZ のジクロロメタン溶液を用いて、スピコート法による塗布薄膜の作製を行った。薄膜作製用基板には、石英基板および購入したITO 基板を用いた。薄膜形状評価として、AFM 表面観察と XRD 装置を用いた薄膜解析を行った。作製したいずれの薄膜も平坦な膜表面を示し、XRD 装置を用いた解析においても結晶性由来の鋭いピークは観測されなかった。示差走査熱量測定によるガラス転移温度の測定を行った結果、有機 EL 研究において電子輸送性材料として用いられる triazine 誘導体 T2T と同等以上の高いガラス転移温度を示すことを確認した。以上の測定結果より、*t*-BuNO<sup>•</sup>-TRZ 化合物群が安定なアモルファス性薄膜状態を保持することを明らかにした。

以上のように、本研究では、電子輸送性アモルファス有機薄膜内での電子スピン制御法の確立を目的に、安定有機ラジカル導入型電子輸送性分子群(*t*-BuNO<sup>•</sup>-TRZ)の合成開発を行った。電解 ESR スペクトルの測定結果より、分子設計の狙い通り、安定中性有機ラジカルと電子アクセプター部位上のアニオンラジカル間に強磁性的な交換相互作用( $J > 0$ )が働くことを明らかにした。本成果は、アモルファス性有機薄膜内での電子スピン制御法に新たな道を拓く結果であると考えられる。また、スピコート法を用いた塗布方式による *t*-BuNO<sup>•</sup>-TRZ 化合物群のアモルファス性有機薄膜作製の確立により、有機 EL デバイスなどのアモルファス性有機薄膜を基盤とする薄膜積層型有機エレクトロニクスデバイスへの応用展開の道も拓くことが出来た。現在、以上の研究成果をまとめた投稿論文を執筆中である。

以上の得られた研究成果をもとに、アモルファス性有機薄膜積層型有機エレクトロニクスデバイス内でのスピン機能の発現を目指した応用研究を展開していく予定である。

#### 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)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]  
○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

田中 啓之 (TANAKA HIROYUKI)

名古屋大学・大学院理学研究科・特任助教

研究者番号：40547832

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし