

課題番号	GR092
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	f 電子系有機分子の物質科学
研究機関・ 部局・職名	独立行政法人物質・材料研究機構・先端的共通技術部門高分子材料ユニット有機 材料グループ ・主幹研究員
氏名	小林 由佳

1. 当該年度の研究目的

合成に成功した塩橋型伝導性有機物の単結晶試料を用いて、精密な電気伝導性、熱起電力、磁化率などの基礎物性値を測定し、構造、電子状態などの総合的な観点から本系の物性発現のメカニズムを明らかとすることを目的とした。更に、ここで得られた知見を基にして、物性値を巨大化させる分子デザインを行うことにより、全有機物の最高値を創出する系の誕生を狙い、次世代の電子材料に革新を起こす物質群の道筋を拓くことを最終的な目的とした。

2. 研究の実施状況

テトラチアフルバレンカルボン酸アミン塩を基軸として、数種のドーブ単結晶の作製に成功した。その中でも、テトラチアフルバレンカルボン酸アニリン塩は、室温伝導度が 0.1 S/cm と高く、室温での負性磁気抵抗や、室温での熱起電力に大きな同位体効果が発現することを単結晶試料において確認した。更にその起源がドーパントである塩橋内のプロトン欠陥と密接に関係していることを明らかにした。(Eur.JIC 2014 in press)プロトンが電子物性にこれほど大きな影響を与える電子系は有機、無機問わず極めて稀であり、本系の電子状態の特異性を露に示した。一方、テトラチアフルバレン部位を縮環した新規のカルボン酸のアミン塩が室温で 13 S/cm を示し、粒界抵抗を含んでいるにも関わらず低温においても十分に抵抗が低く、固体 NMR から 4 K においても安定な金属相を有することが明らかとなった。これは、電荷移動錯体、伝導性高分子に次ぐ、「第三の金属」である。(ChemComm. 2014, 50, 7111. バックカバーピクチャーに選出)さらに、同原理に基づき分子設計を行うことにより、塩橋を用いずに単分子のみで金属化を起こす新分子の設計、合成に成功した。(特許出願済み, To be submitted)これは、粒界抵抗を含んでいるにも関わらず、室温伝導度が有機物単分子の最高値となる 190 S/cm を記録した。本物質は有機溶媒に可溶であり、溶液プロセスのみで高伝導性有機素子の作製が可能で、工業化上のメリットが大きい。透明電極として稀少な ITO などの代替物質として産業界に大きく貢献する可能性が示されており、すでに国内大手化学メーカーと NDA(秘密保持契約)を締結し、製品化に向けた動きを開始している。本プロジェクトから、これまで無機物では実現が困難なであった「ブリタブルエレクトロニクス」の実用化に資する存在として重要な意味を持つ有機高伝導性物質を期間内に創出するに至った。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 6 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 5 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • “Stable metallic state of $(\text{TTPCOO})_2\text{NH}_4$ with mobile dopant” T. Terauchi, S. Sumi, Y. Kobayashi*, T. Nakamura, K. Furukawa, Y. Misaki. <i>Chem. Commun.</i> 2014, 50, 7111–7113. • “Two-dimensional brickblock arrangement in bis-fused tetrathiafulvalene Semiconductors” T. Terauchi, S. Sumi, Y. Kobayashi*, Y. Matsushita, A. Sato, <i>Crystal Growth & Des.</i> 2014, 14, 1412–1418. • “Thermo-Driven Polymorphic Transition Prompting Naked-Eye Detectable Crunching Motion of Single Crystals” T. Shima, T. Muraoka, *N. Hoshino, T. Akutagawa, Y. Kobayashi, and K. Kinbara*, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2014, 53, 7173–7178. • “Phosphorescence from pure organic fluorene derivative in solution at room temperature” J. Xu, A. Takai, Y. Kobayashi, M. Takeuchi* <i>Chem. Commun.</i> 2013, 49, 8447–8449. • “Negative magnetoresistance in organic ionic semiconductor $\text{TTF}(\text{COONH}_3)\text{Ph}$.” Y. Kobayashi*, S. Sumi, T. Terauchi, H. Iwai. <i>Solid State Commun</i>, 2013, 165, 27–32. <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • “Isotope effect of thermopower in $\text{TTF}(\text{COONH}_3)\text{Ph}$ single crystal” Y. Kobayashi*, S. Sumi, T. Terauchi, H. Iwai, A. Tanaka, Y. Matsushita, A. Sato <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2014, in press
<p>会議発表 計 3 件</p>	<p>専門家向け 計 2 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2014/3/29 Y. Kobayashi “Negative magnetoresistance in organic ionic semiconductors” (Invited talk) Asia International Symposium@名古屋大学東山キャンパス • 2013/10/31 “磁気共鳴法による自己ドーブ型有機導体の構造と電子状態研究” 中村敏和,古川貢, 寺内毅, 小林由佳, 御崎洋二 有機結晶シンポジウム@北海道大学 一般向け 計 2 件 • 2013/10/24 NIMS フォーラム 東京国際フォーラム、小林由佳、高移動度プリンタブル有機半導体の開発
<p>図書 計1件</p>	<p>小林由佳 : ““無”が拓く分子物性化学の未踏領域” 化学 69[1] (2014) 22–24</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況 計 2 件</p>	<p>(取得済み) 計 1 件 “Organic semiconductor compound, semiconductor element, solar battery and process for producing organic semiconductor compound”, Y Kobayashi et al. US 8,501,801 B2 (Aug. 6, 2013)</p> <p>(出願中) 計 1 件 “有機透明電極、有機透明電極の製造方法、タッチパネル、ディスプレイ及び電子デバイス” 小林由佳/寺内毅/鷺見聡 国際特許出願 PCT/JP2013/069451、2013 年 7 月 17 日、国外</p>

様式19 別紙1

Webページ (URL)	小林 NEXT プログラム http://www.nims.go.jp/personal/ykobayashi/index.html
国民との科 学・技術対話 の実施状況	2013/4/17 NIMS 一般公開（千現地区参加人数 461 名） サイエンスカフェ開催、小林由佳、次世代最先端研究開発プログラム成果紹介
新聞・一般雑 誌等掲載 計 0 件	
その他	国内大手化学メーカーと NDA 契約締結（2014,1月） Material's eye(研究成果ムービー)に出演し、NIMS フォーラム会場や NIMS 公式ホームページなどで紹介されることにより、成果の公表に務めた（2013, 10 月）。

4. その他特記事項

平成25年度 文部科学大臣表彰 若手科学者奨励賞受賞

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	127,000,000	108,200,000	18,800,000	0	0
間接経費	38,100,000	32,460,000	5,640,000	0	0
合計	165,100,000	140,660,000	24,440,000	0	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	127,046	18,800,000	0	18,927,046	18,912,902	14,144	0
間接経費	0	5,640,000	0	5,640,000	5,640,000	0	0
合計	127,046	24,440,000	0	24,567,046	24,552,902	14,144	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	2,614,173	試薬、液体ヘリウム等
旅費	99,120	研究成果発表旅費(東北大学招待講演)
謝金・人件費等	16,075,759	人件費(ポスドク研究員、研究業務員、事務業務員等)
その他	123,850	有機元素分析、英文校閲等
直接経費計	18,912,902	
間接経費計	5,640,000	
合計	24,552,902	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
				0		
				0		
				0		