

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) 実績報告書

本様式の内容は一般に公表されず

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. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	127,000,000	127,000,000	0	127,000,000	126,985,856	14,144	0
間接経費	38,100,000	38,100,000	0	38,100,000	38,100,000	0	0
合計	165,100,000	165,100,000	0	165,100,000	165,085,856	14,144	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	332,220	77,019,073	5,019,642	2,614,173	84,985,108
旅費	0	387,130	154,740	99,120	640,990
謝金・人件費等	0	8,310,902	15,831,297	16,075,759	40,217,958
その他	0	402,569	615,381	123,850	1,141,800
直接経費計	332,220	86,119,674	21,621,060	18,912,902	126,985,856
間接経費計	102,000	26,718,000	5,640,000	5,640,000	38,100,000
合計	434,220	112,837,674	27,261,060	24,552,902	165,085,856

4. 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
電子状態計算ソフトウェア (消耗品)	VASP 4.6 nonprofit research institution	1	562,752	562,752	2011/5/16	(独) 物質・材料研究機構
磁気特性測定装置	MPMS- XL5NKTO XL シリーズ 5.0テスラ	1	20,895,000	20,895,000	2011/10/11	(独) 物質・材料研究機構
自動有機物性解析装置	PPMS- 9NKTO 9.0テ スラ	1	48,433,350	48,433,350	2011/11/9	(独) 物質・材料研究機構

5. 研究成果の概要

塩橋結合が形成される際に生じるプロトン欠陥がドーパントとなり、ラジカルスピンの自発的に発生して特異な電子状態を有する新規有機伝導性物質群の開発および物性開拓を行なった。その結果、室温においても高い熱起電力や負性磁気抵抗を示す塩橋型有機半導体の創出に成功した。また、ここでは、ドーパントが塩橋プロトンを通じて可動であることが高い物性値発現の鍵を握ることを明らかにした。さらに、この概念を拡張することにより、単分子で金属となる世界初の有機単分子金属の創製に成功した。これは稀少なITO電極を有機物で代替する高いポテンシャルを秘める重要な電子材料となった。

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) 研究成果報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名 (下段英語表記)	f 電子系有機分子の物質科学
	Materials science of organic molecules with f-electron-like configuration
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	独立行政法人物質・材料研究機構・先端の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
	National Institute for Materials Science・Advanced Key Technologies Division Polymer Materials Unit Organic Materials・Principal Researcher
氏名 (下段英語表記)	小林 由佳
	Yuka Kobayashi

研究成果の概要

(和文):

塩橋結合が形成される際に生じるプロトン欠陥がドーパントとなり、ラジカルスピンの自発的に発生して特異な電子状態を有する新規有機伝導性物質群の開発および物性開拓を行なった。その結果、室温においても高い熱起電力や負性磁気抵抗を示す塩橋型有機半導体の創出に成功した。また、ここでは、ドーパントが塩橋プロトンを介して可動であることが高い物性値発現の鍵を握ることを明らかにした。さらに、この概念を拡張することにより、単分子で金属となる世界初の有機単分子金属の創製に成功した。これは稀少な ITO 電極を有機物で代替する高いポテンシャルを秘める重要な電子材料となった。

(英文):

The new organic conducting materials, which generates charge carriers due to inclusion of protonic defects in salt-bridge formation, has been developed and their physical properties were investigated. Through this research, new salt-bridged semiconductors exhibiting high thermopower and negative magnetoresistance at room temperature were found, where the decisive role of mobile protons was also revealed. Furthermore, an organic metal has been successfully synthesized by the defect-induction method, which is the first pure organic single-component molecular metal in the history of conducting organic compounds and strongly

様式21

exhibits high potential for electronic materials possible replacing rare ITO electrodes.

1. 執行金額 165,085,856 円
(うち、直接経費 126,985,856 円、間接経費 38,100,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

3. 研究目的

有機物にはレアアースのような f 電子は存在しないが、多種多様な分子の形や、その並び方を自在にコントロールできる利点がある。そこで本研究では、f 電子の有する特徴を巧みに捉えた電子状態を人工的にデザインし、高い物理効果を獲得する有機分子の開発と基礎原理の確立を目標とした。これまでに絶縁体の代表と考えられてきた有機カルボン酸アンモニウム塩に電子供与分子を導入することにより、ホールドーブが達成されることを明らかにしており、ここではラジカルスピンの分子配列の中で希土類金属の f 電子配置と類似した電子状態をとることが分かってきた。これらのドーブ伝導性物質の物性およびその構造と機能の相関関係を明らかにすることにより、高い物性値を獲得する有機伝導性物質の創出を目的とした。

4. 研究計画・方法

塩橋結合を利用したホールドーブ結晶の精密な物性および構造解析を行うことにより、構造機能相関を明らかにすることから研究をスタートした。まずは最初に見つかったテトラチアフルバレンカルボン酸アンモニウム塩の粉末多結晶について、電場、磁場、光、熱、水素圧などの外場を付与して、物性発現機構を明らかにする試みを行なった。その結果から得られた知見を基にして、物性値を巨大化させる物質設計に着手することにした。そこで、有機合成を専門とする博士研究員を雇用して、新規化合物の合成をドナー分子の開発まで立ち戻って行った。更に、得られた新規物質の物性評価を合成と平行して行うため、物性測定を専門とする博士研究員を雇用して、異なる専門家同士が連携するチーム体制を築いた。研究初期から、新規ドーブ系の単結晶化について多くの実験を重ね、伝導性化合物を単結晶で得ることを計画した。これは研究期間の後半に実を結び、重要な電子系の構造機能相関について単結晶試料を用いて精密に明らかにするに至った。また、伝導度、熱起電力、負性磁気抵抗などの電子物性の起源を明らかにする目的で、アミン部位を同位体置換した単結晶を調整し、塩橋の役割を明らかとする試みを行った。そのために、水素圧に依存したプロトン起電力を単結晶で測定するための装置開発を行なった。その他の物性に関しては、多くの事例で実績のある汎用的な物性測定装置を新調して導入して評価を行った。

5. 研究成果・波及効果

塩橋型分子スピン系の熱に対する応答性を確認するために、テトラチアフルバレンカルボン酸アンモニウム塩粉末結晶を加圧成形によりペレット化したサンプルについて熱電応答を調べたとこ

ろ、室温で $260 \mu\text{V/K}$ という実用レベルに到達する高いゼーベック係数を示した。詳細な検討の結果、分子スピンによる熱電応答に加えて、イオンキャリアによる熱電効果(Soret effect)が併発し、温度勾配の中で相殺されることなく、共に電位差を増大する方向に働くため、結果的に材料の熱電応答を大幅に増大させることが分かった。一般に電子系の熱起電力は Heikes の公式で表現され、高い伝導度と高い熱電能の両立は困難であるが、それに反して本実験結果及び第一原理計算は、高い伝導度と高い熱電能が両立し得る新しい関係性を提案し、今後の熱電材料設計における有効な設計指針を打ち立てるに至った。(J. Mater. Chem. A, 2013, 1,5089)

結晶化条件を詳細に検討することにより、いくつかのドーパントの単結晶を得ることに成功した。そのうち、テトラチアフルバレンカルボン酸アニリン塩単結晶について、X線構造解析、電気特性評価を行った。この塩は室温で 0.1 S/cm の伝導度と活性化エネルギーは 0.11 eV の半導体である。光学バンドギャップは GaAs とほぼ同じである。この半導体単結晶の電場応答を DC, AC 電場について検討したところ、AC 電場下においては 4K においても 10^{-4} S/cm の高い伝導度を示す極めて特異な電場応答を示した。(Dalton Trans. 2013, 42,3821) また、この物質は、基板上に薄膜化すると透明性が極めて高く、 $200\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ の間で透過率は 80% を超えており、すでに透明電極としての実用レベルに達している。(特願JP2012-232451) 更に、テトラチアフルバレンカルボン酸アニリン塩単結晶において、室温で最大 0.2% の負性磁気抵抗効果(MR)が確認された。MRは低温で増大する。これは、電極からのスピン注入や磁性金属を必要とせず、かつ室温大気中で安定に動作可能なスピントロニクス材料となる可能性がある。これが達成されれば、世界初の有機スピントロニクス材料の誕生となる極めて重要な発見に至った。(Solid State Commun, 165, 27, 特願2011-207231, 実施例追加) 更にその物性発現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 バックカバータイトルに選出) 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。(国際特許出願PCT/JP2013/069451, To be submitted) これは、粒界抵抗を含んでいるにも関わらず、室温伝導度が純粋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透明電極の作製が可能で、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「プリタブルエレクトロニクス」の旗揚げ的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。今後、稀少元素の代替材料としての有機伝導性材料の活躍範囲を飛躍的に拡大することが大いに期待される。

6. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 11 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 9 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. • “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. • “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. • “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. • Room-temperature proton transport and its effect on thermopower in a solid ionic semiconductor, $\text{TTF}(\text{COONH}_4)$. Y. Kobayashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Kino, Y. Jin, T. Hibino, T. Kobayashi, E. Nishibori, H. Sawa, H. Yoshikawa, T. Terauchi, S. Sumi, <i>J. Mater. Chem. A.</i> 2013, 1,5089–5096. • Ionic semiconductor: DC and AC conductivity of anilinium tetrathiafulvalene-2-carboxylate. Y. Kobayashi, S. Sumi, T. Terauchi, D. Hashizume, <i>Dalton Trans.</i> 2013, 42, 3821–3826. • “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. • Protonic defect induced carrier doping in $\text{TTF}(\text{COO}^-\text{NH}_4^+)$: Tunable doping level by solvent. T. Terauchi, Y. Kobayashi, H. Iwai, A. Tanaka, <i>Syn. Met.</i> 2012, 162, 531–535. • Synthesis, characterization, and dc conductivity of hydrogen-bonding dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) based salts. T. Terauchi, Y. Kobayashi, Y. Misaki, <i>Tetrahedron Letters.</i> 2012, 53,3277–3280. <p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件 無が拓く分子物性化学の未踏領域” 化学 69[1] (2014) 22–24 小林由佳</p>
------------------------	--

	<p>(未掲載) 計 1 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • “Isotope effect of thermopower in TTF₂COONH₃Ph single crystal” <p>Y. Kobayashi*, S. Sumi, T. Terauchi, H. Iwai, A. Tanaka, Y. Matsushita, A. Sato</p> <p><i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2014, in press</p>
<p>会議発表 計 18 件</p>	<p>専門家向け 計 15 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • 招待講演 2014/3/29 Y. Kobayashi “Negative magnetoresistance in organic ionic semiconductors” 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 • 招待講演 2013/3/24 Y. Kobayashi, Asia International Symposium 立命館大学くさつキャンパス “Thermopower of proton-hole mixed conductors” • 受賞講演 2013/3/22 小林由佳, 日本化学会第 93 回春季年会 立命館大学くさつキャンパス 「塩橋結合に起源する有機電子物性」 • 日本化学会第 93 回春季年会 立命館大学くさつキャンパス 中村敏和・古川貢・寺内毅・小林由佳・御崎洋二 “self-dope 型有機導体 TTF₂COO, TTPCOO 系の磁気共鳴研究” • 招待講演 2012/10/23 ICEAN-2012, Brisbane Y. Kobayashi, T. Terauchi, H. Kino, T. Kobayashi, E. Nishibori, H. Sawa “Hole Doping by Protonic Defects in Tetrathiafulvalene (TTF) Conductors: Effect of Mobile Dopant” • 2012/03/26 日本化学会 2012 年春季年会寺内毅, 小林由佳, 御崎洋二 「縮環ドナー分子を用いた塩橋型分子性導体の開発」 • 2012/03/26 寺内毅, 小林由佳, 御崎洋二 “縮環ドナー分子を用いた塩橋型分子性導体の開発” 日本化学会2012年春季年会, 慶應藤沢キャンパス • 2012/03/24 中村敏和, 小林由佳 “TTF₂COONH₄塩の¹H-NMR”, 日本物理学会2012年春季大会 @関西学院大学 • 招待講演 2011/11/25-26 Y. Kobayashi, T. Terauchi, H. Kino “Solvent-dependent carrier doping in TTF₂COO-NH₄” MDF International mini-Workshop@神戸ポートタワーホテル • 2011/09/21-24 小林由佳, 日比野高士, 金永成, 岩井秀夫, 田中彰博 “TTF₂COONH₄塩のプロトン拡散能” 日本物理学会2011年秋季大会, 富山大学 • 2011/09/21-24 小林由佳, 木野日織, 西堀英治, 澤博 “TTF₂COONH₄塩の電子状態” 日本物理学会2011年秋季大会, 富山大学 • 2011/09/21-24 小林哲也, 西堀英治, 澤博, 小林由佳, 木野日織 “TTF₂COONH₄塩の結晶構造” 日本物理学会2011年秋季大会, 富山大学 • 2011/09/20-23 寺内毅, 小林由佳 “TTF₂COONH₄塩の混合原子価状態変化による物性制御への試み” 分子科学討論会2011札幌大会, 北海道 • 招待講演 2011/09/05-08 Y. Kobayashi, T. Terauchi “NEW CARRIER GENERATION IN TTF-BASED AMMONIUM SALTS” The 14th Asian Chemical Congress 2011, バンコク <p>一般向け 計 3 件</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2013/10/24 NIMS フォーラム 東京国際フォーラム • 2012/4/18 NIMS 一般公開サイエンスカフェ主催 ポスターおよび実演発表 • 2011/10/26 NIMS フォーラム東京国際フォーラム
<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. s</p>

様式21

産業財産権 出願・取得 状況	(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)
計4件	(出願中) 計3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 (出願日: 2013年7月17日) 「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」 国内特許出願 JP2012-232451 小林由佳/鷺見聡/寺内毅 (出願日: 2012年10月21日) 「有機金属、有機金属の製造方法、化合物又はその塩、電線及び電子デバイス」 国内特許出願 JP2012-227532 小林由佳/寺内毅 (出願日: 2012年10月12日)
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	2012, 2013, 2014 年の3年に渡り、4月に開催された NIMS 一般公開(千現地区参加人数:461名(2014年)、526名(2013年)、382名(2012年))において NEXT プログラムを紹介するサイエンスカフェを千現地区において自発的に主催し、展示、実演による説明を行った。また、開催後のアンケートにより、「研究の内容が分かり易かった」などのコメントを得た。 2013/4/17 NIMS 一般公開 サイエンスカフェ主催ポスターおよび実演発表
新聞・一般 雑誌等掲載 計3件	化学工業日報 2013.3.18 科学新聞 2013.3.22 化学と工業 3月号、4月号
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)。

7. その他特記事項

日本化学会第一回女性化学者奨励賞受賞 (2013, 3月)

平成25年度 文部科学大臣表彰 若手科学者奨励賞受賞 (2013, 4月)