

最先端・次世代研究開発支援プログラム
事後評価書

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

【研究目的】

際立って高い物性値を示す物質は、これまで不可能であった科学技術を可能にし、社会生活に革命を起こす高いポテンシャルを有します。本研究では、研究代表者らが近年発見した、既存の有機物とは異なるキャリア発生原理に従い、**稀有な電子状態を有する伝導性有機分子群**（f 電子系有機分子）の電気伝導性、磁性、熱電特性などの基礎物性を明らかにすることにより、**真のグリーン・イノベーション**に繋がる新規物質の開発およびこの分子系の学術的基礎を築くことを目的としています。

研究期間内に、本物質系の**キャリア発生の起源**およびそれに関連した**各種物性（熱起電力、磁性、光物性）**および**構造機能相関**について明らかに致します。また、得られた知見を基に有機電子材料としての**将来性が見込める新物質を設計、合成**致します。

【総合評価】

	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】

① 総合所見

希少元素を基盤とする物質創製および物性制御という世界的な大きな流れに流されることなく、有機分子が本来もつ特徴を十分に活かした独創性の高い研究であり、その応用にも大いに期待できる成果が得られている。これは、資源が少ない我が国の科学技術の発展にとって、重要な研究成果である。

新たな物質の合成と物性測定を通じ、f 電子系有機分子の物質科学を開拓した成果は高く評価できる。今後の学問的および経済的な波及効果も大いに期待できる。

目的達成状況で見ると、新規キャリア発生機構の起源に関わる検討で、塩橋結合中に自発的に安定に発生するプロトン欠陥がその鍵を握ることを放射光を用いた硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて明らかにした。また、室温での磁性発現の事実を実験によって突き止めた。このように、大きな目的のうちの 2 つをすでに達成した。

研究開始当初の室温で 10^{-4} S/cm 程度の伝導性は、新規設計のドナー分子を用いる

ことによって、室温で 40 S/cm まで上がり、4 K においても高い伝導性を有する高伝導性有機金属を調製した。この物質は、今後、タッチパネルやディスプレイなどの ITO や IGZO に変わるフレキシブル有機透明電極としての応用価値が大きく期待され、すでに所属機関より国内および国際特許を出願した。この物質の単結晶物性の評価および構造解析が残されているが、方策は着々と練られている。

本基礎研究によって、f 電子系有機分子の基本的コンセプトが創出されれば、社会的にも極めて大きな波及効果を与える。その意味において、先進性・優位性がある。単分子金属の達成は、今後、工業的に大きな期待がかかるプリンテッドエレクトロニクス（既存の印刷技術を転用した製品製造に基づく電子産業）実現に向けた大きな第一歩であり、今後の有機物の IT 社会における飛躍的な発展を約束する。

テトラチアフルバレンカルボン酸塩に関し、電熱性、伝導性、磁性において優れた性質を有することを示し、さらにそのメカニズムを明らかにしている。伝導性については、プロトン欠陥が起源であり、これまでに知られていた電荷移動相互作用や、巨大な共役系とは異なるメカニズム (Mulliken, 白川らに次ぐ第三番目の原理となることを証明する最初の例) であることを明らかにしている。

国際的な一流雑誌に論文を発表しており、特に物性測定に関する研究成果の先進性、優位性は極めて高い。電気伝導性、電熱特性に関する機構の解明は学術的にも高く評価される成果であり、研究代表者の受賞につながった。

これまでは困難とされていた有機物質の室温での磁性発現の達成 (室温で有機磁石となる世界最初の例。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) は、この分野でのブレークスルーである。純粋有機物 (重元素を含む有機ラジカル半導体) の強磁性到達最高値・相転移温度 $T_c = 17$ K を大きく上回り、室温で達成できた。

テトラチアフルバレンカルボン酸アンモニウム塩の大きな熱電応答に関し、分子スピンの熱電応答に加え、イオンキャリアによる熱電効果が併発していることを明らかにし、高い伝導性と高い熱電能が両立する新しい関係式を提案した。これは、新規な物質の合成と物性測定を主とする研究課題において、理論的な考察として特筆すべきものである。

科学の歴史を見るに、研究分野の創出や発展は、まったく新しいコンセプトの物質の発見によりなされることが多い。その意味において、本研究から現在では予想もしない分野の出現や発展につながる可能性がある。材料科学分野や機能材料分野への寄与が大きく期待でき、関連する他研究への貢献が大きい。日本発の物質群 (f 電子系有機分子) となることができれば、その社会的経済的貢献は計り知れない。

テトラチアフルバレンカルボン酸塩は、電荷移動相互作用や共役系とは異なる原理による電気伝導性の物質である。また、巨大な熱起電力および負性磁気抵抗など、非常に興味深い物性を示す物質である。新たな原理に基づく電気伝導性有機物の合成は、透明電極に応用が見込まれる。また、室温熱電素子や室温スピントロニクス素子への応用が期待される。実際の材料に活かされれば、資源問題、エネルギー問題など、大きな社会的要請に応えること (グリーン・イノベーションの達成) になる。

研究開発マネジメントは適切に行われた。有能な研究者および補助員の雇用と、物性測定のための機器購入は、助成金の使途として妥当であった。

産業界への情報発信にも努め、国内、国際特許を出願および特許権を取得している。

投稿論文数、会議発表が、成果から考えて若干少ない印象があるが、特許取得を優先する立場からはやむを得ない。学会での招待講演があった。図書出版や新聞雑誌掲載にも積極的であった。

NEXT プログラム専用のホームページを開設して、研究内容および論文、学会発表の内容を積極的に発信した。産業界との催し(NIMS フォーラムや高分子同友会見学会)の際にも、ポスター発表とデモ実演を通して、NEXT プログラムの内容を紹介して、産業界への情報発信に努めた。

国民向け情報発信として、一般向けサイエンスカフェ、一般向けおよび企業向けポスター発表、メディア報道があり、研究者としての情報発信としては十分である。所属機関が主催する一般向けのキャンパス公開の際に「サイエンスカフェ」を設置し、成果のポスター発表およびデモ実演を行い、好評を博した。

② 目的の達成状況

・所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

新規キャリア発生機構の起源に関わる検討で、塩橋結合中に自発的に安定に発生するプロトン欠陥がその鍵を握ることを放射光を用いた硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて明らかにした。また、室温での磁性発現の事実を実験によって突き止めた。大きな目的のうちの2つを達成した。

研究開始当初は、室温で 10^{-4} S/cm 程度の伝導性を有する半導体しか得られなかったが、設計した新規ドナー分子を用いることによって、室温で 40 S/cm の電気伝導度を有し、4 Kにおいても高い伝導性を有する高伝導性有機金属を調製した。この物質は、今後、タッチパネルやディスプレイなどのITOやIGZOに変わるフレキシブル有機透明電極としての応用が見込まれ、すでに所属機関より国内および国際特許を出願した。この物質の単結晶物性の評価および構造解析が残されているが、方策は着々と練られている。

③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。

最近の希少元素に対する戦略には限界がある。単体として取り出すことが技術的に難しいためコスト高であり、また、産地が偏在しているため、さまざま問題が山積している。本事業は、このように問題のある希少金属を用いる流行にとらわれることなく、有機物の多様性に着目し、f電子系を実現しようというものであり、本基礎研究によって基本的コンセプトが創出されれば、社会的にも極めて大きな波及効果を与える。その意味において、先進性・優位性がある。単分子金属の達成は、今後、工業的に大きな期待がかかるプリンテッドエレクトロニクス(既存の印刷技

術を転用した製品製造に基づく電子産業) 実現に向けた大きな第一歩であり、今後の有機物の IT 社会における飛躍的な発展を約束する。

テトラチアフルバレンカルボン酸塩に関し、電熱性、伝導性、磁性において優れた性質を有することを示し、さらにそのメカニズムを明らかにした。伝導性については、プロトン欠陥が起源であり、これまでに知られていた電荷移動相互作用や、巨大な共役系とは異なるメカニズムであることを明らかに (Mulliken, 白川らに次ぐ第三番目の原理となることを証明する最初の例) している。テトラチアフルバレンカルボン酸塩は薄膜化が可能で透明性を有することから、タッチパネルやディスプレイなど、ITO や IGZO に代わるフレキシブル透明電極としての活用が期待される。フレキシブル透明電極として、すでに相当数の特許出願に至っており、技術的な先進性は非常に高い。今後の産業的利用への期待も高い。また、電気伝導性、電熱特性の関する機構の解明は学術的にも高く評価される成果であり、研究代表者が日本化学会の女性化学者奨励賞と文部科学大臣表彰若手化学者賞を受賞したことに繋がった。

国際的な一流雑誌に論文を発表しており、特に物性測定に関する研究成果の先進性、優位性は極めて高い。

- ・ 本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。

これまでは困難とされていた有機物質の室温での磁性発現の達成 (室温で有機磁石となる世界最初の例。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) は、この分野でのブレークスルーである。相転移温度は室温であり、これまでの有機強磁性到達最高値 $T_c = 17$ K を大きく上回った。

テトラチアフルバレンカルボン酸アンモニウム塩の大きな熱電応答に関し、分子スピンによる熱電応答に加えイオンキャリアによる熱電効果が併発していることを明らかにし、高い伝導性と高い熱電能が両立する新しい関係式を提案した。これは、新規な物質の合成と物性測定を主とする研究課題において、理論的な考察として特筆すべきものである。

- ・ 当初の目的の他に得られた成果はない。

④ 研究成果の効果

- ・ 研究成果は、関連する研究分野への波及効果が

(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・ 社会的・経済的な課題の解決への波及効果が

(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・ 本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。

科学の歴史を見るに、研究分野の創出や発展は、まったく新しいコンセプトの物質の発見によりなされることが多い。その意味において、本研究から現在は予想もしない分野の出現や発展につながる可能性がある。材料科学分野や機能材料分野への寄与が大きく期待でき、関連する他研究への貢献が大きい。世界の潮流に翻弄されることなく、日本発の物質群 (f 電子系有機分子) となることができれば、その社会的経済的貢献は計り知れない。

- ・ 本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

テトラチアフルバレンカルボン酸塩は、電荷移動相互作用や共役系とは異なる原

理による電気伝導性の物質である。また、巨大な熱起電力および負性磁気抵抗など、非常に興味深い物性を示す物質である。研究成果において、これらの物性の原理的背景が明らかにされたことから、今後当該分野および関連分野において研究の大きな進展が期待できる。新たな原理に基づく電気伝導性有機物の合成は、ITO や IGZO などの希少金属を材料とする透明電極に、大きな応用価値が見込まれる。また、室温熱電素子や室温スピントロニクス素子への応用が期待され、極めて高機能な物質群の開発として、大きな経済効果をもたらすであろう。すなわち、実際の材料に活かされれば、資源問題、エネルギー問題など、大きな社会的要請に応えること（グリーン・イノベーションの達成）になる。

⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが（行われた ・ 行われなかった）

- ・ 研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況の適切であった。

本研究代表事業者のリーダーシップが大きく、研究開発マネジメントは適切に行われた。有能な研究者および補助員の雇用と、物性測定のための機器購入は、助成金の使途として妥当であった。

- ・ 論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

国内、国際特許の出願および特許権取得に努力した。投稿論文数、会議発表が、成果から考えて若干少ない印象があるが、特許取得を優先する立場からはやむを得ない。本研究が多く研究者から注目されていることを反映し、学会での招待講演があった。図書出版や新聞雑誌掲載にも積極的であった。

NEXT プログラム専用のホームページを開設して、研究内容および論文、学会発表状況を積極的に発信した。産業界との催し(NIMS フォーラムや高分子同友会見学会)の際にも、ポスター発表とデモ実演を通して、NEXT プログラムの内容を紹介して、産業界への情報発信へ努めた。

- ・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

国民向け情報発信として、一般向けサイエンスカフェ、一般向けおよび企業向けポスター発表、メディア報道があり、研究者としての情報発信としては十分である。所属機関が主催する一般向けのキャンパス公開の際に「サイエンスカフェ」を設置し、成果のポスター発表およびデモ実演を行い、好評であった。