

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	フラーレン誘導体の合成を基盤とした化学的アプローチによる高効率有機薄膜太陽電池の開発
研究機関・部局・職名	東京大学・大学院理学系研究科・特任教授
氏名	松尾 豊

【研究目的】

有機薄膜太陽電池、有機 EL 素子、および、有機トランジスタに代表される有機薄膜エレクトロニクスデバイスは、新エネルギー、省エネルギー、低環境負荷、低コストといった観点から注目され、それらの研究は、今世紀に入ってますます活発になり、諸外国との研究開発競争は激化している。また、有機薄膜電子素子を構成する有機半導体分子の合成研究、物性研究も盛んになり、有機エレクトロニクスの研究の原動力となっている。これらの研究のうち、特にブレークスルーが必要な重点課題が二つある。一つは、有機電子受容体分子の開発である。2種類の有機半導体材料、すなわち、電子供与体と電子受容体のうち、前者の研究は幅広く行われているが、後者の材料としての選択肢は十分でない。例えば、有機薄膜太陽電池においては、米国で見いだされた PCBM と呼ばれるほぼ一種類のフラーレン誘導体のみが電子受容体として使われてきた。もう一つの課題は、有機半導体分子が薄膜中で形成する高次構造の制御である。薄膜中での分子集積構造がデバイス性能に大きく影響することが分かってきたが、それを制御する手段がない。また、有機薄膜中での超分子科学や結晶工学も未開拓である。

研究者は、最先端の精密有機合成化学および有機金属化学を炭素クラスターの研究において実現し、有機エレクトロニクスの電子受容体として重要なフラーレン誘導体の高効率・高選択的合成を可能にする数多くの新規反応を開発してきた。このような独自の合成化学を基盤として、世界初のベルト型 π 電子共役分子、シャトルコック型フラーレン液晶分子、二重サンドイッチ型フラーレン複核金属錯体、月面着陸船の形をしたスイッチング光電変換分子などの新しい光・電子機能をもつ化合物群を創り出してきた。このような研究は、PCBM を凌駕するフラーレン誘導体「SIMEF」の開発 (Y. Matsuo *et al.*, *JACS* **2008**, *130*, 15429.) と、それを用いたエネルギー変換効率 5.2% を与える有機薄膜太陽電池の開発に結実した (Y. Matsuo *et al.*, *JACS* **2009**, *131*, 16048.)。また、2009 年 4 月に独立して研究室の運営を開始して以降、電子受容体の研究で得た知見を活かして、ポルフィリン誘導体およびテトラセン誘導体を用いた新型電子供与体の研究開発を始めている。電子的、かつ、集合体構造に優れる新しいフラーレン誘導体を設計・合成し、独自の新規電子供与体を開発し、それらを組み合わせ望みの相分離構造を構築し、さらにデバイス作製まで一体的に研究を推進することにより、真に実用的な有機薄膜太陽電池の創出が可能になると考え、研究を構想した。

本研究提案は、新型電子受容体の・電子供与体の設計・合成、およびそれらの薄膜中における分子組織体のナノレベル構造制御法の開発を行い、世界最高レベルのエネルギー変換効率を与える、高効率かつ安価で、長寿命な有機薄膜太陽電池を実現することを目的とする。有機薄膜太陽電池の高効率化研究においてボトルネックとなっている電子受容体の研究開発に特に注力し、フラーレンを化学修飾するための新規反応の開拓、フラーレン金属錯体の合成、分子組織体構築のためのフラーレン液晶の研究、薄膜デバイスにおける界面ポテンシャル制御を目的としたフラーレン自己組織化膜の研究を行う。これら基礎研究を通して、電子的特性、熱的特性、分子の集合・集積構造を考慮した有機薄膜太陽電池向け新規フラーレン誘導体を開発する。それにより、世界中の有機薄膜太陽電池の研究において用いられる、我が国発の電子受容体の標準材料を開発する。また、電子供与体に関しては、特に、新規ポルフィリン誘導体、新規テトラセン誘導体等の低分子化合物に着目し、長波長吸収が可能で、高い正孔移動度を併せ持つ材料の開発を行う。新しく開発するフラーレン誘導体および電子供与体を用いて、励起子の拡散、電荷分離、電荷移動にとって最適な電子供与体/電子受容体の相分離構造の構築を行い、有機薄膜太陽電池の薄膜中における新しいサイエンスを開拓する。長寿命化が期待される有機低分子材料、およびインクジェット印刷技術を見据えた塗布プロセスを主として適用し、有機薄膜太陽電池を作製・評価して、実用化可能で社会に貢献する光電変換技術を創出する。

さらに挑戦的な課題として、安価なグラファイト（黒鉛）とフラーレン混合物（煤から抽出した直後のC₆₀、C₇₀、高次フラーレンの混合物）を組み合わせ、全く新しい思想による有機薄膜太陽電池を創出する研究を行う。すなわち、これまで分子を高機能化させて有機薄膜太陽電池の高効率化を目指すことが常識であったが、その逆に解がある可能性を考慮し、最もシンプルな材料を用いて、社会を変革する可能性がある有機薄膜太陽電池の創出に挑む。

【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
<p>有機薄膜太陽電池開発の分野で本研究課題が推進され、大きな学術的貢献があった。このことは一流誌へ掲載された論文数から明白である。</p> <p>所期の目的をほぼ達成した。</p> <p>本プロジェクトの主眼である、有機合成技術を基盤とした有機薄膜太陽電池開発は滞りなく遂行された。研究提案で示した「高性能電子受容体の開発、電子供与体の設計・合成、およびそれらの薄膜中における分子組織体のナノレベル構造制御法の開発を行い、世界最高レベルのエネルギー変換効率を与える、高効率かつ安価で、長寿命な有機薄膜太陽電池を実現する」という当初目的は、実用化に近い電子ドナーに対し</p>

ては、達成された。当初の研究計画ではなかった無機電荷選択層やリチウムイオン内包フラーレンに関しては計画以上の成果を得た。

コスト的にも最も見合った電子ドナーであるポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）に対して、最高の変換効率を与えるメタノインデンフラーレンを開発し、素子の大面積化を行い駅や博物館などの公共の施設に設置した。

黒鉛の代わりにカーボンナノチューブを用いた太陽電池を開発した。金属酸化物を用いたカーボンナノチューブに対するドーピングによる導電性と電荷選択性の付与を行い、5.8%の変換効率を得た。カーボンナノチューブ電極有機薄膜太陽電池の最高効率は現在のところ2%台であり、大きな進歩を達成した。有機無機ハイブリッド太陽電池の研究に取り組み、金属をドーピングした酸化チタンを透明導電膜兼電荷選択層とした新しい有機太陽電池を開発した。

P3HTに対するアクセプター材料については、期待される最高の変換効率を得ることができ、残されている課題はない。これに対し、ローバンドギャップポリマーのドナー材料に対するフラーレンアクセプター材料の開発は、課題として残った。この課題についても、すでに得られているフラーレン分子設計指針を適用すれば解決可能であろう。新規フラーレン誘導体の設計と、その合成法ならびに集合体の構造研究に先進性、優位性が認められる。

素材合成は、太陽電池のみならず、他のエレクトロニクス素子でも特長を発揮できる可能性から、優位性がある。ただ、有機系太陽電池の高効率化（一般的には目標15%）に、将来つながりそうなブレークスルーはない。

フラーレン誘導体の合成法に関していくつかの新手法を開発した点、フラーレンメタノインデン付加体/P3HT系の有機薄膜太陽電池が高い変換効率（標準ポリマー太陽電池の中で世界最高の変換効率（6.4%））を示した点は、特筆される。Liイオン内包を含めた各種の新しいフラーレン誘導体の合成は、素材として光った成果である。

有機薄膜太陽電池に、無機材料を適用する研究へシフトして、無機酸化物薄膜を用いた逆型有機薄膜太陽電池へオリジナル材料であるSIMEFを適用し、既存の材料からの優位性を示した。

本研究課題での成果は有機薄膜太陽電池の研究分野のみならず、有機合成化学やデバイス化の研究分野にも寄与するものである。なによりも望まれるエネルギー変換効率、安全性、経済性に優れた高効率な有機薄膜の実現が見込まれる。基礎化学的研究の成果は、受賞の形でも評価されている。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。

内包したLi⁺イオンの効果でジエンに対するフラーレンの反応性が大きく向上するという、基礎有機化学的に重要な知見を得た。有機分子としては最高レベルの電子親和力など特異な性質をもつLi⁺内包フラーレンの化学修飾に成功したことは、太陽電池分野への適用のみならず、蓄電（キャパシタ）やライフサイエンスや医療など他分野への応用にもつながると期待される。

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は適切である。チーム構成が適切であり、それを統括するマネジメントも効果的に行った。知財化にも対応できている。

高評価の媒体に多数の原著論文を出しており、優れた成果発信として評価できる。

国民との科学技術対話が、以下に示す様に適切に実施された。

Li⁺内包フラーレン化学修飾に関するプレスリリース、「リチウムイオンを閉じ込めたフラーレンの化学修飾に初めて成功」「リチウムイオンがフラーレンの反応性を2400倍向上」は特筆に値する。

その他、お台場の日本科学未来館・研究棟3階に光電変換プロジェクト・デバイスラボを開設し、そこを拠点に定期的なアウトリーチ活動を行った。展示物や設置した有機薄膜太陽電池デバイス作製装置を用いて、一般来館者と科学技術に関する対話を行った。平成25年度からは、隔週土曜日の定期的な研究棟ツアーへの本格的な組み入れ、駅で社会実証実験に供した大面積有機薄膜太陽電池パネルの展示、各種未来館イベントへの参加が始まり、国民との科学技術の対話はさらに充実している。

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)

所期の目的をほぼ達成した。

本プロジェクトの主眼である、有機合成技術を基盤とした有機薄膜太陽電池開発は滞りなく遂行された。研究提案で示した「高性能電子受容体の開発、電子供与体の設計・合成、およびそれらの薄膜中における分子組織体のナノレベル構造制御法の開発を行い、世界最高レベルのエネルギー変換効率を与える、高効率かつ安価で、長寿命な有機薄膜太陽電池を実現する」という当初目的は、実用化に近い電子ドナーに対しては、達成された。当初の研究計画ではなかった無機電荷選択層やリチウムイオン内包フラーレンに関しては、計画以上の成果を得た。

コスト的にも最も見合った電子ドナーであるポリ(3-ヘキシルチオフェン)に対して、最高の変換効率を与えるメタノインデンフラーレンを開発し、素子の面積化を行い駅や博物館などの公共の施設に設置した。

黒鉛の代わりにカーボンナノチューブを用いた太陽電池を開発した。金属酸化物を用いたカーボンナノチューブに対するドーピングによる導電性と電荷選択性の付与を行い、5.8%の変換効率を得た。カーボンナノチューブ電極有機薄膜太陽電池の最高効率は現在のところ2%台であり、大きく進歩した。有機無機ハイブリッド太陽電池の研究に取り組み、金属をドーピングした酸化チタンを透明導電膜兼電荷選択層とした新しい有機太陽電池を開発した。

最も普及しているドナーポリマー材料であるP3HTに対するアクセプター材料については、期待される最高の変換効率を得ることができ、特に残されている課題はない。これに対し、ローバンドギャップポリマーのドナー材料に対するフラーレンアクセプター材料については、課題として残っている。この課題についても、すでに得られているフラーレン分子設計指針を適用すれば解決可能であろう。

<p>③ 研究の成果</p>
<ul style="list-style-type: none"> • 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 (<input checked="" type="checkbox"/>ある ・ <input type="checkbox"/>ない)
<ul style="list-style-type: none"> • ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が (<input checked="" type="checkbox"/>創出された ・ <input type="checkbox"/>創出されなかった)
<ul style="list-style-type: none"> • 当初の目的の他に得られた成果が (<input checked="" type="checkbox"/>ある ・ <input type="checkbox"/>ない)
<ul style="list-style-type: none"> • 本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性がある。 特に、新規フラーレン誘導体の設計と、その合成法ならびに集合体の構造研究に先進性、優位性が認められる。 素材合成は、太陽電池のみならず、他のエレクトロニクス素子でも特長を発揮できる可能性から、優位性がある。ただ、有機系太陽電池の高効率化（一般的には目標 15%）に、将来つながりそうなブレークスルーはない。 • 本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。 フラーレン誘導体の合成法に関していくつかの新手法を開発した点、フラーレンメタノインデン付加体/P3HT 系の有機薄膜太陽電池が高い変換効率（標準ポリマー太陽電池の中で世界最高の変換効率（6.4%））を示した点は、特筆される。 Li イオン内包を含めた各種の新しいフラーレン誘導体の合成は、素材として光った成果である。 • 当初の目的の他に得られた成果がある。 有機薄膜太陽電池に、無機材料を適用する研究へのシフトとして、無機酸化物薄膜を用いた逆型有機薄膜太陽電池へオリジナル材料である SIMEF を適用し、既存の材料からの優位性を示した。 内包した Li⁺イオンの効果でジエンに対するフラーレンの反応性が大きく向上するという、基礎有機化学的に重要な知見を得た。

<p>④ 研究成果の効果</p>
<ul style="list-style-type: none"> • 研究成果は、関連する研究分野への波及効果が (<input checked="" type="checkbox"/>見込まれる ・ <input type="checkbox"/>見込まれない)
<ul style="list-style-type: none"> • 社会的・経済的な課題の解決への波及効果が (<input checked="" type="checkbox"/>見込まれる ・ <input type="checkbox"/>見込まれない)
<ul style="list-style-type: none"> • 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。 本研究課題での成果は有機薄膜太陽電池の研究分野のみならず、有機合成化学やデバイス化の研究分野にも寄与するものである。なによりも望まれるエネルギー変換効率、安全性、経済性に優れた高効率な有機薄膜の実現が見込まれる。 基礎化学的研究については受賞の形で評価されている。 • 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。 有機分子としては最高レベルの電子親和力など特異な性質をもつ Li⁺内包フラーレンの化学修飾に成功したことは、太陽電池分野への適用のみならず、蓄電（キャパシタ）やライフサイエンスや医療など他分野への応用にもつながると期待される。

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は適切である。

研究計画、チーム構成が適切であり、それを統括するマネジメントも効果的に行った。指摘された点である知財化にも対応できている。

・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。

高評価の媒体に多数の原著論文を出しており、優れた成果発信として評価できる。

・国民との科学技術対話が、以下に示す様に適切に実施された。

Li⁺内包フラーレン化学修飾に関するプレスリリース、「リチウムイオンを閉じ込めたフラーレンの化学修飾に初めて成功」「リチウムイオンがフラーレンの反応性を2400倍向上」は特筆に値する。以下のように啓発活動にも積極的であった。

1. 一日体験化学教室～先端化学にふれてみよう

（場所：東大本郷キャンパス、主催：東京大学理学部化学教室 化学教育研究会）平成23年8月。

2. 一日体験化学教室～先端化学にふれてみよう

（場所：東大本郷キャンパス、主催：東京大学理学部化学教室 化学教育研究会）平成24年7月。

3. 「国民との科学・技術対話」ポスター展示「未来からの招待状」

（場所：東大医学部附属病院、主催：東京大学）平成24年8月。

4. 東京大学オープンキャンパス2012ポスター展示

（場所：安田講堂、主催：東京大学）平成24年8月。

5. ホームカミングデー「未来からの招待状」ポスター展示

（場所：文京区シビックセンター「区民ひろば」、主催：東京大学）平成25年1月。

6. 高校生見学者に対する有機系太陽電池の研究説明：北海道札幌啓成高校（SSH指定校）（場所、主催：日本科学未来館）平成25年1月。

その他、お台場の日本科学未来館・研究棟3階に光電変換プロジェクト・デバイスラボを開設し、そこを拠点に定常的にアウトリーチ活動を行った。展示物や設置した有機薄膜太陽電池デバイス作製装置を用いて、一般来訪者と科学技術に関する対話を行った。平成25年度からは、隔週土曜日の定期的な研究棟ツアーへの本格的な組み入れ、駅で社会実証実験に供した大面積有機薄膜太陽電池パネルの展示、各種未来館イベントへの参加が始まり、国民との科学技術の対話はさらに充実している。