

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05513

研究課題名(和文) 配位高分子の構造・キャリア・バンドギャップ制御と薄膜太陽電池への展開

研究課題名(英文) Crystal Structure, Carrier Mobility and Band-gap Controls of Coordination Polymers and their Application to Thin-film Solar Cell

研究代表者

大久保 貴志 (Okubo, Takashi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：90322677

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池は環境に優しい軽くフレキシブルな太陽電池である。この薄膜太陽電池はプラスチック基板上にロール・ツー・ロールなどの低温印刷プロセスを用いて安価に大量に製造できるため、将来的にはコピキタスな電源装置としての幅広い用途が期待されている。本研究ではこの有機薄膜太陽電池に応用可能な新たな導電性配位高分子の開発を目的に研究を行った。薄膜太陽電池の半導体材料として用いるためには、その構造とバンドギャップ、キャリア制御が重要であり、本研究ではハロゲン化銅(I)とアクセプター性の共役配位子を組み合わせることで実現した。更に、実際に有機薄膜太陽電池のバッファ層として有用であることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配位高分子はポリマー構造を有する無機・有機複合材料であり、近年ガス吸着や固体触媒など様々な用途への応用が期待され研究されている。電子材料への応用に関してはほとんど行われていないものの、金属イオンを含むポリマー構造を有する配位高分子は第三の半導体材料となりうる可能性があり、この研究分野を開拓することは重要であると考えられる。本研究では、金属イオンと配位子のエネルギー準位を考慮することで、合理的に半導体材料を合成できることを見いだしており、また有機薄膜太陽電池への応用も可能性あること示した。以上のことから、将来の新たな科学技術の創製に向けての第一歩となりうるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：Organic thin-film solar cells are environmentally friendly, light, flexible solar cells that do not use precious metals. Since these organic thin-film solar cells can be manufactured in large quantities at low cost using low-temperature printing processes such as roll-to-roll on plastic substrates, they are expected to have a wide range of applications as ubiquitous power supply devices in the future. In this study, we aimed to develop new conductive coordination polymers that can be applied to these organic thin-film solar cells. In order to use them as semiconducting materials for thin-film solar cells, it is important to control their structure, band gap, and carriers. In this study, we achieved this by combining copper(I) halide with an acceptor π -conjugated ligand. Furthermore, we have found that the material is actually useful as a buffer layer for organic thin-film solar cells.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

自然界に豊富に存在する太陽エネルギーを直接電力に変換できる太陽電池は、将来我々が環境調和型の持続可能社会を実現していく上で必要不可欠な技術である。しかしながら、現在普及している太陽電池は高価であり、今後太陽電池を更に普及させ代替エネルギーとして活用するためには、より低コストで高効率な太陽電池の開発が求められている。現在、最も普及している太陽電池はp-n接合型シリコン太陽電池である。シリコン太陽電池は比較的高効率で安定した電力供給を可能にするものの、その構造上重く割れやすいため、太陽電池を設置する際、それらを強固に固定する必要がある。すなわち、太陽電池自身(モジュール)のコストに加え多額の架台設置費用や工事費用が必要になり、このことが太陽電池の更なる低コスト化を困難にしている。一方、有機薄膜太陽電池は貴金属を使用しない環境に優しい軽くフレキシブルな太陽電池である。この有機薄膜太陽電池はプラスチック基板上にロール・ツー・ロールなどの低温印刷プロセスを用いて安価に大量に製造できるため、将来的にはコピキタスな電源装置としての幅広い用途が期待されている。特に、半透明有機薄膜太陽電池はビルの窓ガラスやブラインド、マンションのベランダの手摺、ビニールハウスなど従来のシリコン太陽電池では設置が困難であったあらゆる場所での活用が可能であり、再生可能エネルギーの普及に大きく貢献する可能性を秘めている。

一方、本研究ではこれまで金属錯体の集積体である配位高分子を主な研究対象としてきた。配位高分子は金属イオンと架橋有機配位子からなるポリマー構造を有する無機・有機複合材料であり、その特徴的な結晶構造と電子状態を活かした新たな機能性材料としての活用が期待されている。ただし、これまで報告されてきた配位高分子のほとんどは絶縁体であり、電子デバイスへの応用に関する報告例は極めて少ない。これは多くの配位高分子がHOMO-LUMO準位の異なる金属イオンと有機配位子の組み合わせのよって形成しているためであり、このとき軌道の重なりが小さいためにエネルギーバンドを形成せず絶縁体となる。そのため、本研究ではd軌道と配位子のHOMOの重なり、もしくはLUMOの重なりを意識しながら、様々な導電性配位高分子の合成に取り組んできた。具体的には比較的高いホール移動度を示すハロゲン化銅(I)とHOMO準位の近接するジチオカルバミン酸誘導体を含む銅二価錯体を組み合わせると価電子帯を形成し、真性半導体になることを見いだしている。また、ハロゲン化銅(I)とLUMO準位の低いテトラジン誘導体やヘキサアザトリフェニレン(HAT)誘導体を組み合わせると狭バンドギャップ半導体を形成することも明らかにしてきた。以上のことから、本研究では、これまで本研究で培ってきた配位高分子合成に関する独自技術と電子デバイスの研究を融合することで、有機薄膜太陽電池の高効率化に貢献しうる新たな可能性を見いだすことを目的に研究を行った。

2. 研究の目的

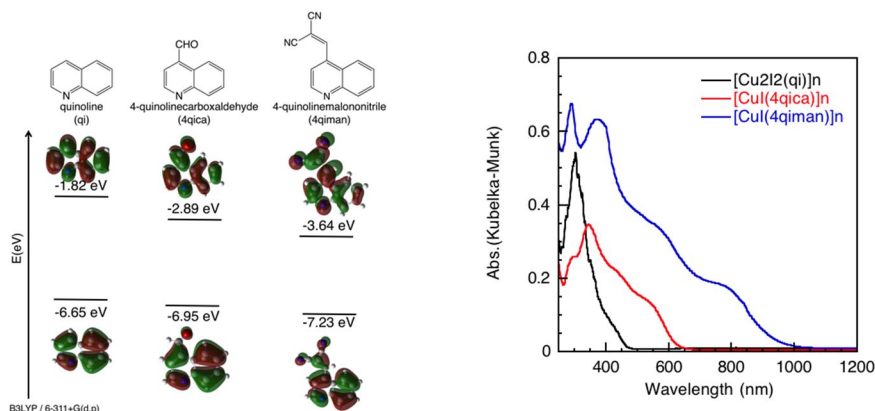
本研究では種々の導電性配位高分子を合成し、その構造とキャリア移動度、バンドギャップの制御を行うとともに、それら導電性配位高分子を用いた薄膜太陽電池を開発することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

ホール輸送性を有するハロゲン化銅(I)と LUMO の低い 共役配位子を組み合わせることで導電性を示す配位高分子を合成し、単結晶 X 線構造解析によりその結晶構造を明らかにした。また、それら配位高分子についてはバンド計算を行い、そのバンド構造を検討した。また、得られた配位高分子について、拡散反射スペクトルの測定からバンドギャップを評価し、インピーダンス分光測定を行うことで電気伝導性を評価した。更に、シート状の配位高分子については電界効果トランジスタ (FET) を作製し、キャリア移動度の評価を試みた。上記評価した配位高分子に関して、真空蒸着法やスピコート、溶媒アニール法を組み合わせ、薄膜化を行う。更に有機薄膜太陽電池のバッファ層とした薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。

4. 研究成果

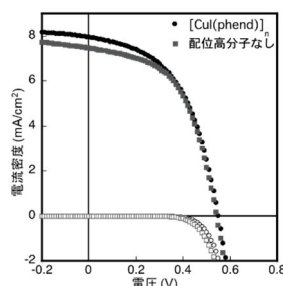
本研究課題ではハロゲン化(I)と銅キノリン誘導体やヘキサアザトリフェニレン誘導体等の 共役配位子を組み合わせることで、導電性配位高分子の合成とバンドギャップ制御を試みた。配位高分子のバンドギャップを制御するために、キノリン(qi)に電子吸引性であるアルデヒドを導入したキノリンカルボキシアルデヒド(qica)や電子吸引性の強いマロノニトリルを導入したキノリンマロノニトリル(qiman)を配位子として用いた。これらの配位子とヨウ化銅を有機溶媒中で反応させることで単結晶が得られたので、単結晶 X 線構造解析によってその結晶構造を明らかにした。qi を配位子とした配位高分子 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{qi})]_n$ は4本鎖ハロゲン化銅(I)がチューブを形成し、側鎖として qi が配位した一次元配位構造を形成していた。qica を配位子とした場合、一次元ラダー構造を有する配位高分子 $[\text{CuI}(4\text{qica})]_n$ 及び $[\text{CuI}(6\text{qica})]_n$ が生成することが明らかになった。特に、 $[\text{CuI}(6\text{qica})]_n$ では同じ組成で黄色針状結晶とオレンジ色針状結晶の2種類が得られた。 $[\text{CuI}(4\text{qica})]_n$ 及び $[\text{CuI}(6\text{qica})]_n$ はそれぞれ MLCT 由来の発光を示し、 $[\text{CuI}(6\text{qica})]_n$ の黄色針状結晶が一番強い発光強度を示した。 $[\text{CuI}(4\text{qica})]_n$ は交流伝導度測定であるインピーダンス分光測定により電気伝導度を評価した。配位子に qiman を用いた $[\text{CuI}(4\text{qiman})]_n$ ではヨウ化銅が2本鎖のラダー構造を形成する一次元の配位高分子であることが明らかになった。また、拡散反射スペクトル及びインピーダンス分光測定から $[\text{CuI}(4\text{qica})]_n$ よりも可視領域での光吸収が大幅に強くなり、電気伝導度が一桁上昇することを確認した。この物性の変化は配位子の電子吸引性の違い、つまり LUMO 準位を低くしたことで、バンドギャップが減少し、キャリア密度が増大したことに起因していると考えられる。



更にイソキノリン (iqi) を用いた配位高分子 $[\text{CuI}(\text{iqi})]_n$ や 共役系を拡張した配位子であるフェナントリジン (phend) を用いた配位高分子 $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ も合成した。拡散反射スペクトルの測定結果から、配位子部分の 共役が大きい $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ が最も長波長側まで吸収が観測され

た。また、配位高分子の電気伝導性を明らかにするため、交流伝導度測定であるインピーダンス分光測定を行った。複数の RC 並列回路が直列接続されている等価回路を仮定しフィッティングを行い、各温度における試料の電気伝導度を見積もったところ、 $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ が最も大きい伝導度を示し、その値は室温で $5.96 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であった。これは、共役平面が広がったことにより配位高分子のキャリア密度が増加し、その結果伝導度が向上したためであると考えられる。さらに、 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{qi})]_n$, $[\text{CuI}(\text{iqi})]_n$, $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ について、室温および 77 K で発光スペクトル、発光量子収率、発光寿命の測定を行なったところ、それぞれが異なる機構によって発光していることを示唆する興味深い挙動を示した。すなわち、 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{qi})]_n$ はクラスターセンターへのエネルギー移動を経て発光する ^3CC 発光、 $[\text{CuI}(\text{iqi})]_n$ は $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ からの燐光、 $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ は $^1(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ からの TADF (熱活性化遅延蛍光) であることが明らかになった。 $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ をバッファ層とした有機薄膜太陽電池を作製した。透明電極として ITO がパターンニングされたガラス基板に、PEDOT:PSS をスピンコートし、真空下において 150 °C で 15 分アニールをした。次にヨウ化銅(II)、phenanthridine をそれぞれ真空蒸着し、 N_2 下で密封容器を用いてアセトニトリルで溶媒アニールをした。その後、P3HT と PCBM を溶かしたクロロホルムとクロロベンゼンの混合液をスピンコートし、120 °C で 10 分間アニールをした。最後に、LiF と Al を真空蒸着することで、有機薄膜太陽電池を作製した。 $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ をバッファ層として用いた有機薄膜太陽電池とバッファ層なしで作製した有機薄膜太陽電池について、照射下での電流 (J)–電圧 (V) 測定を行った。その結果、フィルファクタ FF は減少したものの、短絡電流密度 J_{sc} が増大し、結果として光電変換効率 PCE が上昇した。

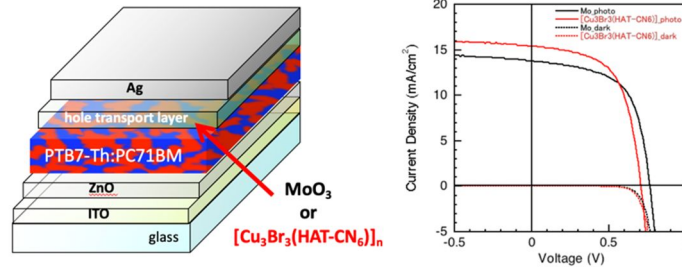
Al
LiF
P3HT:PCBM
$[\text{CuI}(\text{phend})]_n$
PEDOT:PSS
ITO
SiO_2



	配位高分子なし	$[\text{CuI}(\text{phend})]_n$
CuI / Phend [nm]	0 / 0	30 / 15
J_{sc} [mA/cm ²]	7.47	7.96
V_{oc} [V]	0.543	0.550
FF	0.535	0.503
PCE [%]	2.17	2.20
PCE _{avg.} [%]	2.12	2.14

また、強い電子求引性基を有するヘキサザトリフェニレンヘキサカルボニトリル (HAT-CN₆) を配位子とした配位高分子 $[\text{Cu}_m\text{X}_n(\text{HAT-CN}_6)]_n$ ($m = 1 \sim 12$) を合成し、有機薄膜太陽電池のバッファ層としての性能を評価した。まず、CuI もしくは CuBr のアセトニトリル溶液と HAT-CN₆ のアセトニトリル溶液を混合し、溶媒を飛ばし乾固することで目的の $[\text{Cu}_m\text{X}_n(\text{HAT-CN}_6)]_n$ を合成し、その電子状態とキャリア輸送特性を明らかにした。また、これらの配位高分子に関しては真空蒸着法による薄膜化が可能であることから、これら配位高分子をバッファ層とし有機薄膜太陽電池を作製し、その特性を評価した。透明電極 ITO 上に酢酸亜鉛の 2-メトキシエタノール/エタノールアミン混合溶液をスピンコートし、200 °C で 60 分アニールすることで酸化亜鉛 ZnO を成膜した。その後、PTB7-Th と PC71BM を溶かした 3% DIO (1,8-ジヨードオクタン) 添加クロロベンゼン溶液をスピンコート法にて成膜することで活性層 (バルクヘテロ層) を作製した。更に、酸化モリブデン MoO₃ もしくは配位高分子 $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{HAT-CN}_6)]_n$ を真空蒸着し、次いで銀 Ag を蒸着することで有機薄膜太陽電池を作製した。この素子構造において、MoO₃ をバッファ層とした薄膜太陽電池に比べ、配位高分子 $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{HAT-CN}_6)]_n$ をバッファ層とした薄膜太陽電池では短絡電流密度 J_{sc} が増大した。すなわち、活性層は同一であるため、今回、配位高分子をバッファ層として用いることで取り出すことができる電流

が増大することが確認できた。



Hole transport layer	MoO ₃	[Cu ₃ Br ₃ (HAT-CN) ₆] _n
J_{sc} (mA/cm ²)	13.77 (13.14±0.55)	15.41 (15.05±0.39)
V_{oc} (V)	0.77 (0.75±0.01)	0.71 (0.69±0.03)
FF	0.61 (0.60±0.01)	0.60 (0.57±0.03)
PCE(%)	6.42 (5.85±0.37)	6.51 (5.95±0.47)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 大久保貴志	4. 巻 49
2. 論文標題 配位高分子の構造・電子状態・物性制御と薄膜太陽電池への展開	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 30-38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Maekawa Masahiko, Hayashi Terumasa, Sugimoto Kunihisa, Okubo Takashi, Kuroda-Sowa Takayoshi	4. 巻 497
2. 論文標題 Self-assembly of Cu(I) metallomacrocyclic and coordination polymers with 2,2':5,4'-terpyridine directed by anions and solvents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 119088 - 119088
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ica.2019.119088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Benjamin R. Luginbuhl, Seo-Jin Ko, Niva A. Ran, Huawei Hu, Shona M. Becwar, Akcheta Karki, Martin Seifrid, Takashi Okubo, Ming Wang, Harald W. Ade, Bradley F. Chmelka, Guillermo C. Bazan, G. N. Manjunatha Reddy, and Thuc-Quyen Nguyen	4. 巻 2022
2. 論文標題 Low Voltage-Loss Organic Solar Cells Light the Way for Efficient Semitransparent Photovoltaics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 2200135
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/solr.202200135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Matsumoto, Kouichi ; Yamashita, Kazuhiro; Sakoda, Yuuki; Ezo, Hinata; Tanaka, Yuki; Okazaki, Tatsuya; Ohkita, Misaki; Tanaka, Senku; Aoki, Yuki; Kiriya, Daisuke; Kashimura, Shigenori; Maekawa, Masahiko; Kuroda-Sowa, Takayoshi; Okubo, Takashi	4. 巻 33
2. 論文標題 Organic Thin-film Solar Cells Using Benzotrithiophene Derivatives Bearing Acceptor Units as Non-Fullerene Acceptors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4620-4629
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ejoc.202100178	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 西山 智貴・壬生 託人・大久保 貴志・前川 雅彦・黒田 孝義・末永 勇作
2. 発表標題 ジチオ安息香酸誘導体を配位子としたCu(I)-Ni(II)ヘテロ金属配位高分子の合成及び物性評価
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江副 日菜多・田中 仙君・大久保 貴志・前川 雅彦・黒田 孝義
2. 発表標題 非フラーレンアクセプターを用いた半透明有機薄膜太陽電池の作製および素子特性評価
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 悠希、山下 和大、江副 日菜多、前川 雅彦、黒田 孝義、松本 浩一、大久保 貴志
2. 発表標題 ベンゾトリチオフェン誘導体を用いた三元ブレンド有機薄膜太陽電池の作製と評価
3. 学会等名 日本化学会 第101春期年会（2021）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大北 光咲、大久保 貴志、前川 雅彦、黒田 孝義
2. 発表標題 ハロゲン化銅(I)とキノリン誘導体からなる配位高分子の物性評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田 三四郎、大久保 貴志、前川 雅彦、黒田 孝義
2. 発表標題 ベンゾチアジノフェノチアジン誘導体を用いた有機薄膜トランジスタの作製及び特性評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 玄野 航、中川 雄太、近藤 里奈、大久保 貴志、前川 雅彦、黒田 孝義、山口 仁宏
2. 発表標題 ドナー・アクセプター型小分子を含む3元ブレンド有機薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大北 光咲、大久保 貴志、前川 雅彦、黒田 孝義
2. 発表標題 ハロゲン化銅(I)とキノリン誘導体からなる新規配位高分子の合成および物性制御
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山 智貴、大久保 貴志、前川 雅彦、黒田 孝義
2. 発表標題 HATNA誘導体を配位子とした多核Ag錯体の合成及び物性評価
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田 三四郎, 藤原 綾, 大北 光咲, 大久保 貴志, 前川 雅彦, 黒田 孝義
2. 発表標題 アクリジン誘導体を配位子としたヨウ素架橋Cu(I)二核錯体の合成及び物性評価
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 服部 花彦, 清水 剛志, 吉川 浩史, 大久保 貴志, 前川 雅彦, 黒田 孝義
2. 発表標題 ジチオカルバミン酸銅錯体をもちいた多孔性配位高分子の合成と二次電池への応用
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Okubo, Masahiro Moritake, Meguya Ryu, Kaho Hattori, Misaki Ohkita, Sanshiro Fukuda, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa and Junko Morikawa
2. 発表標題 Studies on Electrical Conductivity and Thermal Diffusivity of Coordination Polymers Including Copper Halides
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Misaki Ohkita, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa
2. 発表標題 Physical Properties of Coordination Polymers Consisting of Copper(I) Halides and Quinoline Derivatives
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sanshiro Fukuda, Kaho Hattori, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of Single Crystal Transistors Using a Ferroelectric Coordination Polymer
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 雄太、江副 日菜多、山口 仁宏、大久保 貴志
2. 発表標題 チオフェン縮環型フルオレン誘導体の発光特性とデバイスへの応用検討
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野 蒼太、西山 智貴、田中 啓裕、射場 日有人、前川 雅彦、黒田 孝義、大久保 貴志
2. 発表標題 発光性配位高分子の薄膜化および有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本塩 駿、西山 智貴、江副 日菜多、田中 悠希、黒田 孝義、前川 雅彦、大久保 貴志
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池のn型半導体への応用を指向したベンゾチアジノフェノチアジン誘導体の合成と特製評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中悠希、西山智貴、前川雅彦、黒田孝義、大久保貴志
2. 発表標題 ポルフィリン金属錯体の合成と三元系有機薄膜太陽電池への応用
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 悠希・西山 智貴・前川 雅彦・黒田 孝義・大久保 貴志
2. 発表標題 金属錯体を添加剤とした有機薄膜太陽電池の作製と評価
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Okubo, Misaki Ohkita, Hinata Ezoe, Tomoki Nishiyama, Nobutaka Yoshimura, Sae Kondo, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa, Atsushi Kobayashi, Masako Kato
2. 発表標題 Crystal Structures, Physical Properties and Device Applications of Semiconducting Soft Crystals Containing Copper Halides
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------