

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する
革新的技術の創出」
研究課題「有機薄膜太陽電池の高効率化
に関する研究」

研究終了報告書

研究期間 平成20年10月～平成26年3月

研究代表者：吉川 暹
(京都大学エネルギー理工学研究所、特任教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、二酸化炭素排出抑制に資する、軽量・安価な次世代有機薄膜太陽電池 OPV 開発を目的に、セルの構成要素である、フラーレン誘導体(大野 G)、導電性高分子、色素超分子(吉川 高橋 G)を新たに調製し、高分子および低分子からなるハイブリッドセル(異種の構造を含む複合構造セル)を開発し、3 グループが一体となって、10%以上の高効率化を実現することで、世界の有機薄膜太陽電池の急速な進歩をリードしてきた。

当初計画では、6年を、設計、創製、評価、解析、最適化、製品化の6つのカテゴリーに分け、年度毎に、研究展開を図った。5年半を終え、低分子ハイブリッドセルで11.7%、高分子ハイブリッドセルにより9.6%を達成するとともに、新たに考案した3D構造セルにより、効率10.3%を実現し、当初の目標を達成した。また、光電変換の学理においても、独自に開発を進めている CELIV 法により電荷移動度、寿命等の諸特性を直接 OPV 素子で測定可能とした他、超階層ナノ構造素子を提案など学術的にも顕著な成果をあげることができた。

以上の研究の推進にあたり、大野 G はn型半導体材料で20を超える基本骨格を持つ化合物ライブラリーを調製し、吉川・高橋・布施 G はp型半導体材料において25の基本骨格で系統的な DA ポリマーライブラリーを調製するとともに、新素子構造を提案することにより、この分野の世界的研究拠点を構築した。

効率10%を超えた今、実用化についても強い要請があることから、OPVの特徴を生かした安価・軽量・フレキシブルな太陽電池の開発を目標に、その実現に不可欠な印刷電子技術の開発を進め、①微細薄膜形成技術、②マイクロ波アニーリング技術、③ITO レス透明電極技術、④溶液塗布技術など広範な基盤技術についても新技術の開発に成功した。

高分子ハイブリッドセル: 新規 DA 分子(吸収端 900nm)を調製し、順逆両素子構造においてセル効率 9.6%の高効率化に成功した。3D セル構造を新たに考案し、傾斜セルにより、平面セルの 1.8 倍の効率 10.3%を実証するとともに、新規折型構造により、3 倍の高効率化を示した。超階層ナノ構造素子の実現に向け、酸化亜鉛1D ナノロッドアレイにおいてフラーレンを用いない P3HT だけの系で、1.4%の効率を得た。また、フレキシブル基板を可能とするために、ITO レス・フィルム基板の開発と ITO ナノファイバー基板の調製に成功した。

低分子ハイブリッドセル: ペロブスカイト/spiroOMeTAD の低分子ハイブリッド系において、独自手法を開発し 11.7%の我が国、最高効率を実現した。チタンフタロシアニン(TiOPc)を用いた低分子ハイブリッドセルを構築し、高純度化による短絡電流密度の増大を実現、厚膜化に成功し 5.3%の最高効率を得た。イミダゾール置換ポルフィリンをダブルリンカーとする、超分子形成により、超階層ナノ構造素子における新たな1D 超分子集合体形成技術の可能性を実証した。

有機半導体: n型フラーレン誘導体の最大のライブラリーを設計・調製し、開放端電圧を増大させるための LUMO エネルギーの調整や、ドナー材料との適合性を高めるため分子極性の調整といった新たな設計指針の開発により PCBM より優れた性能を示すフラーレン誘導体の開発に成功した。付加体の選択的合成が可能な新反応を開発し、アクセプター材料創製の高度化に成功した。

以上のように本グループは、Tang, Sariciftci セルをベースとしつつ、将来の独自 OPV 技術の開発を視野に、新規ナノテクを統合した独創的な次世代 OPV の創出を図るものであり、高効率化とともに、産業技術の面でも、尖端的な成果をあげる事ができた。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 新規アクセプター材料の開発

概要: 分子軌道計算による予測に基づき PCBM を超える新規フラレン誘導体の合成に成功し、高効率高分子ハイブリッドセルの創出に貢献した。新規合成反応を開発し、C70 フラレン誘導体の合成に関して、 α 分岐鎖を設けることにより有意異性体の 50 倍の選択的合成に成功した。これは低コスト化への革新となる成果で、実用性が高い。20 種類以上のフラレン誘導体基本骨格を新たに調製し、n 型半導体の世界最大の化合物ライブラリーを構築した。

2. 新規ドナー材料の開発

概要: ペロブスカイト/spiroOMeTAD の低分子ハイブリッド系において、独自手法を開発し 11.7%の我が国、最高効率を実現した。ワンポットカップリング法による化合物ライブラリー調製に成功し、25 の基本骨格を持つ DA 交互共重合高分子ライブラリーを新たに開発した。このような成功を基に、DA 分子(吸収端 900nm)を調製し、順・逆両素子構造においてセル効率 9.6%の高効率化に成功した (J_{sc} 20.5 mA cm⁻², V_{oc} 0.68 V, FF 0.691, PCE 9.56%)。イミダゾール置換ポルフィリンをダブルリンカーとする、超分子形成により、IPCE の 765nm までの長波長化に成功するとともに、超階層ナノ構造素子における超分子集合体形成技術の可能性を示した。

3. 新規 1D ナノ材料の開発と超階層ナノ構造素子の展開

概要: 優れた電荷移動特性を持つ酸化亜鉛 1D ナノロッドアレイの調製に成功するとともに、フラレンレス OPV 光電極としての可能性を明らかにした。また、酸化亜鉛 1D ナノロッドアレイの界面修飾に成功し、フラレンを用いない系で、1.4%の効率を得た。ZnO ナノ粒子と ZnO ナノロッドアレイを組み合わせた階層ナノ構造を構築することにより、相対効率 30%増大を実現した。このような系では、更に HTL の PEDOT:PSS のポリマーブラシ創製技術を組み合わせることにより、超階層ナノ構造素子の実現が可能となる。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. ミスト法の開発

概要: 付加的溶媒スプレー塗布法および新しい超音波噴霧による非真空下での気相成膜手法(ミスト法)を新たに開発した。本方法の開発により、複合組成膜、傾斜組成膜を nm レベルで自由に制御できることから、多元セルでの大面積有機薄膜調製が可能となった。新たに、形状追随性が高い薄膜形成を可能とすることから、化合物ライブラリー調製による多元セルを実現し、コンビケム HTS 評価を加速することを可能とした。

2. 3D 構造セルの提案とその高効率太陽光利用の実証

概要: 太陽電池のモジュール構造を自由に伸縮展開できるフォールディングデザインは OPV の軽量・フレキシ・薄膜セルの特性を活かすことのできるユニークな特性であるが、新たな 3D 構造を提案するとともに、その有効性について実証した。傾斜構造セルにより、効率は、平面セルの 1.8 倍となり、ポリマーセルでの効率 10.3%を実証した。更に、デュアル折型では、モデル系で評価した結果、2 倍を超える高効率化が可能で、固定セルでの受光量が、平面セルの 2 倍以上となることを示した。

3. 印刷電子技術におけるマテリアル・コンビケム手法の確立

概要: p 型半導体合成のライブラリー調製法のキーとなるワンポット・カップリング反応を改良し、効率のよい合成手法を構築した。さらにライブラリーの基礎となる、分子設計による評価に加え、材料の溶解性・相溶性についての指標を明らかにし、最適設計のための印刷電子技術の確立に目処をつけた。計算では得られない印刷電子技術の指標として、溶解度パラメーターを提案し、低分子ドナー、高分子ドナーのそれぞれについて、SP 値 13、11 が成膜のための閾値となることを明らかにした。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

研究開始時に目指した目標

本研究では、二酸化炭素排出抑制に資する、軽量・安価な次世代太陽電池開発を目標とした。当時、太陽光発電では、コストが高く、結晶シリコンに代わる次世代太陽電池が求められていた。我々は、有機薄膜太陽電池 OPV がこれに代わる極めて有力な次世代太陽電池候補と考え、実用に必要とされる OPV10%実現を目標とした。

スタート時点での世界のトップセル効率は、5%台にすぎなかった。これを、10%にするには、低分子蒸着系と高分子塗布系の2つのアプローチがあり、吉川・平本が其々担当することとした。このためには材料開発がキーとなると考え、OPV の構成要素である、フラーレン誘導体(大野 G)、導電性高分子、色素超分子(吉川 G 高橋 G)を新たに開発し、高分子および低分子からなるハイブリッドセル(異種の構造を含む複合構造セル)を開発して10%以上の高効率化を実現することとした。

立案した5年間の研究計画・進め方の概要

年度計画を、設計、創製、評価、解析、最適化、製品化の6つのカテゴリーに分け、この計画に沿って新規フラーレン誘導体と新規ドナーを開発するとともに、その組み合わせの最適化により、効率10%の実現と、各種1Dナノ材料の開発と、将来の高効率セル・超階層ナノ構造素子の可能性実証し、OPVの学理の究明を図るとともに、その実用化への道を探ることとした。

具体的には、n型・p型半導体材料について計算機手法による、HOMO/LUMOのマッチングを図り、設計した分子の創製ルートについて最適手法を見出し、合成を進めた。評価については、コンビケム手法を利用した評価手法を開発し、結果の解析から最適化を図った。さらに、製品化に必要な、安価なフィルム基板の創製技術を開発した。

高効率化に不可欠となる、ナノレベルの構造制御を行うために、酸化亜鉛1Dナノロッドアレイの優れた電荷移動特性(CELIV法による)に着目し、その界面修飾・ドーピングによる効率向上を図った。またイミダゾール置換ポルフィリンをジインで結合した分子による超分子形成により、高効率なエネルギー移動系を達成、さらに電荷移動の異方性に優れたPEDOT:PSSのポリマーブラシの作成を開発した。これらの技術により、従来のOPVの限界を超えた超階層ナノ構造素子実現に目処をつけた。とりわけ、ZnOナノ粒子とZnOナノロッドアレイを組み合わせた階層ナノ構造の構築を行い、電荷取り出し効率の改善による効率増を図った。

中間評価後は、ドナー材料の開発にも本格的に参入し、低バンドギャップ高分子開発のために、東工大高橋Gの参加により、25種類のp型半導体の化合物ライブラリーを創製した。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

①中間評価で受けた指摘や助言、それを踏まえて対応した結果について
後半、コンビケムを取り入れるのは研究の方向性を拡散させる懸念がある。

DAユニットを5つに絞り、25マトリックスを網羅する最小限の化合物ライブラリー研究により、溶解性と効率の関係など、高効率化のための多くの系統的な知見を得ることとした。

膜構造と、電荷輸送現象の基礎科学的アプローチから掘り下げて追及することが本来の目標であり、収束を図ってほしい。

移動度、寿命を実素子で測定可能な、独自性の高い手法であるCELIV手法を確立した。装置的な限界から、特に低バンドギャップ材料への展開が難しかったが、諸パラメーターを改良しており、多くの系への展開を図りつつある。

高分子・低分子材料開発において独創的革新的成果あげ、ブレークスルーを上げる事。

企業と連携し、吸収端が 900nm まで延びた材料を調製・最適化し、9.6%の効率を得た。これは、 J_{sc} が 20mA を超え、世界的にもトップの材料である。有機ペロブスカイト結晶の結晶化プロセスを解明し、独自の手法により我が国トップの 11.7%の効率を得ることに成功した。コンビケム的アプローチによる化合物ライブラリーから、効率 6.4%を超える独自材料を新たに見出した。

膜材料・膜構造の学理を究明し基盤技術確立とともに、一刻も早く 10%実現を。

基盤技術を確立しつつ、論文最高の効率、10.6%を超えることを実現するのは並大抵でない。しかも、論文値は高分子のタンデムであり、単接合で 10%越えの論文発表はまだない。9.6%はその中では最高の値であり、更に 10%越えに向け挑戦する。

耐久性向上についても強力に推進してほしい。

耐久性は OPV 最大の課題であるが、セル構造、材料による安定性の獲得については別途進めており、既に、逆構造セルで、 MO_x のバッファ層構造セルにより、未封止セルで 5 ヶ月の T80 の知見を得ている。今後、実用化に向けた研究プログラムが認められるならば、バッファ層・セル構造の改変により、あと 3 年で 10 年の寿命を実現できる見通しを持っている、

②上記①以外で生まれた新たな展開について

新たに有機ペロブスカイト系結晶を取り上げ、我が国最高の、効率 11.7%を実現した。

§ 3 研究実施体制

① 「吉川」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------|
| 吉川暹 | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | 特任教授 | H20.10～H26.3 |
| 小夫家芳明 | 同上 | 客員教授 (研究員) | H22.4～H26.3 |
| 坂口浩司 | 同上 | 教授 | H22.4～H25.3 |
| 佐川尚 | 同上 | 准教授 | H20.10～ H24.11 |
| 佐川尚 | 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 | 教授 | H24.12～H26.3 |
| 若宮淳志 | 京都大学化学研究所 | 准教授 | H24.1～H26.3 |
| 岩佐美喜男 | 同上 | CREST 研究員 | H23.4～H26.3 |
| 石倉靖久 | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 | H24.6～H26.3 |
| 清水正文 | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 | H24.9～H26.3 |
| 堀信一 | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 | H25.9～H26.3 |
| 築瀬静 | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 | H25.5～H26.3 |
| 瀧下いづみ | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 (H21 男女共同参画予算) | H21.4～H22.3 |
| 岡田蒨子 | 同上 | 研究補助員 | H21.4～H22.9 |
| 岡田蒨子 | 同上 | 技術補佐員 | H22.10～H23.3 |
| 岡田蒨子 | 同上 | 技術補助員 | H23.4～H23.7 |
| クラーク聖子 | 同上 | 技術補助員 | H23.4～H26.3 |
| Supachai Ngamsinlapasathian | 同上 | CREST 研究員 | H22.4～H22.9 |
| Patcharee Charoensirithavorn | 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 | D3 (リサーチ・アシスタント) | H20.10～H21.9 |
| 吉川整 | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 | H22.4～H26.3 |
| Surawut Chuangchote | 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 | D3 | H20.10～H21.9 |
| Surawut Chuangchote | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 | H21.10～H22.3 |

| | | | |
|--------------------------|-----------------------|--------------|--------------|
| Surawut Chuangchote | JSPS | 海外特別研究員 | H22.4～H24.3 |
| Thitima Rattanaavoravipa | 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 | D3 | H20.10～H21.9 |
| 後藤謙介 | 同上 | M2 | H20.10～H21.3 |
| 丹下龍 | 同上 | M2 | H20.10～H21.3 |
| 速水裕 | 同上 | M2 | H20.10～H21.3 |
| 藤澤直樹 | 同上 | M1～2 | H20.10～H22.3 |
| Nithi Adulsirisawad | 同上 | M1～2 | H20.10～H22.3 |
| Nithi Adulsirisawad | 京都大学エネルギー 理工学研究所 | CREST 研究員 | H22.4～H22.9 |
| 阿部真 | 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 | M1～2 | H21.4～H22.3 |
| 蔡岳聰 | 同上 | D1～4 | H21.4～H25.3 |
| 李在衡 | 同上 | M1～2 D1～3 | H21.4～H26.3 |
| Pipat Ruankham | 同上 | M1～2 D1～3 | H21.4～H26.3 |
| 藤田充康 | 同上 | M1～2 | H21.4～H23.3 |
| 野本博之 | 熊本大学大学院 自然科学研究科 | D3 | H22.4～H23.3 |
| Lea Macaraig | 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 | D1～3 | H22.10～H25.3 |

研究項目

- ・ 高分子ハイブリッドセルの開発
 - ドナー／アクセプター複合体の開発
 - バルクヘテロ構造の最適化
 - 超階層ナノ構造セルの開発
 - 高分子ハイブリッドセルの創製
- ・ 低分子ハイブリッドセルの開発
 - 有機半導体の超高純度化
 - ナノインプリンティングセルの開発
 - 低分子ハイブリッドセルの作製
- ・ コンビナトリアルライブラリーの開発
 - マテリアルライブラリーの調製

②「大野」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|------|----------------------------------|-----------------------|--------------|
| 大野敏信 | 地方独立行政法人 大阪市立工業研究所 有機材料研究部 | 理事 (研究担当) | H20.10～H26.3 |
| 水野卓巳 | 同上 | 部長 | H24.4～H26.3 |
| 高尾優子 | 同上 | 研究主任 | H20.10～H26.3 |
| 森脇和之 | 同上 | 研究主任 | H20.10～H26.3 |
| 松元深 | 同上 | 研究員 | H20.10～H26.3 |
| 伊藤貴敏 | 同上 | 研究主任 | H20.10～H26.3 |
| 岩井利之 | 同上 | 研究員 | H20.10～H26.3 |
| 飛弾浩一 | 同上 | 任期付き職員 (CREST 研究員) | H23.9～H26.3 |

研究項目

- ・有機半導体の創製
 - 高性能アクセプター分子の開発
 - アクセプター分子の効率的製造プロセスの開発
 - 低分子ドナー分子の開発

③「平本」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|-------|----------------------------------|----------|--------------|
| 平本昌宏 | 分子科学研究所 分子スケール ナノサイエンスセンター | 教授 | H20.10～H22.3 |
| 嘉治寿彦 | 同上 | 助教 | H20.10～H22.3 |
| 池滝何以 | 同上 | IMS フェロー | H20.10～H22.3 |
| 北田敬太郎 | 同上 | M2 | H20.10～H21.3 |

研究項目

- ・低分子ハイブリッドセルの開発
 - 高純度化による高効率化
 - 直立超格子セルの開発
 - 3D 構造セルの開発
 - 低分子ハイブリッドセルの作製

④「高橋」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|------|--------|----|--------------|
| 高橋孝志 | 横浜薬科大学 | 教授 | H23.12～H26.3 |
| 増井悠 | 同上 | 助教 | H25.4～H26.3 |
| 梶原康宏 | 同上 | 講師 | H25.4～H26.3 |

研究項目

- ・コンビナトリアルライブラリーの開発
低分子ライブラリーの作製

⑤「布施」グループ

研究参加者

| 氏名 | 所属 | 役職 | 参加時期 |
|-------|--------|----|--------------|
| 布施新一郎 | 東京工業大学 | 助教 | H23.12～H26.3 |
| 高橋良太 | 同上 | M2 | H25.4～H26.3 |
| 松村圭介 | 同上 | M2 | H25.4～H26.3 |

研究項目

- ・コンビナトリアルライブラリーの開発
高分子ライブラリーの作製

§ 4 研究実施内容及び成果

4.1 有機半導体の創製

a. アクセプター分子の開発(その1)

有機薄膜太陽電池の高効率化においては、有機材料の新規開発による高性能化が必須であるが、アクセプター材料についてはこれまで内外において有効な指針は示されておらず、PCBM に代わる新材料の開発は遅れている。本 CREST グループでは、20 種類以上の基本骨格を持つ、n 型フラーレン誘導体の最大のライブラリーを設計・調製した。また、開放端電圧を増大させるための LUMO エネルギーの調整や、ドナー材料との適合性を高めるため分子極性の調整といった新たな設計指針の開発により PCBM より優れた性能を示すフラーレン誘導体の開発に成功した。また付加体の選択的合成が可能な新反応を開発し、安価なアクセプター材料創製を可能とした。

PCBM を基本骨格とした新規フラーレン誘導体ライブラリーの構築

高い光電変換効率を実現するアクセプター材料の開発において研究開始当初は明確な指針が示されていなかったことから、大野 G では分子設計の指針を検討・模索するとともに、標準的なアクセプター材料である PCBM を基本骨格とした化合物を多種合成し、アクセプター材料としての性能を評価してきた。PCBM 誘導体合成における合成指針としては主に以下の4点に基づいて合成を行った(図 1)。1) P3HT をはじめとするチオフェン系ポリマーとの相溶性を高めるためのチオフェン基の導入、2) 有機溶剤への溶解度を高めるための脂溶性置換基(長鎖アルキル基)の導入、3) エステルに代わる極性基としてのアミド基やエーテル基の導入、4) 化合物の電子状態を制御するための電子供与性置換基やヘテロ原子の導入。これらの化合物群の合成・評価に基づくことで、次項で示す新たな合成指針を見出し、さらなる高性能材料の開発へと展開することが可能となった。

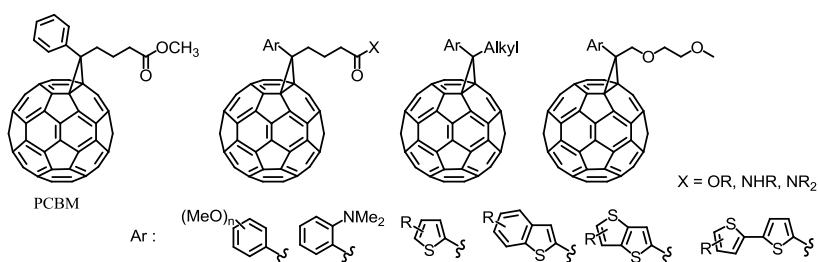


図 1 新規に合成した各種 PCBM 誘導体

高性能なフラーレン誘導体の基本設計

有機薄膜太陽電池における開放端電圧は、ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO エネルギーの差に依存することから、高い LUMO エネルギーレベルを有するアクセプター材料を開発することは有機薄膜太陽電池の高効率化に有効である。我々は計算化学によるエネルギーレベルの予測を行い、LUMO エネルギーの上昇に寄与する構造の検討を行った。

これによりメキシ基をフラーレン核に近接させた配置を特徴とする DAPCR を開発し、現在標準的

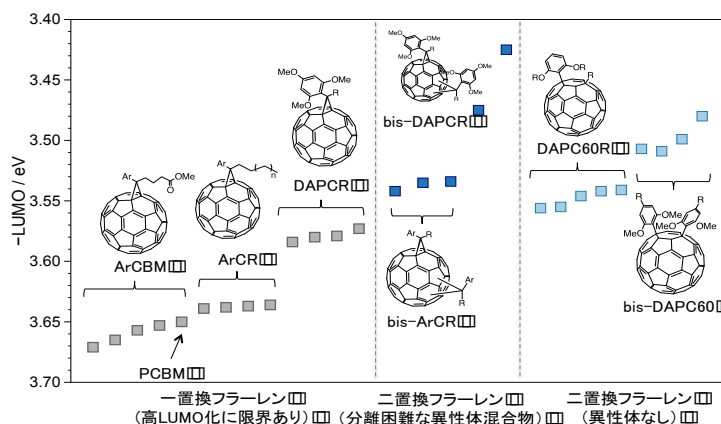


図 2 開発したフラーレン誘導体の LUMO エネルギーレベル

に用いられる PCBM の LUMO エネルギーを約 70 meV 上回ること成功した。またこれを二置換化した bis-DAPCR を合成し、更に高い LUMO エネルギーを実現したが、これらの二置換体は位置異性体の混合物であるため、材料としての再現性に乏しく、分離精製の困難さのため実用性に欠ける。そこで我々はメキシ基が更にフラーレンに近接した直接置換型 DAPC60R を開発するとともに、これを二置換化させた bis-DAPC60 を開発し、異性体を生じることなく約 150 meV と大幅に LUMO エネルギーレベルを上昇させることに成功した。これにより更なる開放端電圧の増大が見込まれ、これまで異性体の存在により問題となっていた電流値の低下を解決することが期待できる。

ドナー材料とのマッチングを目的とした設計指針の開発

バルクヘテロ接合型ポリマー太陽電池ではドナーとアクセプターが形成する活性層のモルフォロジーが高変換効率の実現に重要とされ、様々な成膜法が提案されている。我々はフラーレン誘導体を系統的に構造変化させ、それに伴う諸物性の変化がモルフォロジーに与える影響を考察している。

合成したフラーレン誘導体の分子極性を評価するため、接触角測定により表面自由エネルギーを求め、P3HT との混合薄膜の構造を比較評価したところ、P3HT との極性バランスの取れた誘導体では比較的均一な薄膜が得られ、高極性なフラーレン誘導体では凝集体が多く見られ、P3HT と相分離が進行していることが分かった。これはドナー材料とアクセプター材料の極性バランスが相分離構造を決定することを示しており、表面自由エネルギーは革新的フラーレン誘導体を開発する上で重要な物性値であることが明らかになった。

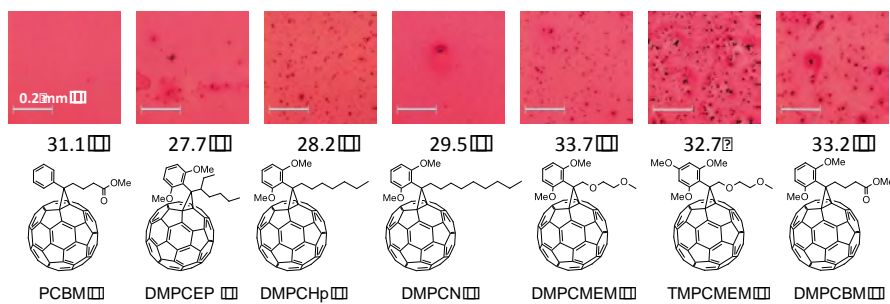


図 3 フラーレン誘導体の表面自由エネルギー(mJ/m²)と薄膜モルフォロジー

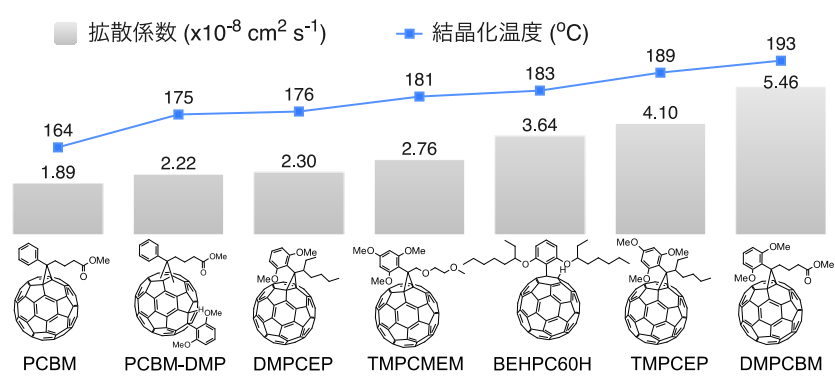


図 4 混合膜中の P3HT の結晶化温度とフラーレン誘導体の拡散係数

また活性層のモルフォロジーは加熱処理等にも影響され、性能を大きく左右することが知られている。そこで我々はドナーとアクセプターの熱挙動に着目し、DSC 測定により P3HT とフラーレン誘導体の混合物の結晶化温度の比較を行った。その結果、フラーレン誘導体の構造により結晶化温度の低下に差が見られることを見出した。これはフラーレン誘導体の構造により P3HT との相互作用に差があることを示しており、分子動力学計算を利用し更に検討を行ったところ、アクセプター分子の拡散係数と結晶化温度に相関があることが分かった。すなわち、ドナーとアクセプターの分子構造に起因する相互拡散性が最適なバルクヘテロ構造の構築に重要であることが明らかとなった。

太陽電池性能の評価

これらのフラーレン誘導体の諸物性と太陽電池素子の性能の関連性について評価を行ったところ、P3HT と分子極性のバランスがよく、拡散係数が小さく相互作用の強い誘導体では比較的良

な変換効率が得られることが分かった。また異なるドナー材料との組み合わせについて検討を行い、P3HT の場合とは異なり比較的高極性な誘導体で高い変換効率が得られ、ドナー材料との相互作用が性能に直結することを明らかにした。これらの知見により、表面自由エネルギーや結晶化温度、相互拡散係数を指標とし、ドナー／アクセプター間の分子相互作用を最適化することが可能となり、計算化学による LUMO エネルギーの設計と併せてフラーレン誘導体の開発を飛躍的に進展させる設計指針を明らかにすることに成功した。

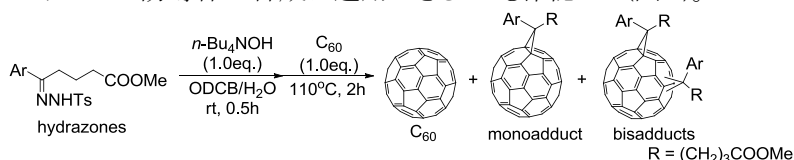
以上のように、我々は分子構造特性相関について系統的に検討を行い、独自のアクセプター材料の設計指針を開拓することに成功した。その結果、開放端電圧では PCBM を 30% 上回る誘導体を得られ、デバイス作成条件の最適化を行った誘導体では PCBM を 20% 上回る変換効率が得られた。また C₇₀ 誘導体の開発、狭バンドギャップポリマーへの適用、タンデム構造等デバイス構造の最適化を検討することで、8.2% の高い光電変換効率を得ることに成功した。

b. アクセプター分子の開発 (その2: アクセプター分子の簡便な低価格製造法の開発)

有機薄膜太陽電池用アクセプターとしては PCBM が標準的に用いられる。そこで、PCBM を大量・安価に製造する方法を開発することは有機薄膜太陽電池を実用化するうえで重要である。

トシルヒドrazonを用いる水の影響を受けない合成法の開発

本研究は PCBM を安価・選択的に合成する方法を開発することを目的としている。通常、PCBM の合成は、溶媒を絶対乾燥し禁水条件において行う。しかしながら、塩基の状態や脱水条件によって反応速度は大きく影響を受け、ビスアダクトなどのマルチアダクトが多く生成したり、逆に原料の C₆₀ が多く残ってしまったりと安定して選択的に PCBM を得るのが難しい。また、反応系内に析出物が生成する可能性があるなど、マイクロリアクターでの合成に適用するうえでの懸念もあった。そこで、本研究では逆転の発想を用い ODCB/H₂O の二層系による反応を新規に開発し微妙な水の影響力を排除し、かつ析出物も生じない水系二層系反応を用いたメタフラーレン誘導体新規合成法を開発した。また、この合成法により PCBM のみならず我々によって開発されたチオフェン系メタフラーレン誘導体の合成に適用できることも確認した(図 5)。



| Entry | Ar | Yields (%) ^{a)} | | |
|-----------------|----|--------------------------|-----------------------|------------------|
| | | C ₆₀ | monoadduct | bisadducts |
| 1 | | 30 | 50 (33) ^{c)} | 18 |
| 2 | | 30 | 44 (42) ^{c)} | 19 |
| 3 | | 26 | 46 ^{b)} | 22 ^{b)} |
| 4 ^{d)} | | 22 | 43 (32) ^{c)} | 20 |

a) Isolated yields. b) [5,6]-isomers were obtained.
 c) Reported yields by Hummelen's procedure.
 (F. Matsumoto *et al.*, *Beil. J. Org. Chem.*, **2008**, 4, 33.)
 d) Incandescent lamp(375W) was irradiated.

図 5 水系二層系反応を用いたメタフラーレン誘導体の新規合成法

マイクロリアクターを用いる選択的フラーレン誘導体の合成法の開発

C₆₀ の反応性の高い部位は六員環-六員環で挟まれた 30 個の二重結合であり一置換の後二置換、三置換と逐次反応が進む可能性がある。PCBM はモノアダクトならびにビスアダクトの有機薄膜太陽電池への応用が知られているが、これらの混合物やマルチアダクトが混在する場合は性能が発揮されない。バッチ反応では、C₆₀ と反応資材の量比、温度、時間の制御によりコントロール

せざるを得ず、これらの分離精製に大幅な労力と時間を要する。そこでマイクロリアクターを用い高速で C₆₀ と反応試材をミキシングし拡散律速の少ない条件で反応させることにより、一次反応あるいは二次反応で止めることにより、選択的にモノアダクト、ビスアダクトを得ることも重要な目的としている。

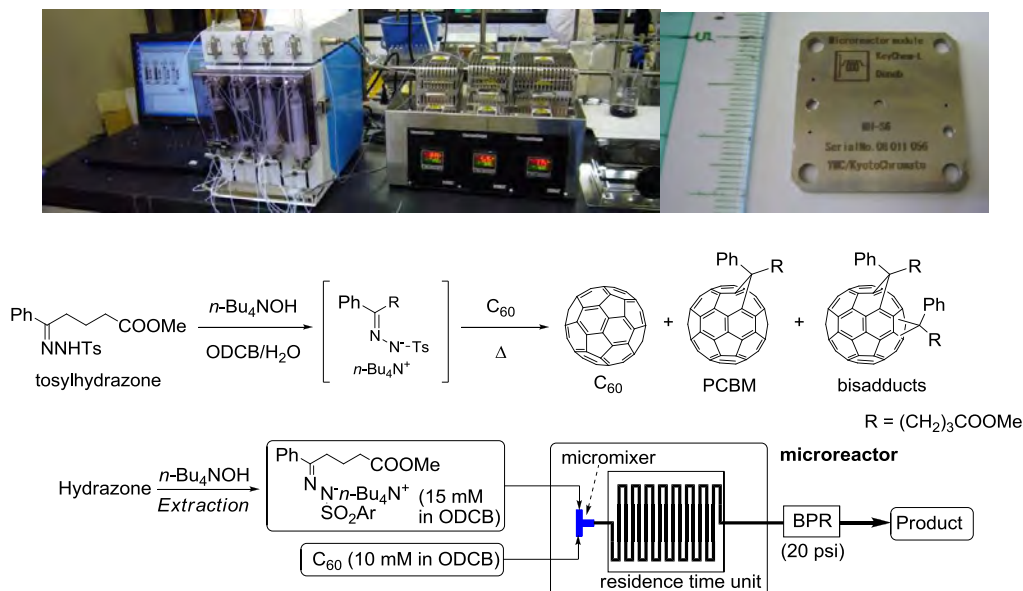


図 6 マイクロリアクターを用いる選択的フラーレン誘導体の合成

上述の新反応を用いてマイクロリアクターシステムを用い、PCBM の合成を行った(図 6)。現段階での検討ではモノアダクト選択性に関し著しい向上はみられていないものの、マイクロリアクターを用いることでこれまで 10 時間から 20 時間要した反応を 1.5 分で行うことが可能になった。今後、よりミキシング効果の高いミキサーを用いることで PCBM の選択性を高めていくことが可能となる。

また、本合成条件で得られる PCBM は[5,6]フルレイド体が主であり、熱もしくは光異性化により[6,6]メタフラーレンに変換する必要がある(図 7)。この異性化反応についても光反応用マイクロリアクターを用いて検討を行ったところ、10 分程度の反応時間で異性化を完結できることが確認できた。現行の光反応マイクロリアクターでは、反応器の容量が小さいために、トシルヒドラゾンとフラーレンの反応から光異性化反応までのワンフロー合成には適用できなかったが、光反応用のマイクロリアクターを大流量に対応したものに改良することで[6,6]メタフラーレンの大量製造への展開が期待できる結果を得た。

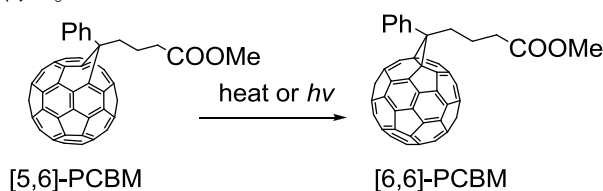


図 7 [5,6]PCBM の熱あるいは光による[6,6]PCBM への異性化

イリドを用いた[6,6]メタフラーレン直接合成法の開発

これまでのトシルヒドラゾンを用いる反応では[5,6]PCBM が生成し、目的の[6,6]PCBM を得るには、高温で長時間加熱するか、光反応による異性化が必要であった。そこで、本研究では、異性化変換反応の必要のない簡便な硫黄イリドを経由する新反応も新規に開発し、PC61BM、PC71BM をそれぞれ単離収率 55%(LC 収率 58%)、54%の収率で得ることができた(図 8)。本新規合成法についても大量製造法へ展開するべく、バッチ反応と同様にマイクロリアクターを用いた

合成法にも適用できることを確認した。

新規前駆体を用いるPC61BMならびにPC71BMの合成

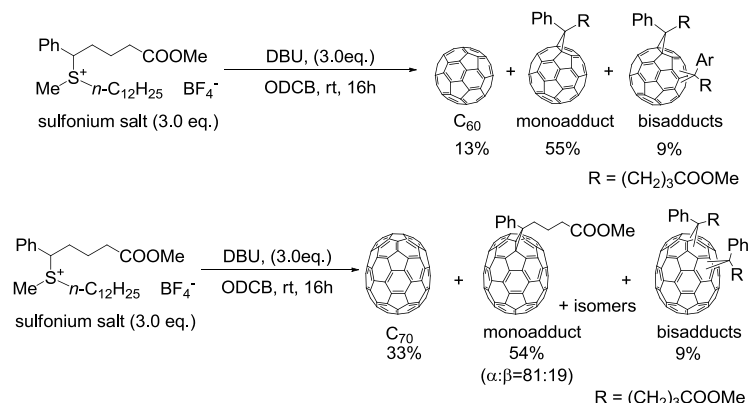


図 8 イリドを用いた[6,6]メタノフラーレン直接合成法

硫黄イリドを利用する α -C70PCBMの選択的製造法

C70PCBMは、これまでの方法によると α 体(～80%)と β 体(～20%)の異性体混合物となる。この異性体混合物を α 体のみに分離精製した α -C70PCBMを用いると変換効率が0.5%から1%上昇することが知られているが、分離には多大な労力を要し実用性に乏しい。これまでに我々は、硫黄イリドを経由するC60PCBMの新規合成法を開発した。この方法をC70に適用したところ、硫黄イリドの合成前駆体であるスルホニウム塩の置換基を制御することにより、98%以上の高い選択性で α -C70PCBMを合成することに成功した。

c. 低分子ドナー分子の開発(バンドギャップコントロールを意図したドナー分子設計・合成)

有機薄膜太陽電池におけるドナーとしては、ポリ 3-ヘキシルチオフェン(P3HT)に代表されるポリマー系と銅フタロシアニンに代表される低分子系の2種類がある。新たなドナー分子の開発にあたって要求される要素としては、(i)近赤外吸収におよぶ長波長化、(ii)HOMOを深くすることによる開放端電圧(Voc)の増大が挙げられる。本研究では低分子ドナー系に着目し、(i)、(ii)を満たす分子の開発に取り組んできた。低分子ドナーの代表である銅フタロシアニンの場合、アクセプターとしてのフラーレン(C₆₀)との組み合わせにより0.43 V程度の開放端電圧しか得られないのに対し、Mutoloらはサブフタロシアニン(SubPC)をドナーとすることで0.98 Vの大きな開放端電圧に基づく高変換効率を得ることに成功した(K. L. Mutolo et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8108-8109.)。このSubPCは、波長がフタロシアニンより短波長にあることから、さらなる長波長化が望まれ、SubPCに替えて共役系を拡大したサブナフタロシアニン(SubNc)が検討されたが、低バンドギャップ化に伴うHOMOの上昇により、開放端電圧の減少を生じ変換効率の改善にはつながらなかった。

そこで本研究では、SubNcにハロゲン原子を導入することで、低バンドギャップを維持したままHOMOが深くなり、アクセプター(C₆₀)のLUMOとのエネルギーギャップが増大すると考えられるハロゲン化SubNc誘導体類の設計・合成を行った。これにより、JscとVocが共に高いデバイスが期待される。合成スキームと得られた誘導体類を下図に示すが、三塩化ホウ素をテンプレート試薬として1,2-ジシアノ-4,5,6,7-テトラフルオロナフタレンの環化反応を行ったところ、ハロゲンの電子吸引性が環化反応を促進し、副反応が抑えられ、無置換のSubNcに比べて合成上でも有利であることも見出した。

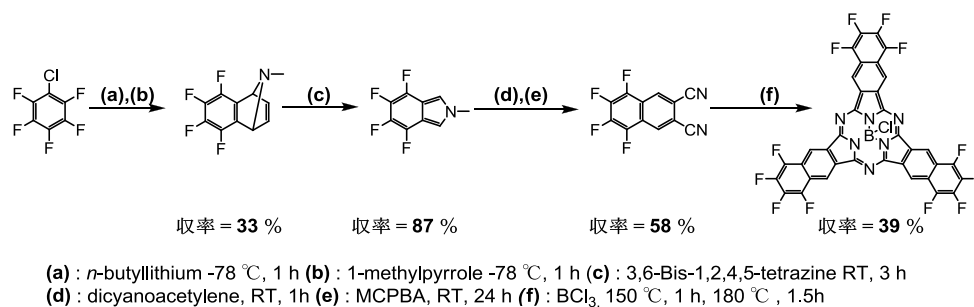


図9 F₁₂-サブナフタロシアニンの合成スキーム

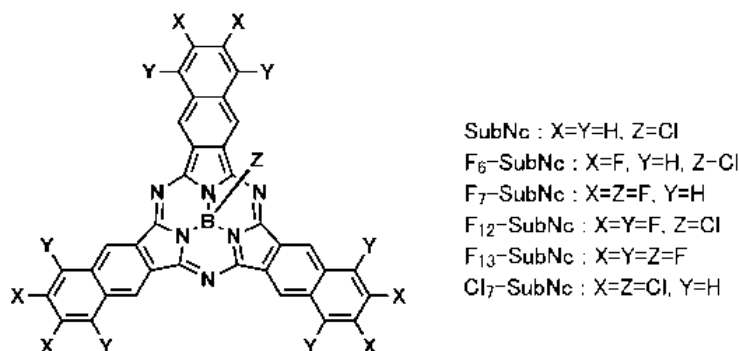


図10 合成したハロゲン化 SubNc 誘導体

合成した誘導体類については、紫外可視吸収スペクトルならびに大気中光電子分光装置によるイオン化ポテンシャルの実測を行い、ハロゲン化 SubNc 誘導体類の Q 帯は SubPc に比べて長波長シフトしていること、HOMO 準位は無置換 SubNc に比べて深いこと、C₆₀ に対しドナーとして寄与できる LUMO 準位を有することを検証し、材料開発目的である(i)光吸収の長波長化、(ii)HOMO レベルを深くすることによるバンドギャップの増大の達成を確認した。また、材料の設計においては、SubNc 誘導体類の分子軌道計算によりエネルギーレベルを予測しながら合成を行ったが、計算値が実測値の傾向とよく一致したことから、HOMO を予測しながら誘導体を設計するバンドギャップコントロールにも成功した。

さらに、F₆-、F₁₂-と F₁₃-SubNc を用いて PN 接合型デバイスの作製と評価を試みた。評価の結果、期待される Voc の増大は観測されず、むしろ SubNc 誘導体のフッ素数の増加に伴う Jsc の低下が見られた。各 SubNc 誘導体の表面自由エネルギー測定より、フッ素数の増加に伴い極性因子の減少が示されていることから、p層ならびにn層における極性の乖離が界面抵抗を増大させ Voc はもとより、Jsc の低下につながったと結論した。

今後はドナー材料として HOMO レベルだけではなく、アクセプターとの極性のマッチングを図った材料を設計することにより、変換効率の大幅な改善が期待できる。

d. 超分子集合体の形成

分子集合体の設計は、低分子セル、高分子セルに共通する重要な課題である。これまで、高分子セルでの高効率化に向け、DA の組成比により縞状の構造が、AFM により観察され、フラーレン分子の分子体積との相関が得られたが、このような知見を基に、より細かな相分離の期待される低分子セルでの集合体設計を試みた。具

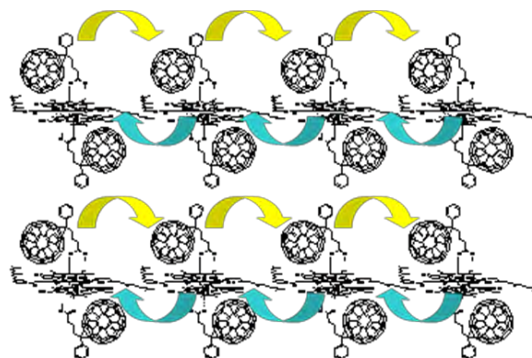


図11 BChlC と PCBM より構成される分子複合体の構造

体的には、緑色光合成細菌のリソゾームを単離し、バクテリオクロフィル分子(BCh1C)を分離・精製した後、再構成により、1D ナノチューブ構造の形成を図った。PCBM との複合膜化により、最適組成比 1:1.2 において優れたデバイス特性が得られた結果を基に、最適複合体構造を予測した結果、以下に示すような複合体形成が示唆された(図 11、文献[30])。このような、DA の交互層の形成が、エネルギー移動のみならず、電荷移動層としての機能を実現しているものと推定された。今後、超階層ナノ構造素子の活性層のための自由度の高い超分子集合体として利用することにより BHJ セルを越えるセル構造を実現できるものと考えている。

分子集合体の設計・構築

有機薄膜太陽電池における活性層では、P3HT などのドナー材料とフラレンなどのアクセプター材料が形成する複雑な分子集合体の構造(バルクヘテロ接合)がデバイス性能に重要な影響を与える。これまでの研究において、フラレン誘導体の置換基構造がポリマー系ドナー材料との集合形態に影響を与え、デバイス性能を左右することがわかっている。しかしながら、バルクヘテロ接合型のデバイスでは成膜溶媒やアニール温度などの要因によって集合形態が大きく変化し、有機半導体材料を設計するために考えるべき要素が複雑になりすぎる。そこで本研究では、よりシンプルで、ドナー・アクセプター界面の明確な pn 接合型デバイスを作成・評価することで、アクセプターの分子構造と接合界面との相関について詳細に検討を行った。

アクセプター材料の極性、電子移動度がデバイスの変換効率に及ぼす影響

これまでにアクセプター材料として創出したチオフェン系メタノフラレン EThCR 系メタノフラレン($R = C_{17}H_{35}$ (Hpd), $C_{13}H_{27}$ (Td), C_9H_{19} (N))は修飾されているアルキル鎖長が長短異なるが、LUMO 準位においては同程度でいずれも PCBM より若干高く、デバイスにおいてそれぞれ得られる V_{oc} は理論的にはほとんど変わらない。一方、n層(メタノフラレン)の分子集合状態やドナー・アクセプター接触界面の状態がアルキル鎖の長短によって変化し、結果としてデバイスにおける J_{sc} などに影響する可能性がある。

まず、空間電荷制限電流(SCLC)測定により材料単独の電子移動度を測定した結果、図 12 に示すように鎖長を伸ばすことで移動度が増大することを見出した。

この結果を踏まえたうえで、実際に図 12 に示すような pn 接合型デバイスで性能評価を行った結果、予想に反して移動度と J_{sc} の間には負の相関関係が認められた。この理由を考えるために、液滴法による表面自由エネルギー測定から材料単独の極性値(γ_p)を見積もったところ、鎖長の増加による γ_p の減少とともにドナー材料である銅フタロシアニン(CuPc)の γ_p 値との乖離が大きくなり界面抵抗の増大につながっていると考えている。これら一連の実験から、EThCR 系アクセプターにおいては、アクセプター単独の移動度の大小よりもドナー・アクセプター間の γ_p 値の乖離度合いの方が J_{sc} を決定する因子として支配的であることが示唆される。

近年、低バンドギャップで太陽光吸収効率が高い新規ドナー材料の開発が相次いでいるが、それらに最適化されたアクセプター材料を開発するにあたって、 J_{sc} 値改善のためにはアクセプター材料の移動度だけでなく γ_p 値に着目することで、材料探索にかける試行錯誤や最適な素子構造の構築にかける手間を大幅に削減することが期待される。

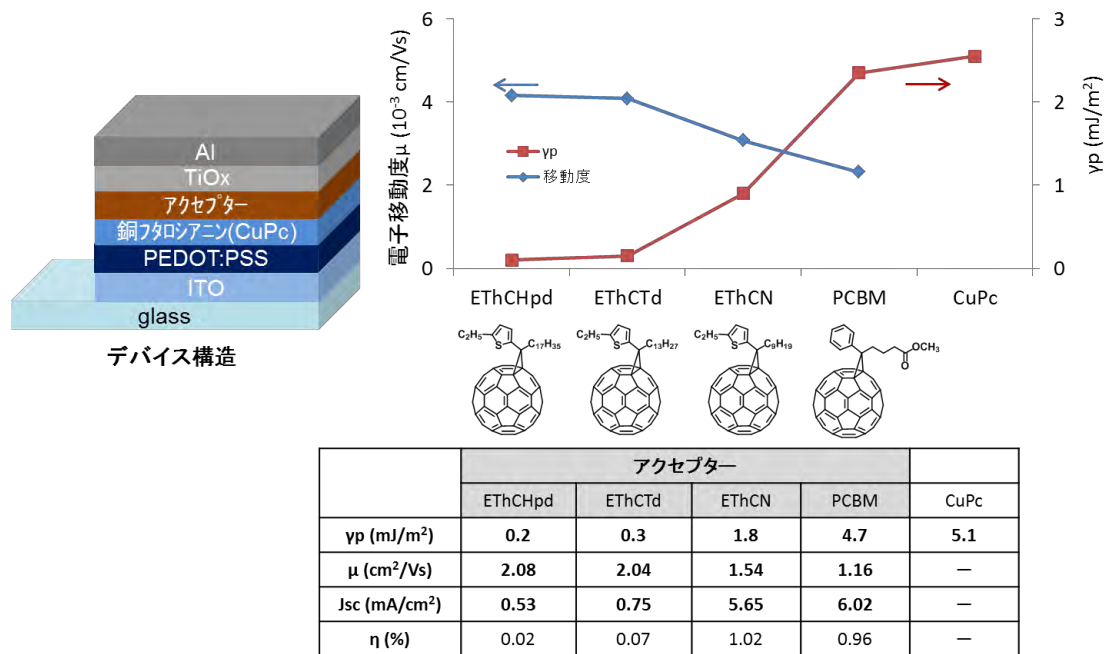


図 12. 測定に用いたデバイスの構造ならびにアクセプター材料の移動度・極性と変換効率の相関

4. 2 高分子ハイブリッドセルの開発

新規 DA 分子(吸収端 900nm)を調製し、順逆両素子構造においてセル効率 9.5% の高効率化に成功した。3D セル構造を新たに考案し、傾斜セルにより、平面セルの 1.8 倍の効率 10.3% を実証するとともに、新規折型構造により、3 倍の高効率化を示した。付加的溶媒スプレー塗布法および新しい超音波噴霧による非真空下での気相成膜手法(ミスト法)を新たに開発した。本方法の開発により、複合組成膜、傾斜組成膜を nm レベルで自由に制御できることから、多元セルでの大面積有機薄膜調製が可能となった。超階層ナノ構造素子の実現に向け、酸化亜鉛 1D ナノロッドアレイにおいてフラーレンを用いない P3HT だけの系で、1.4% の効率を得た。また、フレキシブル基板を可能とするために、ITO レス・フィルム基板の開発と ITO ナノファイバー基板の調製に成功した。

a. ドナー/アクセプター複合体の開発

ドナー/アクセプター複合体を活性層に使用する有機薄膜太陽電池を作成し、素子の光電変換効率向上に直結する因子を検討してきた。これまでの有機薄膜太陽電池の領域で、5% 以上の高効率が期待できる、基本骨格を選び、これを基本骨格として、化合物ライブラリーの調製を図った。その中から、LUMO/MOMO バンドギャップと V_{oc} との一次相関、HOMO の広がりとキャリア移動性との相関など DA 交互共重合材料の設計に関わるいくつかのルールをもとに、フルオレン、カルバゾール、ベンゾシロール、ジチエノピロロール等のドナーユニットとともに、チエノチオフェン、ベンゾチアジアゾール等、多くのアクセプターユニットを選別し、分子設計を行い、そのいくつかについて高効率な材料創製に成功してきた。

これらのドナー材料を使って高い短絡電流密度と開放端電圧向上を目指しドナー材料の合成を進めてきたが、これまでに PSBTBT を用いてバルクヘテロ接合セル ITO/PEDOT:PSS/PSBTBT-PCBM/TiO_x/Al を作製し、 J_{sc} 12.5 mA cm⁻², V_{oc} 0.66 V, FF 0.57, PCE 4.8% を達成した。また、PCDTBT を新たに調製して C70 フラーレン PC₇₁BM と組み合わせることにより 5.6% の効率を実現した(J_{sc} 12.3 mA cm⁻², V_{oc} 0.88 V, FF 0.52, PCE 5.6%)。さらに、高純度 C70PCBN との組み合わせにより、ITO/PEDOT:PSS/Polymer-A:PCBM/TiO_x/Al バルクヘテロ接合セルを作成し、効率 7.68% を実現した(J_{sc} 16.7 mA cm⁻², V_{oc} 0.718 V, FF 0.640, PCE 7.68%)。この系は、さらなる至適化が可能であり、大野グループと高橋グループとの 3 者連携により、ドナーのみならず、アクセプターとの組み合わせをかえ、理想的なキャリアパス構造の形成を図り、効率 10% 実現を目指して研究を進めた結果、

表 1 高分子ハイブリッドセルにおける効率向上の歩み(吉川 G)

| | ドナー/アクセプター | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | FF | PCE (%) |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| 2004 年 3 月 | P3HT/PC ₇₀ BM | 9.72 | 0.60 | 0.70 | 4.1 |
| 2010 年 3 月 | PSBTBT/PC ₇₀ BM | 12.5 | 0.66 | 0.57 | 4.7 |
| 2011 年 3 月 | PCDTBT/PC ₇₀ BM | 12.3 | 0.88 | 0.52 | 5.63 |
| 2011 年 7 月 | Polymer A/PC ₇₀ BM | 16.7 | 0.72 | 0.64 | 7.68 |
| 2012 年 9 月 | Polymer A/PC ₇₀ BM | 20.5 | 0.68 | 0.69 | 9.56 |
| 2013 年 8 月 | Perovskite/TiO₂ | 18.7 | 0.92 | 0.68 | 11.7 |

新型ポリマーに関しては、高橋グループとの連携により、ポリジチエノベンゼン、ジチエノピロール等[5, 6, 5], [5, 5, 5]環系に絞ってドナーユニットのライブラリーを調製し、ベンゾチアジアゾール等のアクセプターユニットとの D-A 共重合体を行い、さらに、大野グループとの連携により [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM) に代わるアクセプターのフラーレン誘導体を組み合わせ、組成、溶媒、膜厚などの各種因子の最適化を行った。

大野グループにより調製された新規フラーレンについては、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) との組み合わせにより、PCBM を超える成果が得られたが、さらに EThC₆₁P EThC₆₁BM, EThC₆₁N (図 13) を PCDTBT と組み合わせ、条件を最適化することにより、それぞれ 3.23%, 3.04%, 2.66% の効率を得た。このシリーズは予測通り高い V_{oc} を示しており、それぞれ 0.853 V, 0.908 V, 0.869 V であり、PC₇₁BM (0.821 V) より高い値が得られた。新たな DA ユニットより得られた PolymerA を調製し、高純度精製した PC₇₁BM との組み合わせを最適化することによって効率 7.68% を達成した (J_{sc} 16.7 mA cm⁻², V_{oc} 0.718 V, FF 0.64, PCE 7.68%)。

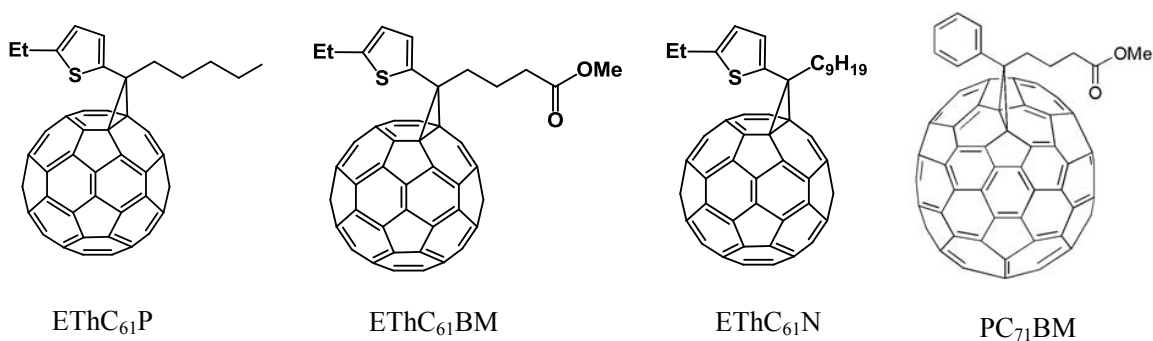


図 13 メタノフラーレン誘導体

表 2 バルクヘテロ接合 Glass/ITO/PEDOT:PSS/Donor-Acceptor/TiO_x/Al のセル特性

| Donor | Acceptor | J_{sc} (mA cm ⁻²) | V_{oc} (V) | FF | PCE (%) |
|-----------|------------------------------|---------------------------------|--------------|-------|---------|
| P3HT | PC ₆₁ BM | 9.72 | 0.600 | 0.700 | 4.10 |
| PSBTBT | PC ₆₁ BM | 12.5 | 0.660 | 0.570 | 4.80 |
| PCDTBT | PC ₇₁ BM | 12.3 | 0.880 | 0.520 | 5.60 |
| PCDTBT | EThC ₆₁ P | 8.08 | 0.853 | 0.468 | 3.23 |
| PCDTBT | EThC ₆₁ BM | 7.81 | 0.908 | 0.427 | 3.04 |
| PCDTBT | EThC ₆₁ N | 6.15 | 0.869 | 0.497 | 2.66 |
| PCDTBT | PC ₇₁ BM (精製品) | 10.2 | 0.821 | 0.542 | 4.54 |
| Polymer-A | PC ₇₁ BM (精製品) | 16.7 | 0.718 | 0.640 | 7.68 |

さらに、PolymerAと大野グループで開発された種々のC70 フラーレンとの組み合わせにより高分子セルを調製、評価したところ、表2のように最高4.8%の効率が得られた。曲線因子FFが低く、十分に最適化されていないものと考えられるが、興味深いのは、側鎖の違いで倍以上の効率の差があり、今後集合体のモルフォロジー制御が重要であることを示した。また、アルキル側鎖のものはエステル誘導体より安定性に優れているとのデータを得ており、新たに開発されたフルラーレン誘導体がPCBMに置き換わる可能性を持つことを示すものといえよう。現在、新規ポリマーの最適化にむけ検討を進めている。

表 3 Polymer Aと種々のC70 フラーレンからなるセルの特性

| フルラーレン誘導体 | DMPC ₇₁ EP | DMPC ₇₁ N | DMPCMO | TMPC ₇₁ EP | TMPC ₇₁ N | DMPC ₇₁ BHp | DMPC ₇₁ MH | PC ₇₁ BM |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|--------|-----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| Voc (mV) | 809 | 790 | 775 | 774 | 765 | 829 | 793 | 718 |
| Jsc (mA/cm ²) | 14.4 | 12.6 | 12.3 | 11.9 | 11.4 | 9.8 | 8.2 | 16.7 |
| FF | 0.42 | 0.42 | 0.4 | 0.41 | 0.36 | 0.34 | 0.34 | 0.64 |
| μ(%) | 4.83 | 4.11 | 3.78 | 3.67 | 3.13 | 2.74 | 2.24 | 7.68 |

ドナー材料としては新規低バンドギャップポリマーAを用い、アクセプターとしては、PC70BMを用いることによって、これまでの最高である、9.48%を得た(図14)。

有機ドナー/アクセプター複合体を活性層に使用した太陽電池を作製し、素子の光電変換効率向上に直結する種々の因子を検討してきた。平成24年度からの高橋グループの参画により、狭バンドギャップで高い吸光係数を持ち、HOMOレベルが深く、π-スタッキングによって長波長化してホール移動度を高め、低抵抗であるようなp型材料の分子設計戦略が展開可能となったので、大野グループおよび高橋グループとの三者連携により、理想的なキャリアパス構造の形成を図りつつある。

順構造/逆構造による特性評価 (Polymer-A)

Polymer-A: PC70BM系順構造/Invert構造特性比較

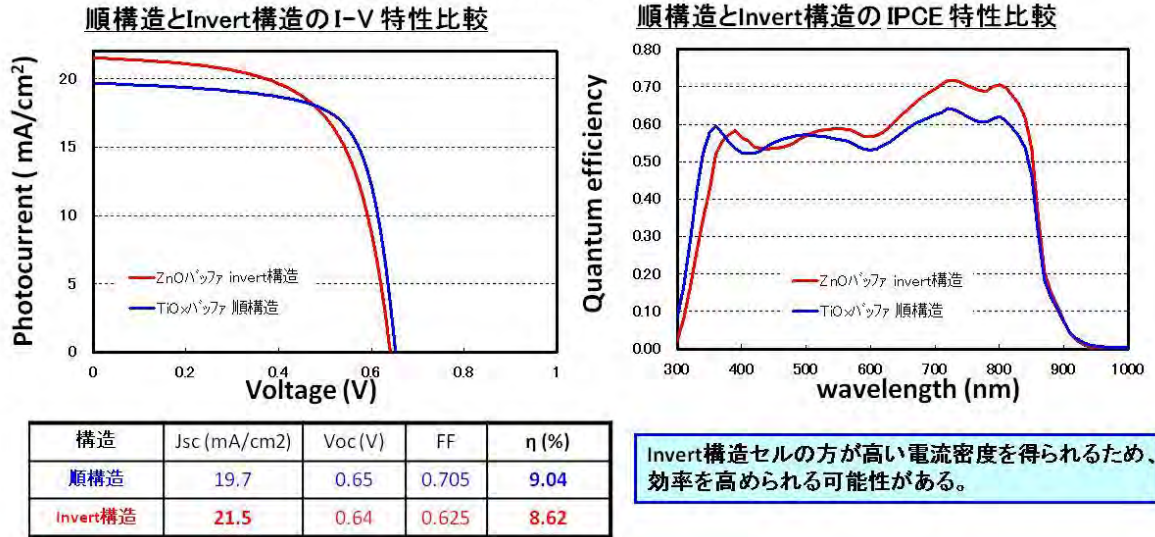


図 14 新規 Polymer-A/PC70BM を用いた順・逆構造素子の特性比較

これまで、新たに金属酸化物よりなる電子輸送層を発明し、セル構造の最適化により、フラーレン PCBM と、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) との組み合わせにより、4.1%と世界のトップの成果が得られたが、さらに新たなドナー材料を用いることで、アクセプター材料の条件を至適化することにより、それぞれ 4.8%, 5.63%, 7.68%の効率を得ることに成功した(図 15)。この DA 交互共重合高分子ドナーシリーズは予測通り高い Jsc を示しており、それぞれ 12.5 mA cm⁻², 12.3 mA cm⁻², 16.7 mA cm⁻² であり、P3HT(9.72 mA cm⁻²)より高い値が得られた。今回、新たな DA ユニットより得られた Polymer-A/PC70BM からなる系を ETL, HTL を其々最適セル構造とするとともに、高純度精製した PC₇₁BM との組み合わせを最適化することによって、これまでで最高の効率 9.56%を達成した(J_{sc} 20.5 mA cm⁻², V_{oc} 0.68 V, FF 0.69, PCE 9.56%)。

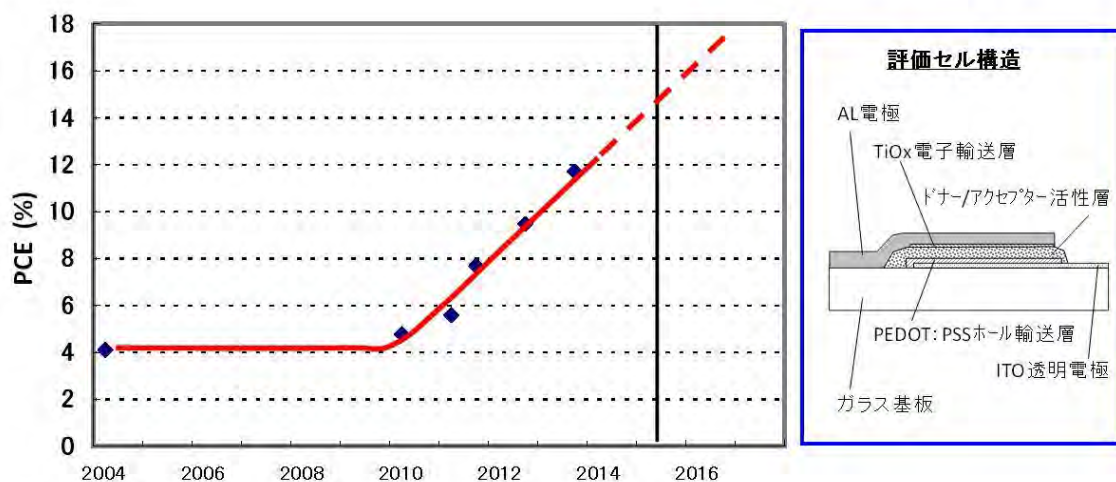


図 15 本 CREST における太陽電池のセル特性の向上 (吉川 G)

我々は、今年度になって、ペロブスカイト色素と低分子 HTL である SpiroOMeTAD を積層し

た単純な構成を持つ素子を作成し、11.7% (J_{sc} 18.7 mA cm⁻², V_{oc} 0.92 V, FF 0.68, PCE 11.7%) の最高効率を得ることに成功した。これは、材料のシックスサインを超える超高純度かに加え、素子構造の工夫が重要である。この値は、少なくとも国内では最高のものであり、低分子ハイブリッド系の高い可能性を示すものである。現在、ドナーとしても高効率な Polymer-A との高分子ハイブリッド系の構築による高効率化を検討している。

b. バルクヘテロ構造の最適化

有機薄膜太陽電池では、薄膜ゆえに光を十分に利用できていないという課題がある。

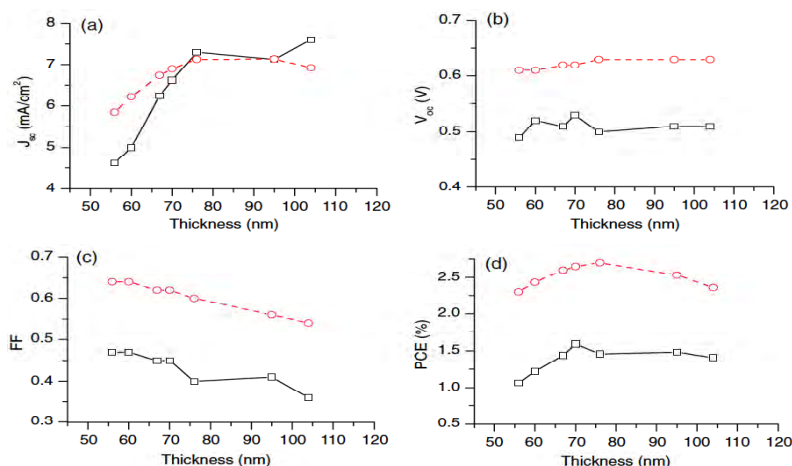


図 16 種々の P3HT-PCBM 膜厚の ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM/Al のセル特性の理論値 (○) と実測値 (□)。

これを解決するには、膜厚を最適化するとともに、セル構造を検討し光マネージメントによる高度利用を図る必要がある。

そこで、半導体薄膜光学シミュレータ (SETFOS) を使用して、P3HT-PCBM バルクヘテロ接合の膜厚に関する最適化を行い、実験値との対比を行った結果、その有効性を確認し、デバイス構造の最適化を図っている (図 16, 文献[31])。

高分子セルを作製するにあたり、現在のスピコート法では大面積化やセルの 3D 構造化、傾斜機能化、材料効率に課題があるだけでなく、材料溶液の物性によっては積層が困難であるなどの問題を抱えている。また、電極形成には真空プロセスを利用していることも課題の 1 つである。スプレー塗布法は、大掛かりな装置を必要とせず、簡素なノズルを利用するのみで大面積の薄膜を作製できる。P3HT-PCBM 混合溶液をスプレー塗布した後に、溶媒ジクロロベンゼンのみを噴霧する操作 (付加的溶媒スプレー塗布) を施すと、デバイス特性においても短絡電流密度 (J_{sc}) と開放端電圧 (V_{oc}) の顕著な増大により、スピコート法を凌駕するセル特性が得られた。

さらに、我々は付加的溶媒スプレー塗布法および新しい超音波噴霧による非真空下での気相成膜手法 (ミスト法【図 17: 特開 2012-114424】) を新たに開発

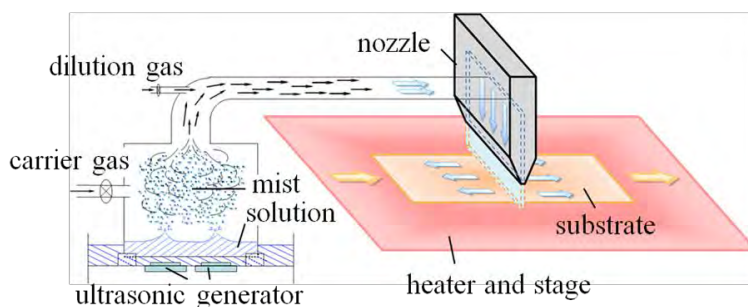


図 17 超音波噴霧ミストデポジション装置.

した。ミスト法は、超音波噴霧ミストを利用するもので、超音波振動により霧化された原料溶液をキャリアガスによって輸送し、特殊な構造をしたノズル部分で均一な流れとし、基板上に導き、成膜する。この方法は複合組成膜、傾斜機能膜を nm サイズで自由に制御でき、今後、あらゆる有機エレクトロニクスデバイス創製に応用可能な画期的な手法と自負している。薄膜性能はスピコート法以上であり、例えば、太陽電池素子に利用する PEDOT:PSS 層に利用した場合には、スピコート法で製膜した太陽電池素子と比較して、20% 程度高い性能も得られている (J_{sc} 6.71 mA cm⁻², V_{oc} 0.54 V, FF 0.64, PCE 2.3%を達成)。本方法の開発により、多元セルでの大面積有機薄膜調製が可能となることから、新たに、化合物ライブラリー調製によりコンビケム評価法の実現に向け検討を開始した。平成23年度は、二重噴霧装置 (図 18 左)を新たに設計・開発し、これを用いることにより、活性層となるドナーポリマー (P3HT)とアクセプターフラーレン (PCBM)の二成分についての傾斜薄膜作成に成功した (図 18 右)。

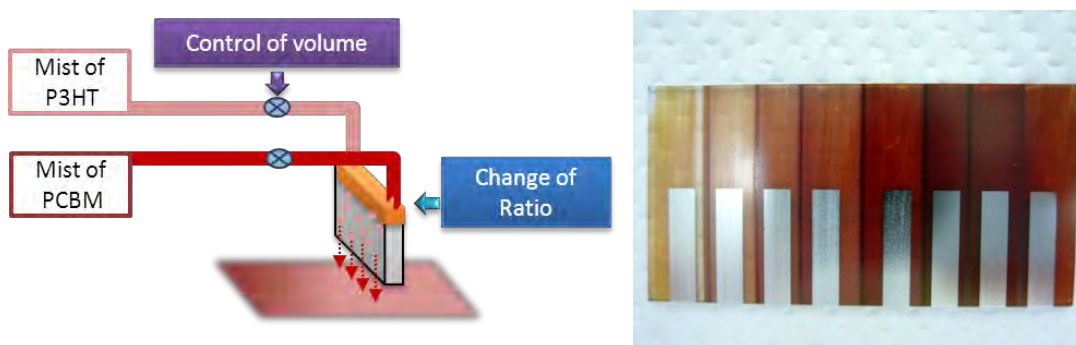


図 18 二重噴霧装置(左)とP3HT/PCBM 傾斜薄膜 (右)

超音波噴霧による非真空下での気相薄膜形成手法 (Fine channel mist spray deposition (FCMSD) 法)は、超音波噴霧ミストを利用するもので、超音波振動により霧化された原料溶液をキャリアガスで輸送し、特殊な構造をしたノズル部分で均一な流れとし、基板上に導き、成膜する。この方法は複合組成膜、傾斜機能膜を nm サイズで自由に制御でき、今後、あらゆる有機エレクトロニクスデバイス創製に応用可能な汎用性の高い成膜法である。本方法の開発により、多元セルでの大面積有機薄膜調製が可能となることから、新たに、化合物ライブラリー調製によりコンビケム評価法の実現に向け、平成 23 年度より検討を開始した。平成 24 年度は、ドナーポリマー (P3HT)とアクセプターフラーレン (PCBM)の P/N 組成傾斜薄膜の特性を詳細に検討し、塗布量精密制御が可能であること、厚膜 (30 nm x 10 回 = 300 nm)が高めのセル効率発現に効果的 (rms 45 nm)であること、ジクロロベンゼン (ODCB)の付加的溶媒塗布が膜の均質化に有効であることを明らかにするとともに、図 19 のように FCMSD 法で作製した傾斜薄膜の素子特性評価から迅速な最適化に有効 (例 活性層 P/N 組成比 P3HT/PCBM = 1 : 0.9)であることを実証した [文献 44, *Energy Technology*, 2013, 1, 85-93 (DOI: 10.1002/ente.201200011)]。

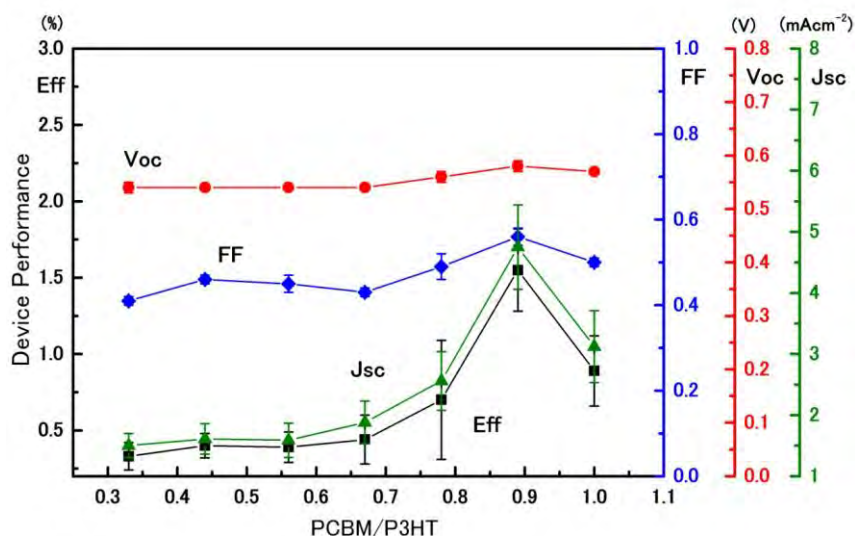


図 19 FCMSD 法で作製した P3HT/PCBM 傾斜薄膜の素子特性

二次元マッピング評価システムの早期完成と、フラーレン誘導体合成、ドナー／アクセプターの組合せを系統的に調査し、有機・無機系の電子輸送材料などのセル構成材料に様々な工夫を凝らすことでエネルギー変換効率 10% をめざし、さらには効率 15% の実現に向けてセル構造の精密 3 次元化を検討している。

c. 超階層ナノ構造セルの開発

狭バンドギャップで高い吸光係数を持ち、HOMO レベルが深く、 π -スタッキングによって長波長化してホール移動度を高め、低抵抗なドナー／アクセプター複合体の創製であり、1D 材料はこれを実現するための優れた候補である。そこで、1D 高性能化を実現するためのツールとして、電界紡糸法 (ESM) による P3HT とポリビニルピロリドン (PVP) の複合ナノファイバーの作製および、PVP を取り除いた P3HT ナノファイバーの作製を試み、配向性の優れたナノファイバーの調製に成功した (文献[20])。P3HT/PVP ナノファイバーは均質な一次元ファイバーを形成しており、PVP を除去すると、繊維の断片が観察され、電界紡糸の過程で P3HT と PVP はサブミクロンスケールで相分離していることが示された。P3HT および P3HT/PVP フィルムの発光ピーク (1.9 eV) は、溶液のピーク (2.2 eV) よりも低エネルギー側へシフトしている。溶液中で分子分散しているよりも、フィルムとして固体化の方が、*rr* P3HT 分子同士の密接なラメラ状のパッキングが促進され、電子遷移の低エネルギー化をもたらしたものと推測した。フィルムの吸光スペクトルに見られる 2.1 eV の肩は、P3HT の結晶性向上に基づくものであり、ファイバーの発光スペクトルに見える 2.1 eV の肩と相関性があり、高い結晶性を示す。ファイバーの発光スペクトルは、わずかではあるがフィルムからさらに低エネルギー側にシフトしており、ナノスケールのファイバー内で P3HT の配向が揃ったことに起因するものと推測され、種々の P3HT の XRD パターンを比較した結果、P3HT ファイバーにおいて、高配向性分子パッキングが示唆された。P3HT と PCBM を混合したナノファイバーに PCBM のみをスピコート法で積層させたバルクヘテロ接合の活性層をもつ有機薄膜太陽電池 glass-ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM fiber/PCBM/TiO₂/Al を作製すると、これまでのところ変換効率 0.29% しか得られていない。しかしながら、TiO₂ ナノファイバーを ITO 電極表面に被覆した場合には、スピコート法でバルク TiO₂ の薄膜を ITO 電極表面に被覆した場合よりも短絡電流密度が 2 桁以上増大することが見出された (文献[36])。

d. 高分子ハイブリッドセルの創製

ITO 基板上に作製した ZnO ナノロッドアレイの表面に、低分子有機色素[Ru 錯体 N719, インドリン系色素 D205, クマリン系色素 NKX-2677, または Squaraine]を図 20 のように吸着させて表面の濡れ性を改質すると、界面抵抗が改善される。この ZnO を用いて、ITO/ZnO/P3HT/V₂O₅/Ag という構成の逆型有機無機ハイブリッド太陽電池を作製すると、色素未修飾の場合と対比してその変換効率が向上する。このとき、低分子有機色素の双極子モーメントの向きと大きさは、デバイスの開放電圧の大小に影響を及ぼすことと、色素の吸収極大波長と吸光係数が外部量子収率や短絡電流密度の増大に関わることを平成 23 年度に明らかにしており、色素未修飾の場合と対比して開放電圧が倍増し(D205), 短絡電流密度が 4 倍増大する(Squaraine)ことがわかった(文献[40])。

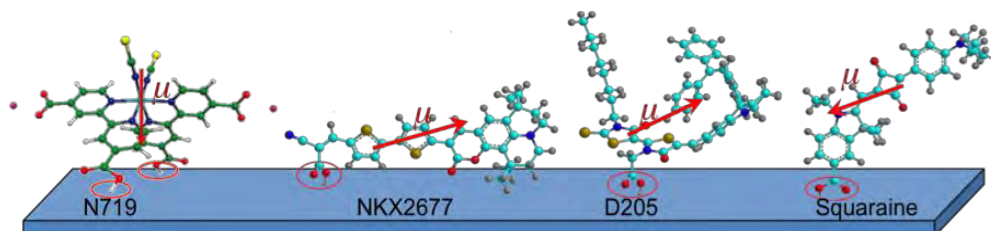



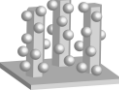
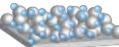
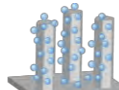
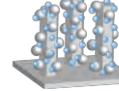


図 20 ZnO ナノロッドアレイの表面に修飾した低分子色素

平成 24 年度は、ZnO ナノ微粒子とナノロッドアレイを組合せ、階層的にナノ構造を構築した場合のセル特性を比較した(表 3)。その結果、ナノ粒子とナノロッドアレイの組合せ及び ZnO 表面への色素固定化により Dense layer の 10 倍以上の効率向上を実現することができた(文献[52])。

表 3 色素(Sq)修飾/ZnO ナノ粒子(NPs)/ナノロッドアレイ(NRs)/P3HT ハイブリッドセルの特性

| | Substrate | J_{sc} (mAcm ⁻²) | V_{oc} (V) | FF | PCE (%) |
|---|-------------|--------------------------------|--------------|-------|---------|
|  | Dense layer | 0.54 | 0.383 | 0.536 | 0.111 |
|  | NPs | 1.10 | 0.437 | 0.426 | 0.205 |
|  | NRs | 1.42 | 0.356 | 0.512 | 0.259 |
|  | NP+NRs | 2.07 | 0.437 | 0.537 | 0.486 |
|  | NPs/dye | 1.47 | 0.419 | 0.559 | 0.345 |
|  | NRs/dye | 5.52 | 0.323 | 0.574 | 1.02 |
|  | NP+NRs/dye | 6.04 | 0.424 | 0.536 | 1.37 |

J_{sc} と V_{oc} の増大増幅をもたらすような新しい色素の分子設計による最適化、および P3HT 代替 D-A ポリマー利用による素子特性向上などが期待される。

4. 3 低分子ハイブリッドセルの開発

ペロブスカイト/spiroOMeTAD の低分子ハイブリッド系において、独自手法を開発し 11.7%の我が国、最高効率を実現した。チタンフタロシアニン(TiOPc)を用いた低分子ハイブリッドセルを構築し、高純度化による短絡電流密度の倍増を実現、厚膜化に成功し 5.3%の最高効率を得た。イミダゾール置換ポルフィリンをダブルリンカーとする、超分子形成により、IPCE の 765nm までの長波長化に成功するとともに、新たな1D 材料創製手法による超階層ナノ構造素子における超分子集合体形成技術の可能性を実証した。

a. 高純度化による高効率化

平本グループはこれまでに、無金属フタロシアニン(H_2Pc)とセブンナイン(99.99999%, 7N)まで超高純度化したフラーレン(C_{60})から成る共蒸着 i 層を持つ p-i-n 接合セルにおいて、低分子シングルセルにおける世界最高効率 5.3%を観測し、これが ZnPc ナノ結晶と ZnPc ナノ結晶が連結して形成された 300 nm から1ミクロンの長さからなるホール輸送ハイウェイの形成によるものと提案した(FAB 切断面 TEM 観察結果)。このような結果を踏まえ、TiOPc をホール輸送材として利用した基板加熱蒸着膜 [TiOPc (10nm) + TiOPc (100 °C, 10nm)]を調製し、そのモルフォロジーを観察したところ、鱗片状の TiOPc 2D ナノ結晶が形成できることを確認している (図 21)。さらに TiOPc を昇華精製で高純度化することにより、 J_{sc} がほぼ倍増することがわかった。

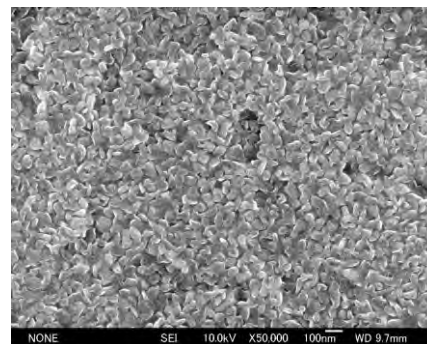


図 21 TiOPc (10nm) + TiOPc (100°C, 10nm)の SEM 画像

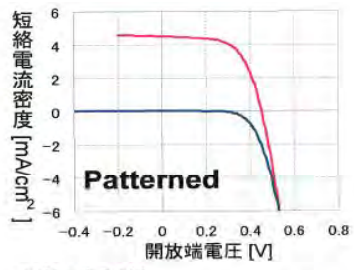
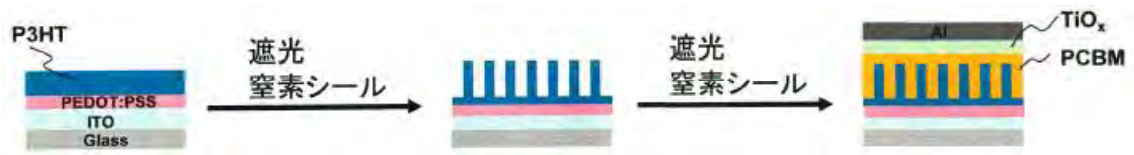
低分子ハイブリッド系での 11.7%の実現

我々は、ペロブスカイト色素と低分子 HTL である SpiroOMeTAD を席そうした単純な構成を持つ素子を作成し、11.7% (J_{sc} 18.7 mA cm^{-2} , V_{oc} 0.92 V, FF 0.68, PCE 11.7%)の最高効率を得ることに成功した。これは、材料のシックスナインを超える超高純度かに加え、素子構造の工夫が重要である。この値は、少なくとも国内では最高のものであり、低分子ハイブリッド系の高い可能性を示すものである。現在、ドナーとしても高効率な Polymer-A との高分子ハイブリッド系の構築による高効率化を検討している。

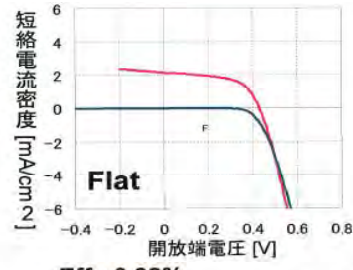
近年、見出された有機ペロブスカイト結晶 ($CH_3NH_3PbX_3$) 色素は電子とホールの両方の電荷を輸送する ambipolar 性を示すことが特徴的である。湿式製膜可能で、ETL/Perovskite/HTL というシンプルな素子構造で且つ高効率を実現できることから今後タンデムへの高い期待がもたれる。電荷分離に必要な ΔE が $< 0.5V$ と一般の OPV に比べて小さくてすみ、有機系に特有の高い開放電圧が得られることから単独でも高い効率が得られており、最近、Snaith のグループは蒸着系で、15.4%を報告している。これは、これまでの有機系太陽電池としては最高値であり (M. Liu, Henry Snaith, *Nature*, **501**, 395-398 (2013))、今後、ドナー/アクセプター複合体を活性層に使用した太陽電池と複合化し、素子の光電変換効率向上に直結する種々の因子を検討していく。

b. 直立超格子セル開発

平成 21 年度にナノインプリントのためのモールドを作製して P3HT をパターンニングし、上層に C_{60} を蒸着させると、平面接合と対比して電流密度が増大することを明らかにした。平成 22 年度は蒸着系ではなく、直立超格子ナノインプリント構造を保持したまま、アクセプターの PCBM を溶液塗布し得る混合溶媒条件を見出した。ナノインプリント構造 (Patterned) セルと平面ヘテロ構造 (Flat) セルの電流-電圧特性を対比すると、図 22 のようにナノインプリント構造は J_{sc} にすぐれている (1.5 倍以上) ことがわかった。SEM-STEM による P3HT/PCBM 直立超格子素子の構造確認を行ったところ、P3HT パターンの溶解により、p-n 接合の増加効果を正しく評価できないことがわかった。



Eff : 1.26%
 J_{sc} : 4.52 mA/cm², V_{oc} : 0.45V,
 F.F. : 0.61



Eff : 0.82%
 J_{sc} : 2.95 mA/cm², V_{oc} : 0.46V,
 F.F. : 0.60

図 22 ナノインプリント構造 (Patterned) セルと平面ヘテロ構造 (Flat) セルの電流-電圧特性

c. 低分子ハイブリッドセルの作製

本研究項目は、研究項目：1の③超階層ナノ構造素子の開発と統合し、早急な、高効率セルの実現に向けた、要素技術の集積を図る。そのため、超分子アレイの形成手法が必要となり、光合成系に学んだ、集光系の開発が重要である。イミダゾール置換ポルフィリンは相補的な配位結合によって非常に安定な（平衡定数 $K = 10^{11} \text{ M}^{-1}$ ）2量体を形成し、ポルフィリンが中心をずらしてスタックし、 π 平面が van der Waals 接することで励起エネルギーを貯蔵し、ホールを2つのポルフィリン π 平面に非局在化することができる。このような特徴を有するイミダゾール置換ポルフィリンをブタジインで連結したビスポルフィリンは高分子量の配位高分子 1 を与える。これからフィルムを調製すると分子内及び配位2量体間、並びに凝集帯形成に基づく励起子相互作用により 370-520, 650-765 nm に幅広く広がったほぼ等強度の強い吸収を示し、可視領域を殆どカバーすることが出来た。これを PCBM と組み合わせたバルクヘテロ接合型セルで吸収領域に対応した IPCE 特性を示し、 $J_{sc} = 4.39 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$, $FF = 0.34$, $\eta = 0.84\%$ が得られた。構造形成能、吸収特性から見て未だ十分な性能を発揮しているとは言えず、電荷受容体の組合せ、セル構造の最適化により、今後、性能の向上が期待される。

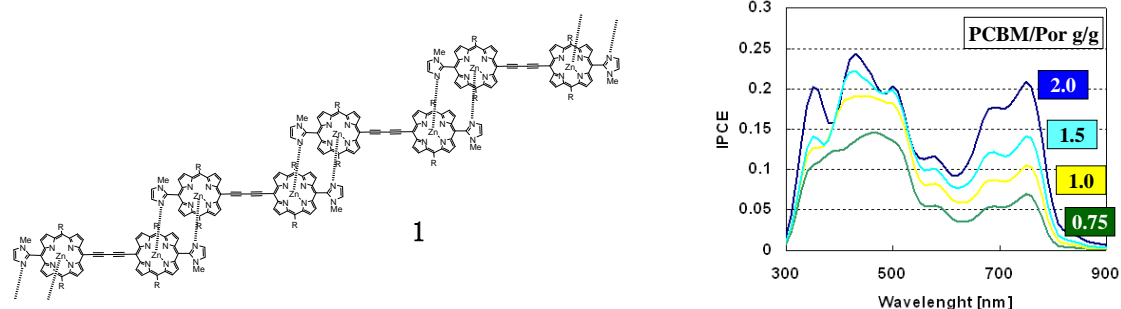


図 23 イミダゾール置換ポルフィリンの一次元超分子アレイとその薄膜の光電流発生効率

現時点では、広い波長帯域をカバーできる低分子ハイブリッドセルは実現していないが、TiOPc は 600 nm-800 nm に大きな吸収をもっており、蒸着条件によっては、シャトルロック型スタッキングの γ 型結晶相の形成が優先的に起こると、近赤外領域の 900 nm 付近まで吸収端が伸張することを既に見出している。そこで、TiOPc を利用した ITO/TiOPc (1.1-1.2 Å/s, 10 nm) / TiOPc (0.5-0.6 Å/s, 100 °C; 10 nm) / C₆₀ (0.5-0.7 Å/s, 50 nm) / BCP (3.0 Å/s, 10 nm) / Al (100 nm) の素子を形成したところ、IPCE で 900 nm 付近の光電流発生が認められる場合があり、今後、成膜条件の最適化による J_{sc} のさらなる増大を検討していく。 V_{oc} の改善（増大）に関しても、種々の成膜条件下における試料の大気中光電子分光測定によるバンド調整をさらに検討している。今後この研究は、研究項目：3の②、ドナー分子の開発の課題である、サブフタロシアニン色素開発と統合し、長波長吸収色素開発の一環として成果につなげていく

4. 4 コンビナトリアルライブラリーの開発

(①H23-H24 東京工業大学 高橋グループ、②H25 横浜薬科大学高橋グループおよび③東京工業大学布施グループ)

a. コンビナトリアルライブラリー用モノマーの作製

a-1. 低分子ドナーライブラリー合成と残存 Pd 量測定 (グループ①および②担当)

本プロジェクトで目的とする高機能低分子ドナー分子の創出にあたり、ライブラリー合成に着手した。すなわち、下記図 24 に示すように二つの臭素を反応点として持つπ-ブロック **2** に対して、ドナーブロックと **1**、もう一つのπ-ブロック **3** をワンポットでカップリングし、連続的にクネベナーゲル縮合を行うことにより A-ブロック **4** を導入することとした。

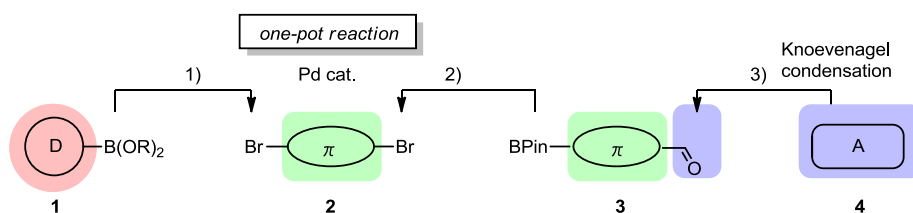


図 24

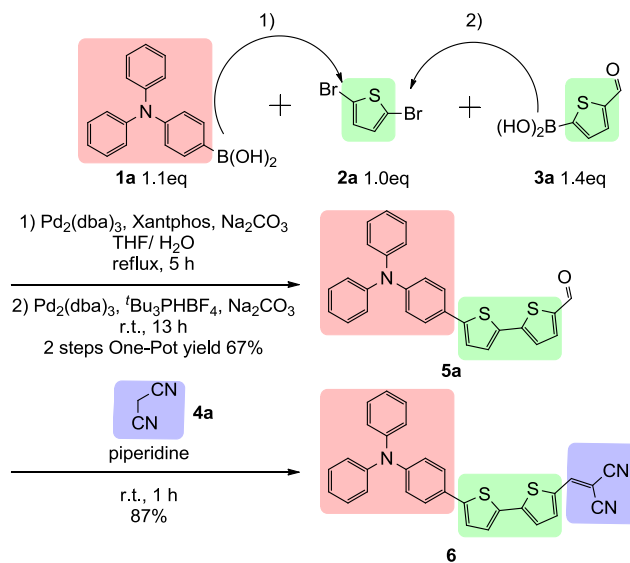


図 25

まず初めに、最も単純な基質 **1a-4a** を用いて、ワンポット Pd カップリング反応/クネベナーゲル縮合の検討を行った。検討の結果、図 25 に示す反応条件を用いることにより目的物 **6** を高収率で得ることに成功した。

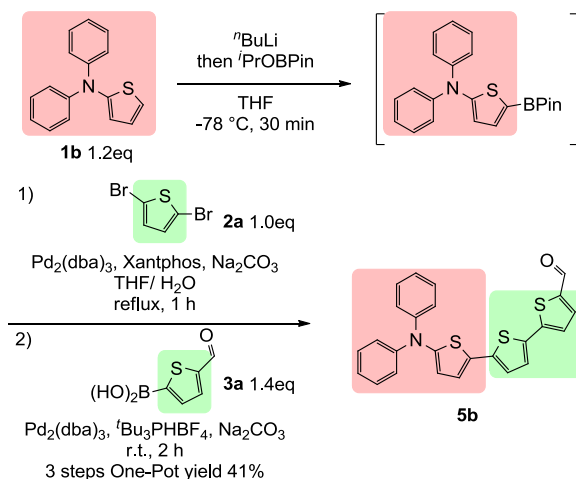
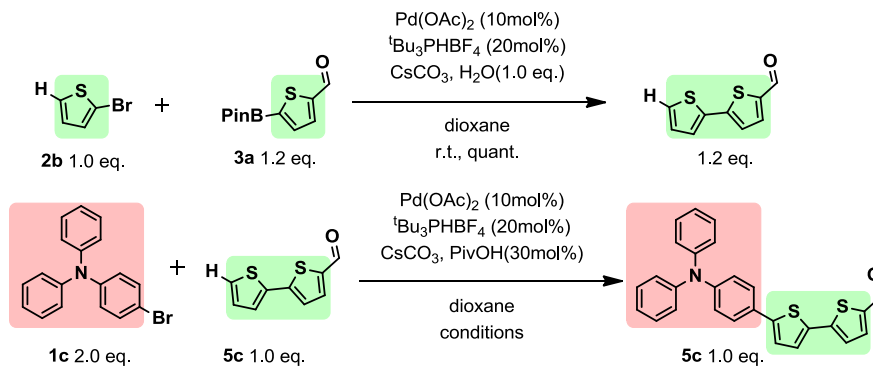


図 26

続いて、図 26 に示すジフェニルアミノチオフエン **1b** を用いた検討を行った。**1b** を用いた際は対応するボロン酸が大変不安定で単離すると収率が大幅に低下した。そのため、合成手法の再検討を行い、ボロン酸への変換まで含めて 3 段階ワンポット反応を検討した。その結果、目的物 **5b** を良好な収率で得ることに成功した。

ここまでで確立した手法は非常に効率的であるが、唯一、チオフエン **2a** に対して二分子のドナー部位が反応する副反応が 1~2 割ほど進行する点が問題として残った。そこで、これを克服するため、**2b** を基質として用いて、化学選択的に鈴木宮浦反応と C-H 結合直接活性化反応を連続的に行い、目的物 **5c** を高収率で得られる新規条件を確立した (図 27)。



| entry | conditions | Yield (%) |
|-------|--------------------------|-----------|
| 1 | Reflux, 2.5 d | 74 |
| 2 | MW 200 W, 160 °C, 45 min | 63 |

図 27

これら確立した合成手法を駆使して、これまでに図 28 に示す 24 化合物の合成を完了した。

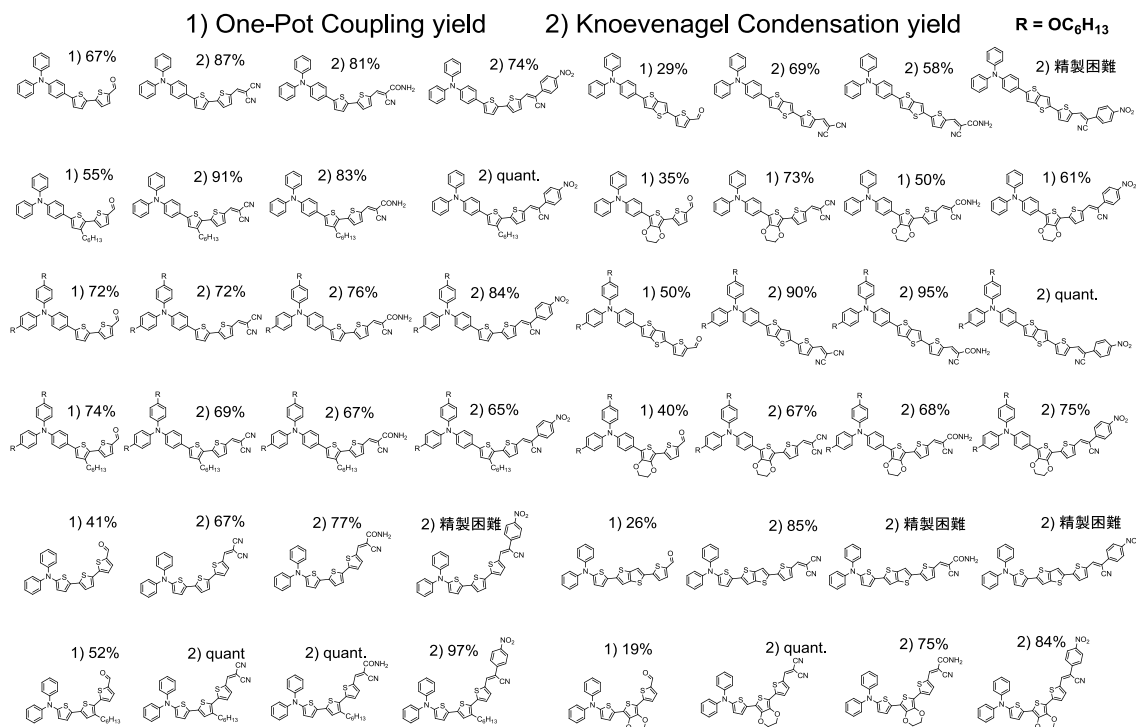


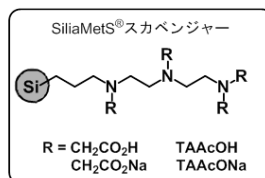
図 28

また、サンプル中に反応で使用した Pd が少量でも残存するとセルの性能に悪影響をおよぼすことが知られているため、我々の合成手法で調製したサンプルの残存 Pd 量を ICP-MS を用いて測定することとした。その結果、図 29 に示すように特殊な Pd スカベンジャーレジンを等を用いずとも、通常シリカゲルカラムと再結晶および GPC 精製操作のみで残存 Pd 量は検出限界の 1ppb 未満の量しか含まれていないことを明らかにした。

残存Pd量の同定

ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)を用いた分析法

- ① 試薬を24時間、470度にて加熱し、有機物を灰化
- ② 残渣(金属)を塩酸、硝酸に溶解
- ③ 質量分析



| 精製法 | 検出値 |
|-----------------------------------|-----------|
| シリカゲルカラム + 再結晶 | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + 再結晶 + SiliaMetSTAAcOH | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + 再結晶 + SiliaMetSTAAcONa | 2.58 ppb |
| 精製法 | 検出値 |
| シリカゲルカラム + GPC | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + GPC + SiliaMetSTAAcOH | < 1.0 ppb |
| シリカゲルカラム + GPC + SiliaMetSTAAcONa | 2.88 ppb |

シリカゲルカラム + 再結晶 or GPC といった通常の精製法で十分 Pd は除去できている。

図 29

また、一部の化合物についてセルを作成し、効率を測定した。結果を図 30 に示す。ここで、溶解性と成膜性、効率の間にある程度の相関が認められた。我々は、これをより明確にするために、各

ビルディングブロックが溶解性へ及ぼす影響を数値化し、化合物毎の溶解性を数値として表した(図 30、化合物の構造の右上の数値)。正の大きな値をとるほど、良好な溶解性をもち、逆に負の大きな値をとるほど溶解性に乏しいことを意味する。本指標で-2 以下の溶解性の化合物 KM047、KM049、KM055 の三化合物は溶解性が低すぎ、成膜自体が困難であった。一方、成膜が可能であった残り5 化合物のうちで、光電変換特性を示したのは、-1 および0 の溶解性値の化合物であった。KM025 のように、非常に良い溶解性を持つ化合物が高い効率を示さなかったことから、溶解性には適切なレベルがあると推測される。この結果から、既に適切な溶解性を持つ化合物をピックアップしており、セル評価を推進中である。

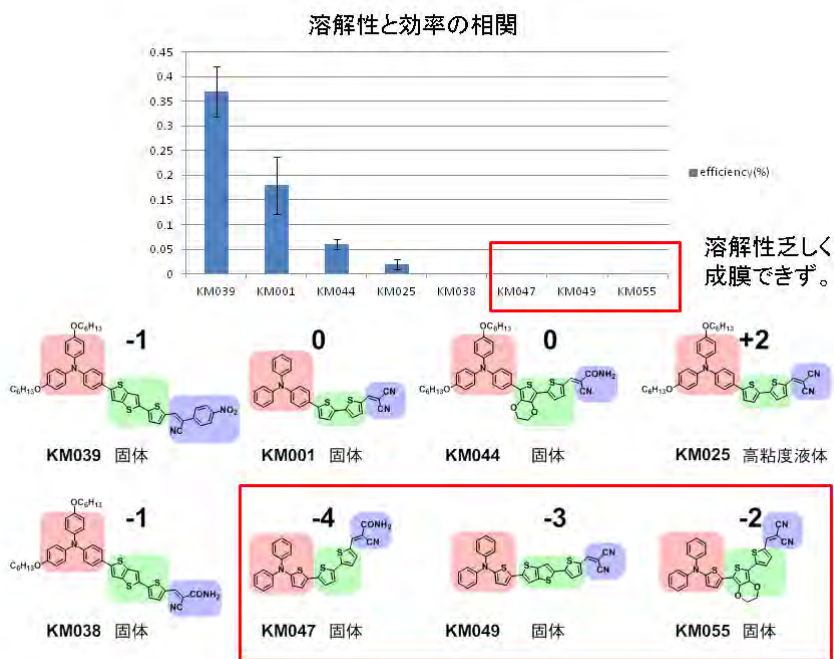


図 30

b. 高分子ドナー用モノマーの合成法開発と重合検討、残存 Pd 量測定、マテリアルライブラリーの調製 (グループ①および③担当)

図 31 に示す、様々な長さ・分岐の側鎖 R を持つ高分子のライブラリー構築を目指した。まず、そのモノマー合成を検討した。R としてオクチル基を選択し、対応するベンゾチオフェン、シクロペンタジチオフェンドナーおよびジケトピロロピロールアクセプターの合成を過去の報告に基づいて検討したところ、それぞれ入手容易な出発原料から 3-6 工程で合成できた。一方で、チエノピロールジオンアクセプターは報告されている合成法では、前駆体 7 の合成に出発原料 6 から 5 工程を要し、再現性も十分ではなかった。そこで、カルボニル化アミド化反応による 6 から 7 の 1 段階での合成を検討したところ、期待通り目的物を得ることができ、新規な短段階合成法を確立した(図 32)。

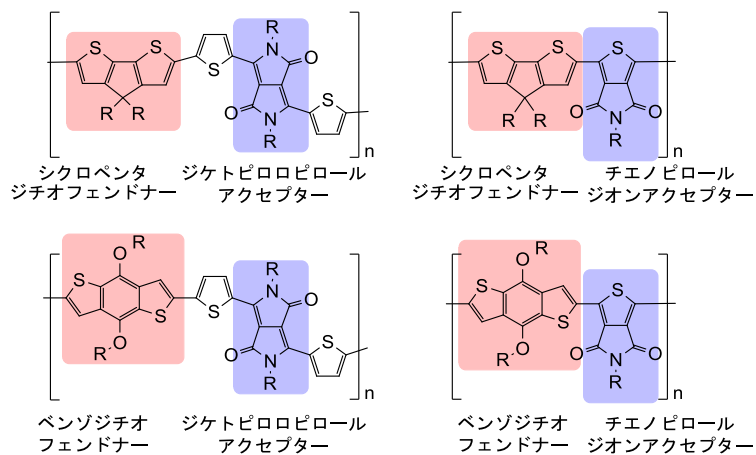
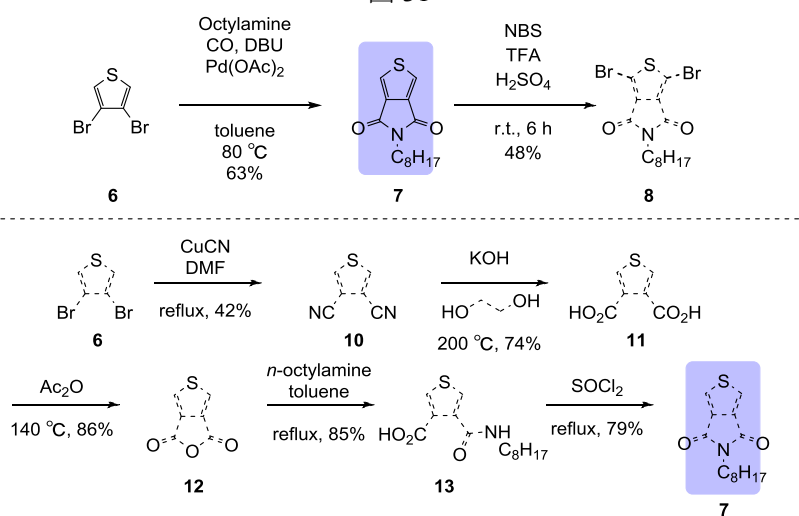


図 31



C. B. Nielsen et al., *Org. Lett.*, 2004, 6, 3381-3384

図 32

続いて、調製した 4 つのモノマーを用いて、図 33 の R=オクチルのポリマーを調製した。モノマーを鈴木-宮浦カップリングの条件に賦したところ対応するポリマーが得られた。合成した高分子 p 型半導体 3 種について京大吉川 G に送付し、セル評価を実施した(図 33)。高分子 p 型半導体 TIT-1 が 1% 超の PCE を示し、今後の検討に期待がもたれる結果が得られた。本ポリマーについて ICP-MS 測定による残存パラジウム量の測定を実施したところ、セル性能に悪影響を及ぼすとされる 0.5wt% 未満の残存量であることが明らかになった。

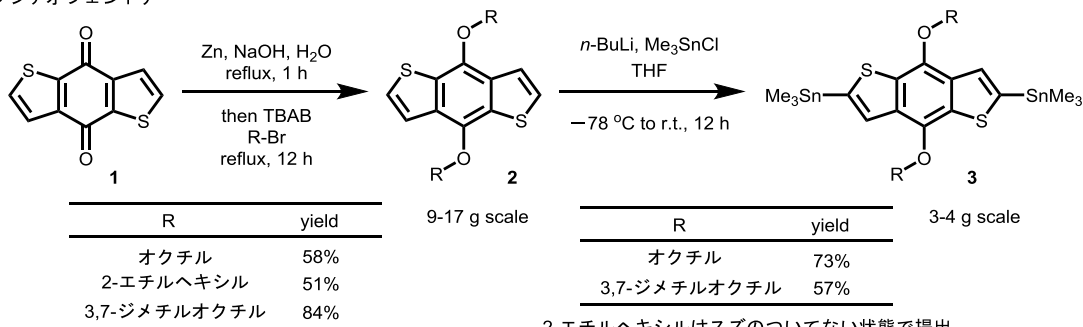
| TIT-1 | TIT-2 | TIT-3 |
|--|--|--|
| PCE (%) : 1.13 | PCE (%) : 0.20 | PCE (%) : 0.41 |
| V _{oc} (V) : 0.78 | V _{oc} (V) : 0.39 | V _{oc} (V) : 0.49 |
| J _{sc} (mA/cm ²) : 4.25 | J _{sc} (mA/cm ²) : 1.49 | J _{sc} (mA/cm ²) : 1.83 |
| FF (%) : 34.3 | FF (%) : 34.8 | FF (%) : 45.4 |

図 33

以上の結果を受け、マテリアルライブラリー調製に向けて、モノマーの量的供給に着手した。既

往の合成法に従い、ベンゾジチオフェンドナー (図 34)、シクロペンタジチオフェンドナー (図 35)、ジケトピロピロールアクセプター (図 36)、およびチエノピロールジオンアクセプター (図 37) の合成を試みたところ、いずれも数グラムスケールで合成することができた。なお、ベンゾジチオフェンドナーおよびシクロペンタジチオフェンドナーのトリメチルスズ体 **3,6** は不安定であり、それぞれ **2,5** へ変化するため、一部の化合物に関しては水素体 **2,5** を京大若宮 G に送付した。

ベンゾジチオフェンドナー



2-エチルヘキシルはスズのついていない状態で提出

図 34

シクロペンタジチオフェンドナー

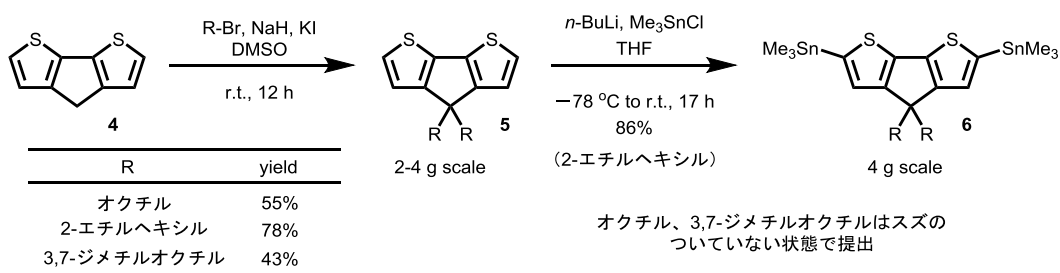


図 35

ジケトピロピロールアクセプター

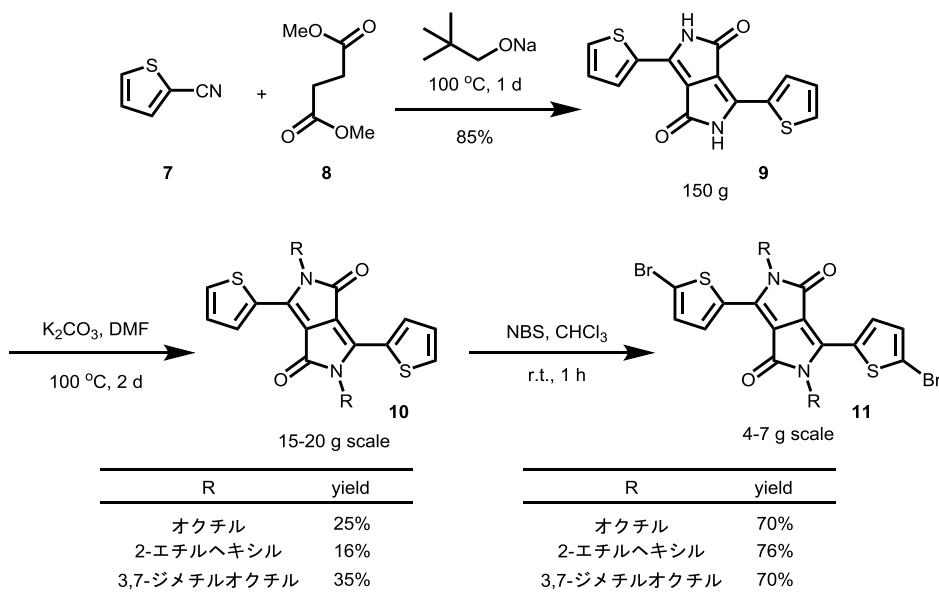


図 36

チエノピロールジオンアクセプター

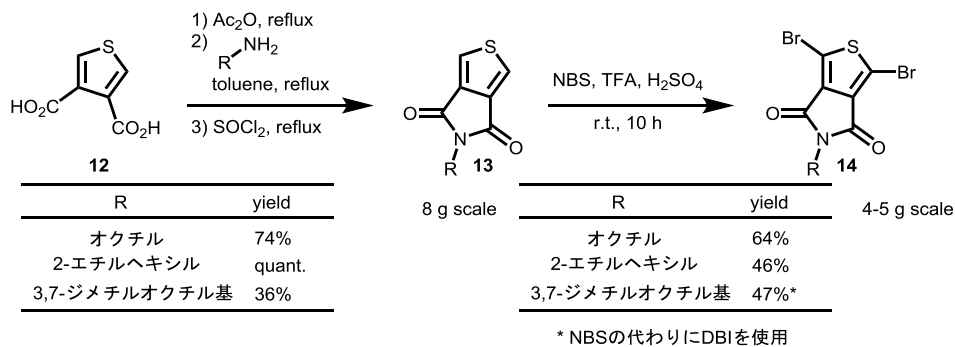
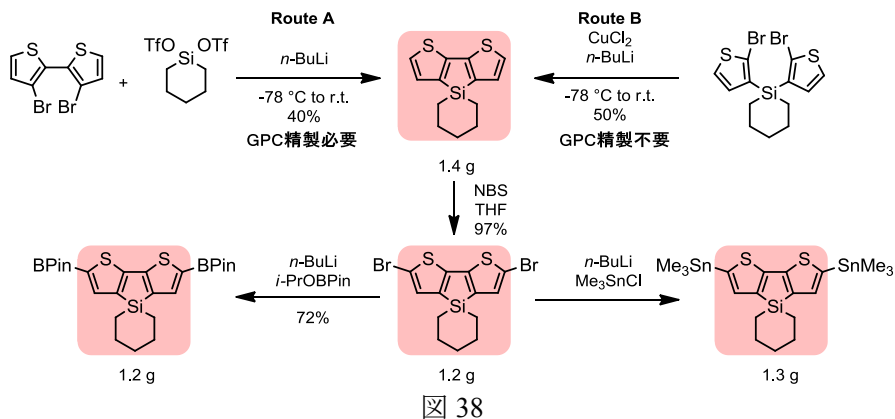


図 37

さらに、高分子鎖同士の層間距離を短縮し、なおかつ必要最低限の溶解性を持つと期待できる環状シリル基を持つ新規ドナーを設計し、その合成法開発に取り組み、下記二つの合成経路により目的物を得ることに成功した。特にルート B は新規性の高い合成手法であり、精製に要する労力の削減に成功している。臭素、ボロン酸エステル、アルキルスズをそれぞれ導入したモノマーをグラムスケールで供給し、若宮グループに供与した(図 38)。



§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 52件)

- 1 T. Rattanaovoravipa, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Efficient electron transfers in ZnO nanorod arrays with N719 dye for hybrid solar cells, *Solid-State Electronics*, 53, 176-180 (2009).
DOI: 10.1016/j.sse.2008.10.014
- 2 O. Yoshikawa, T. Sonobe, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Single mode microwave irradiation to improve the efficiency of polymer solar cell based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivative, *Appl. Phys. Lett.*, 94(8), 083301/1-3 (2009).
DOI: 10.1063/1.3077612
- 3 P. Charoensirithavorn, Y. Ogomi, T. Sagawa, S. Hayase, and S. Yoshikawa, A facile route to TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells, *Journal of Crystal Growth*, Vol. **311**, 757-759 (2009).
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.092
- 4 H. Hayashi, A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, P. Charoensirithavorn, T. Sagawa, S. Yoshikawa, N. V. Tkachenko, Helge Lemmetyinen, and Hiroshi Imahori, Effects of Electrode Structure on Photoelectrochemical Properties of ZnO Electrodes Modified with Porphyrin-Fullerene Composite Layers with an Intervening Fullerene Monolayer, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **113**, 10819-10828 (2009).
DOI: 10.1021/jp902623g
- 5 J. Jitputti, T. Rattanaovoravipa, S. Chuangchote, S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Low Temperature Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Flower-Like Titanate Nanosheet, *Catalysis Communication*, Vol. **10**, Issue 4, pp. 378-382 (2009).
DOI: 10.1016/j.catcom.2008.09.026
- 6 T. Rattanaovoravipa, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Hybrid Bulk Heterojunction Solar Cells with Anatase Titanium Dioxide Nanotubes Arrays from Liquid Phase Deposition Using ZnO Template, *ECS Transactions*, Vol. **16**, Issue 33, pp. 11-15 (2009).
DOI: 10.1149/1.3115517
- 7 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Fine-Tuning of TiO₂ Nanofibers-Mixed Nanoparticles-Photoelectrode for High Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *ECS Transactions*, Vol. **16**, Issue 33, pp. 21-26 (2009).
DOI: 10.1149/1.3095823
- 8 H. Jintoku, T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara, Chirally Self-Assembled Porphyrin Nanowires Assisted by L-Glutamide-Derived Lipid for Excitation Energy Transfer, *Organic & Biomolecular Chemistry*, Vol. **7**, Issue 11, pp. 2430-2434 (2009).
DOI: 10.1039/b818358a
- 9 S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of Electrospun TiO₂ Nanofibers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. **1**, No. 5, pp. 1140-1143 (2009).
DOI: 10.1021/am9001474
- 10 T. Tanaka, H. Takishita, T. Sagawa, S. Yoshikawa, S. Hayase, Electrochemiluminescence Devices Consisting of ZnO Nanorods Vertically Grown on Substrate, *Chemistry Letters*, Vol. **38**, No.7, pp. 742-743 (2009).
DOI: 10.1246/cl.2009.742
- 11 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Solvent Effects on Electrospinnability for Fabrication of Poly(*p*-phenylene vinylene) and TiO₂ Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **114**, No.5, pp. 2777-2791 (2009).
DOI: 10.1002/app.30637
- 12 T. Iwai, T. Nakai, M. Mihara, T. Ito, T. Mizuno, T. Ohno, Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Pyridine Carboxylic Acid Chlorides with Alkylzinc Reagents, *Synlett*, **7**, 1091-1094 (2009).
DOI: 10.1055/s-0028-1088113
- 13 P. Charoensirithavorn, Y. Ogomi, T. Sagawa, S. Hayase, and S. Yoshikawa, Effect of Heat Treatment on Electron Transport Process in TiO₂ Nanotube Arrays Prepared through Liquid

- Phase Deposition for Dye-sensitized Solar Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (11), H803-H807 (2009).
DOI: 10.1149/1.3211840
- 14 Y. Hayami, Y. Suzuki, T. Sagawa, S. Yoshikawa, TiO₂ Rutile Nanorod Arrays Grown on FTO Substrate Using Amino Acid at a Low Temperature, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 2284-2291 (2010).
DOI: 10.1166/jnn.2010.1900
- 15 H. Jintoku, T. Sagawa, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara, Versatile Chiroptics of Peptide-Induced Assemblies of Metalloporphyrins, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **8**, 1344-1350 (2010).
DOI: 10.1039/b920058d
- 16 P. Charoensirithavorn, Y. Ogomi, T. Sagawa, S. Hayase, and S. Yoshikawa, Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Through TiCl₄-Treated TiO₂ Nanotube Arrays, *Journal of The Electrochemical Society*, **157** (3) B354-B356 (2010).
DOI: 10.1149/1.3280229
- 17 M. Mihara, T. Nakai, T. Iwai, T. Ito, T. Ohno, T. Mizuno, Solvent-Free Iron (III) Chloride-Catalyzed O-, S-, and N-Acylation under Mild Conditions, *Synlett*, **8**, 253-255 (2010).
DOI: 10.1055/s-0029-1219163
- 18 T. Ohno, K. Moriwaki, F. Matsumoto, J. Setsune, Photooxidation of phenol derivatives using μ -(dihydroxo)dipalladium(II) bisporphyrin complex Y. Takao, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **14**, 64-68 (2010).
DOI: 10.1142/S1088424610001799
- 19 F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ohno, Investigation of Novel PCBM analogs containing Thienyl Groups for organic photovoltaic devices, *Synthetic Metals*, available on line 5 March 2010.
DOI:10.1016/j.synthmet.2010.02.008
- 20 Surawut Chuangchote, Michiyasu Fujita, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, "Control of Self Organization of Conjugated Polymer Fibers", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 2, No. 11, pp. 2995-2997, 2010 (DOI: 10.1021/am1008198).
- 21 T. Sagawa, S. Yoshikawa, H. Imahori, One-Dimensional Nanostructured Semiconducting Materials for Organic Photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. **1** (7), 1020-1025, 2010 (DOI: 10.1021/jz100065u).
- 22 Surawut Chuangchote, Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, "Improvement of Power Conversion Efficiency in Organic Photovoltaics by Slow Cooling in Annealing Treatment", *Applied Physics Express*, Vol. 3, pp. 122302/1-3, 2010 (DOI: 10.1143/APEX.3.122302).
- 23 Koji Miyamoto, Hirokuni Jintoku, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Takashi Sagawa, Hirotaka Ihara, "Controlled Aggregation-Induced Emission Enhancement and Quenching of Low-Molecular-Weight Thiophene Derivatives", *Tetrahedron Letters*, Vol. 51, Issue 35, pp. 4666-4669, 2010 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.006).
- 24 Jintoku Hirokuni, Takashi Sagawa, Koji Miyamoto, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, "Highly Efficient and Switchable Electron-Transfer System Realised by Peptide-Assisted J-Type Assembly of Porphyrin", *Chemical Communications*, Vol. 46, Issue 38, pp. 7208-7210, 2010 (DOI: 10.1039/c0cc01190h).
- 25 F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ohno "Investigation of novel PCBM analogs containing thienyl groups for organic photovoltaic devices", *Synthetic Metals*, Vol.160, pp. 961-966, 2010. (DOI:10.1016/j-synthmet.2010.02.008).
- 26 K. Moriwaki, F. Matsumoto, Y. Takao, D. Shimizu, T. Ohno, "Synthesis and Properties of Novel Methanofullerenes Having Ethylthienyl and/or n-Pentyl Group for Photovoltaic Cells" *Tetrahedron*, Vol. 66, Issue 36, pp. 7316-7321, 2010 (DOI:10.1016/j.tet.2010.06.089).
- 27 Patcharee Charoensirithavorn, Takashi Sagawa, Shuzi Hayase, Susumu Yoshikawa, "One-Dimensional Nanostructure Arrays for Dye-Sensitized Solar Cell", *ASME Journal of Solar Energy Engineering - special issue Solar Energy Research in Asia*, Vol. 133, pp.

- 011101/1-6, 2011 (DOI: 10.11115/1.4001153).
- 28 Hiroki Tsukigase, Yoshikazu Suzuki, Marie-Hélène Berger, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Synthesis of SnS Nanoparticles by SILAR Method for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, No. 3, pp. 1914-1922, 2011 (DOI: 10.1166/jnn.2010.3582).
- 29 Hiroki Tsukigase, Yoshikazu Suzuki, Marie-Hélène Berger, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Wet Chemical Synthesis and Self-Assembly of SnS₂ Nanoparticles on TiO₂ for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, No. 4, pp. 3215-3221, 2011 (DOI:10.1166/jnn.2010.3598).
- 30 Ryu Tange, Koji Inai, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Application of Self-Assembling Photosynthetic Dye for Organic Photovoltaics”, *Journal of Materials Research*, Vol. 26, pp. 306-310, 2011 (DOI:10.1557/jmr.2010.15).
- 31 Yueh-Tsung Tsai, Kensuke Goto, Osamu Yoshikawa, Shogo Mori, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Effects on Output Characteristics and Charge Transport of Active Layer Composition and Thickness in Polythiophene:Fullerene Solar Cells”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, pp. 01BC13/1-4, 2011 (DOI:10.1143/JJAP.50.01BC13).
- 32 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, “Vertically aligned ZnO nanorods doped with Li for polymer solar cell: Defect related photovoltaic properties”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 9710-9715, 2011 (DOI: 10.1039/c0jm04452k).
- 33 Michihisa Murata, Yuta Morinaka, Yasujiro Murata, Osamu Yoshikawa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Modification of σ -Framework of [60]Fullerene for Bulk-Heterojunction Solar Cells”, *Chemical Communications*, Vol. 47, Issue 26, pp. 7335-7337, 2011 (DOI: 10.1039/c1cc12406d).
- 34 Tomokazu Umeyama, Masaaki Oodoi, Osamu Yoshikawa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Douvogianni Evgenia, Noriyasu Tezuka, Yoshihiro Matano, Kati Stranius, Nikolai V. Tkachencko, Helge Lemmetyinen, Hiroshi Imahori, “Synthesis and Photovoltaic Properties of Thiophene-Imide-Fused Thiophene Alternating Copolymers with Different Alkyl Side Chains”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 12454-12461, 2011 (DOI: 10.1039/c1jm11531f).
- 35 A. Satake, S. Azuma, Y. Kuramochi, S. Hirota, Y. Kobuke, Supramolecular Organization of Light-Harvesting Porphyrin Macrorings, *Chem.Eur. J.* 17(3), 855–865 (2011).
- 36 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Electrospun TiO₂ Nanowires for Hybrid Photovoltaic Cells”, *Journal of Materials Research*, Vol. 26, No.17, 2316-2321, 2011(DOI: 10.1557/jmr.2011.167).
- 37 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Morphological and Topographical Characterizations in Spray Coated Organic Solar Cells Using an Additional Solvent Spray Deposition”, *Organic Electronics*, Vol. 12 (12), pp. 2165-2173, 2011 (DOI: 10.1016/j.orgel.2011.09.009).
- 38 Lea Macaraig, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Self-Assembly Monolayer Molecules for the Improvement of the Anodic Interface in Bulk Heterojunction Solar Cells, *Energy Procedia*, Vol. 9, pp. 283-291, 2011 (DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.030).
- 39 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Design of Metal Wires-Based Organic Photovoltaic Cells, *Energy Procedia*, Vol. 9, pp. 553-558, 2011 (DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.064).
- 40 Pipat Ruankham, Lea Macaraig, Takashi Sagawa, Hiroyuki Nakazumi, Susumu Yoshikawa, “Surface Modification of ZnO Nanorods with Small Organic Molecular Dyes for Polymer-Inorganic Hybrid Solar Cells”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115 (48), pp. 23809-23816, 2011 (DOI: 10.1021/jp204325y).
- 41 K. Ogawa, Y. Nagatsuka and Y. Kobuke, “Synthesis and photophysical properties of doubly porphyrin-substituted cyanine dye”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, Vol. 15 (7-8), pp. 678-685, 2011 (DOI: 10.1142/S1088424611003616).
- 42 Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno, “Design of Fullerene Derivatives for Stabilizing LUMO

- Energy using Donor Groups Placed in Spatial Proximity to the C₆₀ Cage”, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 77 (20), 9036-9043, 2012 (DOI: 10.1021/jo3015159)
- 43 Takumi Mizuno, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, “Is CO₂ fixation promoted through the formation of DBU bicarbonate salt?” *Heteroatom Chemistry*, Vol. 23 (3), 276–280, 2012 (DOI: 10.1002/hc.21014).
- 44 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Fast screening of an optimal ratio of polymer: fullerene mixture for organic solar cells by novel coating method”, *Energy Technology*, Vol. 1, 85-93, 2013 (DOI: 10.1002/ente.201200011).
- 45 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Thickness dependence of photovoltaic performance of additionally spray coated solar cells”, *Thin Solid Films*, Vol. 529, 464-469, 2013 (DOI:10.1016/j.tsf.2012.07.080).
- 46 Pipat Ruankham, Susumu Yoshikawa, Takashi Sagawa, “Effects of Morphology of Nanostructured ZnO and Interface Modification on Device Configuration and Charge Transport of ZnO/Polymer Hybrid Solar Cells”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15 (24), 9516-9522, 2013 (DOI:10.1039/c3cp50266j).
- 47 Pipat Ruankham, Susumu Yoshikawa, Takashi Sagawa, “Water-processed Self-assembles of Monolayers as Interface Modifier for ZnO/Polymer Hybrid Solar Cells”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 141, 278-282, 2013 (DOI:10.1016/j.matchemphys.2013.05.011).
- 48 Takatoshi Ito, Toshiyuki Iwai, Fukashi Matsumoto, Koichi Hida, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno, “Facile Synthesis of [6,6]-Phenyl-C₆₁/71-Butyric Acid Methyl Esters via Sulfur Ylides for Bulk-Heterojunction Solar Cell”, *Synlett*, Vol. 24 (15), 1988-1992, 2013 (DOI: 10.1055/s-0033-1339481).
- 49 Yuta Morinaka, M. Nobori, Michihisa Murata, Atsushi Wakamiya, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Yasujiro Murata, “Synthesis and photovoltaic properties of acceptor materials based on the dimerization of fullerene C₆₀ for use in efficient polymer solar cells,” *Chemical Communications*, Vol. 49, pp. 3670-3672, 2013 (DOI: 10.1039/c3cc41084f).
- 50 Hiroyuki Shimogawa, Haruki Mori, Atsushi Wakamiya*, Yasujiro Murata*, Impacts of Dibenzo- and Dithieno-Fused Structures at the b, g Bonds in the BODIPY Skeleton, *Chem.Lett.* 42, 986–988 (2013) (DOI: 10.1246/cl.130360).
- 51 A. Wakamiya,* T. Murakami, and S. Yamaguchi*, Benzene-fused BODIPY and fully-fused BODIPY dimer: impacts of the ring-fusing at the b bond in the BODIPY skeleton, *Chem. Sci.*, 4, 1002–1007 (2013) (DOI: 10.1039/c2sc21768f).
- 52 Pipat Ruankham, Susumu Yoshikawa, Takashi Sagawa, “Improved Performance of Hybrid ZnO/Polymer Solar Cell via Construction of Hierarchical Morphologies and Modification of Interface”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 01AB14/1-4 (2014) (DOI: org/10.7567/JJAP.53.01AB14).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

- 1 吉川 暹, 有機太陽電池—国内外における研究開発動向, 「有機薄膜太陽電池の最新技術 II」, シーエムシー, 上原 赫, 吉川 暹監修 (2009).
- 2 吉川 暹, 佐川 尚 (分担執筆), 超階層ナノ構造素子—新素子構造の提案, 「有機薄膜太陽電池の最新技術 II」, シーエムシー, 上原 赫, 吉川 暹監修 (2009).
- 3 吉川 暹, 有機薄膜太陽電池の原理と動作機構, 「有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上」, サイエンス&テクノロジー (2009).
- 4 平本昌宏, 有機太陽電池, 電子情報通信学会 知識ベース S2 群 2 編 ナノエレクトロニクス 4章 有機ナノエレクトロニクス (第4節) (2009).
- 5 平本昌宏 (分担執筆), 低分子系有機薄膜太陽電池の基礎と最近の進展—有機半導体の超高純度化による高効率化と長期動作テスト, 「有機薄膜太陽電池の最新技術 II」, シーエムシー, 上原 赫, 吉川 暹監修 (2009).
- 6 大野敏信 (分担執筆), 有機薄膜太陽電池におけるフラールン誘導体, 「有機薄膜太陽電池の最新技術 II」, シーエムシー, 上原 赫, 吉川 暹監修 (2009).

- 7 吉川 暹, 有機薄膜太陽電池, 図解 最新太陽光発電のすべて, 工業調査会, 2009 年 7 月
- 8 吉川 暹, 有機薄膜太陽電池, グリーンフォトニクス技術資料集, オプトロニクス社, pp. 65-70, 2009 年 8 月
- 9 吉川 暹, 有機薄膜太陽電池の高効率化と材料開発, 太陽電池 革新的技術全集 2009 版, 技術情報協会, 2009 年 9 月
- 10 吉川 暹, 有機薄膜太陽電池の現状と将来展望, 電気評論 11 月号, 電気評論社, 2009 年 11 月
- 11 Susumu Yoshikawa, Organic Thin Film Solar Cell with Hierarchical Nanostructure, *Proc. Eco Design 2009*, pp. 689-690 (2009).
- 12 Takashi Sagawa, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara, Chirally Self-Assembled Nanofibrils and Their Applications (Chapter 2), *Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-assemblies, and Organic Films*, Self-Assemblies II, Volume 4, edited by Katsuhiko Ariga, Hari Singh Nalwa, American Scientific Publishers, pp. 35-65 (2009).
- 13 平本昌宏, ZnO 保護層を持つ有機薄膜太陽電池, 月刊 Material Stage, 特集「太陽電池に関する技術開発トレンド-2009-」, Vol. 9, No. 3, 6 月号, pp 96-99 (2009).
- 14 平本昌宏, 変換効率 10%の可能性、有機薄膜太陽電池の開発動向、可視領域の太陽光をすべて吸収できる p-i-接合セル、有機半導体の超高純度化により変換効率 5.3%を達成, *Semiconductor FPD World (Technology plus)* 「次世代太陽電池技術の開発」プレスジャーナル発行, pp48-49, 6 月号 (2009).
- 15 平本昌宏, 弾道電子放出顕微鏡の電子注入バリア計測による有機デバイスの評価, 「有機デバイスのための界面制御と制御技術」, 発行 シーエムシー出版, 8 月 17 日発行, pp111-117 (2009).
- 16 平本昌宏, 有機太陽電池における p-i-n バルクヘテロ接合界面, *Journal of the vacuum society of Japan* 「有機半導体素子における界面制御」小特集号 8 月(2009).
- 17 平本昌宏, 有機薄膜太陽電池—有機半導体超高純度化と長期動作テスト, 「2009年太陽光発電技術大全」第 2 編 太陽光システムの設計・製造・施工技術, 第 1 章第 5 節, 電子ジャーナル (株) 発行, 8 月 25 日発行(2009).
- 18 平本昌宏, 有機半導体の超高純度化による有機薄膜太陽電池の効率化, 「太陽電池」(書籍) 発行, 技術情報協会、発刊 9 月 (2009).
- 19 平本昌宏, 有機薄膜太陽電池の開発, 電波新聞社(JEI) SOLAR POWER特集, 2009年10月号 (9 月 25 日発行) .
- 20 平本昌宏, 低分子系有機薄膜太陽電池, 日本写真学会誌, 72(5), (2009) (10 月 25 日発行) .
- 21 平本昌宏, 有機薄膜太陽電池の最近の進展-近赤外利用技術-, 未来材料, 9(11), pp16-20 (2009).
- 23 「有機薄膜太陽電池の開発動向」上原赫、吉川暹監修、シーエムシー出版、2010 年 10 月 22 日
- 24 吉川暹、有機薄膜太陽電池「最新太陽光発電のすべて」 pp128-131、桑野幸徳、近藤道雄監修、オーム社刊、2011 年 6 月
- 25 吉川暹、有機薄膜太陽電池と超階層ナノ構造素子、「高効率新型太陽電池・材料の最前線」、シーエムシー出版、2011 年 8 月
- 26 吉川暹、大野敏信、辻井敬旦、有機薄膜太陽電池と超階層ナノ構造素子、超高効率太陽電池・関連材料の最前線、シーエムシー出版、148-160 (2011)
- 27 吉川暹、特集—フレキシブル有機薄膜太陽電池の新展開、総論、OPTRONICS、2011 年、No.6、pp100-105
- 28 吉川暹、大野敏信、有機系薄膜太陽電池の特徴と最新動向、光技術コンタクト、49、7-15 (2011)
- 29 大野敏信、吉川暹、有機薄膜太陽電池、日本接着学会誌、47、77-85(2011)
- 30 Y. Kobuke, “Structural and Functional Mimics of Light-Harvesting Systems in Bacterial Photosynthesis”, in D. Kim ed., *Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications*, Pan Stanford Publishing Pte.
- 31 Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Polymer based organic photovoltaics with one-dimensional nanomaterials”, Part IV Organic Thin Film Solar Cells and Printable Technologies, Chapter 1, *Trends in Advanced Sensitized and Organic Solar Cells*, edited

by Tsutomu Miyasaka, シーエムシー出版, pp. 213-219 (2012)

- 32 伊藤貴敏、有機 - フルオロホウ素錯体の合成ならびに有機機能材料における利用、科学と工業、86(4)、127-134(2012)
- 33 松田一成、吉川暹、有機薄膜型太陽電池の高効率化、量子ドット太陽電池の最前線、シーエムシー出版、131-139 (2012)
- 34 松元深、大野敏信、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)との相溶化を指向したフラーレン誘導体の設計、「有機薄膜太陽電池の研究最前線」 pp78-91、松尾豊監修、シーエムシー出版、2012年7月
- 35 松元深、大野敏信、フラーレン誘導体を用いる有機薄膜太陽電池の開発、月刊ディスプレイ、18(8)、14-20(2012)
- 36 水野卓巳、二酸化炭素を用いた医薬品中間体の合成、月刊ファインケミカル、42(1)、30-34(2013)
- 37 水野卓巳、CO₂原料とする医薬品中間体 2,4-ジヒドロキシキナゾリン類の効率的な合成技術、「二酸化炭素の直接利用最新技術集成」、エヌ・ディー・エス、175-185(2013).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 93 件、国際会議 30 件)

- 1 S. Yoshikawa (Kyoto University), “Supra-hierarchical Nano-structured Organic Thin Film Solar Cells”, JST-DFG Workshop on Nanoelectronics, 2009/01/22
- 2 吉川 暹(京都大学)、「有機薄膜太陽電池(高分子)」、日本学術振興会第 181 委員会第3回研究会、2009/01/26
- 3 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機ヘテロ太陽電池」、第35回アモルファスセミナー「薄膜太陽電池の現状と新展開」、京都ガーデンパレス、2008/10/16-17
- 4 平本昌宏(分子科学研究所)、「低分子有機太陽電池の基礎と将来展望」、オルガテクノ 2008、有機ビジネステクニカルセミナー、B2 有機薄膜太陽電池技術展望、東京ビッグサイト、2008/10/29
- 5 Masahiro Hiramoto (Institute for Molecular Science), “Development of organic p-i-n solar cells”, Ching Tang 教授研究室セミナー, Chemical Engineering, University of Rochester, Rochester, NY, USA
- 6 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機太陽電池の最前線」、平成20年度 日本化学会東北支部講演会「次世代有機エレクトロニクスデバイス・材料の最前線」、東北大学青葉記念会館、2008/11/14
- 7 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機太陽電池における有機半導体の基礎科学—特徴・作動メカニズムと高性能化へのアプローチ—」、情報機構セミナー、東京 大田区産業プラザ、2008/11/20
- 8 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機薄膜太陽電池に関する最近の技術動向」、(社)電子情報技術産業協会 薄膜系太陽電池技術調査分科会セミナー、東京 千代田ファーストビル南館、2008/11/27
- 9 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機系太陽電池実用化開発の現状」、第5回集積光デバイス技術研究会—集積光デバイス技術のコンシューマ展開—、大阪大学 银杏会館、2008/11/28
- 10 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機薄膜太陽電池の実用化に向けて」、第3回「太陽電池実用化技術研究会」、名古屋桜華会館、2008/12/4
- 11 平本昌宏(分子科学研究所)、「高純度有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池」、日本画像学会シンポジウム「電子写真用材料の新展開」、発明会館 東京、2008/12/5
- 12 Masahiro Hiramoto (Institute for Molecular Science), “Organic thin-film solar cells”, Sokendai Asian Winter School, “Science of Fluctuations and Structure Formation - Life, Material, and Space -”, Okazaki Conference Center, Okazaki, Japan, 2008/12/10
- 13 Masahiro Hiramoto (Institute for Molecular Science), “Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Using Seven-Nine Purified Fullerene”, 8th

- International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe Portpia Hotel, December 16-18, 2008, 2008/12/16
- 14 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機半導体の超高純度化技術と有機太陽電池への応用」、故関一彦先生追悼シンポジウム、「有機エレクトロニクス関連薄膜・界面の電子構造と電子過程」、名古屋大学野依記念学術交流館、2008/12/19
 - 15 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機材料の純度と精製方法、物性への影響」、大阪大学有機エレクトロニクス研究会 Winter School、「有機エレクトロニクスにおける物性値の意味と評価法」、神戸しあわせの村、2008/12/20
 - 16 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機半導体高純度化技術の有機太陽電池への応用」、放射光/表面電子顕微鏡とナノ精密材料科学シンポジウム、(第4回放射光表面科学部会シンポジウム)、2008/12/25
 - 17 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機薄膜太陽電池の現状と将来」、表面科学技術研究会 2009、進化する太陽電池とトータルエコロジー -省資源・環境・代替-、神戸大学瀧川記念学術交流会館、2009/1/21
 - 18 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機薄膜太陽電池(低分子系)」、日本学術振興会、分子系の複合電子機能 第 181 委員会 第3回委員会、東京大学工学部6号館、2009/1/26
 - 19 Masahiro Hiramoto (Institute for Molecular Science), “Development of organic p-i-n junction solar cells”, Core-to-core Winter School “Organic Crystals”, Nagoya University, 2009/1/29
 - 20 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機薄膜太陽電池における p-i-n バルクヘテロ接合界面」、日本真空学会2月研究例会/日本表面科学会第61回表面科学研究会、主題「有機半導体素子における界面制御」、機械振興会館(東京)、2009/2/24
 - 21 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機薄膜太陽電池の開発」、PV EXPO2009, 第2回国際太陽電池展、PV-6「開発が本格化してきた革新次世代太陽電池技術」、東京ビッグサイト、2009/2/25
 - 22 平本昌宏(分子科学研究所)、「低分子系有機薄膜太陽電池」、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究、「有機ヘテロ接合太陽光発電デバイスの研究」、東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設、2009/3/9
 - 23 平本昌宏(分子科学研究所)、「有機薄膜太陽電池の研究開発の現状」、電子情報通信学会シンポジウム「環境・エネルギー問題の解決に貢献する有機材料-有機エレクトロニクスからの提案」、愛媛大学、2009/3/19
 - 24 平本昌宏(分子科学研究所)、「イントロダクトリートーク:効率 10%の可能性が出てきた有機薄膜太陽電池」、応用物理学会 2009 春 シンポジウム「効率 10%を越える有機太陽電池を目指して」、筑波大学、2009/3/31
 - 25 大野敏信(大阪市立工業研究所)、「ナノ材料としてのフラーレン誘導体の応用と展望-有機薄膜太陽電池への応用を軸として-」、大阪市立工業研究所技術情報セミナー、大阪産業創造館、2009/1/30
 - 26 吉川 暹、期待の高まる有機太陽電池の現状と展望、ファインケミカルズ研究会、平成 21 年 5 月 27 日
 - 27 吉川 暹、有機太陽電池の現状と将来展望、東京一水会 住友化学株式会社、平成 21 年 5 月 28 日
 - 28 吉川 暹、Workshop on Licensing Executives Society International (LESI)、マニラ国際会議、平成 21 年 6 月 7 日-9 日
 - 29 吉川 暹、セミナー化学千一夜「有機太陽電池」、有機合成化学協会、平成 21 年 6 月 12 日
 - 30 吉川 暹、有機太陽電池の新展開、CREST 有機太陽電池シンポジウム-光・ナノ・バイオ技術から光電変換機能へ-、京都大学 百周年時計台記念館、平成 21 年 7 月 13 日
 - 31 吉川 暹、Improvement of Efficiency of Polymer Solar Cell, the 4th Korea-Japan Bilateral Workshop on Dye-sensitized and organic Solar Cells、平成 21 年 8 月 24 日

- 32 吉川 暹、有機太陽電池総論、応用物理学会スクール、平成 21 年 9 月 7 日-8 日
- 33 吉川 暹、有機太陽電池のデバイス構造とキャリア移動特性、高分子討論会、平成 21 年 9 月 16 日
- 34 吉川 暹、太陽光発電の現在・近未来・未来、再生可能エネルギーフォーラム 総合討論、平成 21 年 10 月 22 日
- 35 吉川 暹、太陽電池技術の現状と展望、オルガテクノ 2009 太陽電池セミナー、平成 21 年 11 月 10 日-11 日
- 36 吉川 暹、有機薄膜太陽電池の高変換効率化と長寿命化、株式会社 技術情報協会 セミナー、平成 21 年 11 月 10 日
- 37 吉川 暹、Organic thin-film solar cells with supra-hierarchical nanostructures、6th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, Royton Sapporo, Sapporo, Japan、平成 21 年 12 月 7 日-9 日
- 38 佐川 尚、有機太陽電池の高効率化に向けて～新しい素子構造の設計と材料開発、有機薄膜太陽電池サテライトミーティング、産業技術総合研究所つくば研究センター、平成 21 年 4 月 2 日
- 39 佐川 尚、バルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池のキャリア輸送特性、有機太陽電池研究会、京都大学宇治キャンパス総合研究実験棟 HW525、平成 21 年 4 月 28 日
- 40 Takashi Sagawa、Self-Organization of Organic Molecules on the Nanostructured Semiconducting Electrode for Organic Solar Cells、4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4)、International House, Osaka、5th June 2009
- 41 佐川 尚、有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて～新しい素子構造の設計と材料開発、PV Japan 2009 アカデミアリレートーク、幕張メッセ展示会場 6 ホール、平成 21 年 6 月 24 日
- 42 Takashi Sagawa、Functional Organic Thin Films for Photovoltaic Devices、Chemical Biology Section Summer Lecture, Lecture Theatre C, Department of Chemistry, Imperial College London、London, UK、19th August 2009
- 43 佐川 尚、ナノ材料・分子集合体が拓く次世代太陽電池の研究開発、第 7 回超分子・超構造科学シンポジウム、熊本大学工学部百周年記念館、平成 21 年 9 月 19 日
- 44 佐川 尚、有機太陽電池の開発動向：材料開発とデバイス設計および評価方法の検討、平成 21 年度応用物理学会関西シンポジウム「材料・デバイスが拓く創エネルギー技術の新展開」応用物理学会関西支部 講演要旨集 pp. 73-82、株式会社 島津製作所 関西支社マルチホール、平成 21 年 11 月 16 日
- 45 佐川 尚、サイエンスカフェ～新しい太陽電池が未来を拓く～、2009（平成 21）年度公開研究会、奈良女子大学附属中等教育学校、平成 21 年 11 月 21 日
- 46 佐川 尚、太陽電池の現状と有機太陽電池の可能性、材料学会関西支部 第 4 回若手シンポジウム～環境を創造する材料科学～、アープしが、平成 21 年 12 月 4 日
- 47 平本昌宏、イントロダクトリートーク：効率 10%の可能性が出てきた有機薄膜太陽電池、応用物理学会 2009 春 シンポジウム「効率 10%を超える有機太陽電池を目指して」、筑波大学、2009/3/31
- 48 平本昌宏、低分子系有機薄膜太陽電池、有機薄膜太陽電池サテライトミーティング、産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター、2009/4/2
- 49 Masahiro Hiramoto、Development of Organic p-i-n Solar Cells、Seminar of Prof. Y. Yang's Lab.、UCLA Materials Science and Engineering、2009/4/9
- 50 Masahiro Hiramoto、Development of Organic p-i-n Solar Cells、Department Seminar of UCLA Materials Science and Engineering、2009/4/10
- 51 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の研究開発の現状、(財)化学技術戦略推進機構(JCII)、(マルチスケール CP 研究会)、東京、神保町、2009/4/17
- 52 平本昌宏、超高純度有機半導体による高効率有機薄膜太陽電池、日本学術振興会薄膜第 1 3 1 委員会第 2 4 5 研究会、新大阪ワシントンホテルプラザ、2009/4/23

- 53 平本昌宏、超高純度有機半導体を持った高効率有機薄膜太陽電池、大阪府立大学 21 世紀科学研究機構「分子エレクトロニックデバイス研究所」第 3 回研究会 有機太陽電池の今後と展望—機能性 π 電子系の基礎と応用—、大阪府立大学中之島サテライト講義室、2009/6/1
- 54 Masahiro Hiramoto、Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene、The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4)、International House, Osaka, Japan、(6/3 presentation) June 2-5, 2009
- 55 平本昌宏、低分子系有機薄膜太陽電池、09-2 ポリマーフロンティア 21 有機薄膜太陽電池、東京工業大学百年記念館フェライト会議室、2009/6/5
- 56 平本昌宏、有機薄膜太陽電池における界面の問題、第 3 回分子科学会シンポジウム、東京工業大学大岡山キャンパス、セッション(1)有機分子の界面 (石井、上野、平本)、2009/6
- 57 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の現状と将来、第 6 回 日本写真学会光機能性材料セミナー、—有機デバイスの耐久性に関わる科学—、東京工業大学 100 年記念館 フェライト会議室、2009.6.16
- 58 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の現状と将来、豊田中央研究所 (株)、2009.6.24
- 59 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の開発動向と今後の展望、日本インダストリーセンター研修講座、東京京橋区民館、2009.7.1
- 60 平本昌宏、有機薄膜太陽電池技術に関しての基礎から今後の展望、特に 10% 越えに向けた技術戦略、帝人融合研究所、2009.7.13
- 61 平本昌宏・北田敬太郎・池滝何以・嘉治寿彦、近赤外に感度を有する PIN 型有機薄膜太陽電池、CREST 有機太陽電池シンポジウム—光・ナノ・バイオ技術から光電変換機能へ—、京都大学 百周年時計台記念館、2009.7.14
- 62 平本昌宏、有機太陽電池の問題点におけるショート講演、第一回「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」、(財) 科学技術交流財団、座長 平本昌宏、愛知県産業貿易館西館 6 階視聴覚室 2009.7.16
- 63 Masahiro Hiramoto、Current Status of Research on Organic Thin-Film Solar Cells、NIMS Week 09 Satellite Symposia, “Highly Efficient Utilization of Solar Energy Featuring Advanced Photovoltaics”、Tsukuba International Congress Center, July, 24, 2009
- 64 Masahiro Hiramoto、Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene、ISSP Workshop, “Physics and New Phenomena of p-electronic Interfaces”、The Institute for Solid-State Physics(ISSP), Kashiwa Campus, Tokyo Univ.、August, 11, 2009
- 65 平本昌宏、低分子系有機薄膜太陽電池の基礎と将来展望、第 45 回 (2009 秋) 応用物理学会スクール「有機太陽電池の現状と将来展望」、富山大学 2009/9/8
- 66 平本昌宏、低分子系有機薄膜太陽電池の現状と将来、第 58 回高分子討論会「新電池と高分子の接点—太陽電池・燃料電池」、熊本大学 2009/9/16
- 67 平本昌宏、有機太陽電池の可能性と現状、岡山大学理学部コラボレーション棟、2009/10/30
- 68 平本昌宏、低分子系有機薄膜太陽電池の最近の進展、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会、「分子エレクトロニクスのニュートレンド」、産業技術総合研究所臨海副都心センター、2009/11/10
- 69 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた革新的取り組み、第 24 回高分子エレクトロニクス研究会講座、「エネルギーを支えるデバイス技術の新展開」、東京理科大学森戸記念館、2009/11/11
- 70 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の最新技術、第 34 回顔料物性講座「エコロジーを実現するための顔料応用技術」、東京塗料会館、2009/11/12
- 71 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の現状と将来、第 30 回 表面科学セミナー「グリーンテクノロジー、表面科学の新たな挑戦」、東京理科大学森戸記念館、2009/11/13
- 72 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の現状と将来、高分子学会関東支部 湘北地区懇話会、

- 旭硝子 (株) AGC モノ作り研修センター、2009/11/16
- 73 Masahiro Hiramoto、Organic thin-film solar cells、Sokendai Asian Winter School 2009、
“Molecular Science – Central Role in Multidisciplinary Fields”、Okazaki Conference Center,
Okazaki, Japan、2009/12/3
- 74 Masahiro Hiramoto、Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-Nine Fullerene、2nd Global
COE International Symposium, Electronic Devices Innovation, EDIS2009、 “Global Workshop
on Organic Thin-Film Solar Cell”、2009/12/7
- 75 平本昌宏、有機薄膜太陽電池の現状と将来、第 20 回光物性研究会、大阪市立大学学
術情報総合センター、2009/12/11
- 76 Masahiro Hiramoto、Solar Cells Using Organic Semiconductors、The 4th Winter School of Asian
CORE、– New Perspectives in Material, Photo and Theoretical Molecular Sciences、Convention
Center, Hoam Faculty House, Seoul National University, Seoul, Korea、Dec. 14-15, 2009
- 77 平本昌宏、有機薄膜太陽電池における分子技術の重要性、科学技術未来戦略ワークシ
ョップ「分子技術」、科学技術振興機構(JST)研究開発戦略センター(CDRS)、2009/12/17
- 78 T. Ohno, F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, Synthesis and Properties of Methanofullerene
Derivatives as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells、4th East Asia Symposium on
Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4)、International House, Osaka、5th June 2009
- 79 大野敏信、松元深、森脇和之、高尾優子、Synthesis and Properties of Methanofullerene
Derivatives as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells、CREST 有機太陽電池シンポジウム、
京都大学百周年時計台記念館(京都市)、2009.7.14
- 80 大野敏信、ポストシリコン太陽電池として期待される有機太陽電池の現状と材料化学、地球温
暖化対策・省エネ化に寄与する新材料」に関する講演会、関西化学工業協会中小企業基盤
整備機構近畿支部「経営支援プラザUMEDA」セミナールーム(大阪市)、2009.7.28
- 81 大野敏信、ポストシリコン太陽電池として期待の高まる有機薄膜太陽電池の開発、大阪 ATC
グリーンエコプラザ環境ビジネスシーズ発表会、大阪 ATC、2009.9.10
- 82 松元深、有機薄膜太陽電池における有機半導体の開発、大阪工研協会有機合成セミナー
「次世代材料開発を担う合成技術」、大阪市立工業研究所、2009.10.29
- 83 森脇和之、有機薄膜太陽電池に用いる材料の開発、第 19 回都市環境技術者会、大阪市立
環境科学研究所、2010. 1. 29
- 84 吉川暹、有機薄膜太陽電池の現状と将来展望、SFJ テクノロジーイントロダクションセッション、
グランキューブ大阪(大阪国際会議場) 2010.5.31
- 85 吉川暹、“Development of Next-Generation Organic Photovoltaics”,FIRST Symposium on
Organic Photovoltaics, Satellite Meeting of ICSM 2010, 京都大学桂キャンパス 船井哲良記
念講堂、2010.7.4
- 86 吉川暹、“Improved Photovoltaic performances of hybrid organic/inorganic solar cells using 1-D
nanomaterials”, NIMS Conference 2010 つくば国際会議場(エポカルつくば)、2010.7.13
- 87 吉川暹、「有機太陽電池における ID ナノ材料の利用」、CREST 有機太陽電池シンポジウム
—光・ナノ・バイオ・技術から光電変換機能への展開—、京都大学 宇治キャンパス 黄檗プ
ラザ・きはだホール 2010.7.16
- 88 吉川暹、「有機太陽電池の現状と将来展望」、平成22年度(社)日本試薬協会西部地区講演
会、大阪・薬業年金会館 4 階 401 号室、2010.7.22
- 89 S. Yoshikawa, T. Ohno, “Development of Highly Efficient Organic Photovoltaics”, Nature
Photonics Technology Conference 太陽光発電の将来展望、東京都江東区有明 3-6-11 TFT
ホール、2010.10.19-21
- 90 吉川暹、New Energy Initiative～Solar Energy、JCI 未来メッセ “The Blue Planet” Future
Expo for The Blue Planet、大阪国際会議場 10F 会議室、2010.11.5
- 91 佐川 尚、有機物を利用した太陽電池のナノ構造と特性、日本学術振興会分子系の複合電
子機能第 181 委員会 研究開発専門委員会「ナノ物質量子相の科学」、国際高等研究所、平
成 22 年 4 月 24 日
- 92 佐川 尚、有機薄膜太陽電池の作製技術と評価方法、応用物理学会・結晶工学分科会研究
会「これから始める太陽電池—基礎から課題まで—」、京都テルサ 大会議室、平成 22 年 7

- 月 2 日
- 93 佐川 尚、一次元有機／無機ナノ材料を用いた光電変換デバイスの開発、日本学術振興会 第 142 委員会 C 部会研究会、京都大学宇治キャンパスおうばくプラザセミナー室 4、5、平成 22 年 9 月 3 日
 - 94 佐川 尚、有機薄膜太陽電池の開発動向と展望、京都府中小企業技術センター 平成 22 年度京都ものづくり若手技術リーダー育成塾、京都大学宇治キャンパス、平成 22 年 10 月 22 日
 - 95 佐川 尚、有機薄膜太陽電池の電極、ドナー／アクセプター材料の開発とデバイス設計およびキャリア輸送特性評価、財団法人科学技術交流財団「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」、分子科学研究所コンファレンスセンター、平成 23 年 1 月 28 日
 - 96 佐川 尚、有機／無機一次元ナノ材料の設計と光・電子物性評価、熊本大学・熊本県合同シンポジウム「有機エレクトロニクス of 近未来」、熊本大学工学部百周年記念館、平成 23 年 3 月 7 日
 - 97 大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元 深、伊藤貴敏、岩井利之、有機薄膜太陽電池用アクセプターに供するメタノフラーレンの合成と性質、CREST 有機太陽電池シンポジウム — 光・ナノ・バイオ・技術から光電変換機能への展開 — 京都大学百周年時計台記念館、平成 21 年 7 月 14 日
 - 98 大野敏信、ポストシリコン太陽電池として期待される有機太陽電池の現状と材料化学、タキロン(株)講演会、タキロン株式会社(兵庫県たつの市)、平成22年9月2日
 - 99 大野敏信、ポストシリコン太陽電池として期待される有機太陽電池の現状、大阪商工会議所～新成長戦略にチャレンジ、未来を拓く市工研の業界支援・企業支援～大阪市立工業研究所との産官技術交流会、大阪商工会議所、平成22年9月28日
 - 100 大野敏信、有機薄膜太陽電池におけるアクセプターとしてのフラーレン誘導体の開発、有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会、自然科学研究機構 分子科学研究所 明大寺キャンパス、平成22年11月11日
 - 101 大野敏信、Development of Methanofullerene Derivatives as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells、ドイツバイエルン州視察団講演会、大阪市立工業研究所、平成22年11月19日
 - 102 大野敏信、有機薄膜太陽電池用新規アクセプターの開発、近化電池セミナー 有機系太陽電池の性能はどこまで向上したか！—有機系太陽電池の最前線—、大阪科学技術センター8 F 中ホール、平成22年12月1日
 - 103 大野敏信、ポストシリコン太陽電池として期待される有機太陽電池の現状と材料化学、和歌山精化(株)講演会、和歌山精化株式会社(和歌山市)、平成22年12月22日
 - 104 S. Yoshikawa, “Organic Photovoltaics using nanotechnology”, The 5th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells, 中国合肥(Hefei)市 Chinese Academy of Sciences, 2010.8.20
 - 105 S. Yoshikawa, “New Energy for Next-generation” Innovations for Renewable Energy 2010 and 7th Sustainable Energy and Environment (SEE) Forum Meeting (7th SEE Forum&IRE2010), Thang Loi Hotel, Hanoi University of Science, Vietnam National University, Vietnam, 2010.9.20
 - 106 S. Yoshikawa, “Organic Photovoltaics using nanotechnology”, First Japan-Malaysia Joint Workshop on Solar Photovoltaics, Universiti Kebangsaan Malaysia, Puri Pujangga, Malaysia, 2010.11.22
 - 107 S. Yoshikawa, “Organic Photovoltaics with SHN Structure”, Optoelectronics Conference, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, UK, 2010.6.15
 - 108 S. Yoshikawa, “Organic Photovoltaics using Nanotechnology”, Photovoltaics Seminar, University of Freiburg, Freiburg, German, 2010.6.17
 - 109 S. Yoshikawa, “Polymer Solar Cell as Next-generation Photovoltaics”, Materials Conference, Max Planck Institute for Polymer (MPI-P), Mainz, German, 2010.6.18
 - 110 大野敏信、メタノフラーレン誘導体を用いる有機薄膜太陽電池開発、第 2 回有機太陽電池研究会、和歌山大学システム工学部、平成 23 年 9 月 15 日
 - 111 森脇和之、有機薄膜太陽電池に用いる新規メタノフラーレン類の創製と物性、第 43 回有機合成セミナー(大阪工研協会)、平成 23 年 10 月 27 日
 - 112 大野敏信、大阪市立工業研究所における有機薄膜太陽電池の開発、工研シンポジウム 2011、大阪市立工業研究所、平成 23 年 11 月 17 日

- 113 大野敏信、ポストシリコン太陽電池として期待される有機太陽電池の現状と材料化学、田岡化学工業株式会社研究コロキウム、田岡化学工業株式会社、平成 24 年 1 月 25 日
- 114 大野敏信、再生可能エネルギー利用の一翼を担う有機太陽電池をめざして- 新規アクセプター材料の開発を中心に -、独立行政法人日本学術振興会創造機能化学講演会、神田学士会館、平成 24 年 6 月 12 日
- 115 岩井利之、「Pd-PEPSI 触媒の固定化とフロー合成への適用」、フロー・マイクロ合成研究会第 56 回研究会、大阪科学技術センター、平成 24 年 11 月 9 日
- 116 岩井利之、「有機合成におけるフローマイクロリアクターの活用」、技術情報セミナー、大阪産業創造館、平成 24 年 12 月 14 日
- 117 水野卓巳、「超臨界二酸化炭素を原料および溶媒とする合成反応」、技術情報セミナー、大阪産業創造館、平成 24 年 12 月 14 日
- 118 佐川尚、「電子輸送層用酸化亜鉛ナノ構造体の表面修飾とポリマーハイブリッド太陽電池特性」、日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会、京都大学宇治キャンパス、平成 25 年 2 月 28 日
- 119 松元深、「高分子薄膜太陽電池用アクセプターの開発」、ファインケミカルズ研究会、大阪国際交流センター、平成 25 年 3 月 7 日
- 120 Toshinobu Ohno, Fukashi Matsumoto, Koichi Hida, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Development of Methanofullerene Derivatives as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells, IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), 中華人民共和国陝西省西安、平成 24 年 10 月 14-19 日
- 121 松元深、「有機薄膜太陽電池の現状と大阪市工研における材料開発」、エレクトロニクス実装学会関西ワークショップ 2013、ラフォーレ琵琶湖、平成 25 年 7 月 19 日
- 122 吉川暹、有機薄膜太陽電池の最新動向、「有機薄膜太陽電池の最前線」応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会主催 (2013.11.11)
- 123 吉川暹、有機薄膜太陽電池の現状と可能性、「次世代化学材料評価技術研究組合 (CEREBA) 講演会、(2014.2.25)

② 口頭発表 (国内会議 40 件、国際会議 38 件)

- 1 T. Rattanaovoravipa, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "Hybrid Bulk Heterojunction Solar Cells with Anatase Titanium dioxide Nanotubes Arrays from Liquid Phase Deposition using ZnO Template", 電気化学日米合同大会 (PRiME 2008), 2008/10/12-17
- 2 O. Yoshikawa, T. Sonobe, T. Sagawa and S. Yoshikawa (Kyoto University), "Improved Efficiency in P3HT/PCBM Polymer Solar Cell by Microwave Irradiation", 電気化学日米合同大会 (PRiME 2008), 2008/10/12-17
- 3 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "Fine-Tuning of TiO₂ Nanofibers-Mixed Nanoparticles-Photoelectrode for High Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", 電気化学日米合同大会 (PRiME 2008), 2008/10/12-17
- 4 P. Chareonsirithavorn, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "Synthesis of nanostructured metal oxide arrays and their applications to dye-sensitized solar cells", 6th International Forum IFSC 2008 Autumn, Kumamoto University, 2008/11/21
- 5 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "High Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using TiO₂ Nanoparticles/Nanofibers as Photoelectrode", The 1st Thailand-Japan International Academic Conference 2008 (TJIA 2008), Tokyo Institute of Technology, 2008/11/21
- 6 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "Electrospun Conductive Polymer Nanofibers for Organic Photovoltaic Cells", The 1st Thailand-Japan International Academic Conference 2008 (TJIA 2008), Tokyo Institute of Technology, 2008/11/21
- 7 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "Fiber-Based Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Cells", 2008 MRS Fall Meeting, Boston, USA,

2008/12/03

- 8 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "TiO₂ Nanofibers-Comprised Photoelectrode for High Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", The 3rd Japan-Korea Bilateral Workshop on Dye-sensitized and Organic Solar Cell, Kitakyushu, 2008/12/18
- 9 T. Rattanaovoravipa, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), "Organic- Inorganic Hybrid Photovoltaic Cells based on TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Various Dye", The 3rd Japan-Korea Bilateral Workshop on Dye-sensitized and Organic Solar Cell, Kitakyushu, 2008/12/18
- 10 吉川 整、園部太郎、佐川 尚、吉川 暹(京都大学)、「シングルモードマイクロ波照射による有機薄膜型太陽電池の高効率化」、日本化学会第 89 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2009/3/27-30
- 11 ラッタナヴォラビパ ティティマ、佐川 尚、吉川 暹(京都大学)、山ロー平、品川 勉、渡辺 充(大阪市立工業研究所)「ZnO ナノカリフラワー電極を用いた有機無機ハイブリッド太陽電池」、電気化学会第 76 回大会、京都大学吉田キャンパス、2009/03/29-31
- 12 アドンスイリサワッド ニティ、吉川 整、佐川 尚、吉川 暹(京都大学)、「バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製(1):スローグロース効果」、電気化学会第 76 回大会、京都大学吉田キャンパス、2009/03/29-31
- 13 藤澤直樹、吉川 整、佐川 尚、吉川 暹(京都大学)、「バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製(2):活性層成膜の溶媒効果」、電気化学会第 76 回大会、京都大学吉田キャンパス、2009/03/29-31
- 14 シュアンショット スラウト、佐川 尚、吉川 暹(京都大学)、「電界紡糸ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ナノファイバーの作製と物性」、電気化学会第 76 回大会、京都大学吉田キャンパス、2009/03/29-31
- 15 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, One-dimensional TiO₂ nanofibers-comprised photoelectrode for high efficient dye-sensitized solar cells, *World Renewable Energy Congress 2009 –Asia (WREC 2009 –Asia) & Sustainable Energy and Environment (SEE 2009)*, Bangkok, Thailand, (19-22 May 2009)
- 16 Thitima Rattanaovoravipa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Improvement of cell performance of inorganic/organic hybrid solar cells through the surface modification of TiO₂ and ZnO nanoarrays by using low molecular organic dyes, *World Renewable Energy Congress 2009 –Asia (WREC 2009 –Asia) & Sustainable Energy and Environment (SEE 2009)*, Bangkok, Thailand, (19-22 May 2009)
- 17 Nithi Adulsirisawad, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Optimization of photovoltaic performance of bulk heterojunction of organic solar cell by slowgrowth treatment, *World Renewable Energy Congress 2009 –Asia (WREC 2009 –Asia) & Sustainable Energy and Environment (SEE 2009)*, Bangkok, Thailand, (19-22 May 2009)
- 18 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Improvement of photovoltaic property of bulk heterojunction organic thin film solar cell based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivative, *World Renewable Energy Congress 2009 –Asia (WREC 2009 –Asia) & Sustainable Energy and Environment (SEE 2009)*, Bangkok, Thailand, (19-22 May 2009)
- 19 Hirokuni Jintoku, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Hiroataka Ihara, Molecular Design of Self-Assembling Donor-Acceptor Complex for Organic Photovoltaics, *World Renewable Energy Congress 2009 –Asia (WREC 2009 –Asia) & Sustainable Energy and Environment (SEE 2009)*, Bangkok, Thailand, (19-22 May 2009)
- 20 Takashi Sagawa, Ryu Tange, Koji Inai, Joachim H. G. Steinke, Susumu Yoshikawa, Functional Organic Thin-Films for Photovoltaic Devices, *International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection (SEEP2009)*, Dublin City University, Dublin, Ireland, (12-15 August 2009)
- 21 瀧下いずみ、佐川 尚、阿部 真、丹下 龍、吉川 整、稲井公二、神徳啓邦、伊原博隆、吉川 暹、集光機能性色素を用いた有機薄膜太陽電池の開発、第 58 回高分子討論会、(熊本大学)平成 21 年 9 月 16 日-18 日
- 22 神徳啓邦、佐川 尚、澤田 剛、高藤 誠、伊原博隆、二次元キラリティーを有するポルフィリン集積体の形成：配位子による集積構造の制御、第 58 回高分子討論会、(熊本

- 大学) 平成 21 年 9 月 16 日-18 日
- 23 梅山 有和, 高松 毅, 手塚 記庸, 俣野 善博, 荒木 保幸, 和田 健彦, 吉川 整, 佐川 尚, 吉川 暹, 今堀 博, ポルフィリンを主鎖に有する共役系高分子の光物性, 2009 年光化学討論会, (群馬県桐生市市民文化会館) 平成 21 年 9 月 16 日-18 日
 - 24 Pipat Ruankham, Thitima Rattavoravipa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Preparation of Nanostructured TiO₂ Thin Film Coated with Bulk Heterojunction of Polythiophene and Fullerene Derivative for Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells, 7th *Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES)*, Chiangmai, Thailand (19-22 November 2009)
 - 25 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, TiO₂ Nanofibers for High Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, 7th *Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES)*, Chiangmai, Thailand (19-22 November 2009)
 - 26 T. Sueyoshi, S. Kera, M. Hiramoto, T. Kaji, K. Kitada, K. Sakai, and N. Ueno, Low Density of Gap States in C60 Films with Ultrahigh Sensitivity Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 第 1 2 回半導体界面形成国際会議(ICFSI-12), Germany, 2009. 7
 - 27 嘉治寿彦, 池滝何以, 平本昌宏, 超高純度 C60 薄膜太陽電池における雰囲気効果, 応用物理学学会 2009 秋, 富山大学, 2009/9/9
 - 28 平本昌宏, 池滝何以, 嘉治寿彦, PIN 有機太陽電池の I 層ナノ構造の TEM 観察, 応用物理学学会 2009 秋, 富山大学, 2009/9/9
 - 29 池滝何以, 嘉治寿彦, 中尾 聡, 平本昌宏, ZnPc/C60 p-i-n 接合型太陽電池の共蒸着 i 層のナノ構造, 応用物理学学会 2009 秋, 富山大学, 2009/9/9
 - 30 藤澤直樹, 吉川 整, 佐川 尚, 吉川 暹, 付加物を添加して成膜したポリマー/フラーレンバルクヘテロ接合太陽電池の電荷輸送特性評価, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, (東海大学 湘南キャンパス) 平成 22 年 3 月 17 日-20 日 (土)
 - 31 吉川 整, 小夫家芳明, 佐川 尚, 吉川 暹, ポルフィリン 1D ナノワイヤーを電子ドナーとする有機薄膜型太陽電池, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, (東海大学 湘南キャンパス) 平成 22 年 3 月 17 日-20 日 (土)
 - 32 佐川 尚, 吉川 暹, 高分子太陽電池のバルクヘテロ接合の設計と光電流特性, 日本化学会第 90 春季年会, (近畿大学本部キャンパス) 平成 22 年 3 月 26 日-29 日
 - 33 神徳啓邦, 佐川 尚, 澤田 剛, 高藤 誠, 伊原博隆, ポルフィリン-フラーレン非共有複合系による高効率可逆的電子移動系の構築, 第 59 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 平成 22 年 5 月 26 日-28 日
 - 34 佐川 尚, 吉川 暹, 金属酸化物 1D ナノアレイを複合化した有機太陽電池の光電流発生効率, 第 7 回「次世代の太陽光発電システム」-環境モデル都市・北九州市と太陽電池-, 北九州国際会議場, 平成 22 年 7 月 8 日-9 日
 - 35 池之上卓己, 李 在衡, 佐川 尚, 増田喜男, 吉川 暹, 藤田静雄, 非真空気相プロセスによる有機太陽電池作製に向けた検討, 2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会, 長崎大学文教キャンパス, 平成 22 年 9 月 14 日-17 日
 - 36 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, 辻井敬亘, 佐川 尚, 吉川 暹, 佐藤貴哉, 新規固体電解質膜を用いた色素増感太陽電池の開発, 第 19 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋国際会議場, 平成 22 年 12 月 2 日-3 日
 - 37 大野敏信, 高尾優子, 森脇和之, 松元 深, 伊藤貴敏, 岩井利之, 新規メタノフラーレン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池への応用, 独立行政法人日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会, 神田学士会館, 平成 23 年 1 月 11 日
 - 38 藤田充康, シュアンショット スラウット, 坂口浩司, 佐川 尚, 吉川 暹, ポリ(3-ヘキシルチオフェン) ナノファイバーの作製とその光・電子物性, 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学 厚木キャンパス, 平成 23 年 3 月 24 日-26 日 (開催中止)
 - 39 Osamu Yoshikawa, Yoshiaki Kobuke, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Self-assembled Porphyrin for OPV, The 217th Electro Chemical Society Meeting, Vancouver International Conference Center, Vancouver, Canada, 25-30, April 2010
 - 40 Surawut Chuangchote, Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Improvement of Power Conversion Efficiency in Organic Photovoltaics by Slow Cooling in Annealing Treatment, The 3rd *International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2010)*, Toyama International Conference Center, Toyama, 22-25 June 2010

- 41 Yueh-Tsung Tsai, Kensuke Goto, Osamu Yoshikawa, Shogo Mori, Tatsuya Fukushima, Hironori Kaji, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Effect of the Thickness of Hole Transporting Layer and Active Layer in Polythiophene : Fullerene Solar Cells, *The 3rd International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2010)*, Toyama International Conference Center, Toyama, 22-25 June 2010
- 42 Koji Miyamoto, Hirokuni Jintoku, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Takashi Sagawa, Hirotaka Ihara, Controlled Aggregation-Induced Emission Enhancement and Quenching in Thiophene-Containing Molecular Gels, *43rd IUPAC World Polymer Congress (Macro 2010)*, Glasgow, UK, 11-16 July 2010
- 43 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Electrospun TiO₂ Nanofibers and Their Photocatalytic Activities for Hydrogen Evolution, *17th Regional Symposium on Chemical Engineering*, Bangkok, Thailand, 22-23 Nov 2010
- 44 Takashi Sagawa, Hirokuni Jintoku, Richard G. Weiss, Hirotaka Ihara, Thermally Reversible Organogels: Donor-Acceptor Assemblies of Bicontinuous Porphyrin-Fullerene, *2010 Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, U.S.A., 28 Nov-04 Dec 2010
- 45 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, Efficiency Enhancement by an Additional Solvent Deposition in Spray Coated Polythiophene/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES)*, Chaing rai, Thailand (25-28 May 2011)
- 46 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, Dye-modification of Zinc Oxide Nanorods for Hybrid Solar Cells, *9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES)*, Chaing rai, Thailand (25-28 May 2011)
- 47 Lea Macaraig, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, Self-assembly Monolayer Molecules for the Improvement of the Anodic Interface in Bulk Heterojunction Solar Cells, *9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES)*, Chaing rai, Thailand (25-28 May 2011)
- 48 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Design of Metal Wires for Organic Photovoltaic Cells, *9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES)*, Chaing rai, Thailand (25-28 May 2011)
- 49 李 在衡, 佐川 尚, 坂口浩司, 吉川 暹, 種々のポリチオフェン/フラーレン薄膜の作成とセル特性評価, 第 60 回高分子学会年次大会 (大阪国際会議場) 平成 23 年 5 月 25 日-27 日
- 50 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, 辻井敬亘, 佐藤貴哉, 佐川 尚, 吉川 暹, ポリマーブラシ付与複合微粒子積層膜を用いた色素増感太陽電池の開発, 第 60 回高分子学会年次大会 (大阪国際会議場) 平成 23 年 5 月 25 日-27 日
- 51 大野敏信, 高尾優子, 森脇和之, 松元深, 伊藤貴敏, 岩井利之, 水系二層系反応を用いたメタノフラーレン誘導体の新規合成法, (独) 日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会, 学士会館 (東京都千代田区), 2011/6/7
- 52 大野敏信, 高尾優子, 森脇和之, 松元深, 伊藤貴敏, 岩井利之, フラーレン誘導体を用いる有機薄膜太陽電池の開発, 大阪府立大学分子エレクトロニクスデバイス研究所第9回研究会, 大阪府立大学中之島サテライト講義室, 2011/6/22
- 53 吉川 暹, CREST 有機薄膜太陽電池の高効率化, CREST 有機太陽電池シンポジウム (京都大学宇治構内きはだホール) 平成 23 年 7 月 15 日
- 54 佐川 尚, 李 在衡, ピパット ルアンカム, 吉川 暹, バルクヘテロ接合の界面設計とデバイス特性評価, CREST 有機太陽電池シンポジウム (京都大学宇治構内きはだホール) 平成 23 年 7 月 15 日
- 55 松元深, 森脇和之, 高尾優子, 岩井利之, 伊藤貴敏, 大野敏信, 開放端電圧増加に寄与する新規フラーレン誘導体の開発, CREST 有機太陽電池シンポジウム (京都大学宇治構内きはだホール) 平成 23 年 7 月 16 日
- 56 ルンカム ピパット, 佐川 尚, 吉川 暹, ポリ (3-ヘキシルチオフェン) /酸化亜鉛ハイブリッド太陽電池のキャリア移動特性, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学) 平成 24 年 3 月 16 日
- 57 松元深, 平井綾, 岩澤哲郎, 森脇和之, 高尾優子, 大野敏信 (大阪市立工業研究所), 「有機薄膜太陽電池の高開放端電圧化に寄与するフラーレン誘導体の合成と物性」、日

- 本化学会第 92 春季年会、慶応義塾大学、平成 24 年 3 月 28 日
- 58 登 政博, 村田理尚, 若宮淳志, 佐川 尚, 吉川 暹, 村田靖次郎, ダンベル型フラーレン誘導体の合成と光電変換特性, 日本化学会第 92 春季年会, 慶応義塾大学, 平成 24 年 3 月 28 日
 - 59 大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元深、伊藤貴敏、岩井利之 (大阪市立工業研究所)、Development of Methanofullerene Derivatives as Acceptors for Organic Photovoltaic Cells、第 5 回「機能性色素および先端材料に関する東アジアシンポジウム」(EAS5)、杭州花港海航度假酒店 (中国 杭州)、平成 23 年 9 月 27 日
 - 60 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Indium Tin Oxide Nanofibers and Their Applications for Dye-Sensitized Solar Cells, 220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit, Boston, U.S.A. (09-14 October 2011)
 - 61 Surawut Chuangchote, Taro Sonobe, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Electrospun TiO₂ Nanofibers Composed of Bundle of Aligned Nanofibrils: Fabrication, Structural and Photoelectronic Properties, Taiwan Association for Coatings and Thin Films Technology (TACT 2011) International Thin Films Conference, Kenting, Taiwan (20-23 November 2011)
 - 62 Takashi Sagawa, Future Power of Plastic Solar Cells for Zero-CO₂ Emission Society, EcoDesign, Kyoto (30 November-02 December 2011)
 - 63 Pipat Ruankham, Jae-hyeong Lee, Lea Macaraig, Yueh-Tsung Tsai, Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Materials Design and Evaluation of Device Structures for Photovoltaic Systems: Polymer based Organic Photovoltaic Cells and Metaloxide based Photocatalysts for Hydrogen Generation, Ajou-KIT-Kyoto University Joint International Symposium, Kihada Hall, Uji, Kyoto, Japan (01 February 2012)
 - 64 村田理尚, 登 政博, 若宮淳志, 佐川 尚, 吉川 暹, 村田靖次郎, 「ダンベル型フラーレン誘導体の合成と光電変換特性」、第 9 回「次世代の太陽光発電システム」—震災からの復興、再生の実現—、(京都テルサ)、平成 24 年 5 月 31 日
 - 65 佐川 尚, 李 在衡, 吉川 暹, 「ポリチオフェン/フラーレンバルクヘテロ接合の厚膜化および傾斜化とデバイス特性評価」、第 9 回「次世代の太陽光発電システム」—震災からの復興、再生の実現—、(京都テルサ)、平成 24 年 5 月 31 日
 - 66 中西洋平, 川野佑子, 大野工司, 辻井敬亘, 森永隆志, 佐藤貴哉, 佐川 尚, 吉川 暹, 「ポリマーブラシ付与複合微粒子積層膜を用いた色素増感太陽電池の開発」、繊維学会年次大会、(タワーホール船堀)、平成 24 年 6 月 7 日
 - 67 松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、「高開放端電圧化を指向したフラーレン誘導体の開発」、CREST 有機太陽電池シンポジウム、京都大学宇治キャンパス、平成 24 年 7 月 14 日
 - 68 村田理尚, 登 政博, 森中裕太, 若宮淳志, 佐川 尚, 吉川 暹, 村田靖次郎, 「ダンベル型フラーレン誘導体：有機薄膜太陽電池のモルフォロジー制御」、第 23 回基礎有機化学討論会、(京都テルサ)、平成 24 年 9 月 20 日
 - 69 佐川 尚, 梶 弘典, 辻井敬亘, 「有機太陽電池の寿命研究 —バルクヘテロ接合ポリマー：フラーレン薄膜の構造解析とキャリア移動特性評価—」、京都大学学際融合教育研究推進センター 生存基盤科学ユニット 国際シンポジウム「生存基盤の寿命」、(京都大学宇治おうばくプラザきはだホール)、平成 24 年 10 月 27 日
 - 70 大野敏信、水野卓巳、「PBO fiber 原料 ジアミノレゾルシノールの一酸化炭素・硫黄によるカルボニル化反応」、日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会、学士会館、平成 25 年 1 月 21 日
 - 71 布施新一郎、松村圭介、吉川暹、高橋孝志、「ワンポットクロスカップリング反応を基盤とするオリゴヘテロ芳香環化合物ライブラリーの迅速構築法開発」、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成 25 年 3 月 24 日
 - 72 Takashi Sagawa, “Perspectives of Polymer Solar Cells for CO₂ Zero-emission Society”, The 4th International Symposium of Kyoto University Global COE Program, Bangkok, Thailand, (22-23 May 2012).
 - 73 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Preparation and Characterization of

- Bulk Heterojunction Solar Cells by Additional Spray Coating Method”, *61st Annual Meeting of the Society of Polymer Science, Japan*, Yokohama, (30 May 2012).
- 74 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Fine Tuning in Dimensions of ZnO Nanostructures and ZnO/Polymer Interface in Hybrid Solar Cells”, The 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Vbon Ratchathani, Thailand, 5-8 December 2012
- 75 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Screening of bulk heterojunction polymer: fullerene based organic solar cells through simple mist spray coating”, The 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Vbon Ratchathani, Thailand, 5-8 December 2012
- 76 松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、「高 LUMO フラーレン誘導体の合成とバルクヘテロ接合太陽電池への適用」、CREST 有機太陽電池シンポジウム、京都大学宇治キャンパス、平成 25 年 7 月 12 日
- 77 松元深、大野敏信、「高開放端電圧化を指向したフルラーレン誘導体の開発」、日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会、学士会館、平成 25 年 6 月 10 日
- 78 Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai, Koichi Hida, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno, “Fullerene Derivatives for Organic PV Cells”, 6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Hsinchu, Taiwan, 4 September 2013

③ ポスター発表 (国内会議 77 件、国際会議 48 件)

- 1 S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa (Kyoto University), “TiO₂ Nanofibers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells”, The 3rd Japan-Korea Bilateral Workshop on Dye-sensitized and Organic Solar Cell, Kitakyushu, 2008/12/18
- 2 後藤謙介、吉川 整、佐川 尚、吉川 暹(京都大学)、「Photo-CELIV 法によるバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池のキャリア輸送特性評価」、応用物理学会 2009 春、筑波大学、2009/3/30
- 3 池滝何以、北田敬太郎、嘉治寿彦、平本昌宏(分子科学研究所)、「セブンナイン C60 を用いた ZnPc/C60 p-i-n 接合型太陽電池」、応用物理学会 2009 春、筑波大学、2009/3/30
- 4 嘉治寿彦、池滝何以、北田敬太郎、平本昌宏(分子科学研究所)、「フタロシアニン・ペリレン顔料の結晶析出昇華精製」、応用物理学会 2009 春、筑波大学、2009/3/30
- 5 北田敬太郎、池滝何以、嘉治寿彦、平本昌宏(分子科学研究所)、「近赤外に感度を有する PIN 型有機薄膜太陽電池」、応用物理学会 2009 春、筑波大学、2009/3/30
- 6 森脇和之、清水大地、松元深、高尾優子、大野敏信(大阪市立工業研究所)、「チエニル基を導入した PCBM 類縁体の創製と物性」日本化学会第 89 春季年会、日本大学、平成 21 年 3 月 27 日
- 7 Thitima Rattanavoravipa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Fabrication and Optical Properties of Electrospun Organic Semiconductor Nanofibers from Blended Polymer Solution, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, Abstract p.118, International House, Osaka (2-5 June 2009)
- 8 佐川 尚、吉川 暹、種々の条件で成膜したバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池の特性評価、第 6 回「次世代の太陽光発電システム」-エネルギー産業クラスターの形成を見据えた産学連携：新潟-、シンポジウム予稿集 pp. 204-205 (朱鷺メッセ：新潟コンベンションセンター) 平成 21 年 7 月 2 日-3 日
- 9 神徳啓邦・宮本皓史・高藤 誠・澤田 剛・佐川 尚・伊原博隆、有機金属錯体の集積化による機能性分子ゲルの開発、第 46 回化学関連支部合同九州大会、(北九州国際会議場) 平成 21 年 7 月 11 日
- 10 阿部 真、丹下 龍、吉川 整、稲井公二、佐川 尚、吉川 暹、光合成色素分子集合体を利用した機能性薄膜の光電変換特性、第 55 回高分子研究発表会(神戸) 55 周年記

- 念講演会, 予稿集 p. 136 (兵庫県民会館) 平成 21 年 7 月 17 日
- 11 藤澤直樹, 吉川 整, 佐川 尚, 吉川 暹, バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製と高性能化, 第 55 回高分子研究発表会 (神戸) 55 周年記念講演会, 予稿集 p. 137 (兵庫県民会館) 平成 21 年 7 月 17 日
 - 12 宮本皓史, 神徳啓邦, 佐川 尚, 澤田 剛, 高藤 誠, 伊原博隆, 自己集合性チオフェン誘導脂質を用いた長共役分子ゲルシステムの構築, 第 58 回高分子討論会 (熊本大学) 平成 21 年 9 月 16 日-18 日
 - 13 下田俊二, 神徳啓邦, 高藤 誠, 澤田 剛, 佐川 尚, 伊原博隆, 複合グルタミド誘導分子ゲルによるポルフィリン集積構造の制御, 第 58 回高分子討論会 (熊本大学) 平成 21 年 9 月 16 日-18 日
 - 14 Hirokuni Jintoku, Takashi Sagawa, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Self-Assembled Porphyrin-Fullerene Complex for Energy Transfer, *11th Pacific Polymer Conference*, Cairns, Australia (06-11 December 2009)
 - 15 Koji Miyamoto, Hirokuni Jintoku, Takashi Sagawa, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Non-Covalent High Conjugation System by Self-Assembled Molecular Gels with L-Glutamide-Functionalized Thiophene Derivative, *ICAST 2009*, Seoul, Korea(11-12 December 2009)
 - 16 Kai Iketaki, Toshihiko Kaji, Satoru Nakao, Masahiro Hiramoto, Nanostructure of the Codeposited i-Layer of ZnPc:C₆₀ p-i-n Solar Cells, *2009 MRS Fall Meeting*, Boston, USA (01-04 December 2009)
 - 17 Toshihiko Kaji, Kai Iketaki, Masahiro Hiramoto, Atmospheric Effect on the Photovoltaic Properties of Very High Purity Organic Solar Cells, *2009 MRS Fall Meeting*, Boston, USA (01-04 December 2009)
 - 18 森脇和之, 松元深, 高尾優子, 大野敏信, 有機薄膜太陽電池に用いる新規フラーレン誘導体, ATC グリーンエコプラザ環境ビジネスシーズ発表会, 大阪 ATC, 平成 21 年 9 月 10 日
 - 19 岩井利之, 中井猛夫, 三原正稔, 伊藤貴敏, 水野卓巳, 大野敏信, Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Alkylzinc Reagents with Pyridinecarboxylic Acid Chlorides, IKCOC-11 第 11 回国際有機化学京都会議, リーガロイヤルホテル京都(京都市)平成 21 年 11 月 11 日
 - 20 松元深, 森脇和之, 高尾優子, 大野敏信, 新規メタノフラーレンの合成とP3HT混合膜評価, 有機合成化学協会関西支部第29回有機合成若手セミナー, 甲南大学(神戸市)平成 21 年 11 月 24 日
 - 21 松元深, 森脇和之, 高尾優子, 大野敏信, 新規メタノフラーレンの合成とP3HT混合膜評価, 有機合成化学協会関西支部第29回有機合成若手セミナー, 甲南大学(神戸市), 平成 21 年 11 月 24 日
 - 22 岩井利之, 中井猛夫, 三原正稔, 伊藤貴敏, 水野卓巳, 大野敏信, パラジウム触媒によるピリジンカルボン酸クロリドと有機亜鉛試薬の官能基選択的カップリング反応, 有機合成化学協会関西支部第29回有機合成若手セミナー, 甲南大学(神戸市)平成 21 年 11 月 24 日
 - 23 伊藤貴敏, 岩井利之, 中井猛夫, 三原正稔, 水野卓巳, 大野敏信, 石川章, 小林淳一, トリフルオロメタンスルホン酸を利用する2-ヒドロキシビフェニル類と三塩化リンとのFriedel-Crafts反応, 典型元素討論会, 鳥取大学, 平成 21 年 12 月 11 日
 - 24 森脇 和之, 清水 大地, 松元 深, 高尾 優子, 大野 敏信, 有機薄膜太陽電池に用いる新規メタノフラーレン類の合成と物性, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学(東大阪市)平成 22 年 3 月 27 日
 - 25 高尾 優子・大野 敏信・森脇 和之・松元 深・蘇 春玲・瀬恒 潤一郎, 2座配位性ポルフィリン銅錯体を用いた芳香族アルコール類の光酸化反応, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学(東大阪市)平成 22 年 3 月 27 日
 - 26 藤田 充康, シュアンショット スラウト, 佐川 尚, 吉川 暹, エレクトロスピンニング法によるポリ(3-ヘキシルチオフェン)ナノファイバーの作製, 第 59 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 平成 22 年 5 月 26 日-28 日

- 27 李 在衡, 佐川 尚, 吉川 暹, ポリマー/フラーレンバルクヘテロ接合太陽電池におけるモルフォロジー制御のための成膜方法の検討, 第 56 回高分子研究発表会神戸, 兵庫県民会館, 平成 22 年 7 月 16 日
- 28 ピパット ルンカム, 佐川 尚, 吉川 暹, 酸化亜鉛ナノロッドアレイを複合化したポリマー/フラーレンバルクヘテロ接合の光電流発生効率, 第 56 回高分子研究発表会神戸, 兵庫県民会館, 平成 22 年 7 月 16 日
- 29 中西洋平, 大野工司, 辻井敬亘, 佐川 尚, 吉川 暹, 新規固体電解質膜を用いた色素増感太陽電池の開発, 第 56 回高分子研究発表会神戸, 兵庫県民会館, 平成 22 年 7 月 16 日
- 30 森中裕太, 村田理尚, 村田靖次郎, 吉川 整, 佐川 尚, 吉川 暹, フラーレンの炭素骨格変換反応による新規アクセプター材料の開発, 新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」第4回公開シンポジウム, つくば国際会議場, 平成 22 年 7 月 16 日-17 日
- 31 神徳啓邦, 佐川 尚, 高藤 誠, 伊原博隆, ペプチド支援ポルフィリン-フラーレン集合体による高効率かつ可変電子移動システム, 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 京都大学百周年記念ホール, 平成 22 年 9 月 5 日-7 日
- 32 森中裕太, 村田理尚, 村田靖次郎, 吉川 整, 佐川 尚, 吉川 暹, 開口 C_{60} 誘導体の LUMO 準位制御ならびに有機薄膜太陽電池への応用, 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 京都大学百周年記念ホール, 平成 22 年 9 月 5 日-7 日
- 33 大土井正昭, 梅山有和, 俣野善博, 吉川 整, 佐川 尚, 吉川 暹, 今堀 博, イミド縮環チオフェンと無置換チオフェンを主鎖に含む交互共重合ポリマーの合成および光電変換特性, 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 京都大学百周年記念ホール, 平成 22 年 9 月 5 日-7 日
- 34 シュアンショット スラウット, 藤田充康, 佐川 尚, 吉川 暹, フラーレン誘導体ナノファイバーの作製と特性評価, 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 京都大学百周年記念ホール, 平成 22 年 9 月 5 日-7 日
- 35 森中裕太, 村田理尚, 村田靖次郎, 吉川 整, 佐川 尚, 吉川 暹, 開口フラーレンの構造変換と有機薄膜太陽電池への応用, 第 21 回基礎有機化学討論会, 名古屋大学, 平成 22 年 9 月 9 日-11 日
- 36 永岡昭二, 山之内瑛生, 城崎智洋, 堀川真希, 高藤 誠, 佐川 尚, 伊原博隆, カチオン性ポリマービーズの調製と ITO 透明導電膜ソフト研磨材への展開, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学文教キャンパス, 平成 22 年 9 月 14 日-17 日
- 37 城崎智洋, 馬場玲輔, 堀川真希, 永岡昭二, 櫻井英夫, 佐川 尚, 伊原博隆, ビニル基含有フラーレン誘導体による有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ接合構造の制御, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学文教キャンパス, 平成 22 年 9 月 14 日-17 日
- 38 柘岡 友明, 水谷 義, 高尾 優子, 森脇 和之, 松元 深, 大野 敏信, フッ素化サブナフトロシアニン合成と性質, 第 40 回複素環化学討論会, 仙台市民会館, 平成 22 年 10 月 14-16 日
- 39 山之内瑛生, 永岡昭二, 城崎智洋, 堀川真希, 高藤 誠, 佐川 尚, 吉川 暹, 伊原博隆, イオン性ポリマービーズの調製と ITO 透明導電膜ケミカルソフト研磨剤への展開, 2010 年日本化学会西日本大会, 熊本大学, 平成 22 年 11 月 6 日-7 日
- 40 針崎良太, 馬場玲輔, 城崎智洋, 堀川真希, 永岡昭二, 佐川 尚, 吉川 暹, 高藤 誠, 伊原博隆, エチレングリコールユニットを有するフラーレン誘導体によるバルクヘテロ接合構造の制御, 2010 年日本化学会西日本大会, 熊本大学, 平成 22 年 11 月 6 日-7 日
- 41 柘岡 友明, 水谷 義, 高尾 優子, 森脇 和之, 松元 深, 大野 敏信, フッ素化サブナフトロシアニン合成と性質, 日本化学会西日本大会, 熊本大学黒髪南キャンパス, 平成 22 年 11 月 6-7 日
- 42 大野敏信, 高尾優子, 森脇和之, 松元深, 有機薄膜太陽電池に用いる新規アクセプター材料, nano tech 2011 第 10 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 東京ビッグサイト(東京都江東区), 平成 23 年 2 月 16-18 日
- 43 大野敏信, 高尾優子, 森脇和之, 松元深, 有機薄膜太陽電池に用いる新規アクセプター材

- 料次世代ナノテクフォーラム講演会、千里ライフサイエンスセンター(吹田市)、平成23年2月23日
- 44 森脇和之、松元深、高尾優子、大野敏信、有機薄膜太陽電池に用いる新規アクセプター材料、第2回グリーンナノフォーラム、大阪産業創造館(大阪府中央区)、平成23年3月11日
 - 45 岩井利之、松元 深、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、大野敏信、系二層系反応によるフラーレン誘導体 PCBM 類の合成、日本化学会第91春季年会、神奈川大学(横浜市)、平成23年3月25日
 - 46 森中裕太、村田理尚、村田靖次郎、吉川 整、佐川 尚、吉川 暹、 σ 骨格が変換されたC60誘導体の有機薄膜太陽電池特性、日本化学会第91春季年会、神奈川大学(横浜市)、平成23年3月26-29日(開催中止)
 - 47 登 政博、村田理尚、森中裕太、若宮淳志、佐川 尚、吉川 暹、村田靖次郎、アルキニル[60]フラーレン誘導体の合成と有機太陽電池への応用、日本化学会第91春季年会、神奈川大学(横浜市)、平成23年3月26-29日(開催中止)
 - 48 Surawut Chuangchote, Michiyasu Fujita, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Their Optical Properties, *2010 Materials Research Society Spring Meeting*, San Francisco, U.S.A., 05-09 April 2010
 - 49 Surawut Chuangchote, Michiyasu Fujita, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Fabrication and Characterizations of Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers, *2010 Materials Research Society Spring Meeting*, San Francisco, U.S.A., 05-09 April 2010
 - 50 Hironobu Hayashi, Aiko Kira, Tomokazu Umeyama, Yoshihiro Matano, Patcharee Charoensirithavorn, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Nikolai V. Tkachenko, Helge Lemmetyinen, Hiroshi Imahori, Effects of ZnO Electrode Structure on Photoelectrochemical Properties, *ECS Meeting*, Vancouver, Canada, 25-30 April 2010
 - 51 Susumu Yoshikawa, Supachai Ngamsinlapasathian, Kinji Onoda, Takashi Sagawa, Alternative of Substrates for Large Scale of Dye-Sensitized Solar Cells, *ECS Meeting*, Vancouver, Canada, 25-30 April 2010
 - 52 Hirokuni Jintoku, Takashi Sagawa, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Selective Axial Coordination-Induced Molecular Ordering of Peptide-Functionalized Zinc Porphyrin, *The 9th International Symposium on Functional π -Electron Systems (f - π -9)*, Atlanta, U.S.A., 23-28 May 2010
 - 53 Surawut Chuangchote, Osamu Yoshikawa, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Applications of TiO₂ Nanofibers in Dye-Sensitized Solar Cells and Polymer Hybrid Photovoltaic Cells, *Renewable Energy 2010*, Pacifico Yokohama, Yokohama, 27 June-02 July 2010
 - 54 Koji Miyamoto, Hirokuni Jintoku, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Takashi Sagawa, Hirotaka Ihara, Control of fluorescence emission through chiral supramolecular structure based on low-molecular-weight thiophene derivatives, *22nd International Symposium on Chirality (Chirality 2010; ISCD-22)*, Sapporo, 12-15 July 2010
 - 55 Hironobu Hayashi, Aiko Kira, Tomokazu Umeyama, Yoshino Matano, Patcharee Charoensirithavorn, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Nikolai V. Tkachenko, Helga Lemmetyinen, Hiroshi Imahori, Photoelectrochemical Properties of Dye-Modified Zinc Oxide Nanorod and Nanoparticle Electrodes, *18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-18)*, Seoul, Korea, 25-30 July 2010
 - 56 Yueh-Tsung Tsai, Kensuke Goto, Osamu Yoshikawa, Shogo Mori, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Effects on Output Characteristics and Charge Transport of Active Layer Composition and Thickness in Polythiophene:Fullerene Solar Cells, *Zero-Carbon Energy Kyoto 2010, The 2nd International Symposium: Kyoto University Global COE Program "Energy Science in the Age of Global Warming - Toward CO2 Zero-emission-*", Uji, Kyoto, 19-20 Aug 2010
 - 57 Hiroyuki Nomoto, Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Highly Oriented Donor-Acceptor Molecules within Electrospun Nanofibers, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2010*, Kokura, Kitakyushu, 22-26 Aug 2010
 - 58 Hirokuni Jintoku, Shunji Shimoda, Makoto Takafuji, Takashi Sagawa, Hirotaka Ihara, Tuning

- of molecular orientation of porphyrin assembly according to monitoring of chiroptical signals, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2010*, Kokura, Kitakyushu, 22-26 Aug 2010
- 59 Hirokuni Jintoku, Shunji Shimoda, Takashi Sagawa, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Enantioselective Axial Coordination of α -Amino Acids in Chiral Zinc Porphyrin Assembly, *240th ACS National Meeting & Exposition*, Boston, U.S.A., 22-26 Aug 2010
 - 60 Michiyasu Fujita, Surawut Chuangchote, Susumu Yoshikawa, Hiroshi Sakaguchi, Joachim H. G. Steinke, Takashi Sagawa, Fabrication of Electrospun Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers, *Electrochem 2010: Electrochemistry & Sustainability*, Telford, UK, 14-15 Sep 2010
 - 61 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Joachim H. G. Steinke, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, Improvement in Electrical Property of ZnO Nanorod via Li Incorporation and Its Photovoltaic Application, *Electrochem 2010: Electrochemistry & Sustainability*, Telford, UK, 14-15 Sep 2010
 - 62 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, One-Dimensional Nanofibers for Solar Cells and Photovoltaic Applications, *The 3rd Thailand-Japan International Academic Conference 2010 (TJIA 2010)*, Nagoya, 19 Nov 2010
 - 63 Surawut Chuangchote, Michiyasu Fujita, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Electrospun Polythiophene Nanofibers and Their Applications for Organic Solar Cells, *2010 Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, U.S.A., 28 Nov-04 Dec 2010
 - 64 Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Conductive Network of Nanostructured Metal Oxides and/or Polymers for Organic Photovoltaics, *2010 Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, U.S.A., 28 Nov-04 Dec 2010
 - 65 Surawut Chuangchote, Michiyasu Fujita, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, Control of Self Organizing Properties of Polythiophene by Nanostructured Confinement, *2010 Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, U.S.A., 28 Nov-04 Dec 2010
 - 66 Hirokuni Jintoku, Takashi Sagawa, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Highly Efficient Electron-Transfer System with Axial Coordination-Induced Bicontinuous Porphyrin-Fullerene Assembly, *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)*, Honolulu, U.S.A., 15-20 Dec 2010
 - 67 Hirokuni Jintoku, Takashi Sagawa, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara, Selective Axial Coordination-Induced Molecular Ordering of Zinc Porphyrin, *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)*, Honolulu, U.S.A., 15-20 Dec 2010
 - 68 Koji Miyamoto, Hirokuni Jintoku, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Takashi Sagawa, Hirotaka Ihara, Highly Efficient Exciton Energy Transfer by Controlling the Molecular Ordering in Porphyrin and Pyrene Assembly, *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)*, Honolulu, U.S.A., 15-20 Dec 2010
 - 69 Koji Miyamoto, Hirokuni Jintoku, Tsuyoshi Sawada, Makoto Takafuji, Takashi Sagawa, Hirotaka Ihara, Emission Enhancement and Quenching by Low-Molecular Thiophene Derivatives, *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)*, Honolulu, U.S.A., 15-20 Dec 2010
 - 70 T. Iwai, F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ito, T. Ohno, Improved synthesis of PCBM: reaction of *p*-tosylhydrazone with C₆₀ in an aqueous two-phase system, 2010 環太平洋国際化学会議、米国ハワイ州、平成 22 年 12 月 15 日～20 日
 - 71 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Electrospun TiO₂ Nanofibers for Organic-inorganic Hybrid Photovoltaic Cells, *2011 Materials Research Society Spring Meeting*, San Francisco, U.S.A. (25-29 April 2011)
 - 72 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, Efficiency Enhancement by An Additional Solvent Deposition in Spray Coated OSCs, *2011 Materials Research Society Spring Meeting*, San Francisco, U.S.A. (25-29 April 2011)
 - 73 Takashi Sagawa, Naoki Fujisawa, Susumu Yoshikawa, Control of Nanomorphology and Charge Transportation of Polymer Solar Cell by Thermal Annealing and Liquid Additive, *2011 Materials Research Society Spring Meeting*, San Francisco, U.S.A. (25-29 April 2011)
 - 74 Yuta Morinaka, Michihisa Murata, Yasujiro Murata, Osamu Yoshikawa, Takashi Sagawa,

- Susumu Yoshikawa, Modification of the s-Framework of [60]Fullerene for Bulk—heterojunction Solar Cells, *14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA—14)*, Eugene, Oregon, U.S.A. (24-29 July 2011)
- 75 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Photovoltaic efficiency enhancement by an additional solvent deposition in spray coated polythiopen/fullerene bulk heterojunction solar cells, *3rd GCOE International Symposium*, Suwon, Korea (18-19 August 2011)
- 76 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Surface Modification of ZnO Nanoros with Organic Dye Molecules for Polymer/Inorganic Hybrid Solar Cells, *3rd GCOE International Symposium*, Suwon, Korea (18-19 August 2011)
- 77 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Optimization of Bulk Heterojunction for Highly Efficient Spray Coated Polymer Solar Cells, *Taiwan Association for Coatings and Thin Films Technology (TACT 2011) International Thin Films Conference*, Kenting, Taiwan (20-23 November 2011)
- 78 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Nanofibers for Solar Cells, *4th Thailand-Japan International Academic Conference (TJIA 2011)*, Tokyo, Japan (26 November 2011)
- 79 Surawut Chuangchote, Takashi Sagawa, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa, High Hole-Mobility Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers Fabricated by Electrospinning for Nanostructured Solar Cells, *2011 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting*, Boston, U.S.A. (28 November-02 December 2011)
- 80 Pipat Ruankham, Lea Macaraig, Takashi Sagawa, Hiroyuki Nakazumi, Susumu Yoshikawa, Small Organic Molecular Dyes Modification onto ZnO Nanorods Surface for Polymer-Inorganic Hybrid Solar Cells, *2011 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting*, Boston, U.S.A. (28 November-02 December 2011)
- 81 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, Thickness dependence of photovoltaic performance of additionally spray coated solar cells, *2011 Annual Meeting of GCOE*, Kihada Hall, Uji, Kyoto, Japan (30 January 2012)
- 82 松元深、森脇和之、高尾優子、大野敏信、岩井利之、伊藤貴敏、P3HT/新規フラーレン誘導体バルクヘテロ接合膜の材料物性及び薄膜形態評価、第60回高分子学会年次大、2011/5/26
- 83 松元深、森脇和之、高尾優子、大野敏信、新規メタノフラーレンの合成とP3HT混合膜評価、大阪市立工業研究所(大阪市城東区)、2011/5/13
- 84 大野敏信、高尾優子、松元深、森脇和之(大阪市立工業研究所)、有機薄膜太陽電池に用いる新規アクセプター材料、大阪市立工業研究所次世代光デバイス評価支援センター開設記念講演・見学会、大阪市立工業研究所、平成23年4月8日
- 85 松元深、森脇和之、高尾優子、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信(大阪市立工業研究所)、「開放端電圧増加に寄与する新規フラーレン誘導体の開発」、京都大学先端イノベーションセンター開所式講演会、京都大学宇治キャンパス、平成23年6月1日
- 86 松元深(大阪市立工業研究所)、「有機薄膜太陽電池に用いる新規アクセプター材料」、技術シーズ発表会・特許フェア、大阪産業創造館、平成23年11月10日
- 87 田中浩平、水谷義、高尾優子、森脇和之、松元深、大野敏信(同志社大学・大阪市立工業研究所)、銅フタロシアニン/フラーレン誘導体を活性層とする有機薄膜太陽電池の開発、2011年日本化学会西日本大会、平成23年11月12日
- 88 松元深、大野敏信(大阪市立工業研究所)、「有機薄膜太陽電池のための新規材料の開発」、nano tech 2012 第11回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京ビッグサイト、平成24年2月15-17日
- 89 森脇和之(大阪市立工業研究所)、有機薄膜太陽電池に用いる新規アクセプター材料の開発、大阪工研協会分析機器展、平成24年2月21-22日
- 90 松元深(大阪市立工業研究所)、「有機薄膜太陽電池のための新規材料の開発」、第4回グリーンナノフォーラム、大阪産業創造館、平成24年3月9日
- 91 中村雄治、渡辺充、松元深、品川勉、森脇和之、渡瀬星児、千金正也、玉井聡行、大野敏信、西岡昇、松川公洋(大阪市立工業研究所)、「有機薄膜太陽電池のブロック層として用いられる金属酸化物膜の電解析出法による形成」、日本化学会第92春季年会、

- 慶応義塾大学、平成 24 年 3 月 25 日
- 92 高尾優子、大野敏信、森脇和之、松元深、瀬恒潤一郎（大阪市立工業研究所）、N,N'-架橋基にアクセプターを連結したポルフィリン誘導体の合成と物性、日本化学会第 92 春季年会、慶応義塾大学、平成 24 年 3 月 25 日
 - 93 森脇和之、吉本光、岩澤哲郎、松元深、高尾優子、大野敏信（大阪市立工業研究所）、有機薄膜太陽電池に用いる新規アクセプター材料の開発：チエニル基と鎖長の異なるアルキル基を有する PCBM 類縁体の創製とデバイスへの応用、日本化学会第 92 春季年会、慶応大学、平成 24 年 3 月 27 日
 - 94 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、「PBO fiber 原料 ジアミノレゾルシノールの一酸化炭素・硫黄によるカルボニル化反応」、日本プロセス化学会 2012 サマーシンポジウム、京都テルサ、2012 年 7 月 20 日
 - 95 三原正稔、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、「塩化鉄/シリカゲルによる無溶媒下での O-アセチル化」、日本プロセス化学会 2012 サマーシンポジウム、京都テルサ、2012 年 7 月 20 日
 - 96 松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、「フラーレン誘導体の分子極性制御による高分子薄膜太陽電池の高性能化」、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学、平成 24 年 9 月 20 日
 - 97 山本晃士、梶岡友明、水谷義、高尾優子、森脇和之、松元深、水野卓巳、大野敏信、(同志社大学、大阪市立工業研究所)「有機薄膜太陽電池に用いる高開放端電圧を指向した新規サブナフタロシアニン誘導体の設計、合成および評価」、第 23 回基礎有機化学討論会、京都テルサ、平成 24 年 9 月 20 日
 - 98 森脇和之、松元深、高尾優子、水野卓巳、大野敏信、「有機薄膜太陽電池に用いる新規フラーレン誘導体」技術シーズ発表会・特許フェア、大阪産業創造館、平成 24 年 11 月 1 日
 - 99 伊藤貴敏、岩井利之、「超強酸触媒による有機リン系難燃剤の合成」、技術シーズ発表会・特許フェア、大阪産業創造館、平成 24 年 11 月 1 日
 - 100 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、「DBU 炭酸塩は二酸化炭素と DBU を用いるキナゾリン合成の活性中間体か?」、第 39 回有機典型元素化学討論会、いわて県民情報交流センター、2012 年 12 月 8 日
 - 101 伊藤貴敏、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、大野敏信、石川章、小林淳一、「6H-ジベンゾ[c, e][1, 2]オキサホスホリン環誘導体の合成と利用」、第 39 回有機典型元素化学討論会、いわて県民情報交流センター、2012 年 12 月 8 日
 - 102 森脇和之、松元深、高尾優子、水野卓巳、大野敏信、「有機薄膜太陽電池のための新規材料の開発」、nano tech 2013 第 12 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京ビッグサイト、平成 25 年 1 月 30 日～2 月 1 日
 - 103 森脇和之、松元深、高尾優子、水野卓巳、大野敏信、「有機薄膜太陽電池の高性能化を目指した新規メタノフラーレンの合成と評価」、大阪府立産業技術総合研究所・大阪市立工業研究所 研究発表会、大阪府立産業技術総合研究所、平成 25 年 2 月 5 日
 - 104 森脇和之、松元深、高尾優子、水野卓巳、大野敏信、「有機薄膜太陽電池のための新規材料の開発」、次世代ナノテクフォーラム 2013、千里ライフサイエンスセンター、平成 25 年 2 月 19 日
 - 105 森脇和之、松元深、高尾優子、水野卓巳、大野敏信、「有機薄膜太陽電池のための新規材料の開発」、第 6 回グリーンナノフォーラム、(地独)大阪市立工業研究所、平成 25 年 3 月 15 日
 - 106 松元深、高瀬瑛滋、岩澤哲郎、飛弾浩一、岩井利之、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、「アリール化フラーレン誘導体を用いた有機薄膜太陽電池」、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス平成 24 年 3 月 22 日
 - 107 森脇和之、原山絢多、岩澤哲郎、飛弾浩一、松元深、岩井利之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、「ピチオフエンを有するメタノフラーレンの創製と有機薄膜太陽電池デバイスへ

- の応用」、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス平成 24 年 3 月 22 日
- 108 岩井利之、細川恵、岩澤哲郎、松元深、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、「フローマイクロリアクターを利用したフラーレン誘導体 PCBM の選択的合成」、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス平成 24 年 3 月 22 日
- 109 三原正稔、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、「再利用可能な塩化鉄/シリカゲルによる無溶媒下でのアルコール、フェノール、アニリンのアシル化」、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス平成 24 年 3 月 24 日
- 110 伊藤貴敏、巴山佳祐、岩澤哲郎、松元深、岩井利之、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、水野卓巳、大野敏信、「イオウイリドを利用するメタノフラーレン誘導体の効率的合成法」、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス平成 24 年 3 月 24 日
- 111 中井猛夫、岩井利之、三原正稔、伊藤貴敏、水野卓巳、「過酸化水素水酸化における鉄触媒への配位子の効果」、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス平成 24 年 3 月 24 日
- 112 高尾優子、松元深、森脇和之、飛弾浩一、水野卓巳、大野敏信、瀬恒潤一郎、「N-アクセプター連結ポルフィリン誘導体類の合成と性質および薄膜物性」、日本化学会第 93 回春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス平成 24 年 3 月 24 日
- 113 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Fast screening of an optimal ratio of polymer:fullerene mixture for bulk heterojunction organic thin-film solar cells by novel coating method”, *The 4th International Symposium of Kyoto University Global COE Program*, Bangkok, Thailand, (22-23 May 2012)
- 114 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Improvement of Hybrid ZnO/Polymer Solar Cell with Nanorods and Nanoparticles through the Surface Modification of Squaraine Dye”, *The 4th International Symposium of Kyoto University Global COE Program*, Bangkok, Thailand, (22-23 May 2012)
- 115 Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai, Koichi Hida, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno, “Synthesis of Fullerene Derivatives for Enhancing Open Circuit Voltage of Organic Photovoltaics”, IKCOC-12 国際会議、リーガロイヤルホテル京都、平成 24 年 11 月 13 日
- 116 Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Effect of Morphology of Nanostructured ZnO for Polymer-Inorganic Hybrid Solar Cells with Surface Modification”, 2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 25-30 November 2012
- 117 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Fast screening of an optimal ratio of polymer:fullerene mixture for bulk heterojunction organic thin-film solar cells by novel coating method”, 2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 25-30 November 2012
- 118 Jae-hyeong Lee, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Fast screening of an optimal ratio of polymer:fullerene mixture for organic solar cells by novel coating method”, 2012 Annual Meeting of GCOE, “Energy Science in the Age of Global Warming,” Kyoto, 16 January 2013
- 119 Pipat Ruankham, Susumu Yoshikawa, Takashi Sagawa, “Fine Tuning of Morphologies of Nanostructured ZnO and Interface of ZnO/Polymer for Hybrid Solar Cells”, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics(M & BE7), Fukuoka International Congress Center, 17-19 March 2013
- 120 Jae-hyeong Lee, Susumu Yoshikawa, Takashi Sagawa, “Fabrication of bulk heterojunction solar cells by a modified spray-mist coating method”, International Conference on Renewable Energy and Power Quality (ICREPQ’13), Bilbao, Spain, 20-22 March 2013
- 121 高尾優子、松元深、森脇和之、飛弾浩一、水野卓巳、大野敏信、瀬恒潤一郎(阪市工研、神戸大院理)、「N-アクセプター連結ポルフィリン誘導体の合成と物性」、日本プロセス化学会 2013 サマーシンポジウム、つくば国際会議場、平成 25 年、7 月 18 日
- 122 伊藤貴敏、岩井利之、松元深、飛弾浩一、森脇和之、高尾優子、水野卓巳、大野敏信(阪市工研)、「イオウイリドを利用する有機太陽電池用アクセプター材料の簡便合成法、日本プロ

セス化学会 2013 サマーシンポジウム、つくば国際会議場、平成 25 年、7 月 19 日

- 123 高木阿久斗、水谷義、飛弾浩一、松元深、岩井利之、森脇和之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大敏敏信(同志社大院理工・阪市工研)、「有機薄膜太陽電池に用いるアクセプター材料の開発:極性基を有する新規メタノフラレン類の設計・合成とデバイスへの応用」、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、タワーホール船堀、平成 25 年 10 月 21 日～23 日
- 124 布施新一郎、松村圭介、吉川暹、高橋孝志(東京工業大学、京都大学)、「ワンポットクロスカップリング反応を基盤とするオリゴヘテロ芳香環化合物ライブラリーの迅速構築法開発」、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成 25 年 3 月 24 日
- 125 布施新一郎、松村圭介、若宮淳志、吉川暹、高橋孝志(東京工業大学、京都大学)、「3 成分ワンポット連結反応を基盤としたオリゴヘテロ芳香環化合物の効率的合成法の開発」、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、タワーホール船堀、平成 25 年 10 月 22 日

(4)知財出願

① 国内出願 (10 件)

1. 発明の名称: マイクロ波加熱による金属酸化物の還元剤フリー還元方法、発明者: 吉川暹、園部太郎、出願人: 国立大学法人京都大学、出願日: 2008.12.10、出願番号: 2008-315077
2. 発明の名称: メタノフラレン誘導体およびそれを用いた光電変換素子、発明者: 大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元深、池田哲、内田聡一、出願人: 地方独立行政法人大阪市立工業研究所、新日本石油(株)、出願日: 2009.7.24、特開 2011-26235
3. 発明の名称: 光電変換素子、発明者: 小夫家芳明、吉川暹、元藤慎平、出願人: 三洋化成工業株式会社、出願日: 2009.7.31、出願番号: 2009-178521
4. 発明の名称: 光電変換素子、発明者: 吉川暹、吉川整、田邊史行、出願人: 国立大学法人京都大学、三洋化成工業株式会社、出願日: 2010.2.16、出願番号: 2010-031623
5. 発明の名称: メタノフラレン誘導体およびそれを用いた光電変換素子、発明者: 大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元深、吉川暹、佐川尚、中村勉、内田聡一、市林拓、出願人: 地方独立行政法人大阪市立工業研究所、国立大学法人京都大学、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、出願日: 2010.7.13、特開 2012-20949
6. 発明の名称: 研磨剤およびその製造方法、ならびに研磨液、発明者: 永岡昭二、城崎智洋、堀川真希、永田正典、伊原博隆、高藤誠、佐川尚、吉川暹、佐藤賢、田上梨紗、出願人: 永岡昭二、国立大学法人熊本大学、国立大学法人京都大学、西日本長瀬株式会社、出願日: 2010.9.13、出願番号: 2010-204842
7. 発明の名称: 太陽電池および太陽電池の製造方法、発明者: 吉川暹、佐川尚、藤田静雄、李在衡、池之上卓己、増田喜男、出願人: 吉川暹、佐川尚、藤田静雄、増田喜男、出願日: 2010.11.2、出願番号: 2010-246866
8. 発明の名称: フラレン誘導体およびそれを用いた光電変換素子、発明者: 大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元深、伊藤貴敏、岩井利之、吉川暹、佐川尚、中村勉、内田聡一、池田哲、出願人: 地方独立行政法人大阪市立工業研究所、国立大学法人京都大学、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、出願日: 2011.1.18、特開 2012-148999
9. 発明の名称: 広帯域波長領域の光電変換を可能にする太陽電池、発明者: 吉川暹、早瀬修二、公開日: 2010.2.4、特開 2010-27281
10. 発明の名称: フラレン誘導体の製造方法、吉川暹、佐川尚、若宮淳志、大野敏信、水野卓巳、高尾優子、森脇和之、松元深、伊藤貴敏、岩井利之、住友化学株

②海外出願 (6 件)

1. 発明の名称：Composite Comprising Array of Needle-like Crystal, Method for Producing the Same, Photovoltaic Conversion Element, Light Emitting Element, and Capacitor、発明者：Junji Aranami, Susumu Yoshikawa、出願人：Kyocera Co., Ltd.、出願日：2009.9.17、出願番号：USPT/11/916014、出願国：US
2. 発明の名称：Composite Comprising Array of Needle-like Crystal, Method for Producing the Same, Photovoltaic Conversion Element, Light Emitting Element, and Capacitor、発明者：Junji Aranami, Susumu Yoshikawa、出願人：Kyocera Co., Ltd.、出願日：2009.9.17、出願番号：USPT/11/916024、出願国：US
3. 発明の名称：Composite Comprising Array of Needle-like Crystal, Method for Producing the Same, Photovoltaic Conversion Element, Light Emitting Element, and Capacitor、発明者：Junji Aranami, Susumu Yoshikawa、出願人：Kyocera Co., Ltd.、出願番号：06756852.7、出願国：欧州、特許日：2011.8.10、特許番号：1900859
4. 発明の名称：Composite Comprising Array of Needle-like Crystal, Method for Producing the Same, Photovoltaic Conversion Element, Light Emitting Element, and Capacitor、発明者：Junji Aranami, Susumu Yoshikawa、出願人：Kyocera Co., Ltd.、出願番号：200680018681.8、出願国：中国
5. 発明の名称：メタノフラーレン誘導体およびそれを用いた光電変換素子、発明者：大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元深、池田哲、内田聡一、出願人：地方独立行政法人大阪市立工業研究所、新日本石油(株)、出願日：2010.6.25、出願番号：PCT/JP2010/060844、出願国：米国
6. 発明の名称：フラーレン誘導体及びそれを用いた光電変換素子、発明者：大野敏信、高尾優子、森脇和之、松元深、伊藤貴敏、岩井利之、吉川暹、佐川尚、内田聡一、池田哲、出願人：大阪市工研・京都大学・JX 日鉱日石エネルギー、出願番号：PCT/JP2012/050800、出願国：米国

(5)受賞・報道等

① 受賞

- 1 Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Their Optical Properties
Surawut Chuangchote (←First Place in Science as Art Awards 受賞), Michiyasu Fujita, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa
2010 Materials Research Society Spring Meeting
(05-09 April 2010) San Francisco, U.S.A.
- 2 Improvement in Electrical Property of ZnO Nanorod via Li Incorporation and Its Photovoltaic Application
Pipat Ruankham (←Group Poster Prize 受賞), Takashi Sagawa, Joachim H. G. Steinke, Hiroshi Sakaguchi, Susumu Yoshikawa
Electrochem 2010: Electrochemistry & Sustainability
(14-15 April 2010) Telford, UK
- 3 栢岡 友明、水谷 義、高尾 優子、森脇 和之、松元 深、大野 敏信、フッ素化サブナフタロシアニン合成と性質、日本化学会西日本大会、熊本大学黒髪南キャンパス、平成 22 年 11 月 6-7 日、ポスター賞
- 4 Best Presentation Award
Surface Modification of ZnO Nanoros with Organic Dye Molecules for Polymer/Inorganic

- Hybrid Solar Cells
 Pipat Ruankham
 3rd GCOE International Symposium, Suwon, Korea
 (19 August 2011)
- 5 Poster Paper Award, First Prize
 Optimization of Bulk Heterojunction for Highly Efficient Spray Coated Polymer Solar Cells
 Jae-hyeong Lee
 Taiwan Association for Coatings and Thin Films Technology (TACT 2011) International Thin Films Conference, Kenting, Taiwan
 (22 November 2011)
- 6 Poster Award
 Thickness dependence of photovoltaic performance of additionally spray coated solar cells
 Jae-hyeong Lee
 2011 Annual Meeting of GCOE, Kihada Hall, Uji, Kyoto, Japan
 (30 January 2012)
- 7 Presentation Award
 Materials Design and Evaluation of Device Structures for Photovoltaic Systems: Polymer based Organic Photovoltaic Cells and Metaloxide based Photocatalysts for Hydrogen Generation
 Pipat Ruankham
 Ajou-KIT-Kyoto University Joint International Symposium, Kihada Hall, Uji, Kyoto, Japan
 (8 ebruary 2012)
- 8 The 3rd Oral Presentation Award in The 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Pipat Ruankham, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, “Fine Tuning in Dimensions of ZnO Nanostructures and ZnO/Polymer Interface in Hybrid Solar Cells”, Vbon Ratchathani, Thailand, 5-8 December 2012
- 9 Poster Award in 2012 Annual Meeting of GCOE, “Energy Science in the Age of Global Warming,” Jae-hyeong Lee, “Fast screening of an optimal ratio of polymer:fullerene mixture for organic solar cells by novel coating method”, Kyoto, 16 January 2013

② マスコミ(新聞・TV等)報道

- 1 日本経済新聞 2008年10月23日付夕刊「太陽電池 開発に挑む ナノテクで次世代型」(吉川)
- 2 日経産業新聞 2009年5月19日付「新型太陽電池(上)有機薄膜でコスト低減(2030年への挑戦次世代産業技術)」(平本)
- 3 半導体産業新聞 2011年7月15日付「有機太陽電池実用化へー京都大学コンソーシアム立ち上げ」(吉川)
- 4 半導体産業新聞 2012年7月16日付「CREST 有機太陽電池シンポジウムー高効率化と実用化への道」(吉川)
- 5 半導体産業新聞 2013年7月13日付「レビューCREST 有機太陽電池シンポジウム」効率急伸(吉川)

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

・有機薄膜太陽電池の実用化に向けた「有機太陽電池研究コンソーシアム」をスタートし、産学官連携による「軽量フレキシブルなフィルム基板 OPV の高性能化と用途開発」に向けたモジュール開発を進める予定である。興味ある産学グループの参加を希望している。

・CREST では新素子技術については、ミスト法、マイクロ波アニーリング法、3D 折形状セル製造法など、多くのユニークな特許技術を開発してきた。更に、新材料でも、50 種類以上のn型半導体材料、30 種類以上の p 型半導体材料からなる化合物ライブラリーのほか、電子輸送層材料等、多くの新素子技術を有しており、企業・大学等に提供していく予定である。

②社会還元的な展開活動

・軽量フレキシブルなフィルム型太陽電池は、農場など広い面積での利用が期待できることから、コンソーシアムでは農工連携を目指した協力を募っている。現在、東洋紡、富士フィルム、ローム、タイセル等の協力のもと、用途開発を進めているところであり、多くの産学グループの参画を期待している。

・京大エネルギー理工学研究所では次世代太陽電池研究拠点推進室が学内組織として正式に発足した。次世代太陽電池開発に向けた最高の設備を備えた研究拠点として、学内外からの産学連携を進めている。

§ 6 研究期間中の活動

主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動 (20 件)

| 年月日 | 名称 | 場所 | 参加人数 | 概要 |
|------------------------|--|---|-------|---|
| 平成 21 年 1 月 9 日 | 有機太陽電池研究会 「液晶性有機半導体とその 薄膜デバイス応用」 | 京都大学 | 50 人 | 講演者:清水 洋、産業技術 総合研究所 ナノテクノロジ ー研究部門(関西センター) ナノ機能合成グループ |
| 平成 21 年 3 月 31 日 | 応用物理学会シンポジ ウム「効率 10%の有機太 陽電池を目指して」 | 筑波大学 | 300 人 | 有機太陽電池の効率 10% の工程表を描けるように企 画 |
| 平成 21 年 4 月 2 日 | 有機薄膜太陽電池サテ ライトミーティング | 産業技術総 合研究所つ くば研究セ ンター | 70 人 | 産官学の有機太陽電池研 究者を集めて討論。 講演者:吉田郵司(AIST)、 平本昌宏(分子研)、佐川尚 (京大エネ研)、當摩哲也 (産総研)、藤平正道(東工 大)、荒牧晋司(三菱化学)、 鈴木裕行(大日本印刷) |
| 平成 21 年 4 月 28 日 | 有機太陽電池研究会 (主催:吉川暹) | 京都大学宇 治キャンパ ス総合研究 実験棟 HW525 | 40 人 | 産官学の有機太陽電池研 究者による討論。 講演者:藤平正道(東工 大)、武捨清(ADEKA)、大 北英生(京大院工)、早瀬修 二(九工大)、佐川尚(京大 エネ研) |
| 平成 21 年 7 月 6 日 | 第 1 回有機半導体の基 礎科学と有機太陽電池 への応用に関する研究 会(主催:財団法人科学 技術交流財団) | 愛知県産業 貿易館 | 40 人 | 吉田郵司(産総研太陽光発 電研究センター)、村田英 幸(北陸先端科学技術大学 院大)、平本昌宏(分子研) |
| 平成 21 年 7 月 13-14 日 | CREST 有機太陽電池 シンポジウム (主催:吉川暹) | 京都大学吉 田構内百周 年時計台記 念館 | 120 人 | 産官学の有機太陽電池研 究者を集めて討論した。 主な講演者:吉川暹(京大 エネ研)、内田聡(東大)、 富田孝司(東大)、柳田祥三 (阪大)、當摩哲也(産総 研)、瀬川浩司(東大)、有賀 克彦(物材機構)、南後守 (名工大)、大野敏信(大阪 市工研)、平本昌宏(分子 研)ほか |
| 平成 21 年 10 月 23 日 | 第 2 回有機半導体の基 礎科学と有機太陽電池 への応用に関する研究 会(主催:財団法人科学 技術交流財団) | 自然科学研 究機構岡崎 コンファレ ンスセンタ ー | 40 人 | 藤井彰彦(阪大大学院工学 研究科)、大北英生(京大 大学院工学研究科)、塚本 遵(東レ株式会社電子情報 材料研究所) |

| | | | | |
|---|--|-----------------------------|-------|--|
| 平成 21 年 12 月 10 日 | 第 3 回有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会(主催:財団法人科学技術交流財団) | 分子科学研究所 明大寺キャンパス 研究棟 201 号室 | 40 人 | Ronald Österbacka (Åbo Akademi Univ., Finland), Gang Li (Solarmer Energy Inc., USA), Kwanghee Lee (Gwangju Instit. of Science and Technology, Korea) |
| 平成 22 年 7 月 16-17 日 | CREST 有機太陽電池シンポジウム (主催:吉川暹) | 京都大学宇治構内きはだホール | 150 人 | 産官学の有機太陽電池研究者を集めて討論した。講演 27 件(学内 7 件、他大学 18 件、公設研 2 件) |
| 平成 23 年 7 月 15-16 日 | CREST 有機太陽電池シンポジウム (主催:吉川暹) | 京都大学宇治構内きはだホール | 250 人 | 産官学の有機太陽電池研究者を集めて討論した。講演 26 件(学内 7 件、他大学 16 件、公設研 2 件) |
| 平成 23 年 8 月 11 日 8 月 26 日 12 月 6 日 | チーム内ミーティング (非公開) | 京都大学宇治構内先端イノベ施設 | 10 人 | 研究進捗報告のための講演及びミーティングを行った。 |
| 平成 24 年 7 月 13-14 日 | CREST 有機太陽電池シンポジウム (主催:吉川暹) | 京都大学宇治構内おうばくプラザ きはだホール | 220 人 | 産官学の有機太陽電池研究者を集めて討論した。講演 28 件(学内 7 件、他大学 16 件、公設研究機関 4 件、企業 1 件) |
| 平成 24 年 6 月 22 日 | 有機太陽電池シンポジウム (主催:高橋孝志) | 東京工業大学大岡山キャンパス本館第一会議室 | 80 人 | 産官学の有機太陽電池研究者を集めて討論した。吉川研究総括を含む9件の講演(学内 3 件、他大学 4 件、公設研究機関 1 件、企業 1 件) |
| 平成 25 年 1 月 17 日 | 第 1 回 OPV 研究コンソーシアム発足記念講演会 第 7 回京都大学発 新技術セミナー | 京大品川オフィス | 110 人 | 招待講演 ① VTEC 理事長 桑野 幸徳 ② (株)東芝 細谷 正弘 様 |
| 平成 25 年 3 月 15 日 | 第 2 回 OPV 研究コンソーシアム | 京大宇治 C | 40 人 | OPV 開発の現状 ① OPV 目標と\$1/W の PV システム ② OPV 材料系開発の現状 |
| 平成 25 年 5 月 27 日 | 第 3 回 OPV 研究コンソーシアム | | 50 人 | OPV 応用事例研究 ① 屋内用 OPV 応用 ② 電力用 OPV 応用 ③ 応用事例-エネルギーハーベスト |
| 平成 25 年 7 月 11 日 | 第 4 回 OPV 研究コンソーシアム | 京大宇治 C | 50 人 | OPV 研究コンソーシアム総会 ・次年度活動計画等審議 ・CREST シンポジウムと併催 |
| 平成 25 年 9 月 17 日 | 第 5 回 OPV 研究コンソーシアム | 京大宇治 C | 50 人 | OPV 開発の目標と現状 ① セルプロセスの現状 ② コスト試算 |

| | | | | |
|------------------------|---|--------|-------|---|
| 平成 25 年 11 月 20 日 | 第 6 回 OPV 研究 コンソーシアム | 京大宇治 C | 予定 | OPV 展開事例研究 ・印刷電子技術・新規ペロ ブスカイト・OPV センサー |
| 平成 25 年 7 月 12-13 日 | CREST 有機太陽電池 シンポジウム— 用途開発を産業展開へ の道 | 京大宇治 C | 250 名 | 産官学の有機太陽電池研 究者を集めて討論した。 講演 26 件 (学内 5 件、他 大学 16 件、公設研 5 件) |

§7 最後に

まず第一に、これまで、たゆまぬご指導、ご支援をいただいた安井至先生に心より感謝申し上げます。本 CREST がスタートした 2008 年時点では、p 型高分子標準材料としては、効率 4% の P3HT しかなく、当初メンバーであった平本の低分子蒸着系での 5.3% の論文が世界のトップであった。アメリカのベンチャー企業で 2-3、5% を超えるデータが報告されていたが、実体は不明であった。現在、我々のグループでは、低分子ハイブリッドセルで 11.7%、高分子ハイブリッドセルで 9.6%、3D 構造セルで 10.3% を実現しており、その成果は世界トップクラスのものとして自負している。実に、5 年間で 2.2 倍の伸びであり、これまでの太陽電池で、これほど急速な進歩を遂げたものは無い。OPV が如何に可能性に富む系であるかを示すものといえよう。

丁度その変革期に OPV 開発を担う CREST 研究を実施できたことは、実に幸運であったと同時にどう社会的ニーズに結び付けていくのか大きな責務を負っているともいえる。研究は多岐に亘ったが、ここまで、成果をあげることができたのは、安井先生のご支援とともに、大野グループの弛まぬ努力、後半の高橋先生グループのバイタリティあふれる活躍に負うところが大きめで、この場を借りて、厚く感謝申し上げたい。

このように、OPV の可能性は、無限であり、SQ-limit を目標にした研究が進みつつある今、結晶シリコン太陽電池に代わる次世代太陽電池の最有力候補であるといえよう。しかし、新タイプであるということは、何から何まで、一からの技術の積み上げが必要であるということであり、新産業・新エネルギーとして展開していくためには、将にこれからが正念場といえよう。

幸い、今回の CREST では、ITO レス基板の開発、印刷電子技術の開発、劣化解析技術の開発など、OPV 実用化には欠かせない、周辺技術をも開発しており、今後とも、是非、グループをあげて、OPV の実用化に向けた貢献をしていければと考えておりますので、今後とも変わらぬご支援をお願いしたい。

京大 エネルギー理工学研究所 次世代太陽電池研究拠点の研究室の風景

