「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」 平成20年度採択研究代表者

H22 年度 実績報告

## 吉川 暹

京都大学エネルギー理工学研究所・特任教授

有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究

### §1. 研究実施の概要

本研究では、二酸化炭素排出削減に資する、軽量・安価な次世代プラスチック太陽電池を開発 する。そのために、セルの構成要素である、フラーレン誘導体、導電性高分子、色素超分子を新た に調製し、高分子および低分子からなるバルクヘテロ接合素子において吸収波長領域を広げた ハイブリッドセル(異種の構造を含む複合構造をもつセル)を開発して 10%以上の高効率化を実 現する。このため年度計画を、大略、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、中間目標 7%、最終目標 10%を目指しており、今年度は新材料創成とともに、デバイス評 価を実施した。以下に各グループが当該年度までに実施した研究概要、成果と見通しを示す。

高分子ハイブリッドセル: セル効率 5.6%の高効率化に成功すると共に、新規ドナー/アクセプ ター複合体として、導電性ポリマーポリ(3・ヘキシルチオフェン)(P3HT)の1D ナノファイバーを創 製した。また、3D セル構造を考案し、傾斜セルを作成、1.3 倍の効率向上を図れることを実証した。 これより、今年度中には、各技術を組み合わせて効率 7%を実現する目処が得られた。また傾斜化、 大面積化、フレキシブル化に対応できる製膜法を新たに開発した。酸化亜鉛1Dナノロッドアレイに おいては Liドープによる電流密度の向上を実現し、高分子ハイブリッドセル高度化への指針を得 た。

低分子ハイブリッドセル: 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し、近赤外域利用の指針を得た。ナノインプリント 用モールドを作製して P3HT をパターニングした上層に PCBM をスピンコートにより塗布する方法 を見出し、平面接合と対比して電流密度が 1.5 倍強で増大することを明らかにした。

有機半導体: C<sub>60</sub>誘導体に関して LUMO レベルを上昇させて開放電圧を増大させる分子設計 とその合成プロセス改良を実現した。これまで最も優れた性能を示す EThCN の C<sub>70</sub>誘導体の新 規合成にも成功した。マイクロリアクター合成条件の最適化を展開し、合成時間の短縮と付加体な どの選択性向上を実現した。さらに、開放電圧の増大に寄与し得る深 HOMO 低分子ドナーとして サブナフタロシアニン (SubNc)誘導体を新たに合成した。

# §2. 研究実施体制

(1)「吉川」グループ

①研究分担グループ長:吉川 暹(京都大学エネルギー理工学研究所、特任教授) ②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

(2)「大野」グループ

①研究分担グループ長:大野 敏信(大阪市立工業研究所、有機材料研究部長)

②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. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する) (1)高分子ハイブリッドセルの開発 ①ドナー/アクセプター複合体の開発

有機薄膜太陽電池のドナー材料としては、ポリ(3-アルキルチオフェン) (P3AT)をこれまで主とし て使用してきた。これに代わる材料として、ポリフルオレン、ポリカルバゾール、ポリベンゾシロール、 ジチエノピロール等のドナーユニットと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、現在ま でに、PSBTBT(図1 左)を用いてバルクへテロ接合セル ITO/PEDOT:PSS/PSBTB-PCBM/TiO<sub>x</sub>/Alを作製し、 $J_{sc}$  12.5 mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{cc}$  0.66 V, FF 0.57, PCE 4.8%を達成した。また、PCDTBT (図1右)を新たに調製した C70 フラーレンと組み合わせる ことにより、5.6%の効率を実現した( $J_{sc}$  12.3 mA cm<sup>-2</sup>,  $V_{cc}$  0.88 V, FF 0.52, PCE 5.6%)。



#### 図1 新たに調製した DA 共重合型ドナー材料

目標は狭バンドギャップで高い吸光係数をもち、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 とポリビニルピロロドン(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(図2、文献[1])。P3HT/PVP 複合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(図2e)、PVP を除去すると、繊維の断片が観察され(図2f)、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。これらの吸収スペクトルと蛍光スペ クトルを図3に示す。P3HT および P3HT/PVP フィルムの発光ピーク(図3b, 1.9 eV)は、溶液のピ ーク(図3a, 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 ルムとして固体化する方が、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(図3c)、ナノスケールのファイバー内で P3HT の配向が揃った



図2 種々の P3HT. (a) クロロベンゼンーメタノール溶液, (b) P3HT/PVP キャストフィルム, (c, e) P3HT/PVP ナノファイバー, および(d, f) P3HT ナノファイバー

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。現在、このドナ ーファイバーにアクセプターのフ ラーレン誘導体[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM)を組み合せた複合体の 作製に鋭意挑戦中である。



図3 種々の P3HT. (a) クロロベンゼン-メタノール溶液, (b) P3HT/PVPキャストフィルム, (c, e) P3HT/PVPナノファ イバー,および(d, f) P3HT ナノファイバー ②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。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 バルクへ 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4、文献[9])。



図 4 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(□).

③超階層ナノ構造セルの開発 超階層ナノ構造化については、酸化亜鉛 1D ナノロッドアレイの優れた電荷移動体 としての機能を電荷寿命と電界発光特性 から明らかにした。素子構造が変換効率 に与える影響の中で、速い電荷移動プロ セスを保証し逆反応を逓減することが重 要であることが明らかになってきたことか ら、活性層の厚さを出来るだけ薄くし、電 子輸送層とホール輸送層の1D ナノアレ イを利用した速い電荷移動チャネルを設 けた超階層ナノ構造素子を、独自の次世



図5 Li イオンドープ ZnO ナノロッドアレイの SEM 画像 (a)およびハイブリッドセル (b).

代デバイス構造として提案してきた。これまでに金属酸化物表面に低分子色素(N719, D149, または NKX-2677)を吸着させて表面の濡れ性を改善すると、セル特性が向上することを明らかにしている(文献[5]など)。今年度は、酸化亜鉛ナノロッドに Li イオンをドープした高分子太陽電池(ただし、活性層は P3HT のみであり、フラーレン誘導体 PCBM を使用していない。図 5)は、酸化亜鉛ナノ微粒子を用いた場合と対比すると、短絡電流密度に関して2倍以上の増大が観測され、さらに Li イオンのドープにより、開放電圧が未ドープよりも 1.2 倍ほど大きくなり、1D ナノアレイの優位性が実証された。

④高分子ハイブリッドセルの創製

図 6 のように P3HT-PCBM バルクヘテロ接合をフロントセル、 ZnPc/PbPc/C60 をバックセルにしたタンデムセルを作製したとこ ろ、Voc の加成性は認められたものの、Jsc と FF の低下が著しく、 さらなる最適化を必要としている。



Al (100 nm)
BCP (15 nm)
C <sub>60</sub> (40 nm)
PbPc (20 nm)
ZnPc (10 nm)
<b>Ag (100 n</b> ⊨ (0.5 nm)
PTCBI (10 nm)
C60 (40 nm)
P3HT:PCBM (98.1 nm)
PEDOT:PSS (30 nm)
ITO glass

図6 高分子/低分子タンデムセルの構造(右)と電流-電圧特性(左).

(2)低分子ハイブリッドセルの開発

①有機半導体の超高純度化

平本グループはこれまでに、無金属フタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)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<sub>60</sub>)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、昨年度、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、今年度は、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 TiOPc2D ナノ結晶が形成できることを確認した(図 7)。 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。現在、セ ル特性に関して、基板加熱条件と膜厚の最適化を引き続いて検討している。



図 7 TiOPc (10nm) + TiOPc (100 °C, 10nm)の SEM 画像.

(3) 有機半導体の創製

①アクセプター分子の開発(その1)

高い開放端電圧と短絡電流を達成するフラーレン誘導体の開発

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 のエネル ギー差により決定づけられることから、我々は高 LUMO レベルを有するアクセプターを開発するこ とで有機薄膜太陽電池の変換効率に一次で影響する開放端電圧の増大に努めている。

これまで我々は PCBM のフェニル基ならびに酪酸エステル部分をそれぞれチオフェン系芳香環 ならびにアルキル基の電子供与性にした ArCR を設計することによりアクセプターとしての LUMO を引き上げ、開放端電圧をあげるとともに変換効率を PCBM より増大させることに成功した。さらに、 ドナーを特殊なドナーD に変更し DCR を設計することによりもう一段 LUMO の引き上げが可能で あり開発を進めている。本年度はこのビスアダクトである bis-DCR を新たに合成した。これにより、 PCBM の還元電位を225 mV、bis-PCBM を117 mVも上回ることが可能になった。これらは、分 子計算による予想を裏付けるものである。

一般にビスアダクトは位置異性体混合物であり、多くのエネルギー準位が混在させる中で電池性 能を発現させるのが難しいとされている。

そこで、位置異性体混合物とならない高 LUMO を有するフラーレン誘導体の新規設計として、メタ ノフラーレンのシクロプロパンをとりさることにより、ドナーD をフラーレン核にさらに近接させることに より LUMO の上昇を意図した分子 DR の設計を行った。さらに、新規合成法を開発し単体として は最高の LUMO を有する DD の合成に成功した。これらの第一還元電位について、DR は 1244-1259 mV、DD は 1293 mV と大きく陰極シフトした値を示し高い LUMO を有していると 考えられる。しかしながら、DD は計算ではさらに高い LUMO 値を有していると予想されたが実際 には DR を数 10 mV しか上回れず D 置換基通しの立体効果等の影響によって電子供与性置換 基の関与が小さくなった可能性も考えられる。今後の検討が必要である。



# 計算を利用しLUMOの高い構造を設計・合成し、CVによりそのLUMOレベルの高さを確認した。 図8 新規フラーレン誘導体と第一還元電位および予想される開放端電圧(P3HT 基準)

### <u>C<sub>70</sub>誘導体の開発</u>

C70 に対し置換した PC70BM は PCBM と同程度の電子吸引性を示すが、PCBM に比べて吸光 度が高く効率的に光を吸収することができる。ポリフェニレンビニレンをドナーとしそれぞれをアクセ プターとして用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池において、変換効率が 2.5%から 3.5% に上昇することが報告されており(J. C. Hummelen *et. al., Chem. Mater.* 2006, 18, 3068-3073)、C<sub>70</sub>を基本材料として最適化していくのは合理的である。本年度はこれまで P3HT/EThCN系で変換効率 3.5%をあげた EThCN の C<sub>70</sub>誘導体化を試みこれを合成すること に成功した。



② アクセプター分子の開発(その2)

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

有機薄膜太陽電池用アクセプターとしては代表的なものに PCBM があげられるが、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。 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にしている。

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。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 力を排除した。

また、C60の反応性の高い部位は六員環一六員環で挟まれた 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。

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。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。



Residence time unit (1.5 mL), Reaction time (1.5 min)

図 9 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

③ドナー分子の開発

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)のようなポリマーと 銅フタロシアニンのような低分子の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、低分子ドナーに着目し、(i)、(ii)を満たす分子の開発に取り組んでいる。これまで低 分子ドナーの代表としては、銅フタロシアニンがあげられるが、アクセプターとしてのフラーレン (C<sub>60</sub>)との組み合わせにより 0.43 V 程度の開放端電圧しか発生しないのに対し 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 の開放端電圧を取り出すことに成功した(K. L. Mutolo *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 8108-8109.) このサブフタロシアニンは、波長が フタロシアニンより短波長にあり、長波長化が期待されておりサブフタロシアニンの替わりにサブナ 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い HOMO が上昇したため開放端 電圧の減少を伴ってしまった。

そこで本研究では、サブナフタロシアニン SubNc にフッ素原子を導入し、低バンドギャップを維持 したまま HOMO を深くし C<sub>60</sub>の LUMO エネルギーとのエネルギーギャップ ( $E_g$ )を大きくし高開放 端電圧 ( $V_{oc}$ )かつ高短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )が期待される F<sub>12</sub>-SubNc の合成を試みた。また SubPc、 SubNc、F<sub>12</sub>-SubNc の分子軌道計算を行い、各分子の HOMO エネルギーと C<sub>60</sub>の LUMO エネ ルギーのエネルギーギャップ ( $E_g$ )の比較を行った。

1,2-ジシアノ-4,5,6,7-テトラフルオロナフタレン<sup>[2]</sup>と三塩化ホウ素を pキシレン、 $\sigma$ ジクロロベンゼン 溶媒中で、アルゴン下で150  $^{\circ}$ 、1.0 時間反応させ、更に180  $^{\circ}$ 、1.5 時間反応させ F<sub>12</sub>-SubNc の合成を行った。生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMR、MALDI-TOF MASS から同定を行った。また、 SubPc、SubNc、F<sub>12</sub>-SubNc の分子軌道エネルギーを MOPAC により計算した。



(a): *n*-butyllithium -78 °C, 1 h
(b): 1-methylpyrrole -78 °C, 1 h
(c): 3,6-Bis-1,2,4,5-tetrazine RT, 3 h
(d): dicyanoacetylene, RT, 1h
(e): MCPBA, RT, 24 h
(f): BCl<sub>3</sub>, 150 °C, 1 h, 180 °C, 1.5h
図 10 F<sub>12</sub>-サブナフタロシアニンの合成スキーム

合成した  $F_{12}$ -SubNc は MALDI-TOF MASS (m/z = 796.02)、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =9.68 ppm (s, 6H)、 $F_{19}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = - 147.9 ppm (s, 6F)、 $\delta$  = - 155.3 ppm (s, 6F)から  $F_{12}$ -SubNcの構造を支持した。フッ素を導入していない SubNcの合成では、三塩化ホウ素の反応 においてナフタレン環の塩素化が部分的に進行し、長時間反応させることができず収量が激減す

るという報告がなされている。しかし、F12-SubNc は、塩素化の副反応はおこらず長時間反応させ ることができるため、39 %の高収率で合成することができた。次に、MOPAC による分子軌道計算 の結果より F12-SubNc の HOMO エネルギーは SubNc と比べて 0.77 eV 減少することがわかっ た。また、F12-SubNc の HOMO エネルギーは SubPc の HOMO エネルギーと比較しても、0.41 eV 減少することがわかった。これにより、F12-SubNc / C60 デバイスの開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) は SubPc / C60 デバイスよりも更に高くなることが期待される。よって、今後 F12-SubNc を用いて有機薄膜太陽 電池デバイス作製・評価を行う。



図 11 MOPAC AM1]計算による HOMO/LUMO エネルギー(SubPc/C<sub>60</sub>, SubNc/C<sub>60</sub>, F12-SubNc/C<sub>60</sub>)

# §4. 成果発表等

# (4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

- Surawut Chuangchote, Mitsuyasu 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).
- 2. 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).
- 3. 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).
- 4. 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).
- 5. 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).

- 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).
- Hiroki Tsukigase, Yoshikazu Suzuki, Marie-Hélène Berger, Takashi Sagawa, Susumu Yoshikawa, "Wet Chemical Synthesis and Self-Assembly of SnS<sub>2</sub> Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> 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).
- 8. 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).
- 9. 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).
- 10. 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).
- 11. 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).

### (4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 4件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 7件)