

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22535

研究課題名（和文）キノイド骨格を基調とした高性能電荷輸送ポリマーの開発

研究課題名（英文）Development of high-performance quinoid-based semiconducting polymers

研究代表者

三木江 翼（Mikie, Tsubasa）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：40881280

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、これまでほとんど研究されていなかったポリマー「主鎖内」の電荷輸送性に着目して、共役系ポリマーの設計・開発を行った。具体的には、オリジナルの非縮環・縮環キノイド骨格を有するポリマーを新たに合成し、それらの電子構造やトランジスタ移動度を評価した。その結果、ポリマー主鎖に沿って電子を高度に非局在化させることで、主鎖内の電荷輸送性が高まり、電荷移動度が著しく向上することを見出した。さらに、開発した共役系ポリマーは、アモルファスシリコンを凌駕する高い電荷移動度を示すことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のポリマー主鎖間の電荷輸送性を改善するという開発指針に基づいた研究では、共役系ポリマーの電荷移動度は頭打ちになりつつあった。本研究結果により、ポリマー主鎖内の電荷輸送性向上が可能となったことで、今後、さらに共役系ポリマーの高移動度化が進むことが期待される。高移動度ポリマーの開発により、有機トランジスタのみならず有機薄膜太陽電池や有機熱電変換素子など、様々なプリントデバイスの性能が飛躍的に向上し、IoT社会、低炭素化社会実現に大きく貢献することができる。

研究成果の概要（英文）：Rational design of π -conjugated polymers for improving “intrachain” charge carrier transport along the backbone still remains a formidable challenge. In this study, we designed and synthesized new π -conjugated polymers based on non-fused and fused ring quinoid structures. Careful investigation of electronic properties, associated with the structural analysis of the model compounds, structural orders, and theoretical band simulations suggested that highly π -electron delocalization along the π -conjugated backbone resulted in the greatly improved intrachain charge carrier transport and thus the remarkably high mobility in the π -conjugated polymer. We believe that our study would provide new guidelines for the design of π -conjugated polymers with high intrachain charge carrier transport.

研究分野：化学

キーワード：有機半導体材料 共役系ポリマー 半導体ポリマー キノイド骨格 有機電界効果トランジスタ 有機エレクトロニクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

π 共役系ポリマーは、有機物（プラスチック）でありながら半導体の性質を持つ材料である。インク化することで印刷プロセスにより簡便に薄膜化できることから、有機トランジスタや有機薄膜太陽電池などの近年注目を浴びているプリントデバイスへの応用が期待されている。これらデバイスの性能は、半導体材料の電荷移動度によって大きく影響される。しかし、 π 共役系ポリマーの電荷移動度は、シリコンなどの無機半導体に比べて著しく低い値を示す。そのため、デバイスの高性能化に向けて、高い電荷移動度を示す π 共役系ポリマーの開発が強く求められている。

π 共役系ポリマーには、ポリマー主鎖に沿った「主鎖内」とポリマー主鎖同士の重なりを介した「主鎖間」の2つの電荷輸送パスがある（図1）。ポリマー主鎖は炭素同士の共有結合で構成されているのに対し、ポリマー主鎖同士の間には共有結合がないため、主鎖内に比べて主鎖間の電荷輸送性は極めて低い。そのため従来は、主鎖間の電荷輸送性を改善することに研究の主眼が置かれ、ポリマー主鎖同士の相互作用を強めてその距離を縮めることが π 共役系ポリマーの開発指針として考えられていた。しかし、研究の進展により、主鎖間の電荷輸送性は大きく改善され、この開発指針に基づいて電荷移動度を向上させることは難しくなっている。一方、より効率的な主鎖内の電荷輸送性を活かすことも重要でありながら、これに着目した π 共役系ポリマーの開発研究は、開発指針（分子デザイン手法）が定まっていなかったこともあり、ほとんど行われていない。

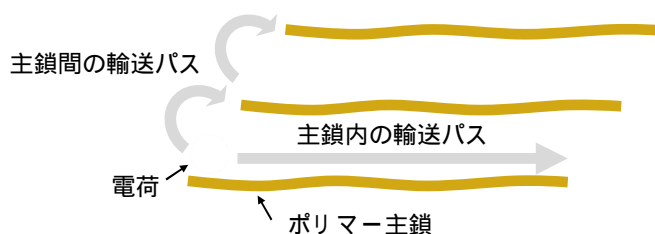


図1. π 共役系ポリマー中における主鎖内および主鎖間の電荷輸送パス

2. 研究の目的

申請者は、主鎖内の電荷輸送性を高める手段として、ポリマー主鎖の π 共役系拡張に着目した。つまり、ポリマー主鎖の共役系を拡張して π 電子を高度に非局在化できれば、高速な電荷の輸送が可能になると考えた。ポリマー主鎖の π 共役系拡張には、キノイド構造を持つ π 電子系骨格の導入が有効である。これは、ポリマー主鎖のキノイド性が高くなるほど、結合交替（炭素-炭素単結合と二重結合の結合長の差）が小さくなるためである。主鎖の炭素-炭素結合が 1.5 重結合性に近づくほど、 π 電子の非局在化の度合いは大きくなる。そこで本研究では、キノイド構造を持つオリジナルな π 電子系骨格を基盤に、高い主鎖内電荷輸送性を有する π 共役系ポリマーの設計・開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、(1) 非縮環キノイド骨格と (2) 縮環キノイド骨格を有する新規 π 共役系ポリマーを設計・合成し、その物性（電子構造）と薄膜構造を解析し、主に有機電界効果トランジスタ（OFET）を作製・評価することで、研究を推進した。

4. 研究成果

(1) 非縮環キノイド骨格を有する π 共役系ポリマー

研究(1)では、当研究グループが以前に開発した π 共役系ポリマー「PBTD4T」の BTD 部分を、京都大学・深澤と名古屋大学・山口らが開発していた SP という化学構造に置き換えた「PSP4T」を合成した（図2）。PBTD4T と PSP4T は互いに化学構造が少し組み替わっただけの構造異性体の関係にある。これらのポリマーを半導体層とする OFET を作製したところ、驚くべきことに、PSP4T は $2.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と PBTD4T の $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に比べて一桁以上高い電荷移動度を示した。ポリマー薄膜の X 線構造解析を行ったところ、PBTD4T と PSP4T では、ポリマー主鎖間の距離や秩序は同程度であることがわかった。つまり、主鎖間の電荷輸送性も同程度であると推測された。そこで、分子レベルの構造を調べるため、モデル化合物を用いて X 線構造解析を行った。すると、興味深いことに、いずれのポリマーも同様な炭素-炭素単結合と二重結合の繰り返し構造を持つが、PSP4T は PBTD4T に比べて、単結合と二重結合の長さの差が小さくなり、より 1.5 重結合性を帯びていることが分かった（図3）。すなわち、PSP4T は PBTD4T に比べて、ポリマー主鎖上にある π 電子が高度に非局在化していることが明らかとなった。さらに、薄膜の光熱偏向分光測定を行ったところ、PSP4T ポリマー主鎖は PBTD4T のそれよりも秩序度が高いことがわか

った。すなわち、PSP4T は PBT4D4T に比べて、電荷が主鎖内を流れやすい構造を持っていることが明らかとなった。第一原理計算によりポリマー主鎖のバンド構造を計算し、それに基づいて主鎖内電荷移動度を算出したところ、PSP4T は PBT4D4T よりも最大で 30 倍も高い値を示し、これまでに報告されたポリマー半導体の中でも最高レベルの性能であることが示唆された。これらの実験的および理論的結果から、PSP4T が PBT4D4T に比べて顕著に高い電荷移動度を示したのは、主鎖内の電荷輸送性が著しく向上したことによると結論づけた。ポリマー主鎖に沿って π 電子を高度に非局在化させることで、主鎖内の電荷輸送性が高まることを見出した本研究は、ポリマー半導体の飛躍的な電荷移動度向上に向けた新たな分子デザイン手法を示す非常に重要な成果といえる。

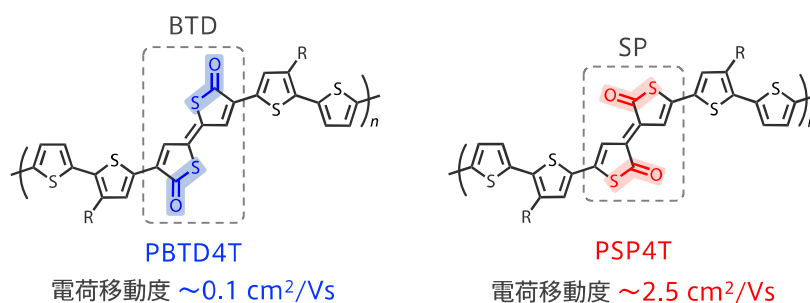


図 2. π 共役系ポリマー PBT4D4T と PSP4T の化学構造。破線枠内がそれぞれ BTDT と SP の化学構造。これらのポリマーは、BTDT 部位の青と SP 部位の赤でハイライトした化学結合が組み合わさっただけで、同じ炭素-炭素単結合と二重結合の繰り返し構造を持つ。

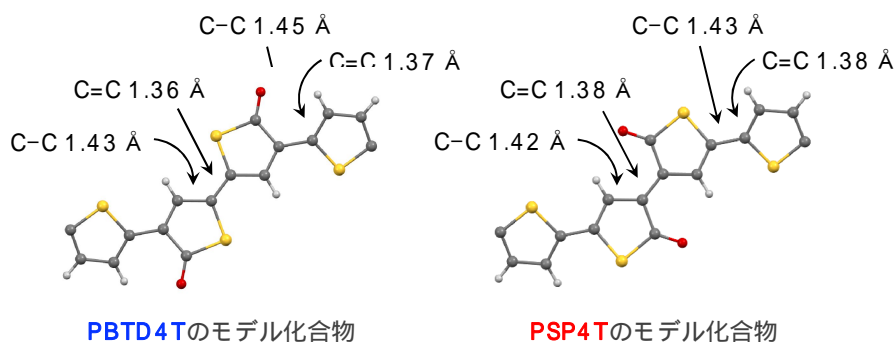


図 3. モデル化合物の結晶構造および炭素-炭素間の結合様式と結合長。PSP4T は PBT4D4T に比べて、単結合と二重結合の長さの差が小さく（二重結合は長く、単結合は短く）、 π 電子が非局在化する。

(2) 縮環キノイド骨格を有する π 共役系ポリマー

当研究グループが以前に開発した π 共役系ポリマー「PBDTD4T」は、BDTD 部位のベンゼン環が芳香属性を有することによりポリマー主鎖のキノイド型構造が安定化されるため、高度に拡張した主鎖共役を持つ（図 4）。また、PBDTD4T を半導体層とする OFET を作製したところ、 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の比較的高い電荷移動度を示した。一方、PBDTD4T は、BDTD 部位のベンゼン上の水素と隣接するチオフェン環の間に立体障害が生じるため、ポリマー主鎖がねじれることが示唆されている。そこで研究 (2) では、ポリマー主鎖の共平面性を高めて π 共役系をさらに拡張するため、縮環キノイド骨格である TBTD と TTAD を設計した（図 5）。TBTD 骨格では、BDTD にチオフェン環を挿入して隙間を作ることにより、TTAD 骨格では、BDTD のベンゼン部位をチエノチオフェンに変更してプロトン無くすことにより、隣接するチオフェン環との立体障害を回避できる。また、広い縮環骨格の導入により π - π 相互作用が増強し、主鎖間の電荷輸送性の向上も期待できる。現在、PTBTD4T と PTTAD4T はすでに合成済みである。PTBTD4T の電子物性を評価したところ、PBDTD4T よりも π 共役系が拡張していることがわかった。また、PTBTD4T の薄膜構造を評価したところ、ポリマー主鎖間の距離は PBDTD4T と同程度であるが、長距離秩序は PBDTD4T よりも高いことが明らかになった。さらに、PTBTD4T を半導体層とする OFET を作製したところ、PBDTD4T よりも高い $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える電荷移動度を示した。現状、PTBTD4T と PTTAD4T とともに分子量が低いことが課題であるが、高分子量体を得ることにより主鎖内・主鎖間の電荷輸送性を向上でき、ポリマーをさらに高移動度化できると考えている。

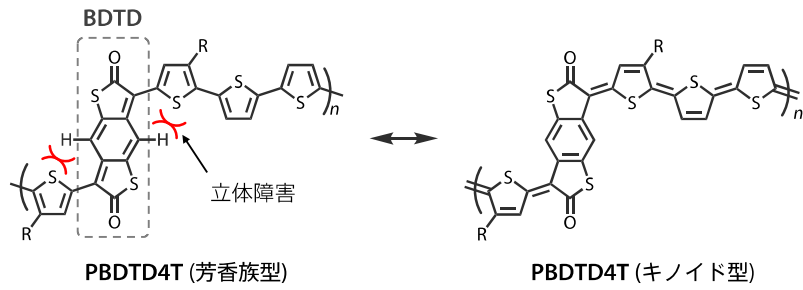


図 4. 縮環キノイド骨格 BDTD を基調とした π 共役系ポリマーの芳香族型とキノイド型構造。破線枠内がそれぞれ BDTD の化学構造。

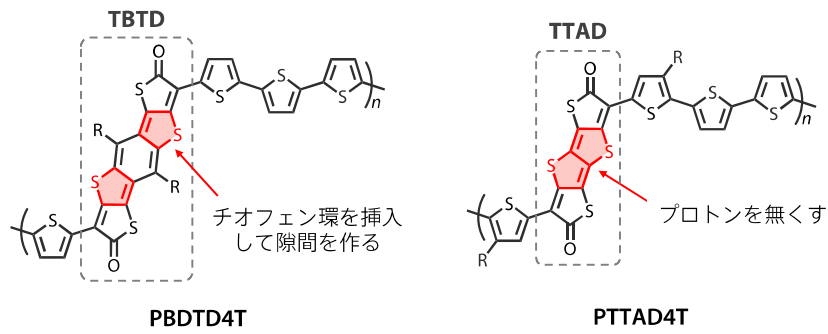


図 5. π 共役系ポリマー PBDBTD4T と PTTAD4T の化学構造。破線枠内がそれぞれ TBTD と TTAD の化学構造。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Iguchi Keitaro, Mikie Tsubasa, Saito Masahiko, Komeyama Kimihiro, Seo Takuji, Ie Yutaka, Osaka Itaru	4. 巻 33
2. 論文標題 N-type Semiconducting Polymers Based on Dicyano Naphthobisthiadiazole: High Electron Mobility with Unfavorable Backbone Twist	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2218 ~ 2228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c00204	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Teshima Yoshikazu, Saito Masahiko, Mikie Tsubasa, Komeyama Kimihiro, Osaka Itaru	4. 巻 54
2. 論文標題 Bithiazole Dicarboxylate Ester: An Easily Accessible Electron-Deficient Building Unit for - Conjugated Polymers Enabling Electron Transport	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3489 ~ 3497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamanaka Kodai, Saito Masahiko, Mikie Tsubasa, Osaka Itaru	4. 巻 94
2. 論文標題 Effect of Ester Side Chains on Photovoltaic Performance in Thiophene-Thiazolothiazole Copolymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2019 ~ 2027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210172	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mikie Tsubasa, Hayakawa Masahiro, Okamoto Kenta, Iguchi Keitaro, Yashiro Shuhei, Koganezawa Tomoyuki, Sumiya Masatomo, Ishii Hiroyuki, Yamaguchi Shigehiro, Fukazawa Aiko, Osaka Itaru	4. 巻 33
2. 論文標題 Extended -Electron Delocalization in Quinoid-Based Conjugated Polymers Boosts Intrachain Charge Carrier Transport	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8183 ~ 8193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c02072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakao Naoya, Ogawa Soichiro, Kim Hyung Do, Ohkita Hideo, Mikie Tsubasa, Saito Masahiko, Osaka Itaru	4. 巻 13
2. 論文標題 Pronounced Backbone Coplanarization by π -Extension in a Sterically Hindered Conjugated Polymer System Leads to Higher Photovoltaic Performance in Non-Fullerene Solar Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 56420 ~ 56429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c17199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mikie Tsubasa, Okamoto Kenta, Iwasaki Yuka, Koganezawa Tomoyuki, Sumiya Masatomo, Okamoto Toshihiro, Osaka Itaru	4. 巻 34
2. 論文標題 Naphthobispyrazine Bisimide: A Strong Acceptor Unit for Conjugated Polymers Enabling Highly Coplanar Backbone, Short π -Stacking, and High Electron Transport	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2717 ~ 2729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c04196	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chou Li-Hui, Mikie Tsubasa, Saito Masahiko, Liu Cheng-Liang, Osaka Itaru	4. 巻 14
2. 論文標題 Naphthobisthiadiazole-Based π -Conjugated Polymers for Nonfullerene Solar Cells: Suppressing Intermolecular Interaction Improves Photovoltaic Performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 14400 ~ 14409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c01606	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohno Shinya, Yamashita Yu, Kasuya Naotaka, Mikie Tsubasa, Osaka Itaru, Takimiya Kazuo, Takeya Jun, Watanabe Shun	4. 巻 1
2. 論文標題 Controlled steric selectivity in molecular doping towards closest-packed supramolecular conductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-020-00081-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mikie Tsubasa, Osaka Itaru	4. 巻 8
2. 論文標題 Small-bandgap quinoid-based -conjugated polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14262 ~ 14288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC01041C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iguchi Keitaro, Mikie Tsubasa, Saito Masahiko, Komeyama Kimihiro, Seo Takuji, Ie Yutaka, Osaka Itaru	4. 巻 33
2. 論文標題 N-type Semiconducting Polymers Based on Dicyano Naphthobisthiadiazole: High Electron Mobility with Unfavorable Backbone Twist	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2218 ~ 2228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c00204	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Teshima Yoshikazu, Saito Masahiko, Mikie Tsubasa, Komeyama Kimihiro, Osaka Itaru	4. 巻 54
2. 論文標題 Bithiazole Dicarboxylate Ester: An Easily Accessible Electron-Deficient Building Unit for - Conjugated Polymers Enabling Electron Transport	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3489 ~ 3497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 三木江 翼、岡本 健太、尾坂格
2. 発表標題 ナフトビスピラジンを有する 共役系ポリマーの開発と有機デバイスへの応用
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩崎 優佳、三木江 翼、斎藤 慎彦、尾坂 格
2. 発表標題 ジチエノベンゾジチオフェンジオン骨格を有する狭バンドギャップポリマーの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsubasa Mikie, Itaru Osaka
2. 発表標題 A novel semiconducting polymer based on dithienonaphthobisthiadiazole that enables high fill factor of 0.8 with thick organic solar cells
3. 学会等名 FSE 若手 2nd event
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsubasa Mikie, Itaru Osaka
2. 発表標題 Thick-Film Polymer Solar cells with Excellent Fill Factor
3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (38th ICPST)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三木江 翼、駿河 翔太、森奥 友和、キム ヒヨンド、大北 英生、尾坂 格
2. 発表標題 高効率有機薄膜太陽電池を目指した ジチエノナフトピスチアジアゾール系ポリマーの開発
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井口 景太郎、三木江 翼、尾坂 格
2. 発表標題 S-ベックマン骨格を基調とする半導体ポリマーにおけるアルキル基が トランジスタ特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三木江 翼、キム ヒヨンド、大北 英生、尾坂 格
2. 発表標題 フィルファクター0.8を示す厚膜有機太陽電池
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩崎 優佳、三木江 翼、尾坂 格
2. 発表標題 キノイド骨格を有する無色透明有機半導体の開発
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsubasa Mikie
2. 発表標題 Dithienonaphothobisthiadiazole-Based -Conjugated Polymers for High-Efficiency Organic Solar Cells
3. 学会等名 2021 Materials Research Society-Taiwan International Conference (2021 MRSTIC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三木江 翼
2. 発表標題 半導体ポリマーの高性能化に向けた新たな分子デザイン手法の開拓
3. 学会等名 第3回ナノ茶論オンラインセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三木江 翼、駿河 翔太、石川 巧、キム ヒョンド、大北 英生、尾坂 格
2. 発表標題 非フラーレン型太陽電池において低電圧損失と高電流を両立する 共役系ポリマー
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 駿河 翔太、三木江 翼、石川 巧、キム ヒョンド、大北 英生、尾坂 格
2. 発表標題 高効率有機薄膜太陽電池へ向けたジチエノナフトビスチアジアゾール系半導体ポリマーの開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田 知勇、三木江 翼、尾坂 格
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾールを基調とする新規縮環 拡張骨格とそれを有する 共役系ポリマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三木江 翼、岡本 健太、手島 慶和、尾坂 格
2. 発表標題 エステル基とイミド基を有するキノキサリンを基調とした 共役系ポリマーの合成とn型半導体特性
3. 学会等名 第80回秋季応用物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tsubasa Mikie, Masahiro Hayakawa, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Itaru Osaka
2. 発表標題 Extended π -conjugation in quinoidal bithiophenedione-based polymers leads to high charge transport along the main chain
3. 学会等名 International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三木江 翼、岡本 健太、尾坂 格
2. 発表標題 ナフトビスピラジンを有する 共役系ポリマーの開発と 有機デバイスへの応用
3. 学会等名 第14回 有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 高分子化合物、高分子化合物の製造方法、有機薄膜太陽電池材料及び有機薄膜太陽電池	発明者 尾坂 格、三木江 翼、森山 太一、有 海 裕作	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-132762号	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 高分子化合物及びその製造方法、並びにそれを用いた有機薄膜太陽電池及び有機トランジスタ	発明者 尾坂 格、三木江 翼、森山 太一、有 海 裕作	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-34404号	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

尾坂研究室ホームページ
<https://osaka.hiroshima-u.ac.jp/>

個人ホームページ
<https://mikie.hiroshima-u.ac.jp>

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------