

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2006 ~ 2008

課題番号：18685014

研究課題名 (和文) コンビナトリアル手法による高分子ナノ物性の理解と予測

研究課題名 (英文) Understanding and Prediction of Nano-physical Properties for Polymers Based on Combinatorial Method

研究代表者

田中 敬二 (TANAKA KEIJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20325509

研究成果の概要：ナノテクノロジーの発展に伴いデバイスの微細化、すなわち、素材の微細化が急速に進行している。高分子材料においても例外ではなく、厚さ 100 nm 以下の高分子膜が幅広い分野で使用されるようになってきた。本研究では、ナノサイズの高分子材料で観測される特異な分子鎖熱運動性の発現機構とその支配因子を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2007年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子薄膜・表面

1. 研究開始当初の背景

高分子材料を超薄状態で使用する場合、その熱的・力学的性質はバルク材料のそれらとは著しく異なる。これは、膜が薄くなると、試料全体積に対する表面・界面積の割合が著しく増加することに起因する。これまで、高分子表面における分子鎖運動性は精力的に研究が行われ、多くの事実が明らかとなっている。しかしながら、異種界面での分子鎖運動性はほとんど検討されていない。

2. 研究の目的

本研究では、異種界面における分子鎖熱運動性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 液体界面

試料として単分散の高分子量ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた。示差走査熱量分析に基づき評価したバルク試料のガラス転移温度(T_g^b)は 395 K であった。PMMA 膜はスピンコーティング法により 4.0 wt% のトルエン溶液からシリコン基板上に製膜した後、真空下、 T_g^b 以上の温度である 423 K で 24 h 熱処理した。水中測定は、室温で 48 h 超純水中に浸漬させた試料を用いて行った。空気および水界面における分子鎖緩和挙動は水平力顕微鏡(LFM)を用いて評価した。測定は、走査速度 $1.0 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、探針への荷重 15 nN、昇温速度 $0.8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で行った。1.0

$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の走査速度を周波数に換算すると 66 Hz となる。また、水平力の走査速度依存性は、温度 296 K、301 K、305 K および 314 K の条件下、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲で評価した。

(2) 異種固体界面

単分散ポリスチレン (PS) の一部を 6-(N-(7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol-4-yl)amino) hexanoic acid (NBD) でラベルした PS(PS-NBD) を合成した。種々の膜厚(h) を有する PS-NBD 膜は、スピンコーティング法により基板上に調製した。基板は石英、また、エバネッセント励起用基板として、高屈折基板である S-LAH79 および LiNbO_3 ならびにそれらの上に SiO_x を蒸着したものを用いた。励起波長は 430 nm とし、その波長における S-LAH79 および LiNbO_3 の屈折率(n)はそれぞれ 2.05 および 2.30 であった。調製後の膜は真空下、393 K で 24 時間熱処理した。PS-NBD 膜の蛍光強度は蛍光分光光度計 (Hitachi F-4500) を用いて評価した。蛍光寿命は励起光にチタンサファイアレーザ (Spectra-Physics, Tsunami, fwhm=1.5 ps) より発振した波長 430 nm のピコ秒パルス、また、検出にはストリークカメラ (Hamamatsu Photonics, C4334-01) を用いて評価した。励起光は基板もしくはプリズム側から膜に入射角(θ)で入射した。

4. 研究成果

(1) 液体界面

図 1 は窒素および水界面近傍における PMMA の弾性率(E)と深さの関係である。弾性率は、フォースカーブ測定の結果に次式を適用することで算出した。

$$E = (3/4)(1-\mu^2) \cdot k \cdot D_i / (R^{1/2} \cdot D_i^{3/2})$$

ここで、 μ 、 D_i および D_i はそれぞれ膜のポアソン比、カンチレバーの変位および探針の侵入深さである。いずれの場合も、弾性率は界面に近いほど低下していた。水界面近傍における弾性率の著しい低下は、水分子の収着に起因する。

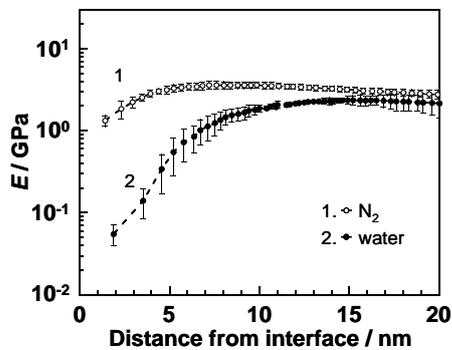


図 1 窒素および水界面近傍における PMMA の弾性率(E)と深さの関係

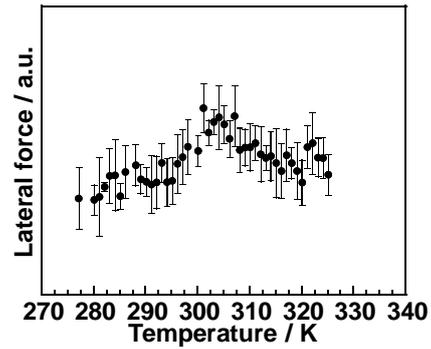


図 2 (PMMA/水)界面における水平力の温度依存性

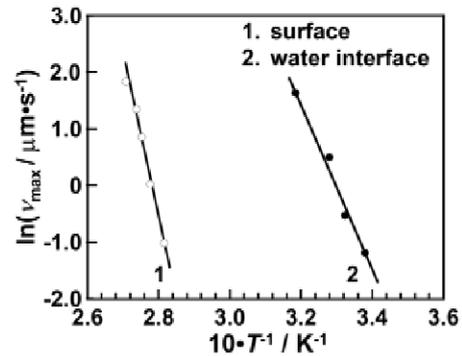


図 3 水平力-走査速度曲線上で観測された極大における走査速度(v_{max})の対数と測定温度の逆数の関係

図 2 は (PMMA/水) 界面における水平力の温度依存性である。測定は $1.0 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で行った。水平力は探針が膜最外層を走査する際のエネルギー損失に比例する。したがって、水平力のピークは緩和過程の発現に対応すると考えてよい。水平力は温度上昇とともに緩やかに増加し、305 K 付近で極大を示した。このピークは空気界面では観測されなかったことから、膜最外層が水で膨潤することで誘起された緩和に対応すると考えられる。その極大は空気界面における α_a および β 緩和過程の中間の温度域で観測された。

温度一定の条件下、水界面における PMMA の水平力と走査速度の関係を検討した。いずれの温度においても緩和ピークが観測され、測定温度の上昇とともに高走査速度側にシフトした。図 3 は水平力-走査速度曲線上で観測された極大における走査速度(v_{max})の対数と測定温度の逆数の関係である。 v_{max} が Arrhenius 型の温度依存性をとると仮定すると、緩和過程の活性化エネルギー(ΔH)は次式により算出できる。

$$\Delta H = -R \cdot d(\ln v_{\text{max}}) / d(1/T)$$

ここで、 R は気体定数である。図 3 の直線の傾きより求めた緩和過程の見かけの活性化エネルギーは約 $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。こ

の値は、試料内部におけるセグメント運動、すなわち、 α_a 緩和過程の ΔH 値、 $660 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、また、空気界面における ΔH 値の $230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ よりも小さい。一方、側鎖の束縛回転とローカルモード緩和がカップルした β 緩和の ΔH 値は試料内部で $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、空気界面で $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、ここで観測された緩和過程の ΔH よりもさらに小さい。

PMMA は側鎖にエステル基を有するため、若干の水分を収着する。水分収着後の PMMA 鎖は水分子の可塑化効果のため、その分子運動は活性化する。水界面で観測された特異な緩和過程は、空気界面で観測される α_a 緩和および β 緩和過程の中間の温度域で観測されたこと、また、その活性化エネルギーも空気界面で観測される α_a 緩和および β 緩和過程の ΔH 値の中間の値であったことから、 305 K 程度で観測された緩和ピークは水分子によって可塑化されたセグメント運動に起因すると結論できる。

LFM の走査速度 $1.0 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ を測定周波数に換算すると $60\sim 70 \text{ Hz}$ となる。したがって、水平力の増加し始める温度は水界面における PMMA のガラス転移温度 (T_g^i) に対応する。図 2 より求めた T_g^i は 295 K である。この値について考察する。

LFM 測定における探針の試料への侵入深さ(d)は、次式で表わされる通り、試料の弾性率と密接に関係している。

$$d = \{(3/4)^2 \cdot (1 - \mu_{\text{tip}}^2 / E_{\text{tip}} + 1 - \mu^2 / E) \cdot (F^2 / R)\}^{1/3}$$

ここで、 μ および E はそれぞれポアソン比および弾性率である。また、 tip の添え字は探針を示している。 E は図 1 の結果を用いることができる。ここで計算した d 値は 4.5 nm 程度であった。上述したように、PMMA に水分子が収着するとその可塑化効果のため T_g は低下する。その程度は Kelley-Bueche の式によると、

$$T_g = (\Delta\alpha \cdot \phi_2 \cdot T_{g2} + \alpha_1 \cdot \phi_1 \cdot T_{g1}) / (\Delta\alpha \cdot \phi_2 + \alpha_1 \cdot \phi_1)$$

となる。ここで、 ϕ_1 および ϕ_2 はそれぞれ水および高分子の体積分率である。また α_1 は水の体積膨張率であり、 $\Delta\alpha$ は T_g における高分子の体積膨張率の変化である。深さ 4.5 nm における含水率は中性子反射測定の結果 $15 \text{ vol}\%$ である。この値を Kelley-Bueche 式に代入すると T_g^i は 294.5 K となり、上述の値と良く一致している。

(2) 異種固体界面

ここまでは液体界面における分子鎖熱運動性を議論した。ここでは、高分子基板界面近傍における T_g の勾配を報告する。図 4 は 302 および 413 K における $M_n=53.4\text{k}$ の PS-NBD 膜からの蛍光強度と時間の関係である。蛍光強度の減衰は二つの時定数 (τ) を有する指数関数でフィットできた。 τ は 302 K において 7.5 ns であったのに対し、 413 K で

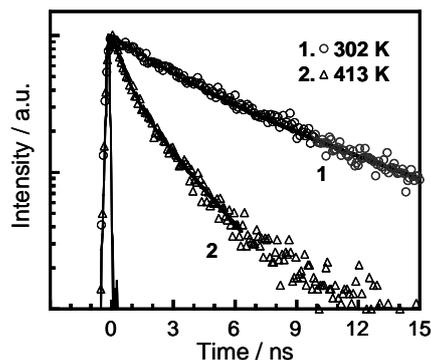


図 4 PS-NBD 膜からの蛍光減衰曲線とその温度依存性

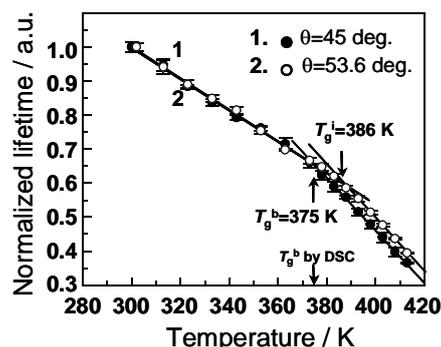


図 5 PS-NBD 膜における蛍光寿命の温度依存性

は 2.7 ns に減少した。これは、温度上昇に伴い NBD の最低励起状態から基底状態への遷移に関する無放射失活の割合が増加したことによる。

次に S-LAH79 上に調製した PS-NBD 膜の蛍光寿命を温度の関数として検討した。臨界角 θ_c はスネルの法則から算出し、 51.3° であった。図 5 は $\theta=45^\circ$ および 53.6° における τ の温度依存性である。 $\theta=45^\circ$ の場合、励起光は膜全体を透過するため、バルクの情報が得られる。蛍光寿命は室温における値で規格化した。蛍光寿命は温度上昇とともに単調に短くなり、その勾配は 375 K で変化した。 375 K での勾配の変化はプローブ分子を取り巻く動的な環境が変化したことを示唆しており、DSC 測定に基づき評価した PS の T_g^b とよく一致している。それゆえに、プローブ分子 NBD の蛍光寿命を温度の関数として測定することでマトリクス高分子の T_g を評価できるといえる。

$\theta=53.6^\circ$ の場合、励起光は基板界面で全反射する。このとき、界面近傍に存在する NBD はエバネッセント波によって選択的に励起される。界面近傍の蛍光寿命も温度上昇とともに単調に短くなり、ある温度でその勾配が変化した。勾配の変化する温度を基板界面の $T_g(T_g^i)$ と定義すると、 $\theta=53.6^\circ$ では $T_g^i=386 \text{ K}$ となり、 T_g^b よりも高い。この結果

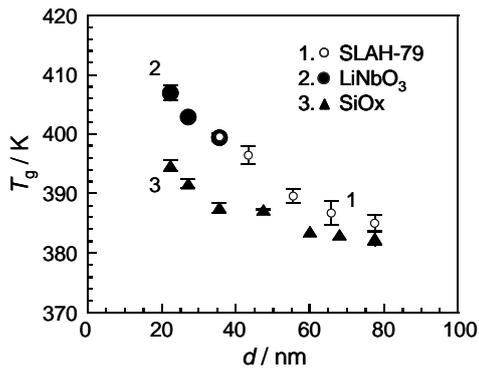


図5 界面 T_g の分析深さ依存性

は界面近傍に存在する分子鎖の熱運動性は膜内部と比較して抑制されることを示している。

界面近傍の T_g はエバネッセント波を励起光として用いることで評価できた。次にその分析深さ (d) 依存性について検討する。エバネッセント波のしみ込み深さを d_p とすると、 d_p は

$$d_p = \lambda_0 (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_c)^{-1/2} / 2\pi n$$

で与えられる。ここで、 λ_0 は励起光の波長である。本実験においては d_p よりも界面からの深さと電場強度 (I_{ev}) の関係が重要である。

$$I_{ev} = I_{ev,0} \cdot \exp(-2z/d_p)$$

z および $I_{ev,0}$ はそれぞれ界面からの距離および界面における電場強度である。いま、 d を I_{ev} が $I_{ev,0}/e$ となるときの z と定義すれば、 $d = d_p/2$ である。本研究で到達できた最小の d 値は LiNbO_3 界面において $\theta = 74^\circ$ とした場合の 22.4 nm であった。この値は分子鎖熱運動性の勾配が存在する深さ領域より大きいと予想される。しかしながら、エバネッセント波の電場強度は界面で最も強く、膜内部方向に指数関数的に減衰するため、本実験で得られた結果は界面近傍における分子鎖熱運動性を反映していると考えてよい。

d 値は上式より θ および n に支配されることが明らかであり、 θ および基板の n 値の増加に伴い減少する。図6は S-LAH79 および LiNbO_3 上に調製した PS-NBD 膜の $T_g(d)$ と d の関係である。波長 430 nm における S-LAH79 と LiNbO_3 の n は、それぞれ、 2.05 と 2.30 である。 T_g は d の減少に伴い上昇した。興味深いことに、異なる基板の S-LAH79 と LiNbO_3 を用いた場合の T_g の d 依存性は同じ曲線上に載った。両基板の表面自由エネルギーを評価するため、プローブ液体として水およびヨードメタンを用いた接触角測定を行った。その結果、 S-LAH79 および LiNbO_3 基板の表面自由エネルギー (γ) はそれぞれ 38.1 および $38.3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。これらの値は実験誤差範囲内で同じとみなしてよい。このため、 PS と S-LAH79 および PS と LiNbO_3 の相互作用に明確な差がなく、それ

らの T_g と d の関係は同じ曲線上にのったと考えられる。

Maxwell 方程式によると、エバネッセント波の d_p は高屈折率媒体上に非常に薄い層が中間層として存在する場合でも変わらない。一方、(高分子/基板) 界面における化学的相互作用はその中間層の存在によって変化する。そこで、 S-LAH79 および LiNbO_3 上に膜厚 10 nm 程度の SiO_x 層をコートし、(PS/Si 基板) 界面を模倣した系を調製した。図6に示すように SiO_x でコートした S-LAH79 および LiNbO_3 基板上に調製した PS の T_g は d の減少に伴い増大したが、その程度は S-LAH79 および LiNbO_3 基板における結果ほど顕著でなかった。 S-LAH79 および LiNbO_3 の γ はいずれも約 $38 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、 PS の $40.6 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ に近い。一方、 SiO_x の γ は $61.2 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、 PS の γ と大きく異なる。すなわち、 PS と SiO_x の相互作用は PS と S-LAH79 および PS と LiNbO_3 の場合と比較して弱い。このため、 SiO_x 界面のセグメント運動を抑制する効果は S-LAH79 および LiNbO_3 の場合と比較して弱いと結論した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① 田中敬二、“束縛場における高分子のガラス転移”、*高分子論文集* **63(8)**, 539-547 (2006), 査読有。
- ② K. Tanaka, Y. Tsuchimura, K. Akabori, F. Ito, T. Nagamura, “Time- and Space-resolved Fluorescence Study on Interfacial Mobility of Polymers”, *Appl. Phys. Lett.* **89(6)**, 061919-1-2 (2006), 査読有。
- ③ H. Morita, K. Tanaka, T. Kajiyama, T. Nishi, M. Doi, “Study of the Glass Transition Temperature of Polymer Surface by Coarse-grained Molecular Dynamics Simulation”, *Macromolecules* **39(18)**, 6233-6237 (2006), 査読有。
- ④ M. Hino, M. Kitaguchi, H. Hayashida, Y. Kawabata, S. Tasaki, T. Ebisawa, D. Yamazaki, R. Maruyama, K. Tanaka, N. Torikai, R. Inoue, T. Kanaya, “A Test of MIEZE - Reflectometer for Study of Surface and Interface”, *Physica B* **385-386**, 1125-1127 (2006), 査読有。
- ⑤ K. Akabori, D. Baba, K. Koguchi, K. Tanaka, T. Nagamura, “Relation between the Adhesion Strength and Interfacial Width for Symmetric Polystyrene Bilayers”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **44(24)**, 3598-3604 (2006), 査読有。
- ⑥ K. Akabori, K. Tanaka, A. Takahara, T.

- Kajiyama, T. Nagamura, "Substrate Effect on Mechanical Relaxation of Polystyrene in Ultrathin Films", *Eur. Phys. J. Special Topics* **141**, 173-180 (2007), 査読有.
- ⑦ H. Atarashi, K. Akabori, A. Tanaka, M. Ozawa, K. Tanaka, T. Nagamura, "Graft Polymerization Initiated by Photo-sensitizer Segregated at Surface of Polymer Film Upon Ultraviolet Irradiation", *Chem. Lett.* **36(6)**, 808-809 (2007), 査読有.
- ⑧ D. Kawaguchi, K. Tanaka, N. Torikai, A. Takahara, T. Kajiyama, "Surface and Interfacial Segregation in Blends of Polystyrene with Functional End Groups and Deuterated Polystyrene", *Langmuir* **23(13)**, 7269-7275 (2007), 査読有.
- ⑨ 立石洋平、赤堀敬一、田中敬二、長村利彦、"ポリスチレン超薄膜中における階層的分子運動特性"、*高分子論文集* **64(7)**, 429-436 (2007), 査読有.
- ⑩ K. Akabori, K. Tanaka, N. Satomi, T. Nagamura, A. Takahara, T. Kajiyama, "Effects of Static and Dynamic Forces on Surface Viscoelastic Response of Polymer Films in Scanning Viscoelasticity Microscopy", *Polymer J.* **39(7)**, 684-689 (2007), 査読有.
- ⑪ Y. Tateishi, K. Tanaka, T. Nagamura, "Kinetics of Photo-induced *E* to *Z* Isomerization for Azobenzene in Films; Thickness, Molecular Weight and Temperature Effects", *J. Phys. Chem. B.* **111(27)**, 7761-7766 (2007), 査読有.
- ⑫ Y. Fujii, K. Akabori, K. Tanaka, T. Nagamura, "Chain Conformation Effect on Molecular Motion at Surface in Poly(methyl Methacrylate) Films", *Polymer J.* **39(9)**, 928-934 (2007), 査読有.
- ⑬ K. Niihara, U. Matsuwaki, N. Torikai, H. Atarashi, K. Tanaka, H. Jinnai, "A Novel Structural Analysis for A Cylinder-forming Block Copolymer Thin Film Using Neutron Reflectivity Aided by Transmission Electron Microtomography", *Macromolecules* **40(19)**, 6940-6946 (2007), 査読有.
- ⑭ Y. Fujii, H. Atarashi, N. Yamada, N. Torikai, T. Nagamura, K. Tanaka, "Gas Sorption into Surface of Poly(methyl methacrylate) Films at Atmospheric Pressure", *Polymer J.* **39(12)**, 1290-1294 (2007), 査読有.
- ⑮ K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, M. Hino, T. Nagamura, "Non-solvents Cause Swelling at the Interface with Poly(methyl Methacrylate) Films", *Langmuir* **24(1)**, 296-301 (2008), 査読有.
- ⑯ H. Sugihara, K. Oya, H. Murase, K. Akabori, K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, "Simultaneous Imaging for Surface and Internal Structure of Polymer Blend Thin Films", *Appl. Surf. Sci.* **254(10)**, 3180-3183 (2008), 査読有.
- ⑰ Y. Fujii, H. Atarashi, T. Nagamura, K. Tanaka, "Entanglement Effect on Film Retention of Poly(methyl methacrylate) in Methanol", *Chem. Lett.* **37(3)**, 326-327 (2008), 査読有.
- ⑱ K. Akabori, K. Tanaka, H. Murase, A. Takahara, T. Kajiyama, "Model Analysis of Scanning Viscoelasticity Microscopy and Its Applications to Polymer Surfaces", *J. Soc. Rheology Japan* **36(2)**, 87-92 (2008), 査読有.
- ⑲ K. Tanaka, N. Sanada, M. Hikita, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara, "Surface Depth Analysis for Fluorinated Block Copolymer Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy Using C₆₀ Cluster Ion Beam", *Appl. Surface Sci.* **254(17)**, 5435-5438 (2008), 査読有.
- ⑳ T. Date, K. Tanaka, T. Nagamura, T. Serizawa, "Directional Affinity of Short Peptides for Synthetic Polymers", *Chem. Mater.* **20(14)**, 4536-4538 (2008), 査読有.
- [学会発表] (計 10 件)
- ① 田中敬二、藤井義久、長村利彦、"走査プローブ顕微鏡による液体界面の高分子物性評価"、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、京都 (2008).
- ② K. Tanaka, Y. Fujii, M. Hino, T. Nagamura, "Anomalous Swelling of Polymer at Interfaces with Non-solvents", International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, Kyoto (2008).
- ③ 田中敬二、藤井義久、新 史紀、日野正裕、長村利彦、"水とポリメタクリル酸メチル膜界面の凝集構造と分子運動特性"、繊維学会年次大会、東京 (2008).
- ④ K. Tanaka, Y. Tateishi, T. Nagamura, H. Morita, M. Doi, "Glass Transition Temperature of Polystyrene at Interfaces with Inorganic Substrates by Time-and Space-Resolved Fluorescence Spectroscopy", The XVth International Congress on Rheology, The Society of Rheology 80th Annual Meeting, California (2008).
- ⑤ K. Tanaka, M. Hino, T. Nagamura, "Density Profiles of Poly(methylMethacrylate) at Non-solvent Interfaces", International Symposium on Polymer Physics, Fukuoka (2008)
- ⑥ 田中敬二、長村利彦、"光を用いた高分子薄膜・表面・界面の構造と物性評価 ～水界面における高分子鎖の凝集構造と分

子鎖熱運動性”、第 57 回高分子討論会、大阪 (2008).

- ⑦ K. Tanaka, Y. Tateishi, Y. Okada, H. Morita, M. Doi, T. Nagamura, “Glass Transition Temperature of Polystyrenes at Inorganic Solid Interfaces by Time-and Space-Resolved Fluorescence Spectroscopy”, Japan-Korea Polymer Young Scientist Symposium, Niigata (2008).
- ⑧ K. Tanaka, Y. Tateishi, T. Nagamura, “Local Conformation of Poly(methyl methacrylate) at the Water Interface”, 2nd Japan-Korea Joint Seminar 2008 and International Symposium, Tokyo (2008).
- ⑨ K. Tanaka, Y. Tateishi, T. Nagamura, “Aggregation States of Poly(methyl Methacrylate) at the Water Interface”, The 3rd International Symposium on Polymer Science, Nagoya (2008).
- ⑩ K. Tanaka, “Aggregation Structure of Polymers at Interfaces with Non-solvents”, The 3rd Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering of Bio-Materials and Soft-Matters for Nanotechnology and Biotechnology, Kyoto (2008).

[図書] (計 5 件)

- ① 田中敬二、“第 5 章 高分子の物性、5-5 表面物性”、*基礎高分子科学*、川口春馬編集委員長・高分子学会編、東京化学同人、pp. 271-276 (2006).
- ② 田中敬二、“20 章 表面の高分子鎖ダイナミクス評価”、*機能物質の集積膜と応用展開*、関 隆広監修、シーエムシー出版、pp. 187-195 (2006).
- ③ 田中敬二、“第 5 編 生体を越えるものづくり、第 3 章 ナノファイバー解析の必須技術、第 1 節 2 ナノ力学物性”、*ファイバー スーパーバイオミメティックスー 近未来創造テクノロジーへ*、本宮達也監修、NTS、pp. 972-974 (2006).
- ④ 高原 淳、古賀智之、田中敬二、梶山千里、“III 編 高分子加工の基礎研究、2. 走査フォース顕微鏡による高分子のナノ構造・物性解析”、*Plastics Age Encyclopedia*、プラスチックエージ、pp. 92-100 (2006).
- ⑤ 田中敬二、長村利彦、“15 章 異種固体におけるガラス転移温度”、*高分子表面・界面分析法の新展開*、西岡利勝監修、シーエムシー出版、pp. 203-214 (2009).

[その他]

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 敬二 (TANAKA KEIJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20325509