

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14283

研究課題名（和文）有機無機複合薄膜中での液晶相転移の実現と新規光ナノ材料プロセッシング

研究課題名（英文）Phase Transition of Lyotropic Liquid Crystals in Organic-Inorganic Hybrid Toward Novel Photo-Nanomaterial

研究代表者

原 光生（Hara, Mitsuo）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：10631971

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：直鎖状ポリシロキサンにイオン基を導入することで、吸湿性ポリシロキサンを合成した。このポリシロキサンとリオトロピック液晶を混合することで、通常は水などの溶媒中で操作するリオトロピック液晶相を基板上での湿度変化によって操作する、「湿度誘起相転移法」を開発した。これにより、液晶構造が膜内の狙った場所で湿度に応じて変化する新奇材料を創製するとともに、フォトリソグラフィの新たなモードの可能性を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来は溶媒中でのみ扱われてきたリオトロピック液晶を非水圏でも利用可能なことを実証し、液晶の新たな学理を構築した。さらにこの液晶操作を利活用することで、有機無機複合膜中でナノ構造を簡便に部分変換できるようになり、異種ナノ構造の共存やフォトパターニングが可能であった。自己集合構造を利用した有機無機複合ナノ構造の操作に調湿の概念を導入したことで、従来にないナノ造形が可能となり、新たなリソグラフィ法への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：A hygroscopic polysiloxane was synthesized by introducing ionic groups into linear polysiloxane. By mixing this polysiloxane with a lyotropic liquid crystal (LLC), humidity-induced phase transition method was developed. The LLC phase, which is usually manipulated in a solvent such as water, can be controlled by changes in humidity on the substrate. Using this technique, we have created a novel material in which the LLC structure changes in response to humidity at a targeted location in the film, and proposed the possibility of a new mode of photolithography.

研究分野：高分子材料

キーワード：ポリシロキサン フォトポリマー 吸湿 潮解 配向制御 液晶 自己集合

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

金属アルコキシドのゾルゲル反応にてリオトロピック液晶(LLC)相を固定して調製される有機無機ナノ構造薄膜は、簡便かつ容易にナノ周期構造を大面積で得ることができ、応用も含めて世界中でさかんに研究されている。LLCの特徴の一つに環境応答性(液晶相転移挙動)が挙げられる。温度や濃度にしたがい再現良くナノ周期構造を形成する LLC の特性は、ナノ構造を構築するうえで好都合といえる。しかし従来は、製膜にともなう有機無機複合化によって LLC の環境応答性が消失していた。この理由は、無機物との複合による LLC 相の安定性向上もさることながら、製膜によって溶媒が留去された膜中での LLC の濃度変化が困難なためである。有機無機複合化した後も LLC の環境応答性を保持し、その環境応答性を任意に消失させることができれば、ナノ構造の新たな集積技術の開発につながる。

2. 研究の目的

研究開始以前に研究代表者は、吸湿性を有する無機高分子を合成した。この高分子と LLC からなる有機無機ナノ構造薄膜を無機飽和塩にて加湿する予備的実験によって、LLC の液晶相転移を誘起できそうな知見を得た。これは、無機高分子の吸湿により膜に取り込まれた水が LLC 濃度を希釈して液晶相転移が誘起されるというメカニズムに基づく。本研究では無機高分子に架橋基を導入し、かつ調湿装置にて精密に湿度を制御することで、有機無機複合薄膜中の液晶相転移を実現し、有機無機複合ナノ構造の新たな集積技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

シランカップリング剤を出発原料とし、酸性条件下での重縮合により架橋基をもつ吸湿性無機高分子 PSAV および PSAM を合成した(図1)。この無機高分子と界面活性剤をメタノールに溶解させ、スピコート法にてガラス基板に厚さ約 300 nm の有機無機複合膜を調製した。必要に応じて光ラジカル発生剤 Irgacure2959 (I2959) と架橋剤 Dithiothreitol (DTT) を加えた。有機無機複合膜の評価は、湿度可変の斜入射 X 線回折(GI-XRD)測定、透過 IR 測定、水晶振動子マイクロバランス法(QCM)にて実施した。

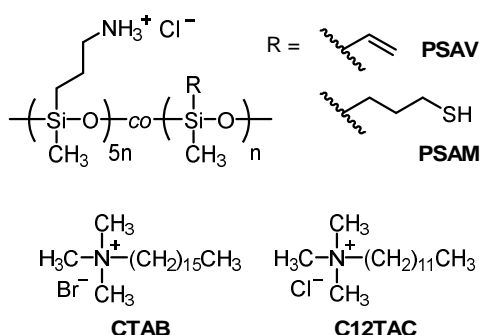


図1. 本研究にて用いた化合物の構造式.

4. 研究成果

4-1. オンデマンド構造制御

PSAV とカチオン性リオトロピック液晶 CTAB からなる有機無機複合薄膜の IR スペクトル測定において、加湿にともない水に起因する吸収が増大した。膜の吸湿を示唆する結果である。相対湿度 90% (RH=90%) のときの膜重量は、乾燥時の約 1.6 倍であった(図 2a, circle)。RH=0% における膜中の CTAB と PSAV の重量比は熱重量測定から約 3 : 1 (CTAB 濃度が 75 wt%) であることがわかっており、QCM 測定から求めた吸湿量を用いて各湿度における膜中 CTAB 濃度を概算した(図 2a, triangle)。RH=0% で 75 wt% であった液晶濃度は、RH=90% では 55 wt% まで希釈されると見積もることができる。RH=0、75、90% のときの膜中 CTAB 濃度を CTAB-水系の相図にプロットした(図 2b)。その結果、30 °C で RH=75% より低湿度のときは結晶、それ以上の湿度では液晶のヘサゴナル相を形成することが示唆された。つまり、RH=75% を境に液晶相転移が誘起されると予想される。

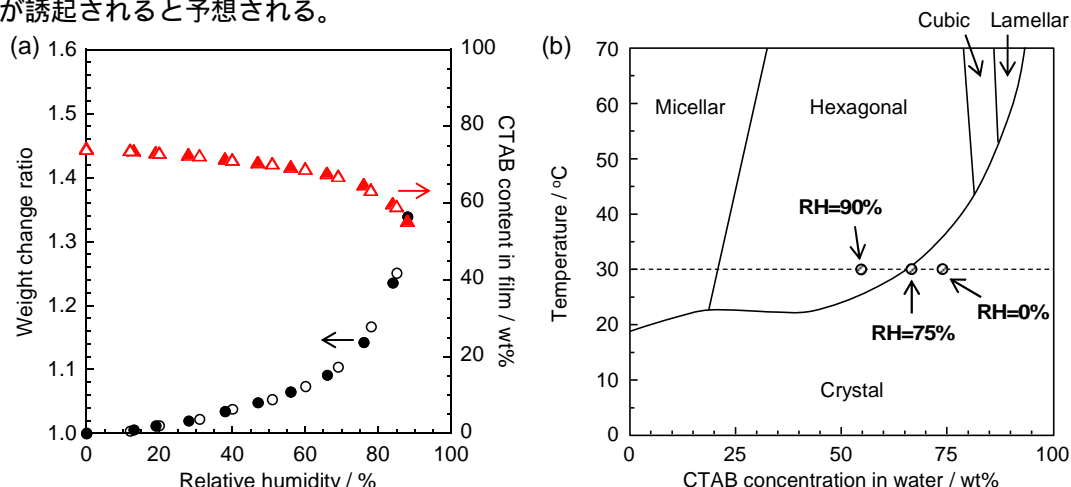


図2. (a) 加湿 (filled symbol) および除湿 (open symbol) 過程における有機無機複合膜の重量変化と (b) CTAB の相図. 相図は X. Auvray et al., *J. Phys. Chem.*, **93**, 7458 (1989) からの引用.

PSAV、CTAB、DTT、I2959 からなる複合膜の湿度可変 GI-XRD 測定を実施した。RH=50% において面間隔 $d=2.6$ nm の周期構造に由来するピークと、その面間隔に対して 1/2、1/3、1/4 の d 値を示すピーク群が膜の out-of-plane 方向に観測された (図 3a)。 $2\theta=15^\circ$ 以上の広角領域にも複数のスポット状ピークが観測されたため、複合膜中で CTAB はラメラ状結晶構造を形成していると判断した。この複合膜を RH=90% の高湿度環境に曝したまま GI-XRD 測定をしたところ、回折像に大きな変化があった (図 3b)。1 次ピークの面間隔が小角側へシフトし (2.6 nm \rightarrow 4.4 nm)、かつピークの二次元配列パターンが変化した。1 次ピークは、方位角度 60° の位置にも観測された。1 次ピークの広角側には $d=2.5$ nm の周期構造に由来するピークも観測され、1 次ピークに対して 1/3 の面間隔であった。また、RH=50% において観測された、広角領域の結晶様ピークは観測されなかった。これらの結果から、RH=90% では複合膜中の CTAB はヘキサゴナル液晶相を形成していることがわかる。

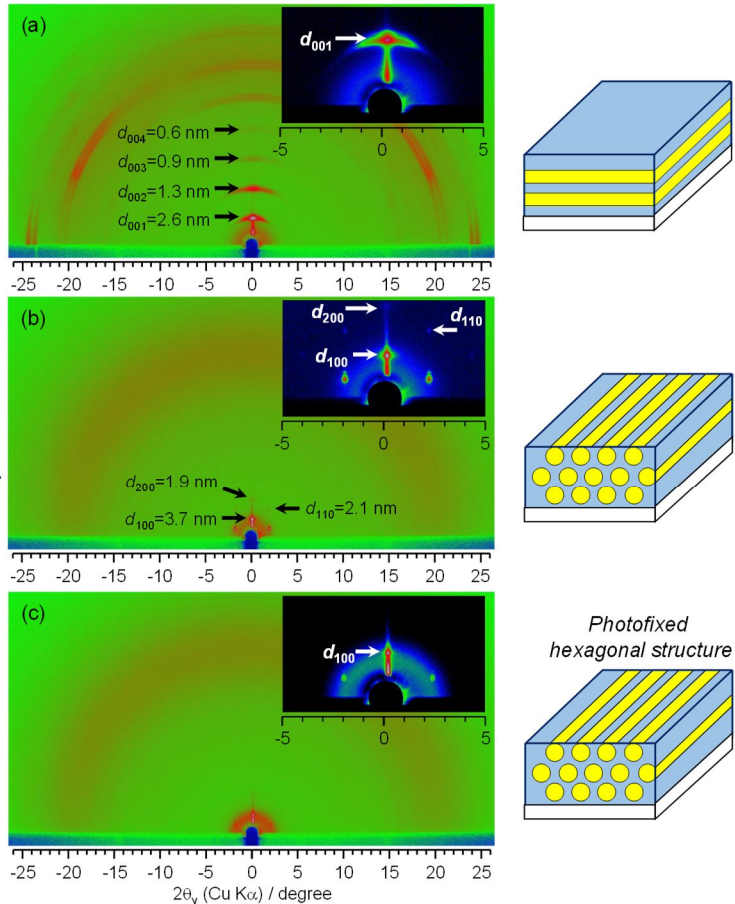


図 3. 有機無機複合薄膜の湿度制御 GI-XRD 測定．相対湿度 (a) 50%、(b) 90%、(c) 90%にて紫外光照射後の 50%．

その後、膜周辺の湿度を 50%まで除湿すると、ラメラ状結晶由来の回折が再び観測された。このナノ周期構造変化の湿度依存性は CTAB の相図上での変化とよく一致し、無機物質中で CTAB の液晶相転移が誘起されたことを示唆している。また、RH=90% の高湿度環境に膜を曝したまま紫外光を 30 分間照射したところ、RH=50%まで除湿してもヘキサゴナル様の回折が観測された (図 3c)。光照射によって CTAB の液晶相転移が抑制されたことがわかる。これは、膜中の PSAV と DTT 間でチオール・エン反応が進行し、PSAV が架橋したためである。このようにリオトロピック液晶相の湿度制御と光固定を達成し、「湿度誘起相転移法」という方法論を確立した。これらの研究成果は Chem. Commun.誌および Polym. J.誌に掲載された。

4 - 2 . 異種ナノ構造の集積

異種ナノ構造の集積化にも取り組んだ。ここでは、ポリマーと架橋剤との相溶性向上を目的として、DTT の代わりに PSAM を設計した。また、室温で液晶相 - 液晶相の相転移を観測するためにカチオン性リオトロピック液晶として C12TAC を用いた。PSAV、PSAM、C12TAC、光ラジカル発生剤からなる有機無機複合膜を調製した。この薄膜は RH=0% でラメラ相、RH50% でヘキサゴナル相を形成し、湿度にて液晶相から液晶相への相転移が可能であった。フォトマスクを介した紫外光露光によって膜内の局所領域の湿度応答を無くすことで、異種ナノ構造を同一の膜において簡便に共存させることができ、有機無機複合膜の新たなナノ構造集積法を開発した (図 4)。この研究成果は、ACS Appl. Polym. Mater.誌に掲載された。

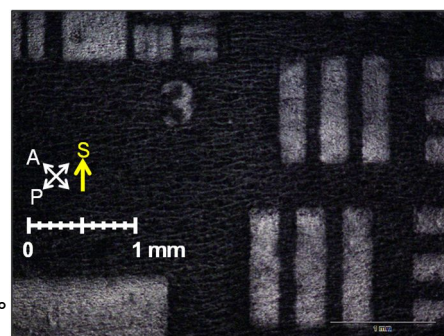


図 4. 紫外光をパターン露光した後の有機無機複合薄膜の偏光顕微鏡像。ラメラ相とヘキサゴナル相で複屈折のコントラストが異なる。

以上の結果をまとめると、吸湿性ポリシロキサンとリオトロピック液晶を混合することで、液晶相転移を湿度にて誘起でき、所望の構造を光固定する手法を開発した。従来、有機無機複合薄膜のナノ構造を変化させるためには、前駆体溶液の組成変更までプロセスをさかのぼる必要があったが、本研究にて開発した手法を用いれば製膜後にナノ構造を変換できる。また、異種ナノ構造のパターニングも可能であり、本研究を通じて有機無機複合薄膜の新たなナノ構造構築手法を提案した。また、従来溶液系で扱われてきたリオトロピック液晶を加湿操作することが新たなナノ構造操作に繋がった点は、液晶の学理開拓にもつながる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mitsuo Hara, Naoyuki Wakitani, Atsuki Kodama, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 2
2. 論文標題 Hierarchical Photocomposition of Heteronanostructures in a Surfactant-Polysiloxane Hybrid Film toward Next-Generation Nanolithography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00253	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 原 光生, 関 隆広	4. 巻 24
2. 論文標題 湿度誘起相転移法を用いた有機無機複合リオトロピック液晶相の操作	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 106 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 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 Ryota Imanishi, Yuki Nagashima, Keisuke Takishima, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 53
2. 論文標題 Induction of Highly Ordered Smectic Phases in Side Chain Liquid Crystalline Polymers by Means of Random Copolymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1942 ~ 1949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02649	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 Kota Suetsugu, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Keiji Shito, Toshimitsu Sato, Akito Masuhara, Takahiro Seki	4. 巻 686
2. 論文標題 Thermochromic behaviors and crystallinity estimations of poly(3-hexylthiophene) in fine nanoparticles prepared by reprecipitation method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals,	6. 最初と最後の頁 104 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2019.1648044	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 Yuki Nagao, Kazuki Ohno, Shinya Tsuyuki, Kota Suetsugu, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano	4. 巻 686
2. 論文標題 Effect of Molecular Orientation to Proton Conductivity in Sulfonated Polyimides with bent backbones	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 84 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2019.1648041	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 Ryohei Yamakado, Yohei Haketa, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Hiromitsu Maeda	4. 巻 55
2. 論文標題 Photo-responsive dimension-controlled ion-pairing assemblies based on anion complexes of pi-electronic systems	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10269 ~ 10272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc05632g	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 Koji Mukai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 35
2. 論文標題 Formation of High-Density Brush of Liquid Crystalline Polymer Block Associated with Dewetting Process on Amorphous Polymer Film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10397 ~ 10404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b01689	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 Mitsuo Hara	4. 巻 51
2. 論文標題 Mesostucture and orientation control of lyotropic liquid crystals in a polysiloxane matrix	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 989 ~ 996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0214-3	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 Yuki Nagao, Teppei Tanaka, Yutaro Ono, Kota Suetsugu, Mitsuo Hara, Guangtong Wang, Shusaku Nagano	4. 巻 300
2. 論文標題 Introducing planar hydrophobic groups into an alkyl-sulfonated rigid polyimide and how this affects morphology and proton conductivity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 333 ~ 340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2019.01.118	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 Koji Mukai, Kenjiro Imai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 3
2. 論文標題 A High Density Azobenzene Side Chain Polymer Brush for Azimuthal and Zenithal Orientational Photoswitching of a Nematic Liquid Crystal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 495 ~ 500
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201800234	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 Kitamura Issei, Oishi Kazuaki, Hara Mitsuo, Nagano Shusaku, Seki Takahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Photoinitiated Marangoni flow morphing in a liquid crystalline polymer film directed by super-inkjet printing patterns	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 2556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-38709-1	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 Abe Ikue, Hara Mitsuo, Seki Takahiro, Cho Sung June, Shimizu Masaki, Matsuura Kazunori, Cheong Hae-Kap, Kim Jin Young, Oh Jihun, Jung Jaehoon, Han Mina	4. 巻 7
2. 論文標題 A trigonal molecular assembly system with the dual light-driven functions of phase transition and fluorescence switching	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2276 ~ 2282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8tc05701j	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 Imanishi Ryota, Nagashima Yuki, Hara Mitsuo, Nagano Shusaku, Seki Takahiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Collective Competition between Two Mesogens showing Opposing Orientational Nature in Side Chain Liquid Crystalline Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 98 ~ 101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180879	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 Mukai Koji, Imai Kenjiro, Hara Mitsuo, Nagano Shusaku, Seki Takahiro	4. 巻 3
2. 論文標題 A High-Density Azobenzene Side Chain Polymer Brush for Azimuthal and Zenithal Orientational Photoswitching of a Nematic Liquid Crystal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201800234	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 Takakura Kensaku, Ono Yutaro, Suetsugu Kota, Hara Mitsuo, Nagano Shusaku, Abe Takashi, Nagao Yuki	4. 巻 51
2. 論文標題 Lyotropic ordering for high proton conductivity in sulfonated semialiphatic polyimide thin films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 31 ~ 39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0111-1	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 HARA Mitsuo	4. 巻 75
2. 論文標題 On-Demand Control of Phase Transition and Orientation of Organic-Inorganic Complex Lyotropic Liquid Crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 KOBUNSHI RONBUNSHU	6. 最初と最後の頁 421 ~ 432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1295/koron.2018-0009	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 Hara Mitsuo, Orito Taiki, Nagano Shusaku, Seki Takahiro	4. 巻 54
2. 論文標題 Humidity-responsive phase transition and on-demand UV-curing in a hygroscopic polysiloxane/surfactant nanohybrid film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1457 ~ 1460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cc09226a	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12件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 原 光生
2. 発表標題 湿度誘起相転移を利用した基板上でのリオトロピック液晶の操作
3. 学会等名 第18回 産官学接着若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 光生
2. 発表標題 メソポーラスシリカ合成に学ぶ新奇な有機無機メソ複合材料
3. 学会等名 日本セラミックス協会 新しいハイブリッド材料を考える会 ミニシンポジウム「ハイブリッド材料研究の新展開」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 光生, 折戸大輝, 脇谷尚幸, 竹下智也, 永野修作, 関 隆広
2. 発表標題 湿度応答性ポリシロキサンを用いた界面活性剤ナノ構造の制御
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuo Hara
2. 発表標題 Control of Lyotropic Mesophases in a Polysiloxane Film
3. 学会等名 ICPAC Yangon 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 光生
2. 発表標題 界面活性剤の自己集合構造をフィルム中で操る
3. 学会等名 第169回東海高分子研究会講演会 (夏期合宿) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 光生, 飯島雄太, 竹下智也, 永野修作, 関 隆広
2. 発表標題 ポリシロキサンと液晶からなる階層構造の湿度制御
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 光生
2. 発表標題 有機無機複合リオトロピック液晶のオンデマンドな相転移・配向制御
3. 学会等名 北里大学理学部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 光生
2. 発表標題 有機無機メソ組織体の配向・相転移制御と光応答材料の評価のための脱濡れ抑制技術
3. 学会等名 日本接着学会東北支部講演会2018(2) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 光生, 折戸大輝, 脇谷尚幸, 永野修作, 関 隆広
2. 発表標題 吸湿現象を利用したリオトロピック液晶の新展開
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 光生, 折戸大輝, 脇谷尚幸, 永野修作, 関 隆広
2. 発表標題 湿度応答性ポリシロキサンを利用した有機無機複合膜中のリオトロピック液晶相制御
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mitsuo Hara, Yuko Kama, Shusaku Nagano, Takahiro Seki
2. 発表標題 Vertical Orientation of Organic-Inorganic Mesostructures Via Cubic-Cylinder Phase Transition
3. 学会等名 KJF-ICOME2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 光生
2. 発表標題 無機高分子マトリクス内のリोटロピック液晶 - 相転移と光固定の実現 -
3. 学会等名 第22回液晶化学研究会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 原 光生, 関 隆広	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 15
3. 書名 光機能有機・高分子材料における新たな息吹（市村國宏監修）第5章 第2節 光反応を利用したメソ構造ハイブリッド材料の動的制御	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ポリシロキサン、接着剤および湿度センサ	発明者 関 隆広, 原 光生, 飯島雄太, 竹下智也	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-083502	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関